

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

Estudo de propriedades dielétricas de sistema epóxi-anidrido

Doutoranda : **ANA MARIA NUCCI**

Orientador : **PROF. DR. DIMITRIOS SAMIOS**

Co orientadora : **PROFa. DRa. EMILSE M. AGOSTINI MARTINI**

Tese de Doutorado

Junho 2005

RESUMO

A Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) foi utilizada para investigar propriedades 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 do ácido cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico (CH) 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 120⁰C, por um período de duas horas. As medidas dielétricas foram feitas em uma faixa de frequências entre 10⁻¹ à 10⁶ Hz. A EIE mostrou ser uma técnica adequada para caracterizar resinas epóxi curadas, permitindo o cálculo da resistividade (ρ) e capacitância (σ), as quais variam com a composição. Através da representação da resistividade 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, $\tan\delta$ e admitância. Picos de relaxação foram observados somente nos diagramas de impedância imaginária (Z'') e módulo elétrico (M'') como função do logaritmo da frequência. As frequências de relaxação obtidas por Z'' e M'' são distintas, devido ao fato dessas funções elétricas terem diferentes tempos de relaxação.

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), cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride (CH) and triethylamine (TEA) over wide range compositions, including mixtures with anhydride excess, stoichiometric formulation and epoxy excess. The cure reaction was realized at 120⁰C, for two hour. The dielectric measurements was done over range frequencies between 10⁻¹ at 10⁶ 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 10⁷ and 10⁹ Ω.cm . Through of the resistivity 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 process were utilized the following complex electric functions: permittivity, electric modulus, impedance, $\tan \delta$ and admittance. Relaxations peaks were observed only in the imaginary impedance and electric modulus diagrams in function of logarithm of frequency. The relaxation frequencies obtained by Z'' and M'' are distincts because this electric functions have different characteristic relaxation times.

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

C: capacitância
C₀: capacitância geométrica
C₁: constante
C₂: 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 em corrente
I₀: amplitude máxima da resposta corrente
J: $\sqrt{-1}$
K: constante de célula
og: logaritmo
: espessura da amostra
M*: módulo complexo
M': componente real do módulo complexo
M'': componente imaginário do módulo complexo
M_{CH}: número de moles de anidrido
M_{EP}: número de moles de epóxi
P_{CH}: 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^c_{CH}: fração molar teórica crítica de anidrido para a formação de uma rede reticulada
P^c_{EP}: fração molar teórica crítica de epóxi para a formação de uma rede reticulada
Q: carga
Q₀: 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
R₁: resistência em altas frequências
S: área dos eletrodos
T_g: temperatura de transição vítrea
T: temperatura
V: potencial aplicado
V₀: amplitude máxima de potencial
x_{EP}: fração molar de epóxi
x_{CH}: fração molar de anidrido
x_{TEA}: fração molar de trietilamina
Y*: admitância complexa
Y': componente real da admitância
Y'': componente imaginário da admitância
Z*: impedância complexa
Z': componente real da impedância
Z'': componente imaginário da impedância

α : grau de cura
 β_c : coeficiente crítico de ramificação
 Γ : largura
 ε^* : permissividade complexa
 ε' : parte real da permissividade
 ε'' : parte imaginária da permissividade
 ε_r : permissividade relaxada
 ε_u : permissividade não relaxada
 η : concentração dos portadores de carga
 μ : mobilidade
 K^* : constante dielétrica complexa
 K' : parte real da constante dielétrica
 K'' : parte imaginária da constante dielétrica
 ρ : resistividade
 σ : condutividade
 τ : tempo de relaxação
 $\tau_{Z''}$: tempo de relaxação obtido a partir dos picos de $Z'' \times \log f$
 $\tau_{M''}$: tempo de relaxação obtido a partir dos picos de $M'' \times \log f$
 ω : frequência angular

ABREVIATURAS

DSC: Calorimetria Diferencial de varredura
EP: epóxi
EIS: Espectroscopia de Impedância Elétrica.
CH: anidrido
TEA: trietilamina
TSBS: Espectroscopia Brillouin com Varredura de temperatura

ÍNDICE GERAL

1.	Introdução	01
2.	Objetivos	03
3.	Revisão bibliográfica	04
3.1.	Conceitos fundamentais	04
3.1.1.	Sistema reticulados-resina epóxi	04
3.1.2.	Processo de cura-mecanismo	05
3.1.3.	Propriedades dielétricas	08
3.1.3.1.	Material dielétrico	08
3.1.3.2.	Polarização do dielétrico	08
3.1.3.3.	Resposta dielétrica em polímeros	09
3.1.3.4.	Condutividade e resistividade	13
3.1.3.5.	Funções dielétricas	14
3.1.3.6.	Impedância elétrica	18
3.1.3.7.	Circuitos equivalentes	21
3.1.3.8.	Representação gráfica das medidas	26
3.2.	Estado da arte	29
3.2.1.	Medidas dielétricas em polímeros	30
3.2.2.	Resposta dielétrica e gelificação	31
3.2.3.	Processos de relaxação dielétrica	32
4.	Metodologia	36
4.1.	Reagentes	36
4.1.1.	Éter diglicidílico do 1,4-butanodiol (DGEB ou EP)	36
4.1.2.	Anidrido do ácido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico	37
4.1.3.	Trietilamina (TEA)	37
4.2.	Descrição da célula	38
4.3.	Preparação dos corpos de prova	39
4.4.	Técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica	41
5.	Resultados e discussão	42
5.1.	Avaliação da resistividade	42
5.1.1.	Diagramas de Nyquist	42

5.1.2.	Diagramas de Bode	49
5.1.3.	Log Z'' x log f	55
5.1.4.	Correlação com a teoria de Flory	59
5.2.	Processos de relaxação	66
5.2.1.	Módulo elétrico: M'' x log f	68
5.2.2.	Impedância: Z'' x log f	72
5.2.3.	Análise dos picos de relaxação	77
6.	Conclusões	83
7.	Referências bibliográficas	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Anél epóxi ou oxirano	04
Figura 3.2. Mecanismo proposto por Matejka	07
Figura 3.3. Polarização do dielétrico	09
Figura 3.4. Faixa de frequências típicas de relaxações provenientes de diferentes mecanismos de polarização	11
Figura 3.5. Representação esquemática da onda senoidal de potencial e a resposta em corrente	20
Figura 3.6. Circuito equivalente para um capacitor contendo um dielétrico	21
Figura 3.7. Circuito elétrico equivalente para uma única relaxação dielétrica polar	22
Figura 3.8. Diagrama de Z'' x $\log f$ para o circuito equivalente da Fig. 3.7	23
Figura 3.9. Circuito equivalente simplificado para a faixa de frequência da zona B da Fig.3.8	24
Figura 3.10. (a) Diagrama $\epsilon' \times \epsilon''$ para o modelo de Debye	33
(b) componente real e imaginário da permissividade x frequência	33
Figura 4.1. Desenho esquemático da célula	38
Figura 5.1. Diagramas de Nyquist para diferentes formulações epóxi/anidrido	43
Figura 5.2. Circuito equivalente obtidos pelos valores experimentais de impedância complexa	47
Figura 5.3.(a) Diagramas de Bode $\log Z \times \log f$ para as diferentes formulações epóxi/anidrido em excesso de anidrido	50
(b) Diagramas de Bode $\log Z \times \log f$ para as diferentes formulações epóxi/anidrido em excesso de epóxi	51
Figura 5.4. (a) Diagramas de Bode $\theta \times \log f$ para as diferentes formulações epóxi/anidrido em excesso de anidrido	54
(b) Diagramas de Bode $\theta \times \log f$ para as diferentes formulações epóxi/anidrido em excesso de epóxi	54
Figura 5.5. (a) Diagramas de $Z'' \times \log f$ para as diferentes formulações epóxi/anidrido em excesso de anidrido	55

Figura 5.5. (b) Diagramas de $Z'' \times \log f$ para as diferentes formulações epóxi/anidrido em excesso de epóxi	56
Figura 5.6. Comportamento da resistividade devido a cargas migracionais como função de x_{EP}	59
Figura 5.7.(a) Comportamento teórico da gelificação em função da fração molar de epóxi, com caracterização das regiões de gelificação e pré-gelificação para um polímero com $f = 4$ e $g = 2$.	65
(b) Comportamento da resistividade em função da fração molar de epóxi para o sistema epóxi/anidrido em estudo	65
Figura 5.8. $\epsilon' \times \epsilon''$ em função de $\log f$ para $x_{EP} = 0,75$	67
Figura 5.9. Diagramas de $M'' \times \log f$ para todas as formulações	68
Figura 5.10. Diagramas de $Z'' \times \log f$ para todas as formulações	73
Figura 5.11. Largura dos picos de relaxação (Γ) em $Z'' \times \log f$ em função de x_{EP} .	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Diferentes tempos de relaxação para o mesmo processo	18
Tabela 4.1. Composição e aparência das amostras após a cura	40
Tabela 5.1. Resistividades calculadas á partir de diagramas de Nyquist	49
Tabela 5.2. Resistividade calculada através de diagrama de Bode	53
Tabela 5.3. Resistividade calculada através de diagrama de Nyquist, Bode e $\log Z''$ x $\log f$.	58
Tabela 5.4. Resistividade, em alta (R_1) e baixa (R_p), frequências, capacitâncias, para as diferentes formulações	78

1. INTRODUÇÃO

Desde seu surgimento, as resinas epóxi têm sido objetivo de muitas patentes e publicações técnicas. Este grande interesse surge em razão da extrema diversidade¹ de reações e materiais que podem ser usados na cura e nas diferentes propriedades que resultam destes processos.

As resinas epóxi foram inicialmente utilizadas comercialmente em 1946 e atualmente são usadas numa grande variedade de indústrias²⁻⁵, enfatizando-se sua versatilidade. Desde o início de sua comercialização, numerosas mudanças tem ocorrido tanto na composição quanto na sua aplicação. Através da seleção adequada da resina, do agente reticulante, do modificante e das condições da cura, é possível obter-se rigidez, resistência química, propriedades mecânicas variando entre extrema flexibilidade e alta resistência elétrica. Esta seleção dependerá do custo, processamento e desempenho desejado.

As propriedades desejáveis destas resinas aparecem apenas após a cura, sendo que estas podem se modificar por consequência do transporte, armazenamento e utilização destes materiais.

As etapas de cura transformam estes materiais epoxidílicos, reagentes de baixo peso molecular em uma estrutura tridimensional altamente reticulada envolvendo segmentos da resina e do agente de cura (endurecedor)⁷.

As resinas epóxi são também amplamente utilizadas na indústria elétrica e eletrônica, devido as suas propriedades químicas, mecânicas e elétricas. Apresentam baixa solubilidade e permeabilidade em solventes tanto orgânicos quanto inorgânicos, são praticamente inertes e durante o processo de cura apresentam grande adesão em superfícies metálicas. A combinação da compatibilidade mecânica com metais, proteção contra corrosão e suas propriedades dielétricas tornam as resinas epóxi muito importantes na tecnologia elétrica e mecânica. Por esta razão, a busca das propriedades das resinas epóxi incluindo novas formulações, novos caminhos para cura e evolução das propriedades dielétricas constituem uma parte importante da evolução tecnológica.

Nos últimos vinte anos, várias publicações⁸⁻²² descrevem a espectroscopia de impedância elétrica como uma vantajosa técnica que permite com relativa facilidade avaliar as propriedades elétricas através da separação dos diferentes afeitos que contribuem para o mecanismo de polarização total do material analisado, quase totalidade

destes trabalhos objetivam o monitoramento “in situ” de sistemas poliméricos de composição fixa, a fim de relatar mudanças nas propriedades dielétricas e detectar fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante a reação de cura. Parte deste trabalhos visa também o monitoramento das propriedades reológicas e dielétricas para sua aplicação nos processos industriais.

Em nosso estudo com sistemas epóxi, especificamente, Éter diglicidílico do 1,4-Butanodiol (Ep), Anidrido do ácido cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico (CH) e Trietilamina (TEA), as medidas de propriedades dielétricas, como resistividade e capacitância, e a avaliação de processos de relaxação são feitas em amostras de diferentes composições (epóxi/anidrido) após a cura em condições pré - estabelecidas. Com isto 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 no processo de cura. Em nossa pesquisa, as amostras com diferentes composições correspondem a diferentes graus de agregação, refletindo o estado físico antes da gelificação, o estado gelificado e finalmente o estado vítreo do sistema. Deste modo, nos é permitido obter correlações entre as propriedades dielétricas e o ponto gel, segundo a teoria de Flory^{23,24}.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

1^o. Otimização e sistematização da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) para aplicação em sistemas sólidos, especificamente resinas epóxi. 2^o. Realização de um estudo detalhado, através da técnica de EIE, das propriedades dielétricas do produto da cura do sistema: Éter diglicídico do 1,4-Butanodiol (EP), Anidrido do ácido cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico (CH) e Trietilamina (TEA), em uma ampla faixa de composições, incluindo misturas com excesso de anidrido, formulação estequiométrica e excesso de epóxi. 3^o. Avaliação da dinâmica molecular do sistema em questão, bem como determinação da resistividade e capacitância das várias formulações. 4^o. Determinação das funções elétricas apropriadas ao sistema em estudo, com o objetivo de avaliar os processos de relaxação dielétrica encontrados.

3.REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1.1. SISTEMAS RETICULADOS – RESINA EPÓXI

As resinas epóxi, desde o seu surgimento, tem sido objetivo de inúmeras publicações²⁻⁶. O grande interesse se origina da extrema variedade de reações químicas possíveis, dos materiais que podem ser utilizados para a sua cura, além das diferentes propriedades dos materiais obtidos³⁶. São caracterizadas por apresentarem um ou mais anéis contendo um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono unidos entre si. Ao anel cujos átomos ligados ao oxigênio são carbono, dá-se o nome de anel epóxi ou oxirano (Figura 1).

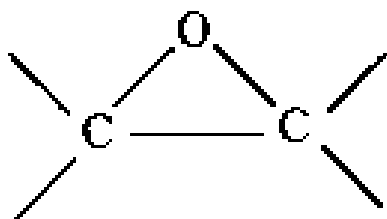


Figura 3.1. Anel epóxi ou oxirano.

A versatilidade das resinas se deve à capacidade do anel epóxi de reagir com uma variedade de reagentes. A reação de cura será promovida em presença de agentes de reticulação formando uma rede tridimensional insolúvel e infusível que caracteriza um material termofixo, sendo agentes de reticulação todo o material que promove a reticulação, como por exemplo aminas e anidridos⁷.

Desta forma, as propriedades da resina epóxi curadas são definidas pela escolha do agente de cura ou pela adição de cargas, solventes, diluentes, plastificantes e aceleradores.

As resinas epóxi possuem baixa viscosidade, baixa contração durante a cura, alto poder adesivo, boas propriedades mecânicas e elétricas, resistência a agentes químicos e à corrosão. Uma de suas características mais marcantes é a facilidade da cura à temperatura ambiente. É importante salientar que tendo conhecimento dos

processos químicos envolvidos pode-se trabalhar em uma grande faixa de temperaturas e controlar o grau de reticulação da resina, o qual tem importante papel nas propriedades físicas do produto final.

Dependendo da estrutura química, do agente de cura e das condições de cura, pode-se obter um produto com ótima resistência química, com propriedades mecânicas desde uma extrema flexibilidade até uma extrema dureza, boa resistência ao calor e alta resistência elétrica.

3.1.2. *PROCESSO DE CURA – MECANISMO*

O termo cura descreve o processo através no qual um ou mais tipos de reagentes (por exemplo, um epóxi e um agente de cura) ao reagirem passam de materiais de baixo peso molecular a materiais altamente reticulados.

O processo de cura completo de resinas termofixas, as quais iniciam no estado líquido passando ao estado sólido, é caracterizado através da geleificação e da vitrificação. Durante as primeiras etapas da polimerização, a viscosidade do sistema é relativamente baixa e não existe restrição aos movimentos moleculares. A medida que a reação acontece, inicia a formação de moléculas altamente ramificadas, a viscosidade aumenta chegando a gelificação (formação de reticulado infinito), envolvendo a transformação do estado líquido ao estado elastomérico. A gelificação é seguida da vitrificação, que é causada pela diminuição da mobilidade molecular de acordo com o aumento do peso molecular, induzindo a transformação do estado elastomérico ao estado vítreo.

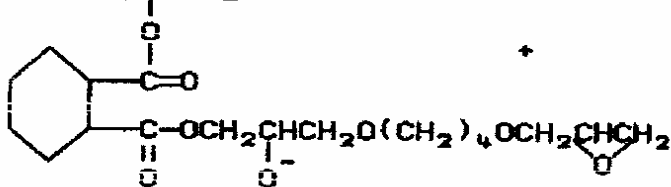
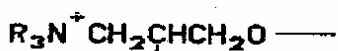
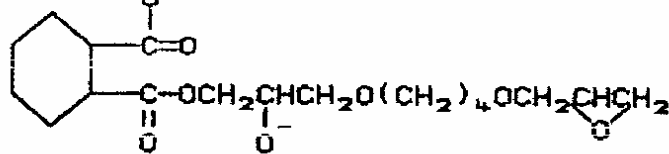
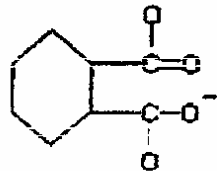
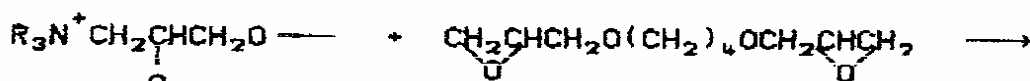
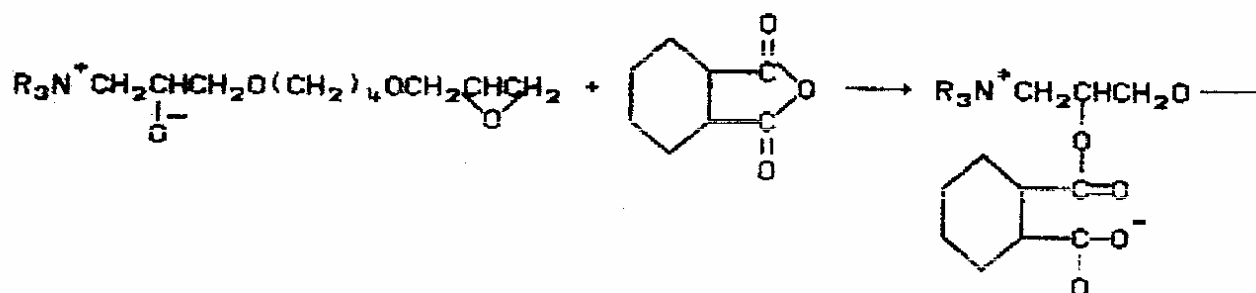
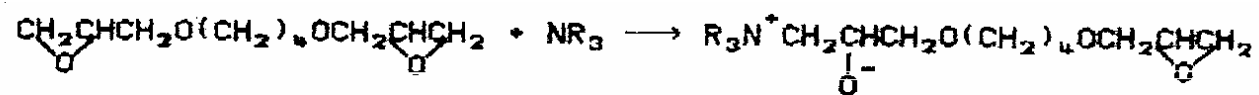
Neste estudo o sistema é composto por um epóxi, um anidrido e uma amina terciária, sendo que esta atua como iniciador e acelerador da reação^{25,26}. A capacidade reativa da amina terciária se deve a reatividade do par de elétrons livres do nitrogênio.

A cura do epóxi-anidrido em presença de amina terciária tem sido muito discutida na literatura, onde se encontra uma diversidade de proposições mecanísticas. Em 1960, Fischer²⁷, Tanaka e Kakiuchi²⁸, em 1964 e Feltzin e colaboradores²⁹ em 1969, trabalharam com resinas epóxi. Em todos os casos foi proposto um mecanismo onde o passo de iniciação é a abertura do anidrido pela amina terciária.

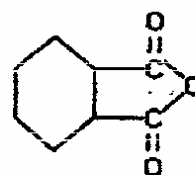
Em 1983, Matejka e colaboradores³⁰ propuseram um novo mecanismo onde a

iniciação ocorre pelo ataque da amina terciária ao anel epóxi ligando-se irreversivelmente e formando um zwitterion onde o sítio ativo é o alcóxido, o qual ataca o anidrido e a polimerização prossegue de modo alternado. De acordo com esta proposta mecanística, a reação do alcóxido com o anidrido é mais rápida do que a da carboxila com o epóxi. O mecanismo de Matejka para o Éter diglicídico do 1,4-Butanodiol (EP) com o Anidrido do Ácido cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico (CH) e a Trietilamina (TEA) é apresentado na Figura 3.2.

Em 1989, Betina Steimmann³¹ apresentou uma revisão mecanística sobre a reação de cura de resinas epóxi com anidrido hexahidroftálico fundamentando seu trabalho em técnicas espectroscópicas. A partir deste estudo foi concluído que é possível a ocorrência do mecanismo proposto por Matejka .



+



→

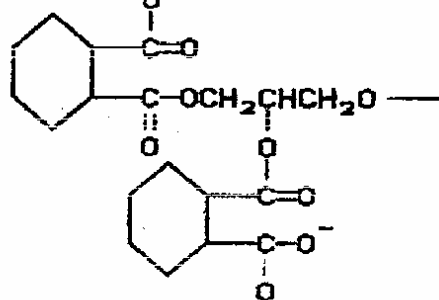
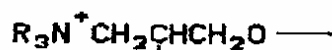


Figura 3.2. Mecanismo proposto por Matejka³⁰ para a reação do Éter diglicídico do 1,4-Butanodiol (EP) com o Anidrido do Ácido cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico (CH) em presença de Trietilamina (TEA).

3.1.3. PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

3.1.3.1. Material Dielétrico

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 capacitor⁹ 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 de acordo com o 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, ou menos recomendável para determinada aplicação. Todo dielétrico inserido em um circuito elétrico pode ser considerado como um capacitor com 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 dos dois componentes: Q₀, 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^():

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

3.1.3.2. Polarização do Dielétrico

Se um material contém moléculas polares, elas geralmente orientam-se randomicamente, se nenhum campo elétrico é aplicado. A aplicação de um campo elétrico poderá polarizar o material, através da orientação dos momentos dipolares das moléculas polares (Figura.3.3).

Quando uma voltagem é aplicada entre dois eletrodos que constituem as placas de um capacitor separado por um material dielétrico, as cargas dos átomos, moléculas e íons presentes no material vão sofrer deslocamento em resposta ao campo aplicado. Esse fenômeno é chamado de polarização dielétrica. A presença do material dielétrico, desta forma, aumenta a carga armazenada nas placas do capacitor, e a razão da carga com e sem dielétrico é definida como constante dielétrica relativa do material: $k = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q_0 + Q_d}{Q_0}$ (3)

Se a voltagem imposta varia com o tempo, como no caso de circuitos alternados, as cargas no capacitor sofrerão um realinhamento para uma outra distribuição de equilíbrio, ditado pelo novo campo, gerando uma corrente alternada devido a esse deslocamento de carga.

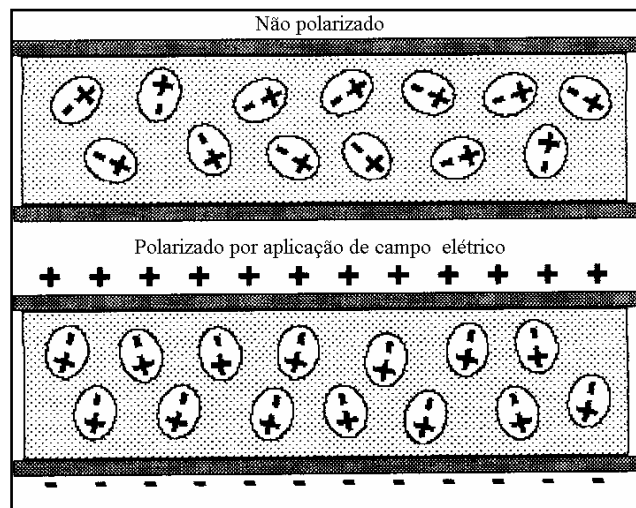


Figura 3.3. Polarização do dielétrico

3.1.3.3. Resposta Dielétrica em Polímeros

Quando um potencial elétrico é aplicado entre as placas de um capacitor separadas por um polímero, as cargas presentes neste material, na forma de íons ou moléculas, são deslocadas de acordo com o seu sinal, em direção a essas placas, que constituem os eletrodos positivo e negativo (Figura.3.3). Esse fenômeno de polarização pode ser classificado de acordo com a sua natureza atômica ou

molecular, nas categorias abaixo definidas^(8-11,31-33).

♣ **Polarização eletrônica** → Surge quando elétrons são deslocados de suas posições de equilíbrio em relação ao núcleo atômico e um momento de dipolo induzido é produzido.

♣ **Polarização atômica** → Outro tipo de polarização induzida, encontrada em moléculas formadas por dois átomos diferentes. A distribuição eletrônica nessas moléculas não é simétrica e desta forma, a aplicação de um campo elétrico externo causa um deslocamento de seus núcleos atômicos.

Enquanto as ressonâncias atômicas e eletrônicas originam-se de dipolos induzidos, há muitos polímeros que possuem dipolos permanentes, resultando em :

♣ **Polarização dipolar** → Proveniente da orientação de dipolos permanentes moleculares ou segmentos de moléculas, sob a influência de um campo elétrico.

♣ **Polarização iônica** → Resulta da migração de portadores de cargas, de origem intrínseca ou extrínseca³⁴. Cargas migracionais intrínsecas são inerentes à cadeia polimérica e seus grupos funcionais, incluem condução protônica, efeitos indutivos e de ressonância. Cargas migracionais extrínsecas são impurezas iônicas remanescentes dos vários processos de síntese dos componentes da formulação do polímero.

Outros dois aspectos devem ser levados em consideração no estudo dielétrico de polímeros. O primeiro é a **polarização eletródica**, resultante do acúmulo de íons na interface polímero-eletrodo, o segundo trata-se da **polarização interfacial**, proveniente do acúmulo de cargas nas interfaces entre os componentes de sistemas heterogêneos, p.ex, compósitos.

Se o potencial aplicado é alternado (ca), os dipolos polarizados sofrerão uma **reorientação** para uma nova posição de equilíbrio. No caso de polarização atômica e eletrônica, este processo é rápido, por isso são chamadas de polarizações instantâneas. Já para polarizações dipolares e iônicas, a **reorientação** molecular ou de segmentos moleculares envolve movimento cooperativo das cadeias poliméricas em um meio viscoso, com a interferência da fricção de moléculas circundantes, o que atrasa o processo, sendo atingido o equilíbrio em um tempo relativamente longo.

Este fenômeno de reorientação é chamado de **relaxação dielétrica**, e o tempo requerido para o novo alinhamento é o **tempo de relaxação** (τ), e está relacionado com a estrutura molecular. Para um polímero não existe um único tempo de relaxação, mas

vários, cada um correspondendo à dinâmica de um modo característico de movimento molecular.

Assim, cada mecanismo de polarização possui não apenas um, mas vários tempos de relaxação (τ) e, do mesmo modo, uma faixa de frequência onde uma dada relaxação pode ser detectada, já que $\tau = \frac{1}{2\pi f}$, em função de uma dinâmica molecular específica. De modo geral, polarizações instantâneas (eletrônicas e atômicas) possuem tempos de relaxação extremamente curtos, e frequências de relaxação características a partir de 10^{12} Hz. Relaxações dipolares permanentes são normalmente detectadas em frequências intermediárias, dependendo da complexidade molecular ou segmento de molécula, grau de interligação, e da viscosidade do meio. Relaxações devido a cargas migracionais predominam na região de baixas frequências, de 10^4 Hz ou menores. A Figura.3.4 apresenta a faixa de frequências típicas de relaxações dos diferentes mecanismos de polarização³².

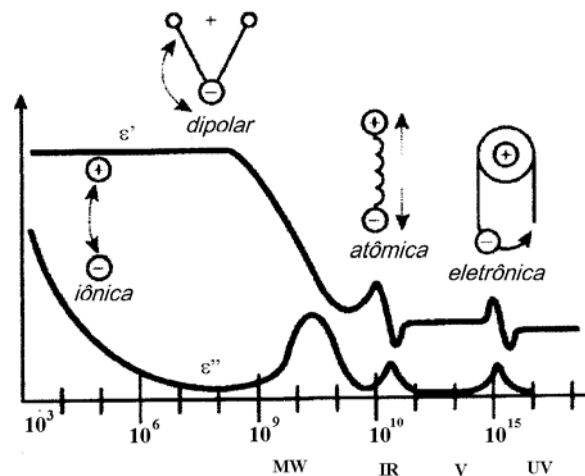


Figura 3.4. Faixa de frequências típicas de relaxações provenientes de diferentes mecanismos de polarização.

Cabe salientar que 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 frequentemente ocorrem simultaneamente, e a distinção entre eles é difícil.

Pesquisadores consideram que a condutividade iônica ^{8,10,12,14,35} é o parâmetro dielétrico de maior importância em estudos de polímeros reativos, pois está relacionada, pelo menos qualitativamente, a maioria dos parâmetros de processamento, como extensão da conversão e viscosidade. Por isso, a faixa de frequência usada nos experimentos de relaxação dielétrica em polímeros se situa entre 10^{-4} e 10^{+11} Hz ^{8,11,12}, típica de mecanismos de polarização devido a cargas migracionais e dipolos permanentes. A função de relaxação desses processos não é descrita por uma constante de tempo única, mas por uma distribuição de tempos de relaxação, descrita por várias equações :

1 – Equação de Fuoss – Kirkwood :

$$\varepsilon'' = \frac{\beta(\omega\tau)^{\rho/2}(\varepsilon_r - \varepsilon_u)/2}{1+(\omega\tau)^\beta} \quad (4)$$

2 – Equação de Cole – Cole

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_u}{1 + (j\omega\tau)^2} : \quad (5)$$

3 – Equação de Davidson – Cole :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\alpha + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_u}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (6)$$

4 – Equação de Havriliak – Negami :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + (\varepsilon_r - \varepsilon_u) \cdot [1 + (j\omega\tau)^\alpha]^{-\beta} \quad (7)$$

onde ϵ^{\prime} é a permissividade do dielétrico, $\epsilon^{\prime\prime}$ é a permissividade imaginária, ϵ_u é a permissividade do dielétrico não relaxado, e ϵ_r é a permissividade do dielétrico relaxado, $j = \sqrt{-1}$ e $\tau = \frac{1}{2\pi f}$, sendo f a frequência.

Todas essas equações aproximam o efeito da distribuição dos tempos de relaxação pelo aumento de $\omega\tau$ pela potência β , sendo $\beta < 1$. Essa distribuição de tempos não é só consequência da natureza das moléculas poliméricas, mas também está relacionada com a temperatura e com o tempo de cura, tendo como referência a T_g ^{9,33} (temperatura de transição vítrea). Os melhores resultados são encontrados com a equação 6, com $\alpha = 0,8$ e $\beta = 0,5$ ^{38,40}.

Portanto, a resposta dielétrica de um polímero, quando um potencial alternado é aplicado em uma grande faixa de frequências, pode ser relacionada a um mecanismo de polarização específico. Esta resposta dielétrica pode ser fornecida através de medidas de impedância complexa, que é uma técnica que conduz ao desenvolvimento de modelos fenomenológicos baseados em circuitos equivalentes. Tais modelos fornecem uma interpretação mais fácil dos resultados por separar as contribuições das camadas bloqueadoras eletródicas, cargas migracionais e dipolos permanentes de moléculas ou segmentos de moléculas.

3.1.3.4 Condutividade e Resistividade

A condutividade elétrica (σ) é o resultado do fluxo de corrente devido ao movimento de cargas livres dentro do material. Como já foi citado anteriormente, essas cargas podem ser de origem intrínseca ou extrínseca³⁴. A condução elétrica em materiais isolantes elétricos é um fenômeno de grande importância que acaba por determinar o uso desses materiais em aplicações de engenharia. A condutividade elétrica, σ , é definida como³⁷:

$$\sigma = qn\mu \quad (8)$$

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 $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Os polímeros são em geral materiais isolantes elétricos e, portanto apresentam baixa condutividade, normalmente na faixa de 10^{-12} e $10^{-18} \Omega\text{m}^{-1}$. A resistividade elétrica é definida como o inverso da condutividade:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (9)$$

3.1.3.5 Funções Dielétricas

É conveniente testar todas as formas de representação da resposta do polímero em relação ao potencial aplicado, pois esta resposta será melhor ilustrada de acordo com o mecanismo de relaxação e sua frequência característica[?]. Assim através da investigação das propriedades dielétricas do material é permitido obter informações relacionadas aos movimentos moleculares e processos de relaxação. Deste modo estas propriedades dielétricas podem ser descritas por diferentes funções como:

1. *Permissividade Complexa, assim definida:*

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z} \quad (10)$$

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 por alguns autores de constante dielétrica ou permissividade relativa, o que gera um pouco de confusão, já que a definição verdadeira de constante dielétrica é a razão entre a parte real da permissividade complexa (ε') e a permissividade no vácuo (ε_0). A componente imaginária (ε'') é o fator de perda ou dissipação.

A permissividade relativa (ε') é uma medida da polarizabilidade do meio através do campo elétrico aplicado. Está relacionada com a natureza capacitiva do material, ou seja, com sua capacidade de armazenar energia³⁸. 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):

$$E_{INT} = \frac{E(\epsilon / \epsilon_0 + 2)}{3} \quad (11)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85.10^{-12}$ F/m) e ϵ a permissividade do dielétrico. Portanto, quanto maior a permissividade (ϵ) do material, maior a 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 por este 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 iônicas:

$$\epsilon' = \epsilon'_d + \epsilon'_i \quad (12)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_d + \epsilon''_i \quad (13)$$

A parte real da permissividade (ϵ') está relacionada com o 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 11), e a dissipação dielétrica corresponde à perda de energia durante o movimento de dipolos e íons, devido ao atrito (efeito joule).

2. *Constante Dielétrica, assim definida :*

$$k^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} - j \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = k' - jk'' \quad (14)$$

A constante dielétrica complexa representa uma comparação entre a permissividade do material e a do vácuo. Normalmente a razão ϵ^*/ϵ_0 excede a unidade e, tal como a permissividade, é uma medida da polarizabilidade do material dielétrico. Da mesma forma que a permissividade complexa, a parte real da constante dielétrica está relacionada com o armazenamento dielétrico e a parte imaginária com a dissipação.

2. Módulo Dielétrico Complexo, definido como o inverso da Permissividade Complexa:

$$M^* = M' + jM'' = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (15)$$

A vantagem do uso do módulo elétrico para interpretar propriedades de relaxação de um material é que variações dos valores de permissividade muito altos, em baixas frequências, são minimizados. Desta forma, dificuldades comuns de natureza eletródica e de 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 complexa e constante dielétrica complexa, a parte real do módulo elétrico (M') está relacionada com o inverso da capacidade de armazenamento de energia do dielétrico, e a parte imaginária (M''), relacionada com o inverso da dissipação de energia, devido ao efeito joule.

3. Impedância Complexa, assim definida:

$$Z = Z' - jZ'' = \frac{1}{j\omega C_0 \epsilon^*} \quad (16)$$

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 ($K = \text{área/espessura}$) e 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, deste modo, à polarizabilidade do dielétrico. A parte real da impedância complexa (Z') está relacionada a efeitos dissipativos do dielétrico, e a parte imaginária (Z'') relacionada a efeitos de armazenamento de energia no dielétrico..

4. Admitância Complexa, assim definida:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + jY'' = j\omega C_0 \epsilon^* \quad (17)$$

Isto é, o inverso da impedância, e portanto, diretamente relacionada 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 a parte imaginária está relacionada com o armazenamento de energia devido ao dielétrico.

5. Fator de perda Dielétrica ou Dissipação, assim definido:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{M''}{M'} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''} \quad (18)$$

isto é, a razão entre o fator de perda dielétrica e o armazenamento de energia, para qualquer função dielétrica.

Após a definição destas funções dielétricas, cabe salientar que geralmente, a impedância complexa é empregada para condutores iônicos⁹ porque é mais fácil diferenciar efeitos localizados de efeitos no veio do material. Entretanto, a comparação

com o módulo complexo e dados do fator de dissipação permite uma interpretação dos processos microscópicos responsáveis pela resposta c.a da medida. Muitas vezes, a diferença entre processos de condução localizada, gerada pela relaxação dielétrica, e a não localizada, devido a condutividade de longo alcance dentro do polímero pode ser distingüida pela presença ou pela ausência de um pico no gráfico $M'' \times \log f$. Do mesmo modo, ausência ou presença de um pico no gráfico $Z'' \times \log f$ pode estar relacionado com condutividade não localizada, que também produz semicírculos no gráfico $Z' \times Z''$, e nenhuma dispersão de frequência no gráfico $\epsilon' \times \log f$. Já, a condutividade localizada é detectada no gráfico $\epsilon' \times \log f$, mas não apresenta condutância detectável. O grau de detecção dessas respostas do polímero a um potencial c.a aplicado, e a melhor forma de representá-las estão relacionados com a razão de relaxação dielétrica ($r = \epsilon_r / \epsilon_u$) e as diferenças entre as constantes de tempo dos diferentes processos de relaxação presentes no material que está sendo investigado⁹. A tabela abaixo mostra os diferentes tempos de relaxação para o mesmo processo, de acordo com a função dielétrica utilizada em uma análise¹².

Tabela 1. Relações entre tempos de relaxação de diferentes funções dielétricas para o mesmo proceso de relaxação.

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

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

3.1.3.6 Impedância Elétrica

A impedância elétrica pode, deste modo, ser utilizada para avaliar a resposta

dielétrica de um polímero entre as placas de um capacitor. A técnica consiste na aplicação de um potencial na forma de um onda senoidal entre dois eletrodos separados pelo polímero em teste e na medida da corrente alternada, na forma da onda senoidal. Para o potencial aplicado,

$$V(t) = V_m \exp(j\omega t) \quad (19)$$

a corrente – resposta tem a forma :

$$I(t) = I_m \exp(j\omega t + \theta) \quad (20)$$

Onde V_m e I_m são as amplitudes máximas de onda senoidal de potencial e corrente, respectivamente, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ e θ é o ângulo de fase entre o sinal de excitação (potencial) e o sinal de resposta (corrente).

A onda senoidal de potencial aplicado pode ser representada por um fasor com a seguinte notação complexa:

$$V = V' + jV'' \quad (21)$$

A onda senoidal de corrente – resposta também é um fasor com a notação complexa:

$$I = I' + jI'' \quad (22)$$

A impedância complexa total do sistema é definida com a razão entre o fasor potencial e o fasor corrente:

$$Z^* = \frac{V' + jV''}{I' + jI''} = Z' - jZ'' \quad (23)$$

Esta impedância do sistema formado pelas placas do capacitor separadas pelo material polimérico, como já citado no ítem 3.1.3.5, está relacionada com a permissividade complexa desse polímero através da equação 10, sendo C_0 a

capacitância geométrica do sistema dado por :

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{L} \quad (24)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), S é a área das placas que constituem os eletrodos e L é a espessura do dielétrico que separa os eletrodos.

Desta forma, a medida da impedância do polímero que constitui o dielétrico está relacionada com sua supermissividade, que por sua vez fornece informações sobre a mobilidade segmental das cadeias poliméricas e sua natureza^{8-14,32,33}.

É importante que a onda potencial aplicada seja testada em uma grande faixa de frequências, normalmente entre 10^{-4} a 10^{11} Hz, para que seja possível relacionar a resposta dielétrica observada a um mecanismo de polarização específico.

A Figura 3.5 apresenta de forma esquemática a onda snoidal de potencial aplicado, V(t), e a onda senoidal de corrente resposta, I(t). Deste modo, quanto maior a dificuldade de um sistema à passagem de corrente, quando submetido á uma diferença de potencial, maior a sua impedância. A medida da impedância complexa, ítem 3.1.3.5, equação 16, de um polímero entre as placas de um capacitor submetido a uma tensão variável permite o desenvolvimento de modelos baseados em circuitos equivalentes. Estes modelos facilitam a interpretação dos resultados, devido ao fato de separarem facilmente as diferentes contribuições de relaxação dielétrica, ao longo de uma ampla faixa de frequência medida.



Figura 3.5. Representação esquemática da onda senoidal de potencial aplicado e a resposta em corrente.

3.1.3.7 Circuitos Equivalentes ^{12,16,39,40}

Os modelos do comportamento dielétrico são baseados em combinações de resistências (R) e capacitâncias (C) em série ou em paralelo de forma que possam representar todos os mecanismos que contribuem para a resposta dielétrica de polímeros. Assim, a resposta de um polímero a um potencial c.a aplicado, devido às relaxações dielétricas, pode ser representado pelo circuito elétrico equivalente proposto por Eloundou ¹¹ :

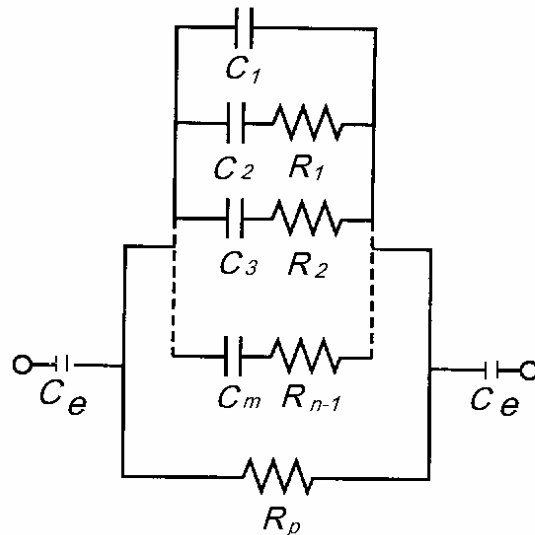


Figura 3.6 . Circuito equivalente para um capacitor contendo um polímero como dielétrico ⁽¹⁾.

Neste circuito, C_1 e R_1 representam a capacitância e a resistência do circuito formado pelas placas paralelas, na ausência de polarização do dielétrico, simplesmente devido à carga no capacitor. A presença de relaxações dipolares é levada em conta no modelo de circuitos equivalentes pela introdução de uma capacitância C_2 , em série com R_1 . Em materiais poliméricos isso é um caso raro, já que a mobilidade de diferentes segmentos da cadeia polimérica, onde estão localizados os dipolos, depende de restrições impostas por seus vizinhos imediatos. Portanto, C_n e R_{n-1} elementos devem

ser adicionados em paralelo ao par $C_2 R_1$, para levar em conta uma distribuição de constantes de tempo τ , uma para cada dinâmica molecular. Essas constantes de tempo estão relacionadas a frequências específicas, por uma integral de Fourier. A condutividade iônica é representada neste modelo de circuitos equivalentes como um componente dissipativo R_p em paralelo à C_1 .

Finalmente, podem estar presentes camadas bloqueadoras das placas do capacitor que constituem os eletrodos. Essas camadas introduzem uma resistência infinita à passagem de corrente, e podem ser modeladas por duas capacitâncias C_e em série, cada uma representando um eletrodo e assumidas serem idênticas, por conveniência. Essas camadas bloqueadoras podem ser o resultado, por exemplo, 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.

Se todas as formas de relaxação dipolar apresentadas pelo polímero possuírem constantes de tempo muito próximas, a soma dos componentes C_n e R_{n-1} resultará numa única capacitância aqui simbolizada por C_2 , para diferenciá-la de C_1 e R em série, e o circuito equivalente total se reduz a ¹¹⁻¹³ :

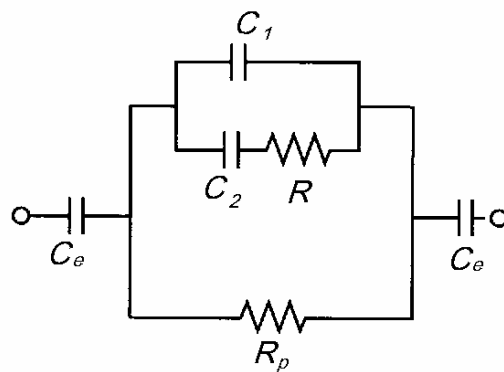


Figura 3.7. Circuito equivalente para uma única relaxação dielétrica polar¹¹

Calculando a impedância real (Z') e imaginária (Z'') para esse circuito equivalente, obteremos :

$$Z' = \frac{R_p \left[1 - R_p \tau C_1 \omega^2 (R_p C_1 + R_p C_2 + \tau) \right]}{(1 - R_p \tau C_1 \omega^2)^2 + \omega^2 (R_p C_1 + R_p C_2 + \tau)^2} \quad (25)$$

e

$$Z'' = \frac{R_p \left[\omega (R_p C_1 + R_p C_2 + \tau) - \omega \tau (1 - R_p \tau \omega^2 C_1) \right]}{(1 - R_p \tau C_1 \omega^2)^2 + \omega^2 (R_p C_1 + R_p C_2 + \tau)^2} + \frac{2}{C e \omega} \quad (26)$$

Onde, $C_1 = \epsilon_u C_0$, $C_2 = (\epsilon_r - \epsilon_u) C_0$ e $\tau = RC_2$.

Graficando a impedância imaginária Z'' em função da frequência, o gráfico assume a forma geral:

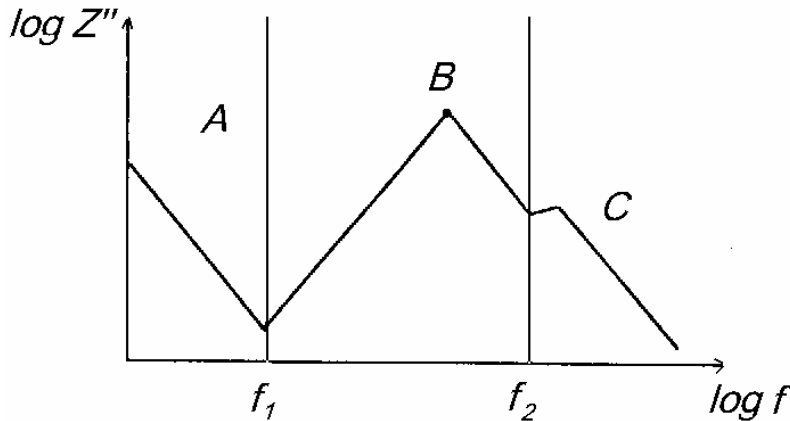


Figura 3.8. Diagrama de Z'' x $\log f$ para o circuito equivalente da Figura.3.7

Neste gráfico são observadas três zonas de frequências . Em baixas frequências, na zona A, a impedância é dominada pelo efeito das camadas bloqueadoras de eletrodos, de acordo com a equação 26. Em frequências intermediárias, zona B, dominam efeitos dissipativos devido à cargas migracionais, ou seja, condutividade. Já em frequências mais altas, zona C, a impedância é dominada pelas relaxações dipolares.

Portanto, existe um valor de frequência na zona B onde a contribuição

dissipativa domina caracterizada por um pico no gráfico de $\log Z''$ x $\log f$. Nesta frequência, o circuito equivalente da figura 3.7 (circuito equivalente para uma única relaxação dipolar) reverte para uma forma mais simples dada por:

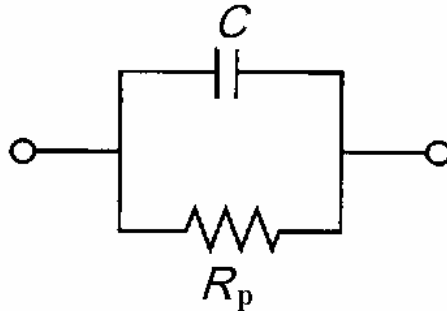


Figura.3.9. Circuito equivalente simplificado para a faixa de frequência da zona B da figura 3.8¹¹

A impedância real (Z') e imaginária (Z'') para este circuito é dada por:

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \quad (27)$$

$$Z'' = \frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \quad (28)$$

onde $C=C_1 + C_2$, sendo C a capacitância total do sistema.

Derivando a equação 28 em relação a ω , se obtém^():

$$\frac{dZ''}{d\omega} = \frac{C R_p^2 (1 - \omega^2 R_p^2 C^2)}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)^2} \quad (29)$$

que será igual a zero quando $\tau = R_p C = \frac{1}{\omega}$, ou seja, quando $\omega = \frac{1}{R_p C}$,

combinando essas duas equações e igualando a zero, obtém-se :

$$Z''_{máx} = \frac{R_p}{2} \quad (30)$$

Portanto, a resistência R_p pode ser determinada diretamente no gráfico $\log Z''$ x $\log f$ (figura 3.8). A resistência R_p está relacionada com a resistividade (ρ) do material através da equação abaixo¹⁸ :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R_p K = \frac{R_p S}{L} \quad (31)$$

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

Com a cura, a mobilidade dos transportadores de carga diminui. Com isso, ρ tende a aumentar com o tempo, em uma temperatura fixa, até atingir um valor constante⁽). Esta resposta dielétrica é semelhante a da viscosidade e do grau de conversão durante a cura, ou seja, ambos aumentam até atingir um valor constante, quando o polímero vitrifica.

Os estudos têm mostrado ⁽²⁶⁻³⁴⁾ que a resposta dielétrica durante a cura de polímeros reativos pode estar relacionada com a cinética química, bem como com as variações reológicas, principalmente geleificação e vitrificação. A natureza das correlações observadas, entretanto, permanece essencialmente empírica, apesar dos excelentes resultados obtidos comparando as várias técnicas experimentais. Avanço neste campo é promissor e depende da interpretação a nível molecular dos eventos dielétricos que ocorrem durante a cura do polímero. Deste modo, a técnica de espectroscopia dielétrica poderá ser usada para monitorar a extensão da reação, efeitos de envelhecimento do polímero ativo, taxa de reação, ponto de viscosidade mínima, e efeitos de mistura de outros componentes.

3.1.3.8.Representação Gráfica das Medidas

O espectro de impedância obtido é apresentado na forma de diagramas, sendo os mais conhecidos, o plano complexo de **Nyquist** ($Z' \times -Z''$) e ao diagramas de **Bode** ($\log |Z| \times \log f$ e $\theta \times \log f$).

Considerando o caso mais simples de um circuito R – C em paralelo, para representar as placas do capacitor separadas por um dielétrico :

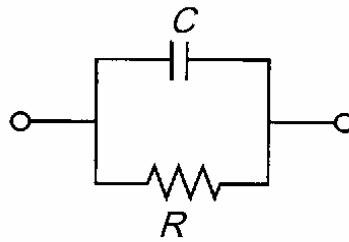


Figura 3.10. Circuito elétrico R-C em paralelo

Onde C é a capacitância e R a resistência do sistema, a impedância total é dada por :

$$Z = R - \frac{1}{j\omega C} = \frac{R - j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (32)$$

Portanto; o o primeiro termo da equação 32 é a parte real da impedância complexa (Z') e o segundo termo é a parte imaginária (Z'').

No plano complexo de Nyquist, a representação do espectro de impedância para esse circuito tem a forma de um arco capacitivo (Figura.3.10).

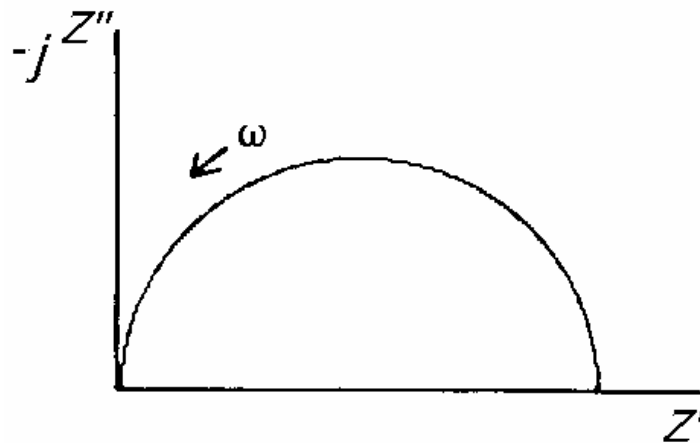


Figura 3.11. Diagrama de Nyquist para o circuito paralelo RC.

Nesta representação, 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 determinada frequência. A resistência do sistema, definida como $R = Z_{\omega \rightarrow 0}$, é determinada na intersecção do arco capacitivo com a abscissa Z' , na região de baixas frequências. A capacitância do sistema é determinada no máximo do arco capacitivo, através de:

$$C = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x} R} = \frac{1}{\omega_{m\acute{a}x} R} \quad (33)$$

A desvantagem desse tipo de representação é que os valores de frequência não aparecem explicitamente, o que é evitado nos diagramas de Bode (Figura.3.11) .

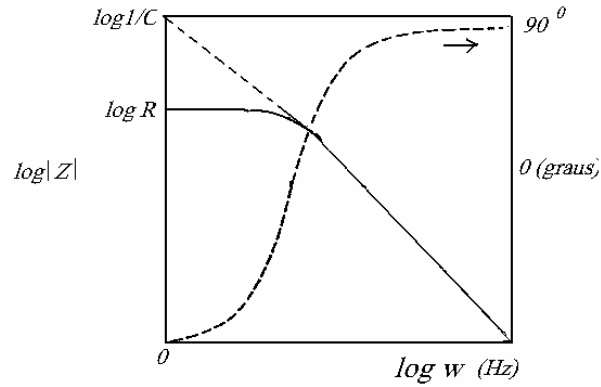


Figura 3.12. Diagrama de Bode para o circuito paralelo R-C ⁵⁶.

No diagrama de Bode ($\log |Z| \times \log f$), R é lida diretamente no patamar em baixas f, e a reta com inclinação -1 , em frequências mais elevadas representa a capacitância. No eixo do ângulo de fase θ , no limite de baixa frequência, a mistura se comporta como um **resistor**, porque θ tende a zero. Em frequências mais altas, θ aumenta até um valor máximo, correspondendo ao maior deslocamento de fase da resposta em relação à onda de excitação, o material se comporta como um **capacitor**, pois o ângulo de fase θ tende a 90° .

3.2 ESTADO DA ARTE

O Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM) do Instituto de Química da UFRGS desenvolve, desde o final da década de 80, estudos relacionados a caracterização e comportamento dinâmico e cinético de sistemas epóxi^{4-7,10,28-32}. Várias dissertações de mestrado e doutorado já foram concluídas sobre o tema que engloba o estudo da dinâmica do processo de cura de sistemas epóxi (resinas epóxi / aminas e ou anidridos), com e sem a presença de outros compostos^{31,45,46}, e dos produtos curados através do uso das técnicas experimentais de análise térmica, análise dinâmico mecânica e espalhamento de luz⁴³.

Para o estudo proposto nesta dissertação o sistema escolhido foi recentemente estudado, em tese de doutorado, através das técnicas de espectroscopia Brillouin com varredura de temperatura (TSBS) e a técnica clássica de calorimetria diferencial de varredura (DSC)^{4,6,30}. Trata-se de um sistema novo, de acordo com a bibliografia, pouco explorado na área de resinas epóxi, pois utilizamos variações na composição das amostras.

Assim, o estudo do sistema em questão foi iniciado nos trabalhos acima citados, nos conferindo informações iniciais como: 1^o. A trietilamina (TEA) utilizada na composição do sistema, não participa da reação, agindo apenas como iniciador²⁵. 2^o. O tempo de cura de 2 horas na temperatura de 120^o C utilizado em nossas amostras, garante que o sistema esteja totalmente curado^{46,30}.

Cabe salientar que este estudo é uma colaboração do LINDIM com o Laboratório de Eletroquímica, associando a análise de material polimérico com a técnica de espectroscopia de impedância elétrica.

Deste modo, buscamos cooperar de forma inovadora com estudos fundamentais que vêm sendo desenvolvidos recentemente, considerando aspectos relacionados com as propriedades dielétricas de materiais poliméricos. Investigações dielétricas levam a informações sobre movimentos moleculares e processos de relaxação, que são de grande interesse na aplicação de resinas em revestimentos, encapsulantes, baterias, células combustíveis, interconectores eletrônicos, entre outros.

Uma vasta literatura sobre o comportamento dielétrico de polímeros vem sendo discutida em muitos livros e revisões^{8,11-20,48}, direcionada para sistemas reativos e não reativos. Entretanto, a correlação fundamental entre resposta dielétrica e

correspondentes mudanças físico químicas (cinética da reação, gelificação e vitrificação) em polímeros, não tem sido totalmente estabelecida.

Durante a síntese de polímeros termorrígidos e seus compósitos, monômeros líquidos sofrem reações químicas que levam à formação de uma rede tridimensional. No decorrer da formação da rede, o estado físico do meio reativo muda de um líquido viscoso para um sólido borrachoso que com o transcorrer da reação passa para o estado vítreo. Cada um destes estados físicos é caracterizado por uma resposta dielétrica distinta que depende da temperatura, frequência e conversão da reação. Como resultado, medidas de propriedades dielétricas vem sendo grandemente utilizadas para o monitoramento “in situ” do processo de polimerização de termorrígidos, acompanhando a completa transformação de um líquido para um sólido vítreo.

3.2.1 *MEDIDAS DIELÉTRICAS EM POLÍMEROS*

Seferis e colaboradores⁴⁸ foram os primeiros a investigar a resposta dielétrica durante a cura de resinas epóxi. Os resultados experimentais, realizados em apenas duas décadas de frequência, foram analisados em termos de condutividade e constante dielétrica complexa. Inúmeras técnicas como Microdielectrometria, Espectroscopia Dielétrica e Espectroscopia de Relaxação Dielétrica são utilizadas para relatar as mudanças nas propriedades dielétricas e determinar os fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante a reação de cura. Mijovic e colaboradores^{49,52} introduziram a Espectroscopia de Impedância como meio para monitorar a cura de sistemas epóxi-amina. Concluíram que a impedância complexa pode ser usada como uma medida reprodutível das mudanças físicas e químicas que ocorrem durante a polimerização. Através dos valores de impedância foi calculada a resistividade iônica, a qual pode ser utilizada para avaliar o grau de cura. Os valores de grau de cura obtidos por medidas dielétricas apresentam excelente concordância com os valores obtidos por medidas calorimétricas. Por meio do uso da impedância complexa, os autores foram capazes de separar, de acordo com a dependência da frequência, as contribuições das relaxações dipolares e da condutividade iônica no processo de polarização total.

Fava⁵³ propôs que a condutividade resulta da presença de impurezas iônicas, como sódio e cloretos, remanescentes do processo de síntese da própria resina. Assumindo que a concentração dessas impurezas iônicas não muda durante a cura, o

autor interpretou a variação na condutividade em termos de mudança da mobilidade iônica com o progresso da reação. Nos dias de hoje é aceita a condição de que a condutividade pode ter contribuições de natureza extrínseca e também de natureza intrínseca.. Levando em consideração este aspecto, merece destaque o trabalho de Rolla e colaboradores⁵⁴ que, investigando a condutividade devido à cargas migracionais durante a reação de cura de diferentes sistemas epóxi-amina, encontraram um aumento da viscosidade com simultâneo aumento da condutividade. Naturalmente, essa observação é compatível 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 intrínsecos.

Algumas correlações empíricas têm sido desenvolvidas a fim de prever o comportamento da condutividade durante a cura de sistemas epóxi-amina: relações entre condutividade e viscosidade^{20,54}, condutividade e temperatura de transição vítrea^{20,25}, condutividade e grau de reticulação. Senturia e Sheppard¹⁷ utilizaram a relação Williams-Landel-Ferry (WLF)⁵⁶ para correlacionar a condutividade iônica e a temperatura de transição vítrea (Tg).

3.2.2 RESPOSTA DIELÉTRICA E GELIFICAÇÃO

Alguns autores^{13,14} afirmam que medidas dielétricas não são sensíveis à gelificação durante a cura de polímeros termorrígidos, pois não existe um fenômeno dielétrico correspondente. Conseqüentemente, a gelificação não pode ser detectada por medidas dielétricas. O principal argumento destes pesquisadores é baseado no conceito de que a gelificação é um evento macroscópico e portanto não seria influenciada por fenômenos microscópicos, tal como cargas migracionais e relaxações dipolares. O suporte para esta afirmação surge no fato da gelificação não alterar a cinética da reação, a qual depende da frequência de colisões, e conseqüentemente da mobilidade local (microscópica) de grupos reativos. Por outro lado, outros autores^{30,57,58} têm mostrado que é possível detectar a gelificação através de medidas dielétricas. Mijovic e colaboradores⁵¹ determinaram o tempo gel (t_{gel}) para diferentes sistemas epóxi-amina através de medidas dielétricas e reológicas, comparando 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. Bellucci e colaboradores^{16,49} encontram boa concordância entre os tempos gel determinados por medidas reológicas e dielétricas, apesar da falta de correlações matemáticas entre essas funções.

3.2.3. PROCESSOS DE RELAXAÇÃO DIELÉTICA

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, pesquisadores⁵⁵ 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, largura do pico de relaxação e tempo de relaxação⁵⁵. O modelo mais simples para descrever processos de relaxação foi descrito por Debye, assumindo um único tempo de relaxação τ para todas as moléculas³⁸. O resultado da expressão de Debye para a permissividade relativa (ϵ'') e fator de dissipação (ϵ'') é relaciona abaixo:

$$\epsilon' = \epsilon_u + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (34)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (35)$$

onde ϵ_u é a permissividade não relaxada, ϵ_r é a permissividade relaxada, que corresponde ao mais alto grau de orientação de cargas em um polímero, sob ação de um campo elétrico, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, τ é o tempo de relaxação, σ é a condutividade, ω é a frequência angular. As Figuras 3.10a e 3.10b à seguir, mostram respectivamente, uma representação de 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.

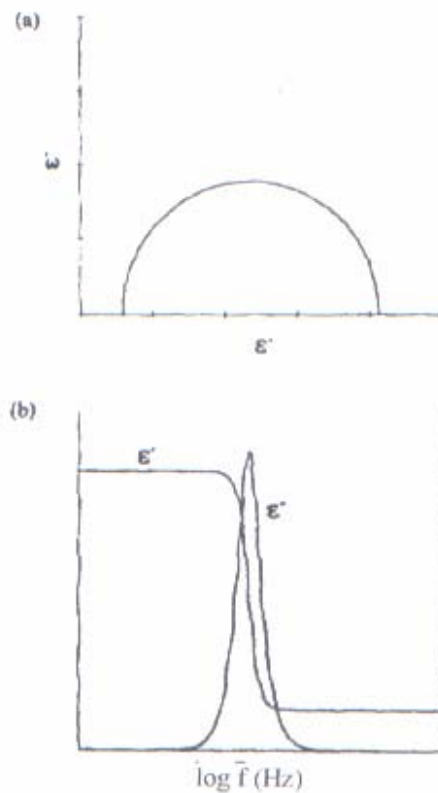


Figura 3.10. (a) Diagrama da permissividade complexa ($\epsilon' \times \epsilon''$) para o modelo de relaxação de Debye (b) componentes real e imaginário da permissividade versus frequência.

No caso de polímeros, a idéia de que um único tempo de relaxação governando a resposta dielétrica não é verdadeira. Na realidade, acontece mais do que um processo de relaxação com diferentes constantes de tempo. Assim são necessárias equações empíricas ao modelo de Debye, descrevendo a distribuição dos diferentes tempos de relaxação.

Vários estudos foram realizados neste sentido, para sistemas epóxi/amina:

- Eloundou e colaboradores¹⁴ investigaram a resposta dielétrica proveniente das relaxações dipolares utilizando a função de Havriliak-Negami (equação 6). Concluíram que o tempo de relaxação diminui com o aumento do tempo de cura devido à dificuldade de orientação dos dipolos com o campo elétrico.

- Colomer e Montserrat⁶⁰ 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).

- Mijovic e Fitz⁴¹ avaliaram o processo de relaxação α através das técnicas de Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS) e Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), encontrando boa concordância entre os resultados obtidos pelas duas técnicas.

Cabe salientar também a crescente pesquisa de propriedades dielétricas em materiais compósitos, onde compostos poliméricos constituídos de uma matriz epóxi são de grande interesse na busca de novos materiais, devido à variedade de aplicações. Para 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 Nixdorf⁶¹ 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 afetados significativamente 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 colaboradores⁶² estudaram o fenômeno da relaxação dielétrica em compósitos de resinas epóxi com partículas de níquel dispersa na matriz, em diferentes quantidades, em uma faixa de frequência de 5Hz a 13MHz. Para isto utilizaram o formalismo do módulo elétrico, que revelou a existência de dois processos de relaxação nesta faixa de frequência. Os autores atribuíram um processo de relaxação à polarização interfacial (Maxwell-Wagner-Sillars) e o outro à condutividade iônica.

Essa revisão bibliográfica mostra que nas duas últimas décadas uma grande quantidade de trabalho experimental tem sido feita, na tentativa de correlacionar propriedades dielétricas com parâmetros de cura, bem como variações de processos de relaxação durante a cura de polímeros termorrígidos. Os autores argumentam que estas correlações são empíricas, e nesse sentido, muito trabalho ainda deve ser feito relacionado as medidas experimentais com a macroestrutura do material, durante o processo de polimerização.

Entretanto, nenhum trabalho foi encontrado para materiais já curados, de diferentes formulações. Nesse sentido, é interessante investigar a resposta dielétrica de um sistema com frações variáveis de seus componentes, pois as variações em suas propriedades dielétricas pode ser correlacionadas com o grau de reticulação. Em função disso, materiais com diferentes propriedades podem ser produzidos, de acordo com o requerido para uma determinada aplicação.

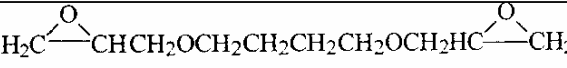
4. METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

As amostras consistiram da mistura do éter diglicídico do 1,4-Butanodiol (EP) com o Anidrido do ácido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH) e Trietilamina (TEA) como iniciador. Todos com grau de pureza em torno de 95% e foram adquiridos da Aldrich Co.

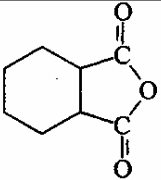
4.1.1 ÉTER DIGLICIDÍLICO DO 1,4-BUTANODIOL (DGEB OU EP)

O DGEB ou EP é um líquido pouco viscoso de aspecto claro e transparente. É corrosivo e higroscópico, necessitando de cuidados especiais para a sua manipulação. Suas características são apresentadas abaixo:

<i>Fórmula estrutural</i>	
<i>Pureza</i>	95%
<i>Massa Molar</i>	202,25 g/mol
<i>Ponto de Ebulição</i>	155 - 160°C/11 mm
<i>Densidade</i>	1,049 g/cm ³
<i>Índice de Refração</i>	1,4530 (20°C)
<i>Ponto de Fulgor</i>	>110°C

4.1.2 ANIDRIDO DO ÁCIDO CIS-1,2-CICLOHEXANODICARBOXÍLICO (CH)

O CH é o agente de reticulação, um sólido esbranquiçado irritante e altamente higroscópico. Suas características são apresentadas a seguir:

<i>Fórmula Estrutural</i>	
<i>Pureza</i>	95%
<i>Massa Molar</i>	154,00 g/mol
<i>Ponto de Ebulição</i>	158°C/17 mm
<i>Ponto de Fusão</i>	32 - 34 °C
<i>Ponto de Fulgor</i>	> 110°C

4.1.3 Trietilamina (TEA)

A TEA, utilizada como iniciador da reação, é um líquido claro, inflamável, tóxico, corrosivo, higroscópico e sensível à luz. Suas características são apresentadas abaixo :

<i>FÓRMULA ESTRUTURAL</i>	$:NR_3$
<i>Pureza</i>	99%
<i>Massa molar</i>	101,19 g/mol
<i>Ponto de ebulição</i>	88,8°C
<i>Ponto de fusão</i>	-115°C
<i>Ponto de fulgor</i>	-6°C
<i>Índice de refração</i>	1,4000 (20°C)
<i>Densidade</i>	0,726 g/cm ₃

4.2 DESCRIÇÃO DA CÉLULA

A célula projetada com o objetivo de adaptar o material polimérico para medidas de espectroscopia de impedância, está representada no esquema abaixo :

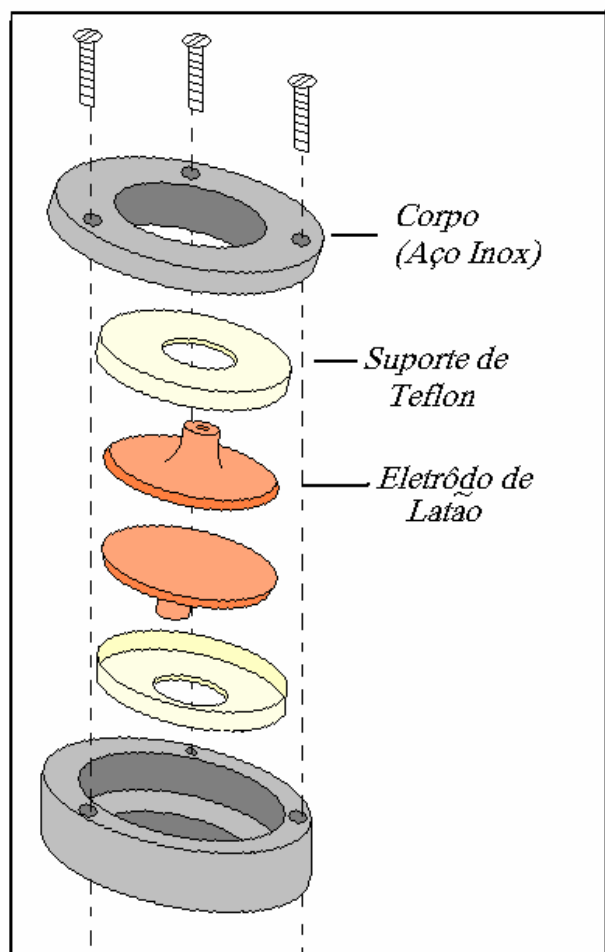


Figura 4.1 . Desenho esquemático da Célula

Trata-se de uma célula cilíndrica, de diâmetro de eletrodos igual a 4 cm. O corpo do artefato é constituído de duas partes de aço inoxidável, embutidas em teflon que acomodam dois eletrodos de latão. Assim, a amostra é colocada entre os dois eletrodos. Para fechamento da célula são utilizados três parafusos, que atravessam de um lado a outro o corpo de aço inox.

4.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

O estudo detalhado do sistema EP + CH + TEA foi realizado em toda faixa de composições (X), ou seja, razão entre as frações molares ($X = x_{CH} / x_{EP}$), desde uma composição estequiométrica ($x_{EP}=0,34$), passando por composições com excesso de anidrido (x_{EP} : 0,00 à 0,29), e excesso de epóxi (x_{EP} :0,51 à 1,00). A fração molar do iniciador, TEA, utilizada em todas as amostras é um valor constante igual à 0,0017.

As amostras com excesso de CH são numeradas de 1 à 12, a amostra 13 corresponde a composição estequiométrica e é o sistema de referência para ambos os excessos, as amostras com excesso de EP são numeradas de 14 à 21. A amostra 1 corresponde a 100% CH + TEA, sem Ep e a amostra 21 corresponde a 100% EP + TEA, sem CH. As frações molares de CH e EP estão representadas na tabela 4.1.

Os corpos de prova apresentaram quatro aspectos físicos distintos, de acordo com as formulações sintetizadas, começando em $x_{EP}= 0,00$, passando pela formulação estequiométrica ($x_{EP} =0,34$) e finalizando em $x_{EP}=1,00$: pouco viscosa (não líquida), gelificada, vítrea, gelificada, pouco viscosa (não líquida), conforme representado na tabela abaixo.

Tabela 4.1. Composição e aparência das amostras após cura., sendo, x_{EP} a fração de epóxi e x_{CH} a fração de anidrido.

Amostr a	x_{EP}	x_{CH}	Aparência após a cura
1	0,00	1,00	pouco viscosa
2	0,02	0,98	pouco viscosa
3	0,04	0,96	pouco viscosa
4	0,06	0,94	pouco viscosa
5	0,07	0,93	pouco viscosa
6	0,08	0,92	pouco viscosa
7	0,11	0,89	gelificada
8	0,13	0,87	gelificada
9	0,15	0,85	gelificada
10	0,20	0,80	vítrea
11	0,25	0,75	vítrea
12	0,29	0,71	vítrea
13	0,34	0,66	vítrea
14	0,51	0,49	vítrea
15	0,55	0,45	gelificada
16	0,57	0,43	gelificada
17	0,59	0,41	gelificada
18	0,63	0,37	gelificada
19	0,75	0,25	pouco viscosa
20	0,91	0,09	pouco viscosa
21	1,00	0,00	pouco viscosa

A mistura de epóxi e anidrido foi realizada em temperatura de 100⁰C para proporcionar a adequada dissolução do anidrido, após resfriar a temperatura ambiente, foi adicionada a TEA. A mistura foi então transferida para um recipiente adequado, e levada à estufa já aquecida em temperatura de 120⁰C (referência) adequada para garantir a cura do material. Após duas horas foi feito um resfriamento lento até aproximadamente 70⁰C. As amostras, foram, então, retiradas da estufa, resfriadas até temperatura ambiente, e finalmente retiradas dos recipientes.

Para todas as amostras foi mantido um intervalo de tempo único, de dois dias, entre sua síntese e as medidas de impedância.

4.4 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Medidas de Impedância Elétrica foram feitas em um FRA (Frequency Response Analyser) AUTOLAB versão 4.8, interfaciado com um computador. A amostra do polímero foi colocada entre as placa de latão da célula (Fig.4.1). Uma onda senoidal de potencial 1V (cc) com amplitude de 5mV foi aplicada, na faixa de frequência de 10⁻¹ a 10⁶ Hz, e a impedância total medida. Para cada amostra com uma determinada fração de epóxi, 20 valores de frequência por década foram analisados, com o FRA no módulo de auto integração. As medidas foram feitas em triplicata para cada amostra, e os resultados foram semelhantes, mostrando que o tempo de experimento é desprezível em comparação com a escala de tempo de reatividade do polímero. Após a medida, os dados foram corrigidos pela constante de célula $K=S/L$, definida no item 3.1.3.5, que variou para cada amostra, de acordo com a espessura média avaliada em 16 diferentes pontos da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DA RESISTIVIDADE

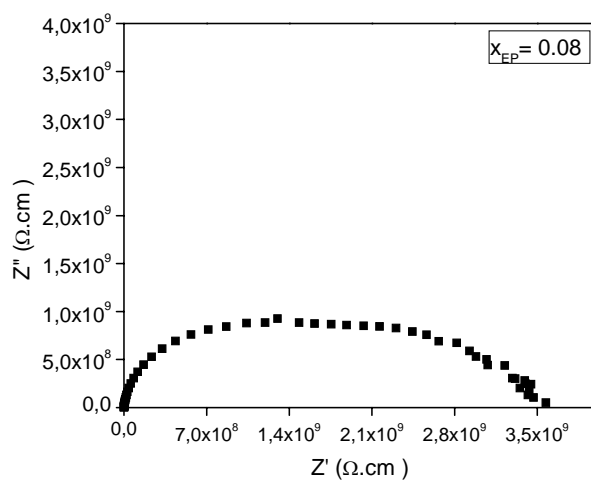
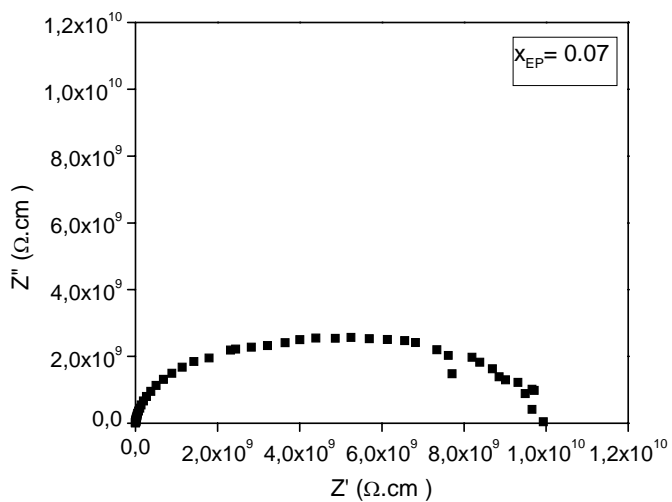
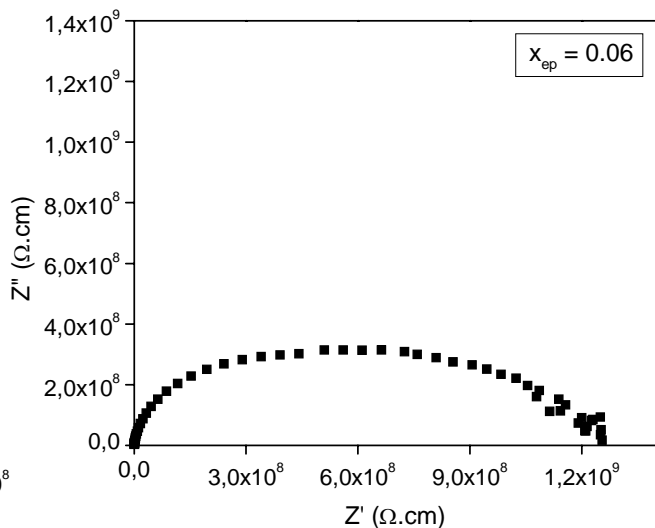
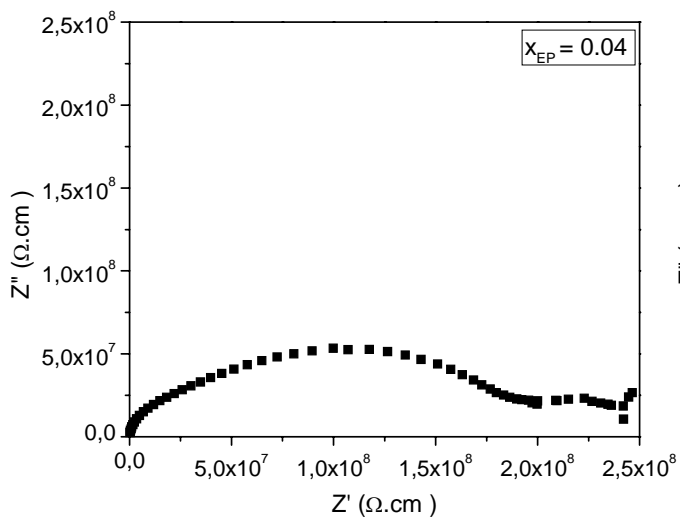
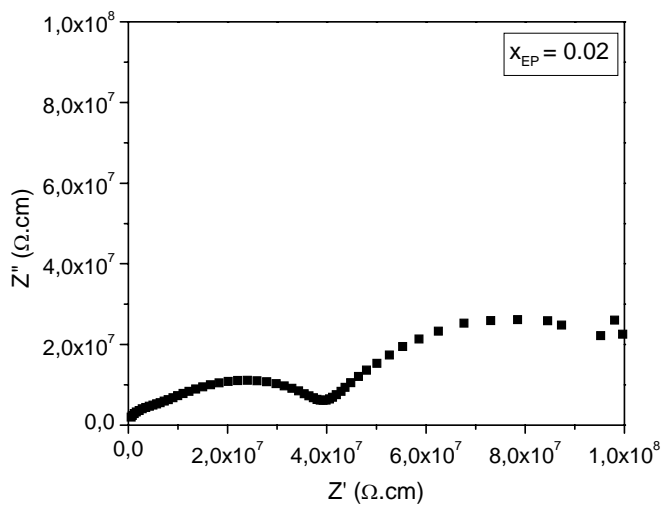
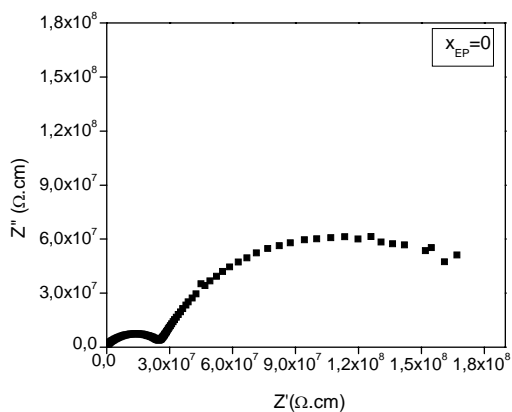
A resistividade (ρ) ou seu inverso, a condutividade (σ) são parâmetros dielétricos de grande interesse nos estudos do processo de cura de resinas epóxi, por permitir correlação qualitativa com os principais parâmetros de processamento, ou seja, viscosidade e grau de cura.

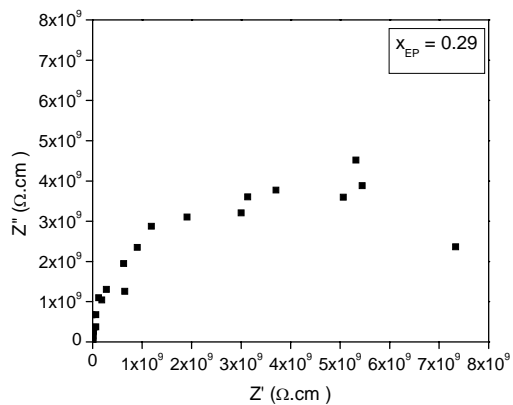
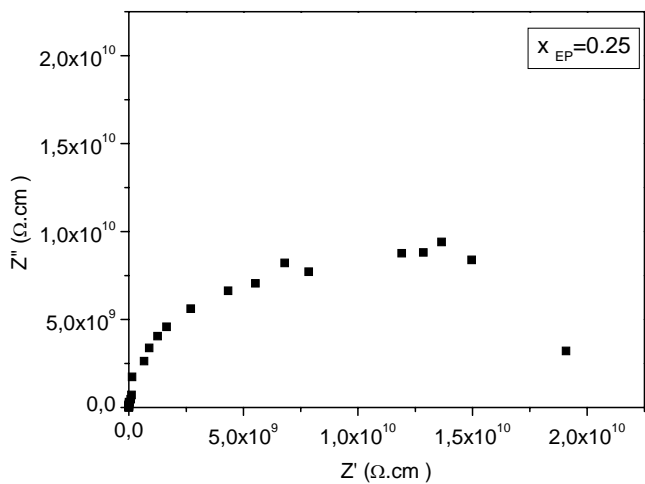
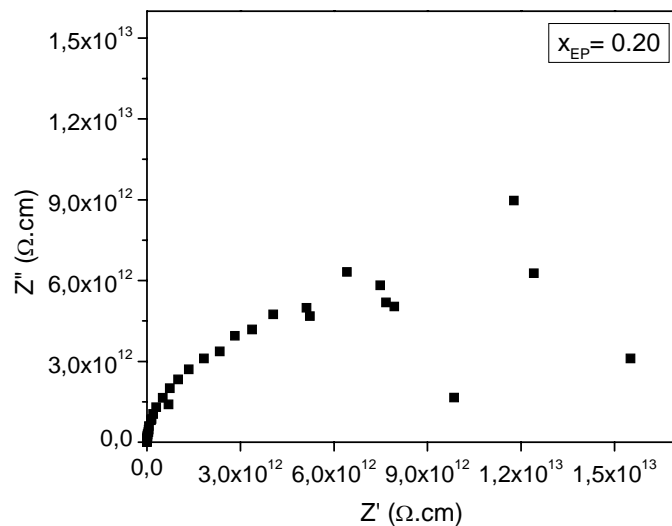
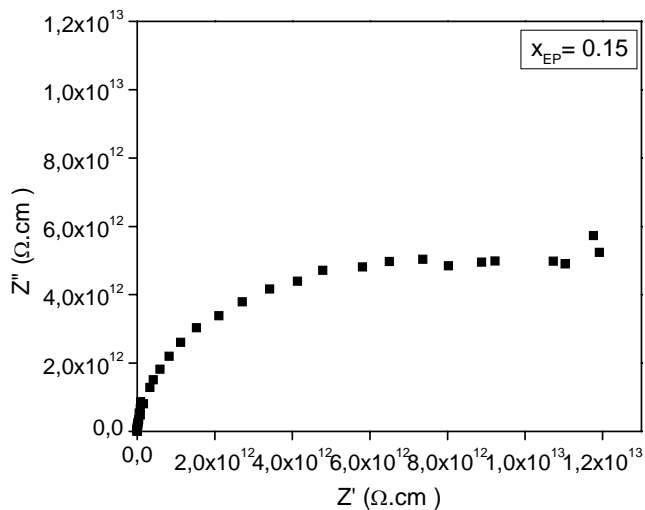
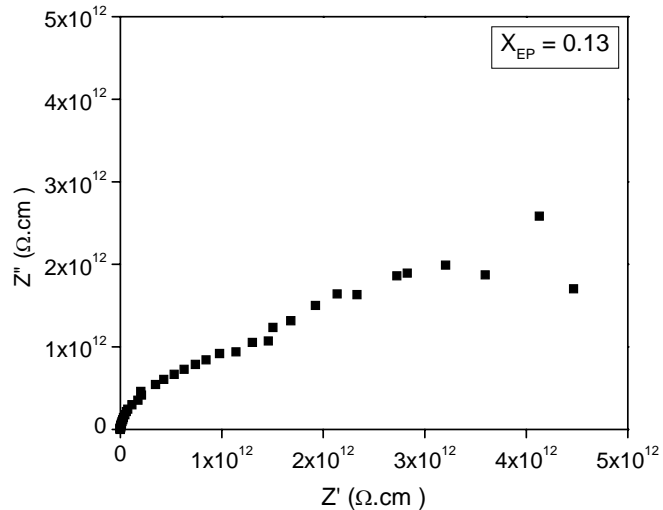
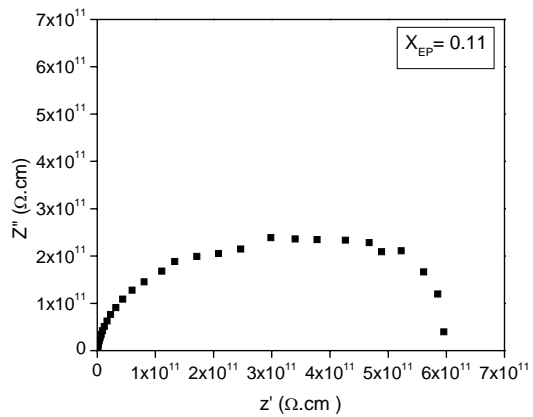
Dos mecanismos de polarização citados (item 3.1.3.3), os que mais contribuem para resposta dielétrica de polímeros são a polarização devido a cargas migracionais e a polarização dipolar. Em baixas frequências, a resposta dielétrica é dominada principalmente pela contribuição de cargas migracionais, pois nesta faixa de frequência as relaxações dipolares são negligenciáveis^{11,15,19}. A condutividade devido a cargas migracionais possui origem extrínseca e intrínseca⁶⁵. As cargas migracionais de origem extrínseca são impurezas iônicas oriundas do processo de síntese dos próprios reagentes. As intrínsecas dependem das características químicas dos componentes da formulação, como funcionalidade, e da arquitetura molecular do polímero obtido como produto. Essas podem incluir condução protônica via ligação de hidrogênio, além de efeitos indutivos e de ressonância.

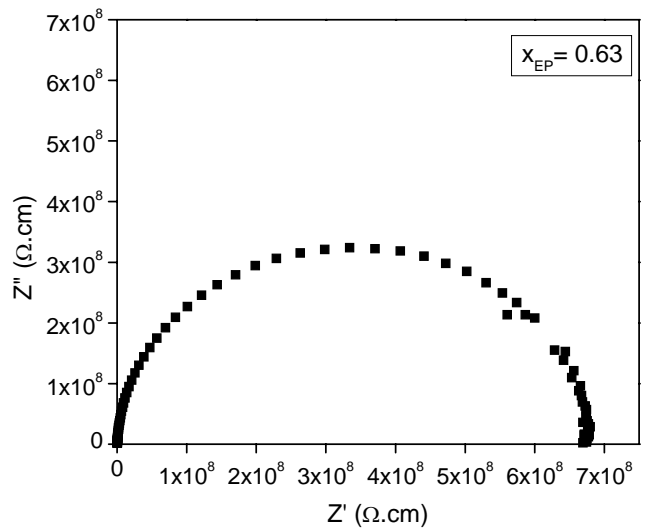
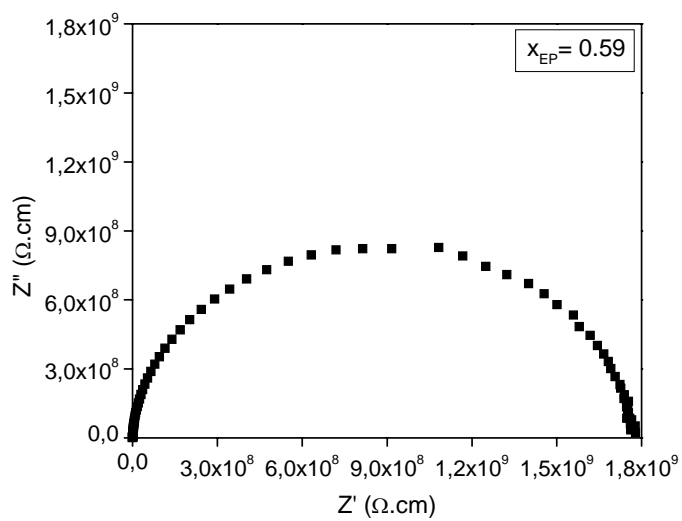
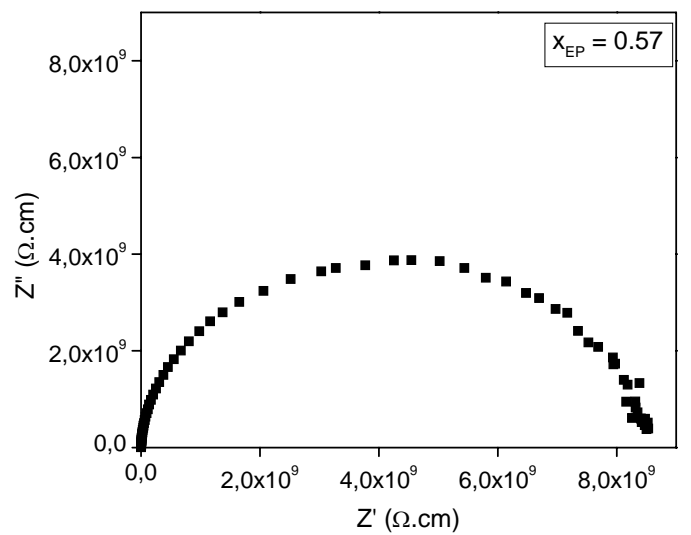
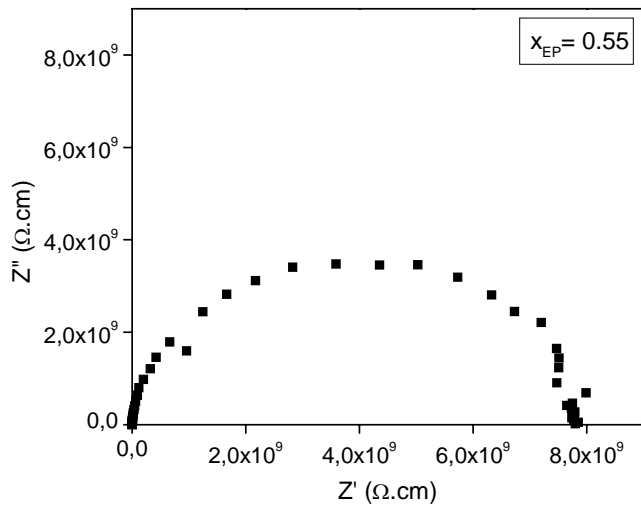
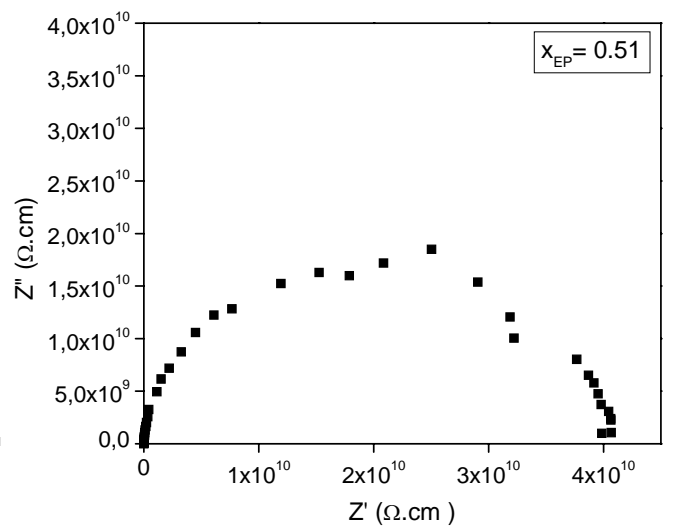
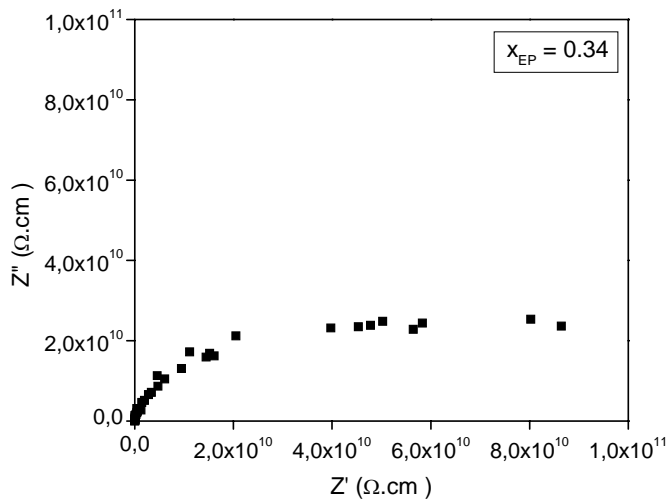
No estudo aqui apresentado, a resistividade devido a cargas migracionais foi avaliada a partir de medidas de impedância complexa. A determinação da resistividade, utilizando-se dados de impedância, pode ser feita através de três diferentes representações:

5.1.1 DIAGRAMAS DE NYQUIST :

A primeira representação aqui apresentada 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 5.1 apresenta os diagramas de Nyquist para as diferentes formulações epóxi-anidrido. As formulações $x_{EP} = 0,00$ a $x_{EP} = 0,29$ apresentam excesso de anidrido (CH), sendo a formulação $x_{ep} = 0,34$ a estequiométrica e as formulações $x_{EP} = 0,29$ a $x_{EP} = 1,00$ apresentam excesso de epóxi (EP). Os diagramas apresentam arcos capacitivos, onde cada ponto do arco corresponde à medida da impedância total em uma dada frequência.







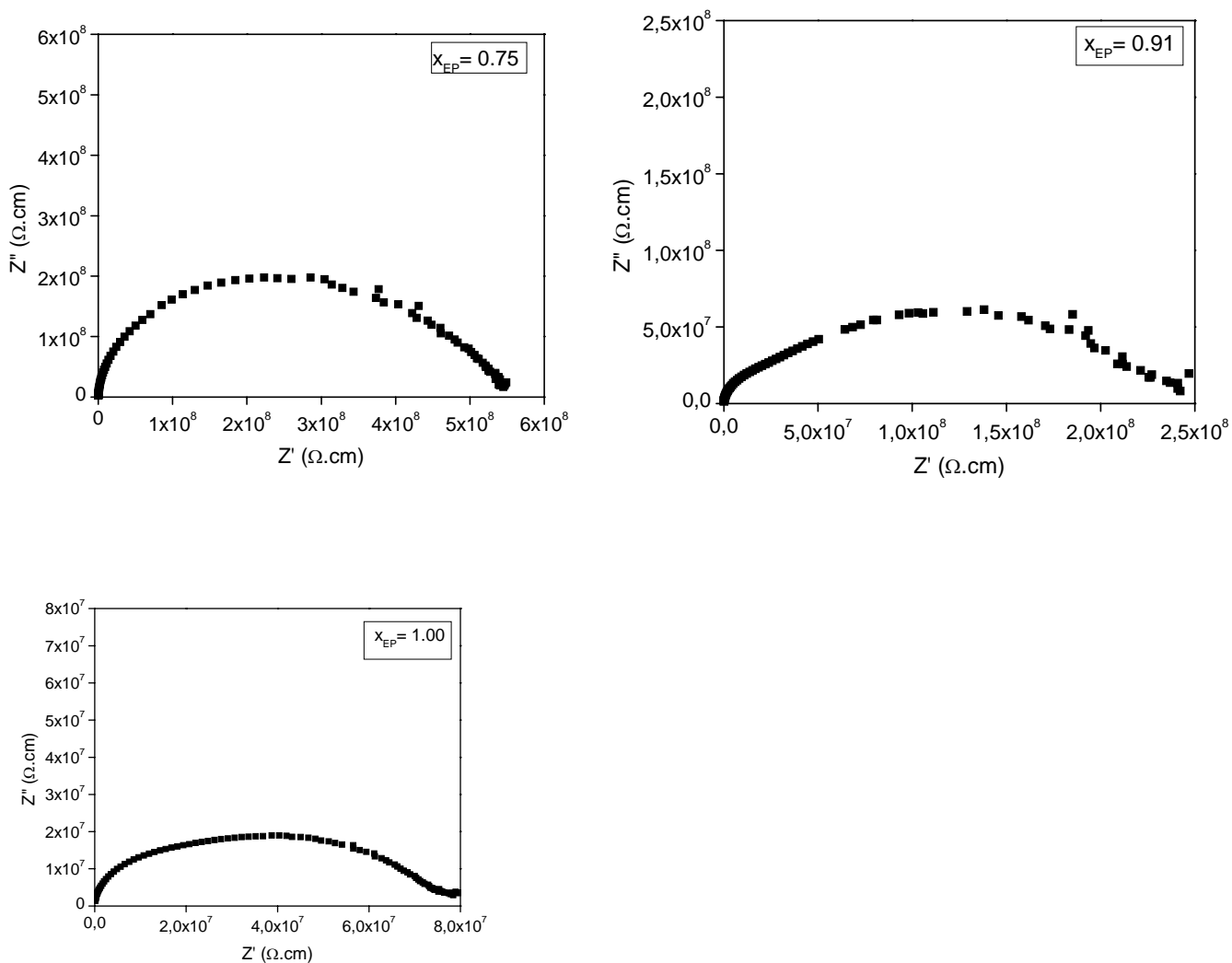


Figura 5.1. Diagramas de Nyquist para diferentes formulações epóxi-anidrido, $E_{cc} = 1\text{V}$, amplitude de 10 mV, frequência de 10^{-1} a 10^5 Hz.

Os diagramas de Nyquist mostrados na Figura 5.1 têm seus parâmetros ajustados ao circuito equivalente apresentado na Figura 5.2, a seguir:

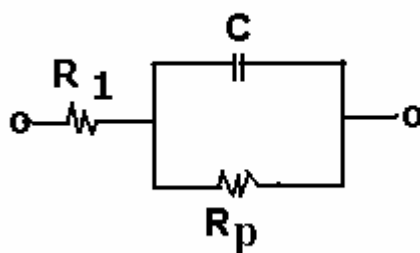


Figura 5.2. Circuito equivalente obtido pelo ajuste dos valores experimentais de impedância complexa para a resina epóxi em estudo.

Nesse circuito, em baixas frequências, a impedância associada ao capacitor é alta e o capacitor atua então, como circuito aberto:

$$Z_{\text{capacitor}} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (36)$$

Assim, o circuito equivalente da Figura 5.2 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. Neste caso, o circuito equivalente mostrado se reduzirá a R_1 . Portanto, R_1 é obtido na intersecção do arco capacitivo com o eixo Z' , em $f \rightarrow \infty$. Já a soma $R_1 + R_p$ é obtida na intersecção do arco com o eixo Z' em $f \rightarrow 0$ e o diâmetro do 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 para cada formulação determinada.

Analisando-se os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 5.1 observou-se:

- As formulações variando de $x_{EP} = 0,00$ à $x_{EP} = 0,25$ representam um decréscimo gradativo de excesso de CH, mostrando um aumento no valor da resistividade, ou seja, aumento no diâmetro do arco à medida que o excesso de CH vai diminuindo, em direção à formulação estequiométrica.
- As formulações variando de $x_{EP} = 0,51$ a $x_{EP} = 1,00$ representam um aumento gradativo do excesso de EP, mostrando uma diminuição da resistividade, representado

pela diminuição do diâmetro do arco, à medida que o excesso de EP vai aumentando, se distanciando, portanto, da formulação estequiométrica.

- A formulação $x_{EP} = 0,25$ apresentou o arco de maior diâmetro, portanto conclui-se ser esta a formulação com maior resistividade.

- Algumas formulações do polímero, principalmente em excesso de EP, apresentaram arcos capacitivos achatados, podendo ser um indicativo da presença de mais de um processo de relaxação com constantes de tempo muito próximas. Neste caso, o arco represent a soma destes processos, associados a diferentes mobilidades de segmentos de cadeia, ou mesmo a agrupamentos moleculares de diversos tamanhos^{11,15,19}.

- Para algumas formulações com excesso de CH, $x_{EP} = 0,00$ e $x_{EP} = 0,03$, visualiza-se o surgimento de um segundo arco capacitivo, que não se completa devido a limitações na faixa de frequência da medida. Este segundo arco possivelmente está associado a outros modos de relaxação de reagentes e produtos.

- A Tabela 5.1 apresenta os valores de ρ calculados a partir dos valores de R_p retirados diretamente dos diagramas de Nyquist. Se observa que o valor de ρ aumenta de $x_{EP} = 0,0$ até $x_{EP} = 0,25$, e então diminui, de $x_{EP} = 0,25$ até $x_{EP} = 1,00$. Portanto, o excesso de anidrido leva a um aumento mais brusco da resistividade do que um excesso de epóxi, a partir do ponto estequiométrico.

Tabela 5.1 **Resistividades calculadas à partir dos diagramas de Nyquist**

x_{ep}	ρ Nyquist x 10^9 ($\Omega.cm$)
0,00	0,02989
0,02	0,0477
0,04	0,208
0,06	1,30
0,07	3,55
0,08	10,89
0,11	702
0,13	7.250
0,15	12.300
0,20	8.750
0,25	35.400
0,29	6.010
0,34	85,6
0,51	41,2
0,55	7,6
0,57	5,70
0,59	1,8
0,63	0,71
0,75	0,52
0,91	0,083
1,00	0,086

5.1.2 **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 frequência, com o eixo $\log |Z|$. Na Figura 5.3 estão representados os diagramas de Bode da impedância absoluta em função do logaritmo da frequência para formulações com excesso de CH (Fig 5.3 a) e de Ep (Fig. 5.3 b). A composição estequiométrica ($x_{EP}=0,34$) está representada nas duas figuras, pois trata-se de referência para o sistema em ambos excessos.

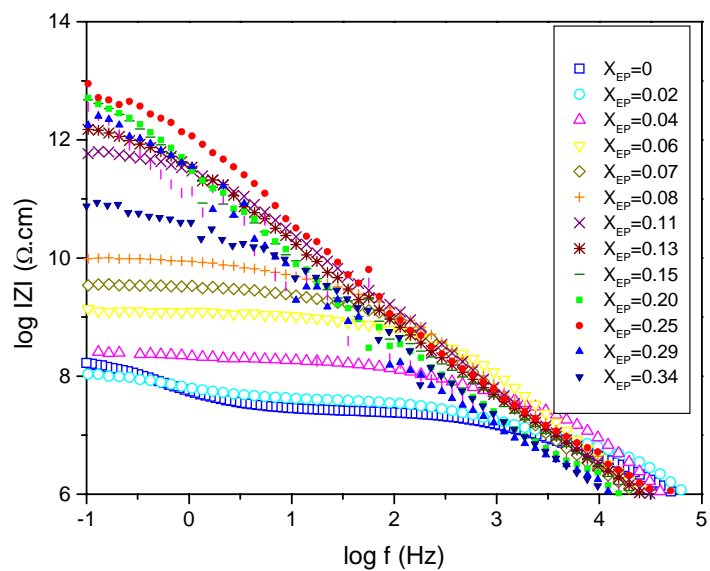


Figura 5.3 (a). Diagramas de Bode $\log |Z| \times \log f$ para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de anidrido, $E_{cc} = 1V$, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

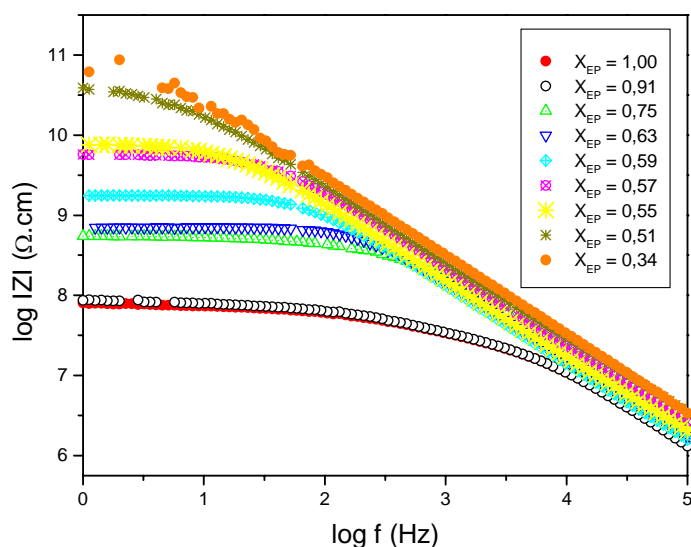


Figura 5.3 (b). Diagramas de Bode $\log |Z| \times \log f$ para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de epóxi, $E_{cc} = 1V$, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

Os gráficos de Bode apresentados acima mostram, na região de baixas frequências, uma linha horizontal independente da frequência, seguido de uma reta com inclinação próxima a -1 na região de mais altas frequências. Assim, em baixas frequências a impedância total é dominada pela resistência, enquanto que nas altas frequências, há predomínio da capacitância. Assim, a impedância correspondente à reta em baixas frequências é a resistência que, multiplicada pela constante de célula K , resulta diretamente na resistividade do sistema epóxi/anidrido.

Na Figura 5.3. (a), para excesso de anidrido, observamos que da formulação $x_{EP} = 0,00$ a $x_{EP} = 0,25$, a medida que a composição do sistema se aproxima do valor estequiométrico, a resistividade do polímero aumenta, ou seja, quanto menor o excesso de anidrido maior a resistividade do polímero. Além disso, observamos também uma diminuição da frequência em que a reta capacitiva encontra o patamar de resistência com o aumento da fração de epóxi. Já em relação as formulações $x_{EP} = 0,29$ a $x_{EP} = 0,34$ ocorre uma diminuição da resistividade do material. Em relação a reta capacitiva, a dependência com a frequência indica a existência de processos de relaxação.

Na figura 5.3 (b), para excesso de epóxi, observamos que, a medida que a composição do sistema se afasta da fração estequiométrica, a resistividade do

polímero diminui, ou seja, quanto maior a fração de epóxi, menor a resistividade do material. Além disso, observamos também uma diminuição da frequência em que a reta capacitiva encontra o patamar de resistência. Esta dependência com a frequência, como já citado acima, é um indicativo de processos de relaxação que ocorrem com constantes de tempo que diminuem com o aumento do excesso de epóxi.

Em amostras polarizadas, a resposta em corrente encontra-se fora de fase em relação ao potencial aplicado, devido a 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 movimentos cooperativos em meio viscoso, o que leva um certo tempo para acontecer.

A Tabela 5.2. apresenta os valores de resistividade para as diferentes formulações da mistura epóxi/anidrido.

Tabela 5.2. Resistividade calculada através de diagrama de Bode para todas as formulações.

x_{EP}	$\rho \text{ Bode} \times 10^9 (\Omega.cm)$
0,00	0,0332
0,02	0,0504
0,04	0,228
0,06	1,23
0,07	3,29
0,08	9,48
0,11	870
0,13	4.900
0,15	6.310
0,20	9.332
0,25	21.878
0,29	7.413
0,34	61,7
0,51	37,6
0,55	7,6
0,57	5,7
0,59	1,8
0,63	0,68
0,75	0,55
0,91	0,087
1,00	0,079

Como pode ser observado, a resistividade aumenta com o aumento da fração de epóxi, atinge um valor máximo em $x_{EP} = 0,25$, e então diminui novamente.

As Figuras 5.4(a) e 5.4(b), apresentam o ângulo de fase θ entre o potencial aplicado resposta em corrente como função do logaritmo da frequência, respectivamente, para os excessos de anidrido e epóxi

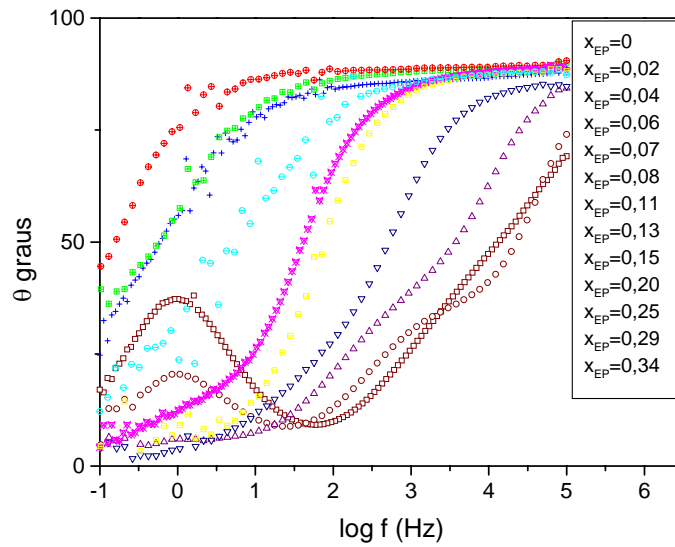


Figura 5.4 (a). Diagramas de Bode $\theta \times \log f$ para diferentes formulações de epóxi-anidrido, em excesso de anidrido, $E_{cc} = 1V$, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

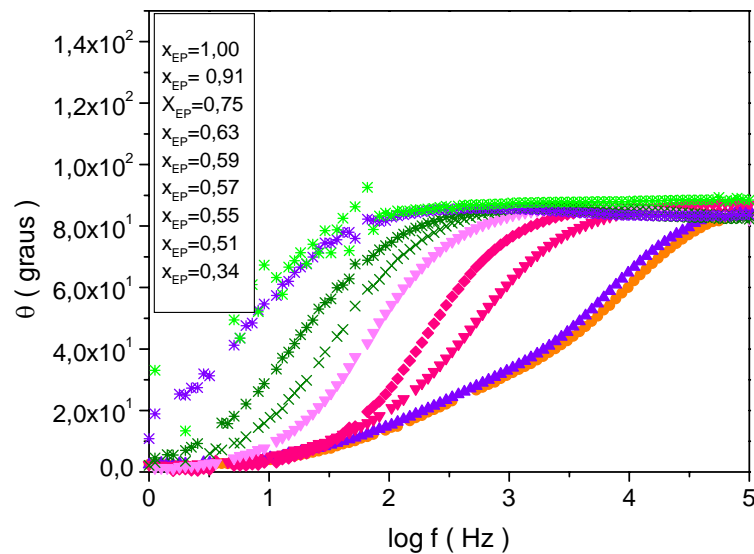


Figura 5.4 (b). Diagramas de Bode $\theta \times \log f$ para diferentes formulações de epóxi-anidrido, em excesso de epóxi, $E_{cc} = 1V$, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

Como pode ser observado nas Figuras 5.4 (a) e (b), todas as formulações possuem um ângulo de fase máximo de aproximadamente 90^0 , indicando o caráter

capacitivo destas amostras em mais altas frequências. Em relação ao deslocamento do ângulo para cada formulação, observa-se que, tanto no sentido do maior excesso de anidrido quanto no de maior excesso de epóxi, em direção à formulação estequiométrica, 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, ou seja, inversamente proporcionais à quantidade de excessos presentes.

5.1.3 LOG Z'' X LOG f

As Figuras 5.5 (a) e 5.5 (b) apresentam gráficos de $\log Z''$ em função de $\log f$, respectivamente, para o excesso de anidrido e epóxi. A composição estequiométrica ($x_{EP}=0,34$) está representada em ambas figuras, pois trata-se do sistema de referência para ambos os excessos.

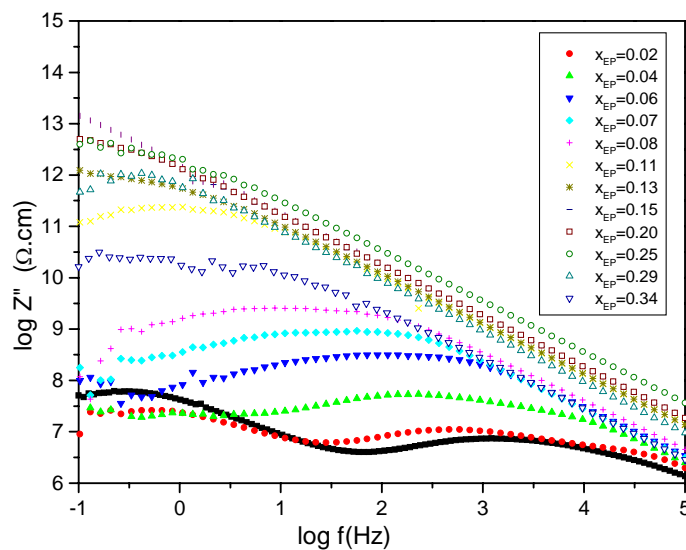


Figura 5.5 (a). Diagramas de $\log Z''$ x $\log f$ para diferentes formulações de epóxi-anidrido, em excesso de anidrido, $E_{cc} = 1V$, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

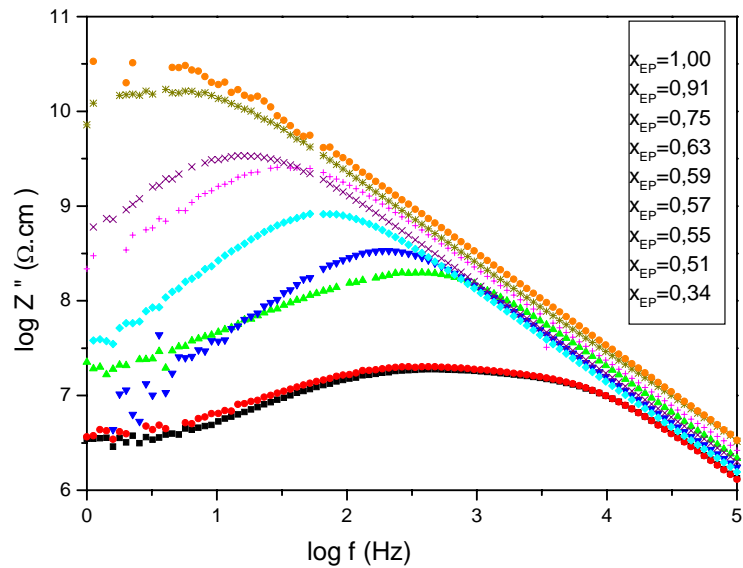


Figura 5.5 (b). Diagramas de $\log Z''$ x $\log f$ para diferentes formulações de epóxi-anidrido, em excesso de epóxi, $E_{cc} = 1V$, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

Os gráficos das Figuras 5.5 (a) e 5.5(b) mostram que, para cada fração de excesso de anidrido e epóxi, a impedância Z'' aumenta com a frequência até um valor máximo e depois decresce novamente. De acordo com Bellucci e colaboradores^{12,14,16}, este gráfico deveria apresentar três regiões, como o representado na Figura 3.8 Em muito baixas frequências, seria esperado uma reta com inclinação -1 , indicando o predomínio de capacitâncias devido a camadas bloqueadoras de eletrodos. Esta forma não aparece nas figuras 5.5(a) e 5.5(b), evidenciando a ausência dessas camadas. Em frequências intermediárias, $\log Z''$ aumenta com a frequência até um valor máximo, e então decresce novamente. Como já visto na revisão da literatura, nessa faixa de frequência os efeitos dissipativos têm maior contribuição à impedância do sistema. Em maiores frequências, uma reta com inclinação -1 indica o prevalectimento de contribuições da relaxação dipolar. Portanto, é no máximo de Z'' , na faixa intermediária de frequências, que R_p é calculada, através da equação 30.

Multiplicando-se R_p pela constante de célula K , obtém-se o valor da resistividade para cada formulação utilizada.

Os resultados apresentados nas Figuras 5.5(a) e 5.5(b) mostram que os valores de R_p aumentam, enquanto que o valor máximo de Z'' , a impedância imaginária,

desloca-se para menores frequências com o diminuição do excesso de anidrido e epóxi, portanto, com o aumento da viscosidade do sistema. Isto é consequência direta da formação de uma rede tridimensional, conforme as formulações vão aproximam-se da fração estequiométrica, ocasionando uma simultânea diminuição da mobilidade dos transportadores de carga.

A resistividade, para toda a faixa de composições estudada, foi determinada através de diagramas de Nyquist, Bode e $\log Z'' \times \log f$. Os valores encontrados são mostrados na Tabela 5.3. 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 $x_{EP} = 0,25$ é a mais resistiva, enquanto que as formulações com excesso de anidrido e epóxi apresentam menor resistividade. Pode-se então concluir que nesta formulação, as cargas migracionais existentes no polímero possuem pouca mobilidade e, portanto, dificuldade de orientar-se quando o potencial é variado. Já para as formulações com maior excesso de anidrido e excesso de epóxi, ocorre a formação de uma rede tridimensional menos reticulada, ou ausente de reticulação, e conseqüentemente, as cargas migracionais têm maior mobilidade, orientando-se mais facilmente ao campo elétrico aplicado.

Tabela 5.3. Resistividade calculada através de diagramas de Nyquist, Bode e $\log Z'' \times \log f$ para todas as formulações estudadas.

X_{EP}	ρ Nyquist $\times 10^9$ ($\Omega \cdot cm$)	ρ Bode $\times 10^9$ ($\Omega \cdot cm$)	$\rho Z'' \times 10^9$ ($\Omega \cdot cm$)
0,00	0,02989	0,0332	0,0146
0,02	0,0477	0,0504	0,0519
0,04	0,208	0,228	0,107
0,06	1,30	1,23	0,63
0,07	3,55	3,29	1,85
0,08	1.089	948	514
0,11	702	870	476
0,13	7.250	4.900	5.160
0,15	12.300	6.310	10.800
0,20	8.750	9.332	9.980
0,25	35.400	21.878	35.160
0,29	6.010	7.413	9920
0,34	85,6	61,7	67,5
0,51	41,2	37,6	34,2
0,55	7,60	7,6	6,8
0,57	5,70	5,7	5,1
0,59	1,8	1,8	1,8
0,63	0,71	0,68	0,67
0,75	0,52	0,55	0,40
0,91	0,083	0,087	0,04
1,00	0,086	0,079	0,038

5.1.4. CORRELAÇÃO COM A TEORIA DE FLORY

Os valores de resistividade (ρ) para cada formulação estudada, foram então graficados em função de x_{EP} e são representados na Figura 5.6, mostrada abaixo:

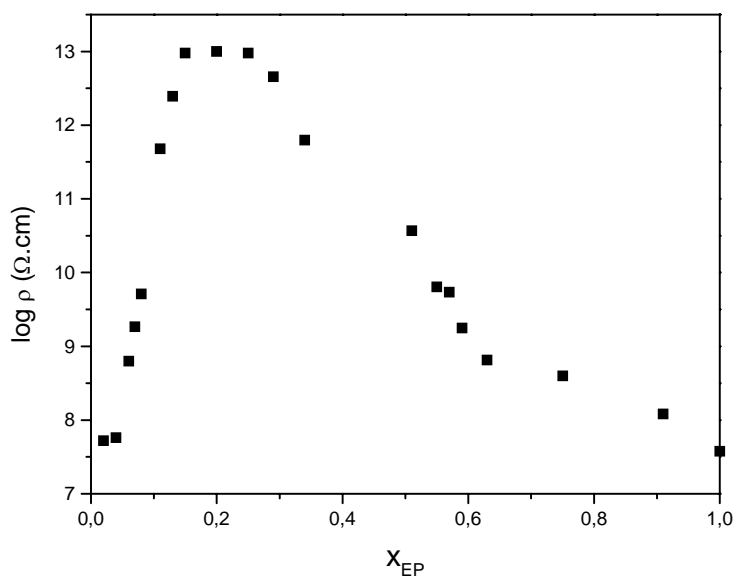


Figura 5.6. Comportamento da resistividade devido à cargas migracionais como função da fração molar de epóxi (x_{EP}).

Analisando-se o gráfico da Figura 5.6, observa-se que a resistividade varia de um valor mínimo, em excesso de anidrido, até um valor máximo ($x_{EP} = 0,25$), diminuindo conforme se aproxima da fração estequiométrica ($x_{EP} = 0,34$). A partir desta, diminui bruscamente com o aumento do excesso de epóxi até $x_{EP} = 0,63$, após a diminuição é mais suave chegando a $x_{EP} = 1,00$.

Muitos autores^{13,14,47,63,64} avaliando a variação da resistividade de resinas epóxi durante o processo de cura, afirmam que seu valor tem a mesma forma de variação que a viscosidade, mas apenas até o ponto gel. A partir deste ponto, a viscosidade tende ao infinito, enquanto que a resistividade tende a um valor constante. Assim, 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 5.6 está claramente relacionado com a composição da amostra. Assim, para formulações até o ponto gel, a condutividade total, de natureza intrínseca e extrínseca, está relacionada à viscosidade macroscópica do meio⁵⁴, que reflete a mobilidade das cargas migracionais em longo alcance. A partir do ponto gel, uma rede tridimensional mais fechada vai se formando. Esta matriz polimérica contém clusters com moléculas monoméricas que não reagiram, devido ao seu excesso. Nesse caso, a condutividade do sistema, ainda de natureza intrínseca e extrínseca, está relacionada, está relacionada à viscosidade agora macroscópica do meio, dentro dos clusters, que reflete a mobilidade de cargas migracionais de mais curto alcance. A medida que a formulação estequiométrica se aproxima e o grau de reticulação máxima é atingido, sem excessos monoméricos, a condutividade do polímero não está mais associada à viscosidade, que tende ao infinito. Então, a condutividade deve ter contribuição de natureza principalmente intrínseca, dentro das cadeias poliméricas, devido a migração protônica e efeitos de ressonância em ligações insaturadas.

Quando um campo externo é aplicado através do dielétrico, o valor do campo interno local é desconhecido. Tal como compostos iônicos, altos campos locais podem estar presentes, provendo a migração 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^{11,15,19} para elucidar a base molecular desta tendência. De acordo com os autores, a condutividade total medida (σ) pode ser expressa como a soma das contribuições extrínsecas (σ_E) e (σ_I):

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_I \quad (37)$$

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

$$\sigma_E = \left(\sum C_1 Z_1 \ell \mu \right)_E \quad (38)$$

onde C , Z e ℓ são concentração, valência e cargas dos transportadores iônicos e μ representa a mobilidade iônica. Portanto à medida que a viscosidade vai aumentando, a mobilidade μ vai diminuindo e a condutividade extrínscica também. Isto implica no fato de materiais altamente reticulados, como aqueles com x_{Ep} da formulação estequiométrica ou próximos a esta, deveriam exibir condutividade igual a zero, o que não acontece. Então, a origem de sua condutividade deve ser a migração de cargas intrínscicas. De acordo com Mijovic⁶⁵, a condutividade intrínscica é definida por:

$$\sigma_1 = \sigma_0 \exp\left\{ - (2\Delta E_d + \Delta H) / 2RT \right\} \quad (39)$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial, ΔE_d é a energia de ativação para a difusão de cargas intrínscicas e ΔH é a energia de ativação para interações doador-receptor. Assim, enquanto σ_E diminui com o processo de reticulação, devido ao aumento da viscosidade, a condutividade total não tende a zero devido à contribuição σ_I , que dominará a resposta dielétrica em baixas frequências, em amostras mais reticuladas. Nas proximidades do ponto gel (Fig.5.6), ocorrem dois importantes fenômenos, um de natureza química e outro de natureza física⁴¹. 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 intrínscica. Portanto, enquanto σ_E diminui com a reticulação, σ_I aumenta, impedindo que σ diminua zero, ou, que a resistividade aumente infinitamente.

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), dado por:

$$\beta_c = \frac{1}{f-1} \quad (40)$$

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:

$$\beta = P_{CH} \cdot P_{EP} = rP_{CH}^2 = P_{EP}^2 / r \quad (41)$$

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

$$r = m_{CH} / m_{EP} = gM_{CH} / fM_{EP} \quad (42)$$

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

De acordo com a equação 41:

$$\beta_r = P_{EP}^2 \quad (43)$$

$$P_{EP}^c = (\beta_c r)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{f-1} \left(\frac{gM_{CH}}{fM_{EP}} \right)} \quad (44)$$

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

Novamente, segundo a equação 42:

$$P_{CH}^c = \left(\frac{\beta}{r} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{f-1} \left(\frac{fM_{EP}}{gM_{CH}} \right)} \quad (45)$$

onde P_{CH}^c é a fração molar teórica crítica de anidrido para a formação de uma rede reticulada. Sendo assim, é possível isolar as frações P_{CH}^c e P_{EP}^c , ou seja, para a

formação de uma rede reticulada, a condição crítica pode ser dada em termos de P^c_{CH} e P^c_{EP} que são calculadas pelas equações:

$$P^c_{EP} = \left(\frac{r}{f-1} \right)^{1/2} = \left(\frac{gM_{CH}}{fM_{EP}(f-1)} \right)^{1/2} \quad (46)$$

$$P^c_{CH} = \left(\frac{r}{f-1} \right)^{1/2} = \left(\frac{fM_{EP}}{gM_{CH}(f-1)} \right)^{1/2} \quad (47)$$

Considerando $X = \frac{M_{CH}}{M_{EP}}$, sendo $g = 2$ e $f = 4$ para o sistema reacional em

estudo, e substituindo nas equações (46) e (47) obtém-se:

$$P^c_{EP} = \left(\frac{2X}{4(4-1)} \right)^{1/2} = \left(\frac{X}{6} \right)^{1/2} \quad (48)$$

$$P^c_{CH} = \left(\frac{4}{2X(4-1)} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,66}{X} \right)^{1/2} \quad (49)$$

O valor de g , ou seja, a funcionalidade da molécula anidrido é 2 porque ela possui dois sítios para a ligação durante a reticulação. O valor de f , a funcionalidade da molécula epóxi, é 4, pois esta molécula possui quatro sítios de ligação (Figura 3.2).

A fração molar de epóxi é expressa por:

$$x_{EP} = \frac{M_{EP}}{M_{EP} + M_{CH}} \quad (50)$$

Dividindo-se a equação (50) por M_{EP} , se obtém:

$$x_{EP} = \frac{M_{EP} / M_{EP}}{(M_{EP} + M_{CH}) / M_{EP}} = \frac{1}{1 + X} \quad (51)$$

Portanto, $X = \frac{1}{x_{EP}} - 1$, que pode ser substituído nas equações (48) e (49):

$$P^c_{EP} = \left(\frac{\frac{1}{x_{EP}} - 1}{6} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,16}{x_{EP}} - 0,16 \right)^{1/2} \quad (52)$$

$$P^c_{CH} = \left(\frac{0,66}{\frac{1}{x_{EP}} - 1} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,66x_{EP}}{1 - x_{EP}} \right)^{1/2} \quad (53)$$

Calculando P^c_{CH} e P^c_{EP} para valores x_{EP} na faixa de 0 a 1, obtém-se a Figura 5.7a.

Este gráfico representa o comportamento teórico da gelificação descrito em termos de P^c_{CH} e P^c_{EP} em função da variação de x_{EP} , para um polímero com $f = 4$ e $g = 2$. A linha de P^c_{CH} e $P^c_{EP} = 1,00$ significa a formação de uma única cadeia ramificada, ou melhor, um polímero reticulado incipiente. Quando este valor cruza com as curvas de P^c_{CH} e P^c_{EP} obtém-se as composições críticas x_{c1} e x_{c2} para a formação de gel, as quais estão diretamente relacionadas com os excessos de anidrido(CH) e epóxi(EP), respectivamente. Em outras palavras, de acordo com a 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.

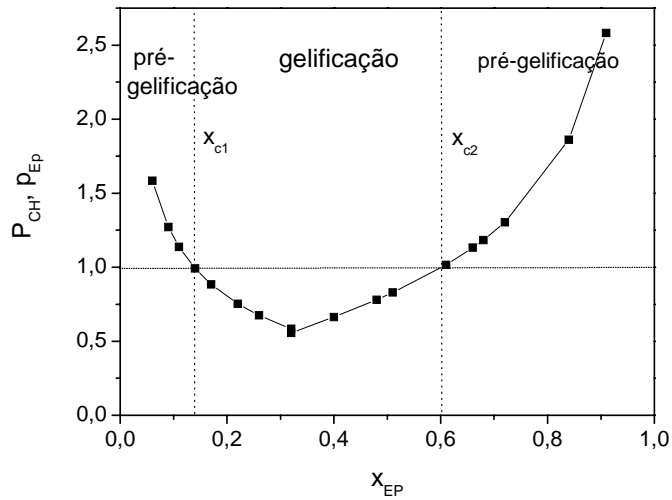


Figura 5.7(a). Comportamento teórico da gelificação em função da fração molar de epóxi, com caracterização das regiões de gelificação e pré-gelificação para um polímero com $f = 4$ e $g = 2$.

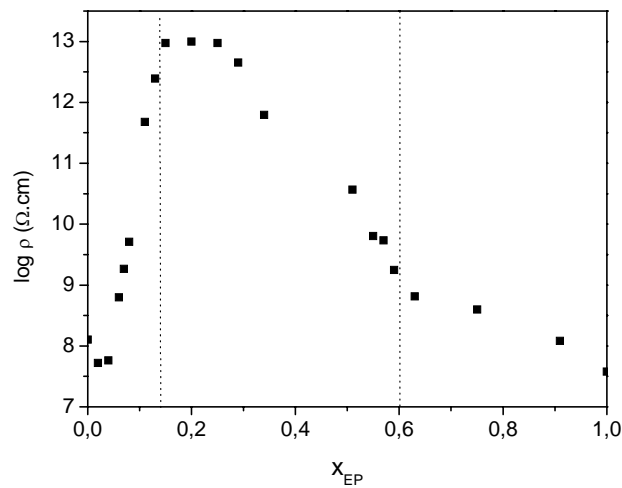


Figura 5.7(b). Comportamento da resistividade em função da fração molar de epóxi do sistema epóxi/anidrido em estudo.

Como pode ser observado na Figura 5.7(a), os valores críticos correspondentes são $x_{c1}=0,14$ 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.

Comparando as figuras 5.7a e 5.7b, pode ser observado uma mudança no comportamento da resistividade em valores próximos a x_{c1} e x_{c2} previstos por Flory. Na Figura 5.7b, em excesso de anidrido, a resistividade aumenta exponencialmente com a fração de epóxi e então tende a um valor constante; esta mudança de comportamento ocorre em $x_{EP}=0,15$. Para o excesso de epóxi, a resistividade aumenta linearmente com a diminuição da fração de epóxi até $x_{EP}=0,59$, e então muda de comportamento variando exponencialmente. Assim, verificamos que os valores $x_{EP}=0,15$ e $x_{EP}=0,59$ são muito próximos dos valores estabelecidos por Flory para o início da gelificação (0,14 e 0,60).

O mesmo sistema epóxi/anidrido em questão, foi estudado por Castiglia²⁹, que determinou experimentalmente o valor de x_{c2} , correspondente a um excesso de epóxi, por TSBS (Espectroscopia Brillouin com varredura de temperatura), encontrando 0,54.

Portanto, a variação da resistividade com a composição da mistura reacional, pode auxiliar na identificação dos pontos de transição pré-gel e gel, previstos por Flory, tanto no excesso de anidrido como no excesso de epóxi.

Conclusão: medidas dielétricas dinâmicas, através da Espectroscopia de Impedância Elétrica, constituem um método não destrutivo para determinar propriedades dielétricas como resistividade (ρ), que mostra sofrer influência da composição em sistemas epóxi/anidrido. A resistividade parece estar relacionada com a Teoria de Flory, pois permite 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 dielétricas em função da frequência, de

modo a separar as várias formas de resposta do material, no caso dessas possuírem constantes de tempo o suficientemente diferentes. Assim, representar os dados experimentais em termos de impedância, módulo elétrico, permissividade e $\tan\delta$, simultaneamente, em função da frequência é uma escolha extremamente vantajosa para distinguir diferentes processos de relaxação. A resposta dielétrica no caso 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 para materiais dielétricos a análise é feita em termos de permissividade e fator de dissipação devido ao predomínio de relaxações localizadas¹². Para o trabalho aqui apresentado foram testadas as seguintes funções elétricas complexas: impedância, permissividade, admitância, módulo elétrico e $\tan \delta$. Dentre essas funções, não foram observados na parte imaginária, picos de relaxação para permissividade complexa, admitância complexa e nem para $\tan \delta$; mas foram encontrados em impedância e módulo elétrico.

A Figura 5.9 ($x_{EP}=0,75$) representa os testes para permissividade, exemplificando a ausência de picos, pois para todas as demais formulações gráficos semelhantes foram obtidos.

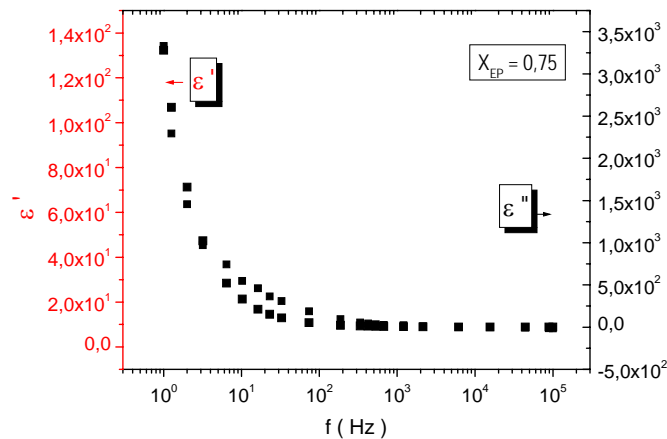
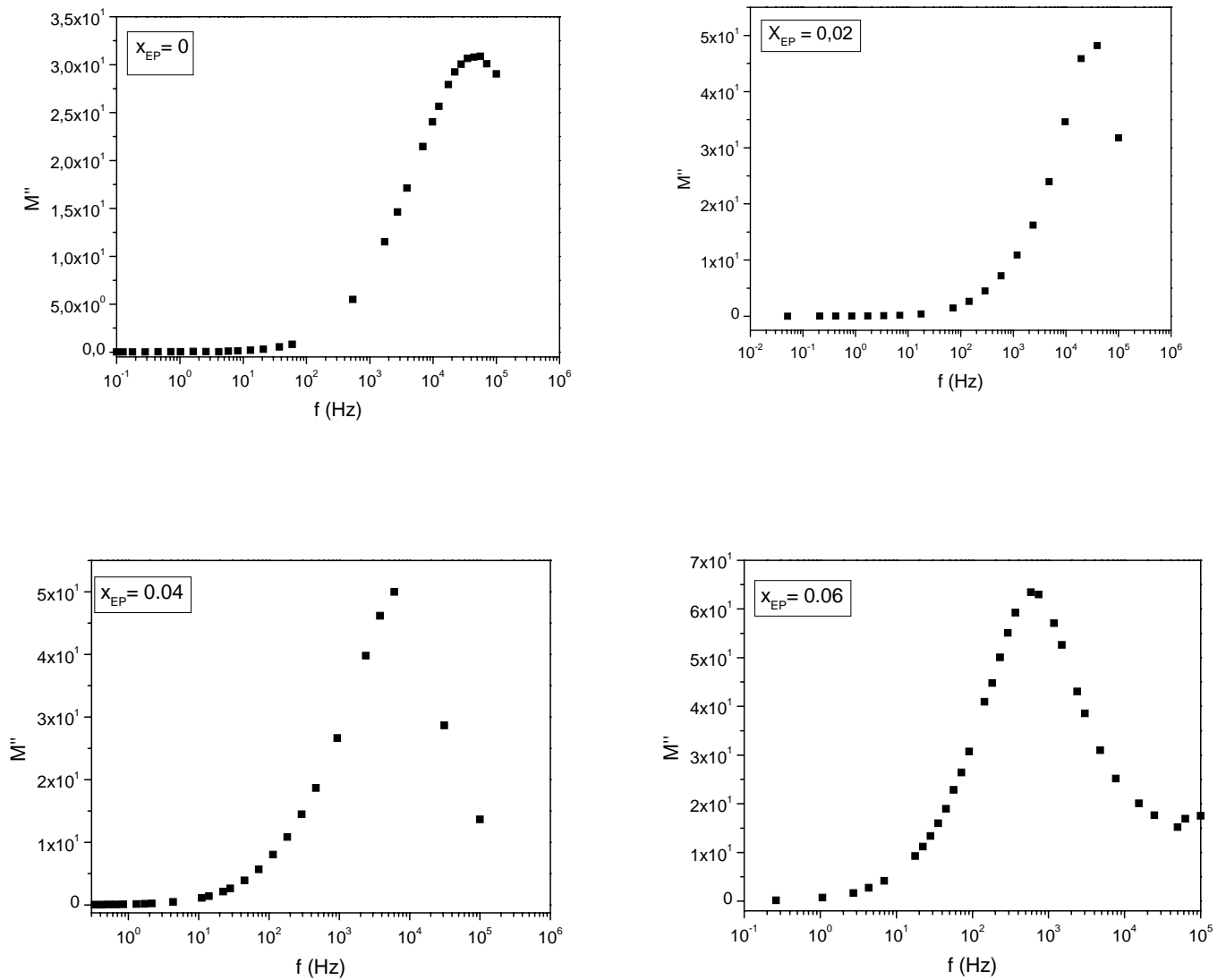
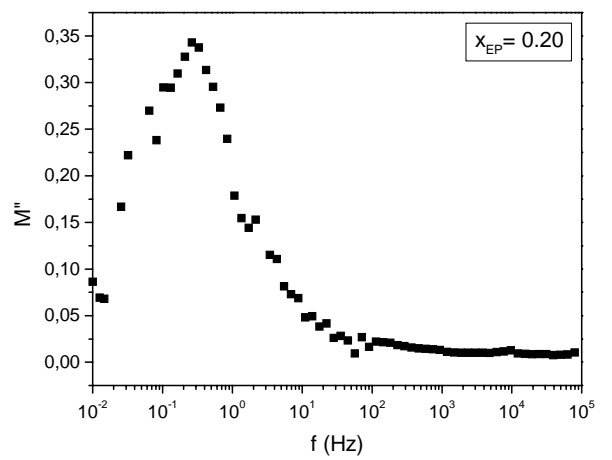
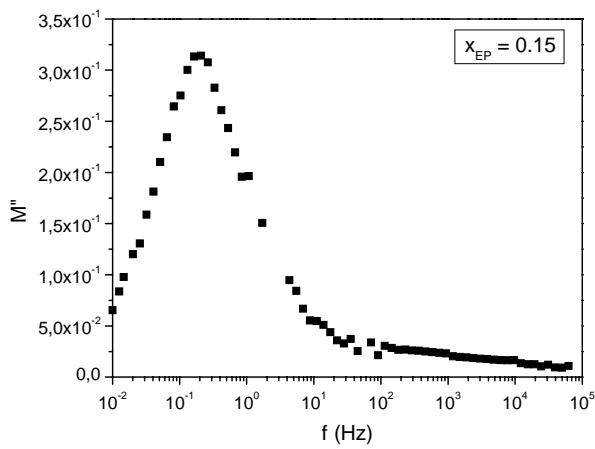
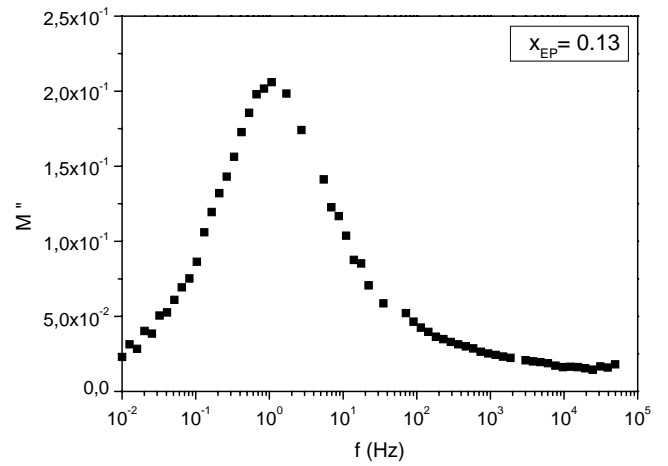
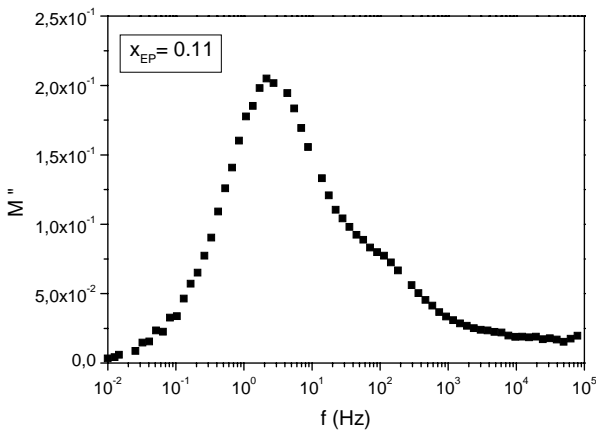
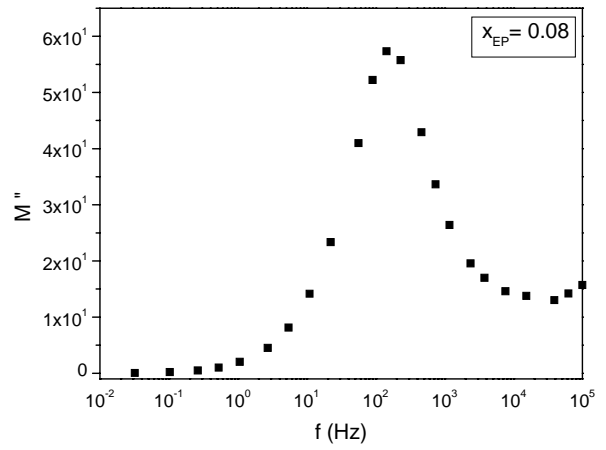
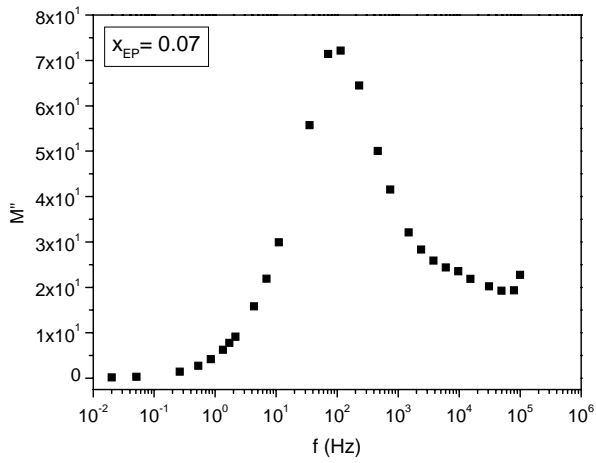


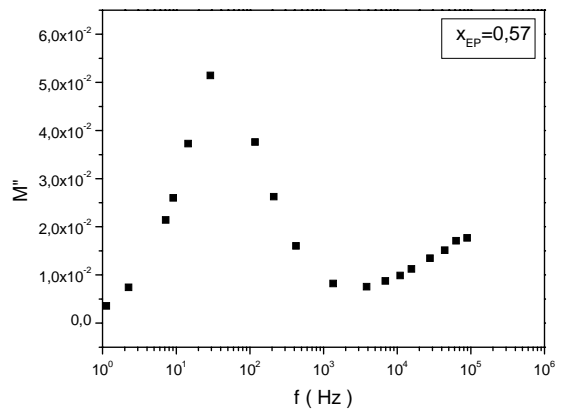
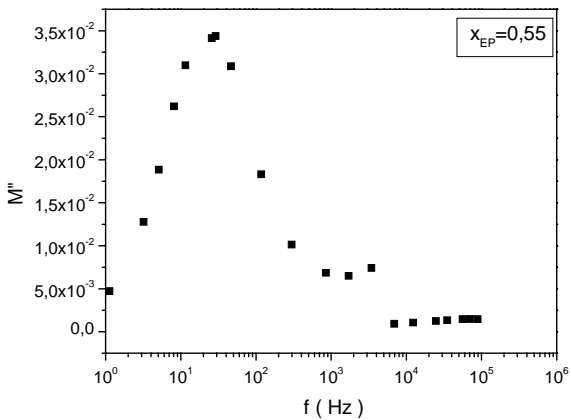
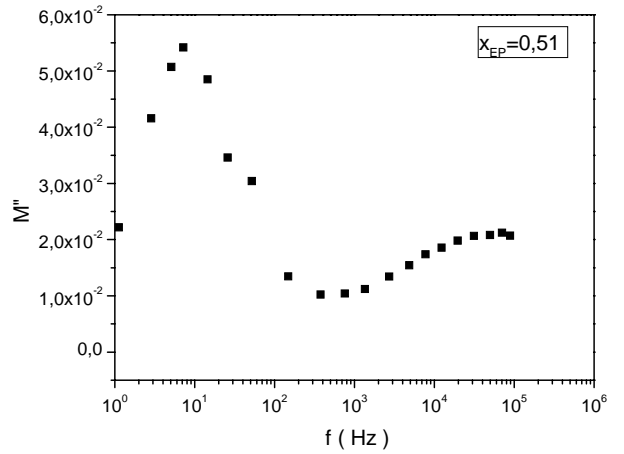
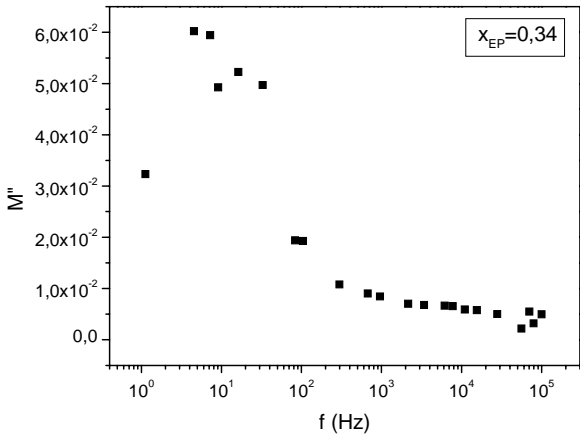
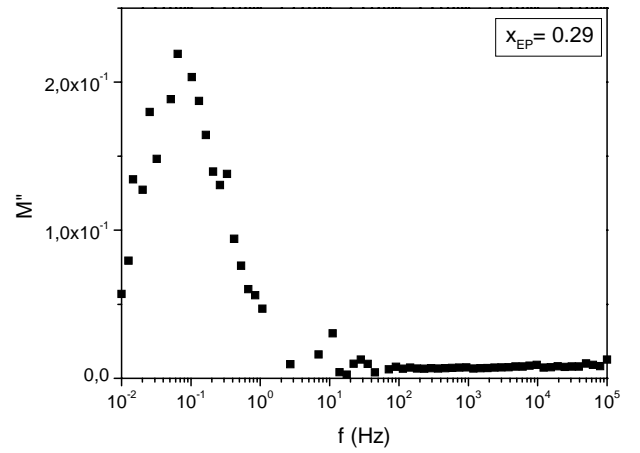
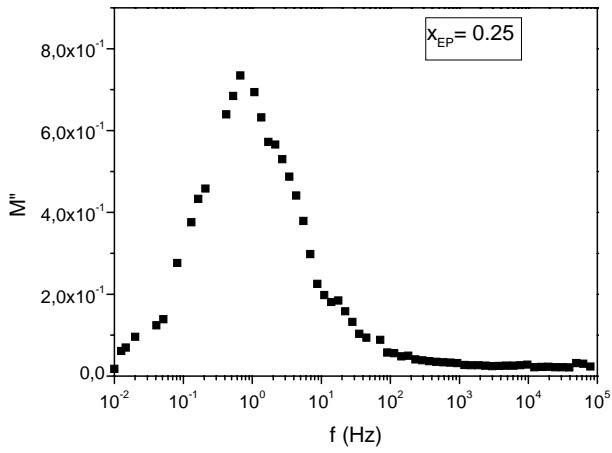
Figura 5.8. Permissividade dielétrica ϵ' e perda dielétrica ϵ'' em função de $\log f$ para $x_{EP}=0,75$

5.2.1 MÓDULO ELÉTRICO: $M'' \times \text{LOG } f$

Utilizando o formalismo do Módulo Elétrico $M^* = \frac{1}{\epsilon^*}$, equação 15, se obtém os gráficos $Z'' \times \log f$, apresentados na Figura 5.9, para as diferentes formulações epóxi/ anidrido.







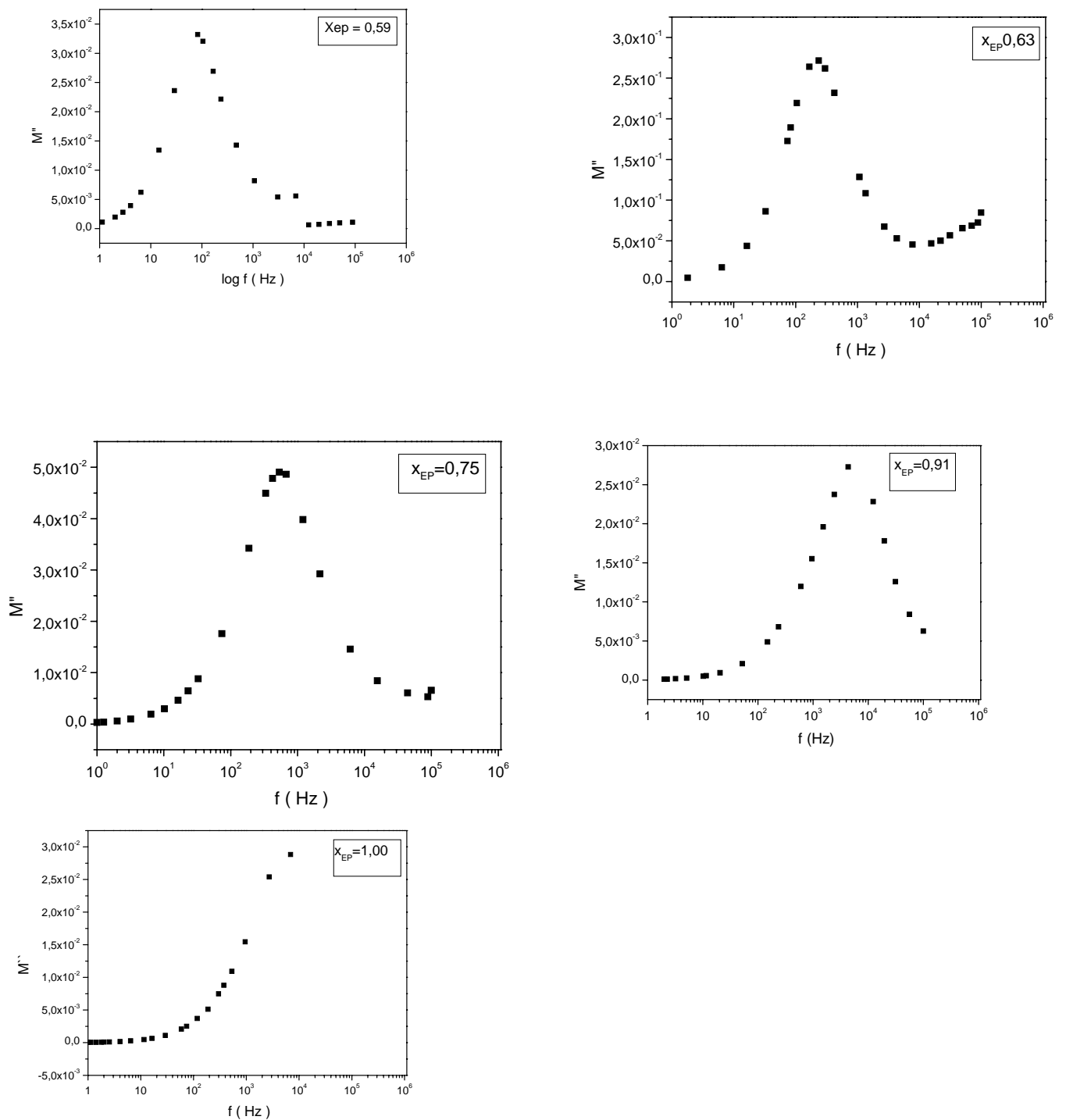


Figura 5.9. Diagramas de M'' x $\log f$ para todas as formulações estudadas

Na Figura 5.9 pode ser claramente observado picos de relaxação dielétrica,

tornando sua análise possível. Nestes diagramas observa-se um pico de relaxação que se desloca para menores frequências com a diminuição dos excessos, de anidrido e epóxi, em direção à formulação $x_{EP}=0,25$, onde há maior reticulação.

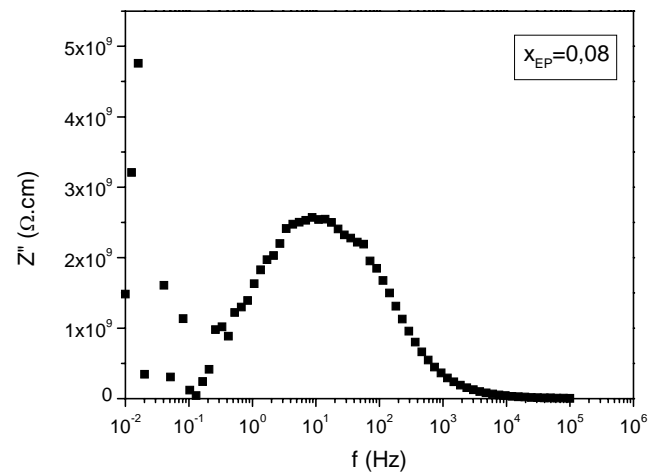
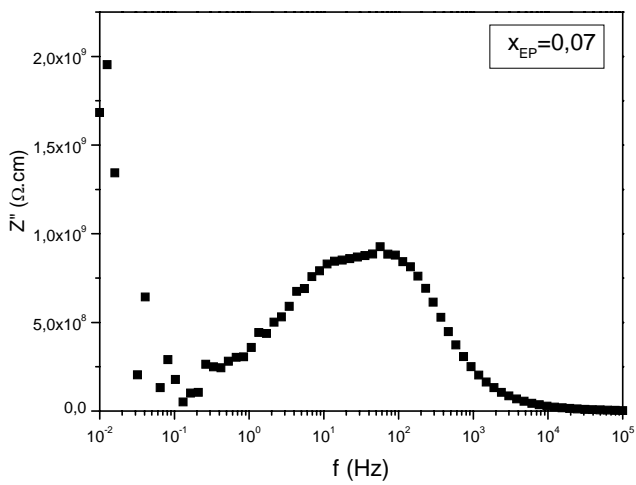
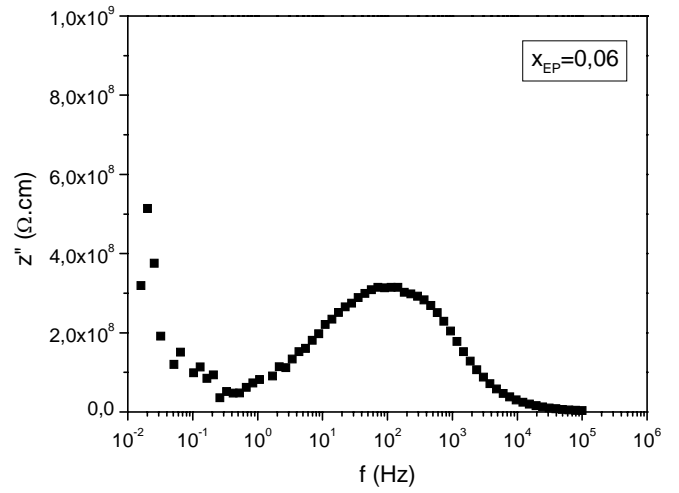
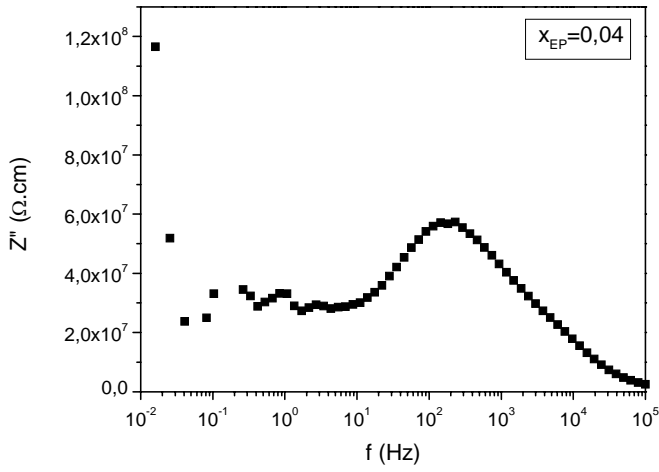
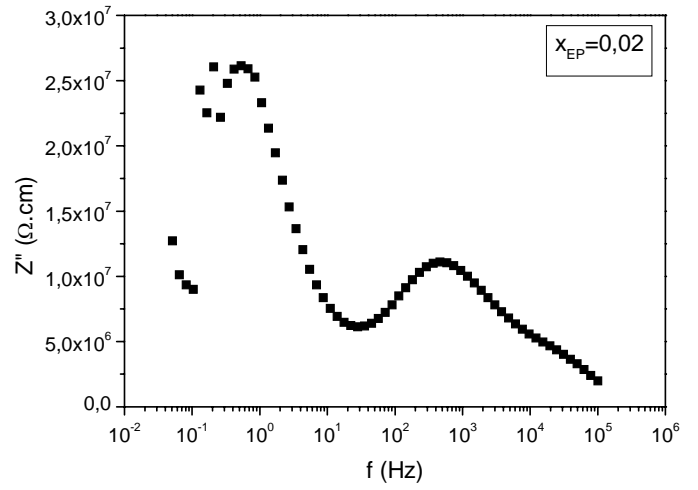
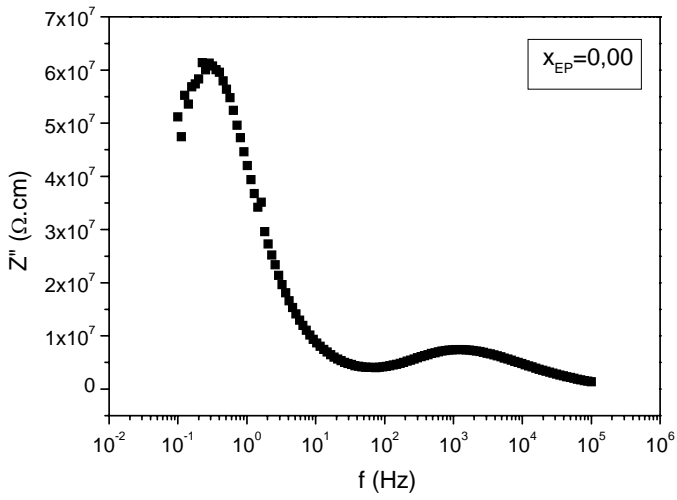
A função elétrica M'' está associada a fatores de dissipação de energia. Portanto, quando um campo elétrico alternado é aplicado a um material polimérico, a carga elétrica em íons ou em moléculas e segmentos poliméricos polares tende a orientar-se.

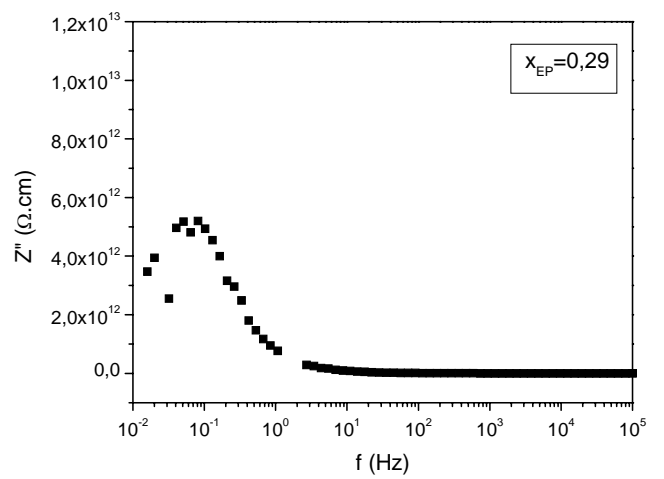
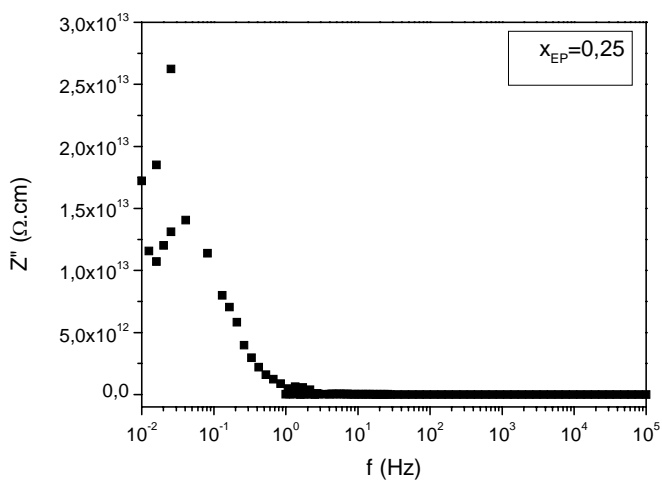
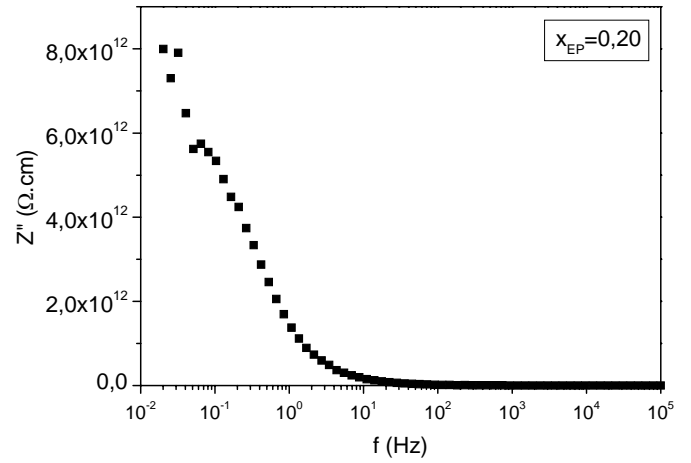
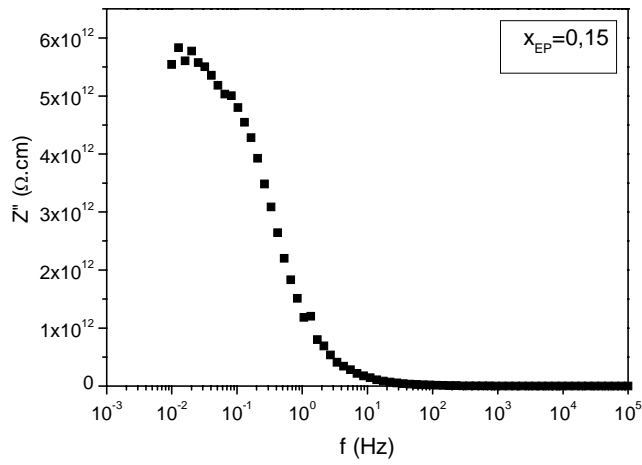
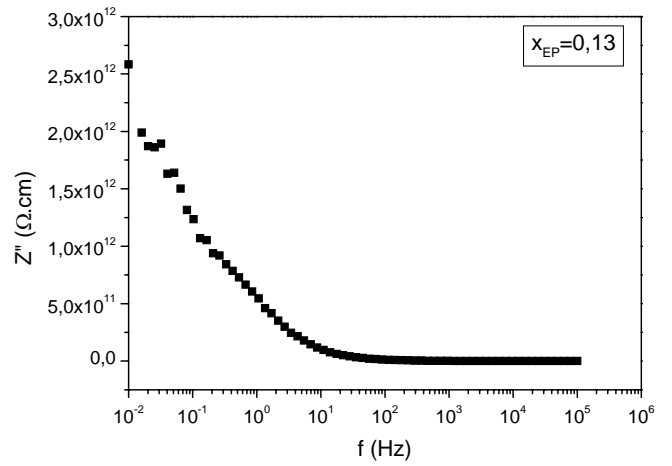
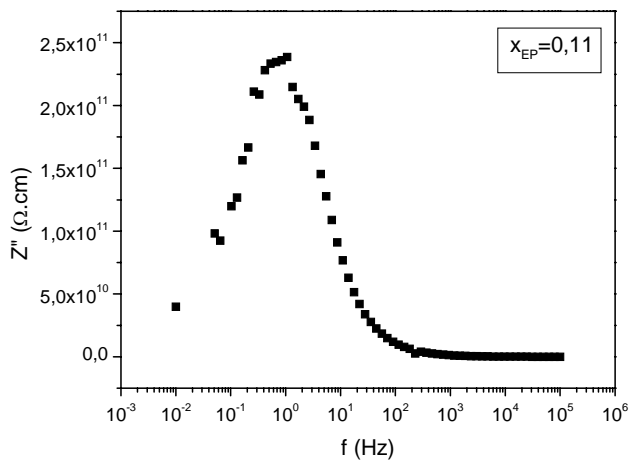
Essa orientação envolve deslocamentos em um meio viscoso, e também movimentos cooperativos com moléculas circundantes. É difícil separar a contribuição iônica e a contribuição dipolar do processo total de dissipação de energia durante o movimento de carga.

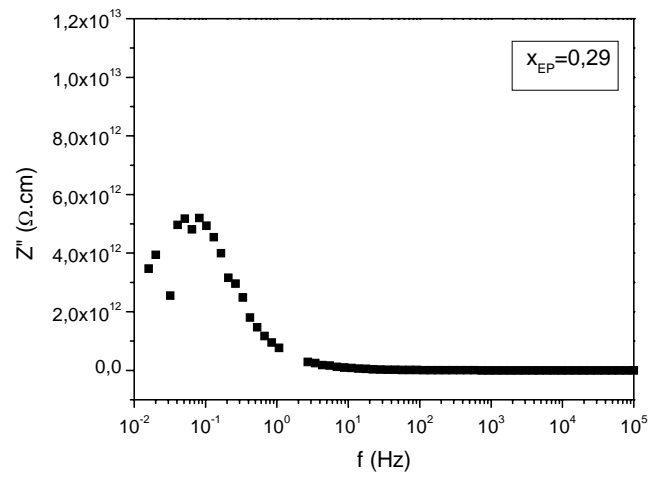
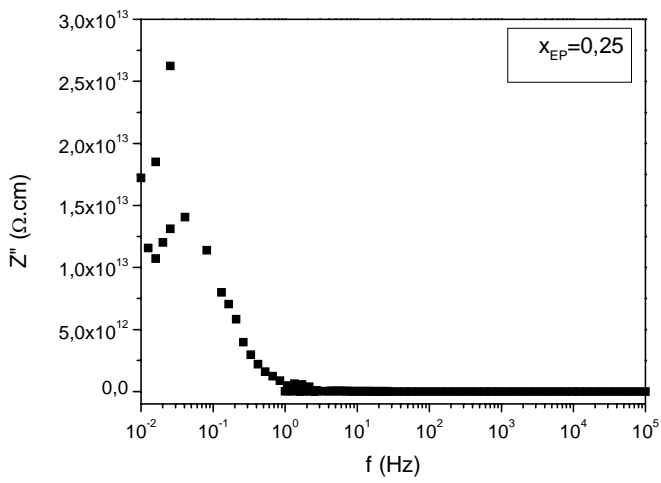
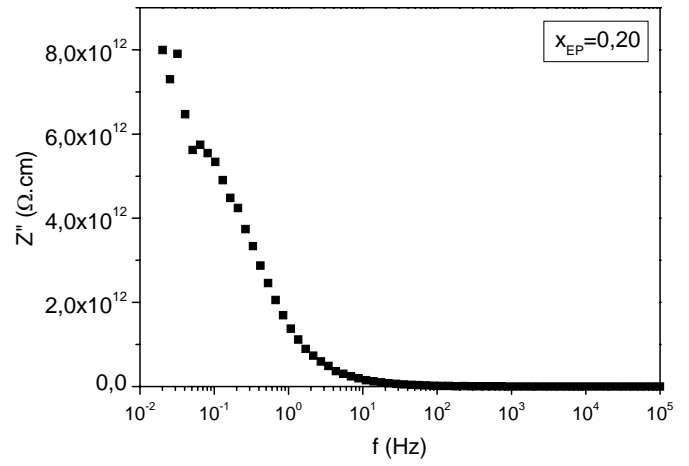
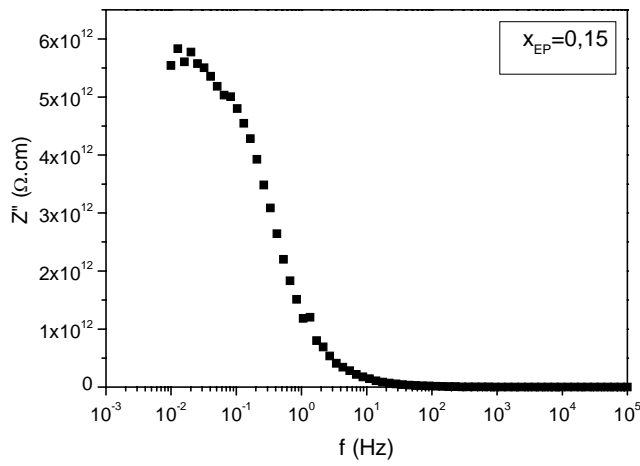
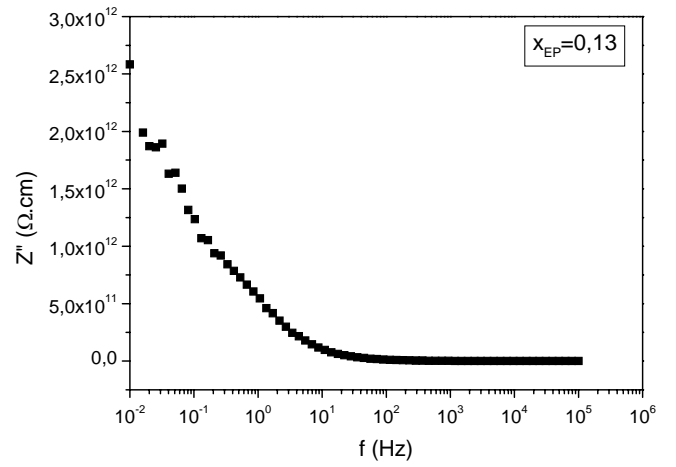
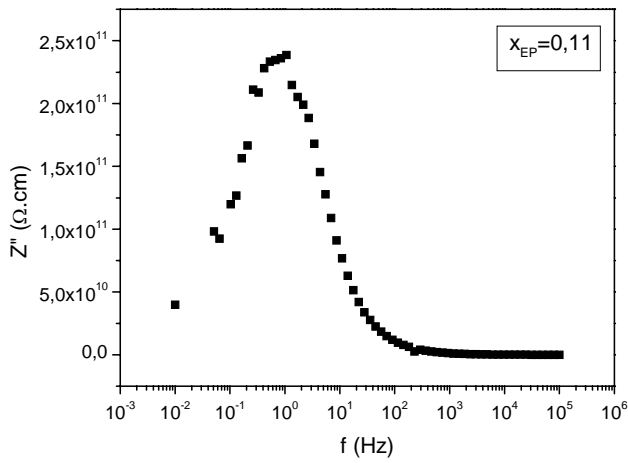
Os diagramas da Fig.5.9 mostram que, no pico, M'' tem os maiores valores em excesso de epóxi e de anidrido, e diminui quando a composição do sistema se aproxima da formulação estequiométrica. Então, picos de relaxação em M'' que se deslocam para menores frequências aliados à diminuição de valores de M'' , a medida que a composição se aproxima da estequiométrica, é um indicativo do aumento do grau de reticulação da mistura e da dificuldade dos movimentos iônicos de longo e curto alcance, assim como das relaxações dipolares localizadas.

5.2.2. IMPEDÂNCIA: $Z'' \times \text{LOG } f$

A Figura 5.10 à seguir apresenta os diagramas de $Z'' \times \log f$, para todas as formulações epóxi/anidrido estudadas.







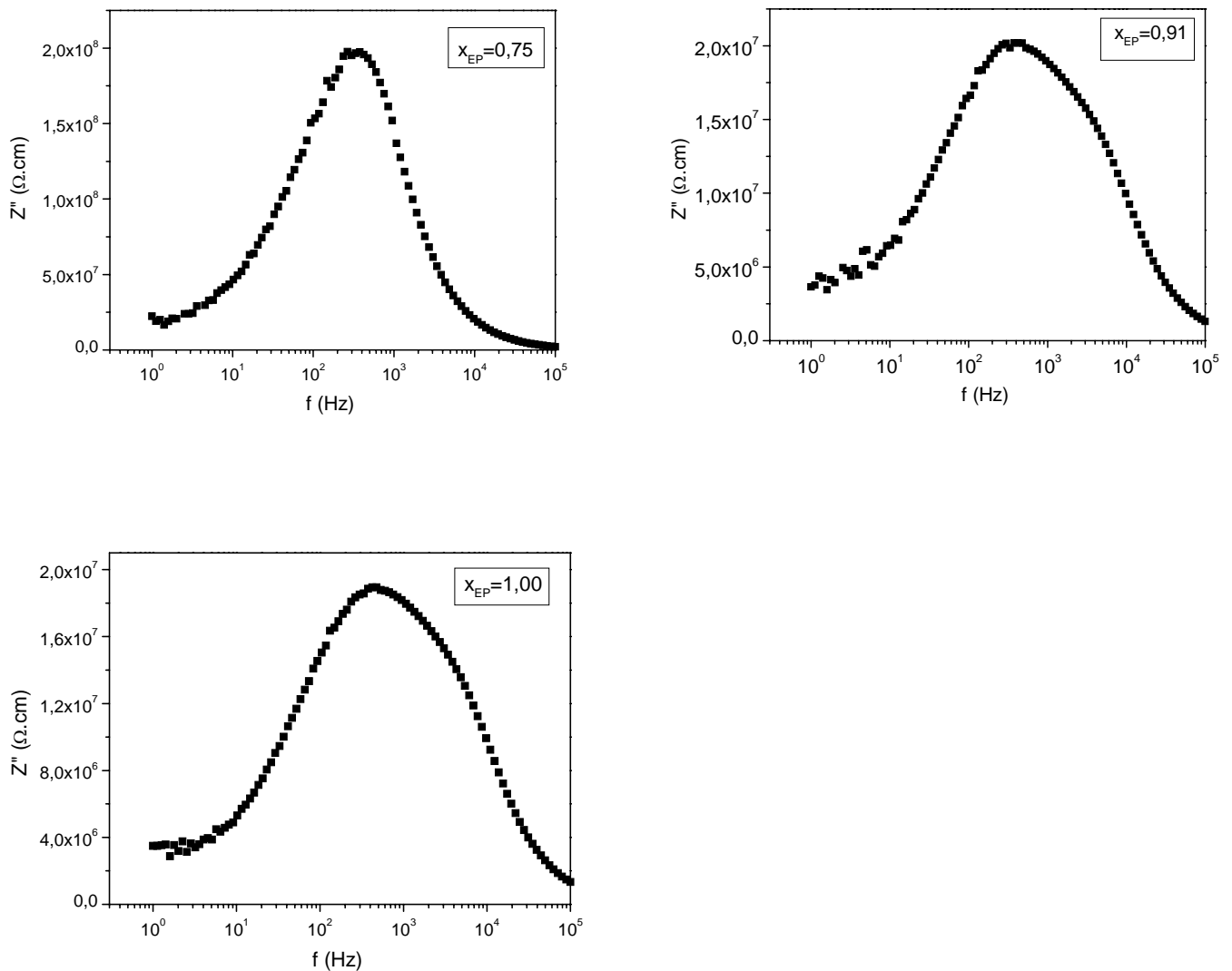


Figura 5.10. Diagramas de Z'' x $\log f$ para todas as formulações estudadas.

A figura 5.10 também apresenta picos de relaxação dielétrica. De modo diferente do formalismo do módulo elétrico, a impedância imaginária está associada a processos de armazenamento de energia. A análise dos diagramas da Fig.5.10 mostra que o pico em Z'' aumenta de valor e se desloca para menores frequências à medida que a composição do sistema se afasta dos excessos de anidrido ou de epóxi e se aproxima da formulação estequiométrica. Altos valores de Z'' indicam baixos valores de capacitância, ou menor tendência ao armazenamento de carga, para um mesmo

potencial externo aplicado. Assim, quanto mais próximo do ponto estequiométrico, maior o grau de reticulação e maior a dificuldade de movimento de dipolos e íons. Além disso, quanto mais polimerizado o meio, menor o número de moléculas monoméricas dipolares, que podem contribuir para as relaxações dipolares, que ficarão restritas a terminações de cadeia. Se diminui a quantidade de carga armazenada, ou se a viscosidade ou o grau de reticulação do meio impede que esta se oriente ao campo elétrico aplicado, diminui o armazenamento de energia, levando a menores valores de Z'' .

Portanto o formalismo da impedância imaginária também é uma medida do grau de reticulação do sistema e da dificuldade do movimento cooperativo de cargas elétricas. O armazenamento de energia devido à carga orientada também tem contribuição devido á dipolos localizados e condutividade iônica de maior alcance, e distinguir cada contribuição é difícil.

5.2.3. ANÁLISE DOS PICOS DE RELAXAÇÃO

A partir dos picos encontrados nas Figuras 5.9 e 5.10, foi possível determinar a frequência f_{pico} e os tempos de relaxação obtidos pelo módulo elétrico imaginário $\tau_{M''}$ e impedância imaginária $\tau_{Z''}$, para cada uma das formulações epóxi-anidrido. Os tempos de relaxação foram calculados através das equações abaixo:

$$\tau_{Z''} = \frac{1}{2\pi f_{pico} Z''} \quad (54)$$

$$\tau_{M''} = \frac{1}{2\pi f_{pico} M''} \quad (55)$$

onde f_{pico} é determinada no máximo do pico de relaxação em cada um dos casos.

Também foram calculados $\tau_1 = R_1.C$ e $\tau_2 = R_p.C$, onde os valores de R_1 e R_p e C foram retirados dos diagramas de Bode, já corrigidos pela constante de célula.

Portanto, as constante de tempo $\tau_{M''}$ e $\tau_{Z''}$ foram comparadas com τ_1 em altas frequências e τ_2 em baixas frequências, com o objetivo de tentar atribuir processos de relaxação aos picos em M'' e Z'' . A Tabela 5.4 e 5.5 apresentam os resultados obtidos:

Tabela 5.4. Resistência, em alta (R_1) e baixa (R_p) frequência, capacitância para as diferentes formulações epóxi-anidrido retirados de diagramas de Bode

x_{EP}	$R_1 \times 10^6 (\Omega.cm)$	$R_p \times 10^9 (\Omega.cm)$	$C \times 10^{-12} (F/cm)$
0,00	1,46	0,033	60,04
0,02	2,07	0,0504	313,90
0,04	2,49	0,228	2,64
0,06	3,41	1,23	1,08
0,07	4,58	3,29	0,71
0,08	3,11	9,48	1,00
0,11	10,8	870	0,241
0,13	13,70	4.900	0,015
0,15	17,70	6.310	0,105
0,20	18,60	9.332	0,096
0,25	34,20	21.878	0,0515
0,29	9,08	7.413	0,196
0,34	3,38	61,7	0,57
0,51	3,30	37,6	0,91
0,55	2,02	7,6	1,51
0,57	2,64	5,7	1,00
0,59	1,57	1,80	1,58
0,63	1,75	0,68	1,49
0,75	2,17	0,55	1,08
0,91	1,31	0,087	2,38
1,00	1,34	0,079	2,32

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 5.5 apresenta os valores de $\tau_1, \tau_2, \tau_{Z''}, \tau_{M''}$.

Tabela 5.5. Constantes de tempo $\tau_1, \tau_2, \tau_{Z''}$ e $\tau_{M''}$ para as diferentes formulações epóxi/anidrido

x_{ep}	$\tau_1=R_1.C.(10^{-6})$ (s)	$\tau_2=R_p.C(10^{-3})$ (s)	$\tau_{Z''} =1 / 2\pi f_{Z''}(10^{-3})$ (s)	$\tau_{M''} =1 / 2\pi f_{M''}(10^{-3})$ (s)
0,00	12,87	0,53	0,13	0,003
0,02	23,10	0,32	0,34	0,004
0,04	6,57	0,60	0,70	0,026
0,06	3,68	1,33	9,2	0,27
0,07	3,55	6,70	18	1,11
0,08	3,11	3,29	2,8	1,39
0,11	2,60	98,2	140	1,39
0,13	208	684	3.980	148
0,15	1,86	663	7.968	764
0,20	1,78	958	6.366	604
0,25	1,76	1.027	3.978	237
0,29	1,78	2.950	1.965	-
0,34	2,70	49,4	35	35
0,51	2,97	32,8	29	22
0,55	3,03	11,4	11	5,46
0,57	2,64	5,74	5,4	5,46
0,59	2,36	2,66	2,7	1,92
0,63	2,63	1,02	0,75	0,70
0,75	2,39	0,605	0,42	0,30
0,91	3,14	0,216	0,38	0,04
1,00	3,08	0,184	0,34	0,02

Comparando as constantes de tempo $\tau_{Z''}$ e $\tau_{M''}$, associadas aos picos nos gráficos $Z'' \times \log f$ e $M'' \times \log f$, com $\tau_1=R_1C$ e $\tau_2=R_pC$ observa-se que as mesmas possuem valores na mesma ordem de grandeza que τ_2 , portanto estão relacionadas às mesmas relaxações, ou seja, devido a cargas migracionais ou condutividade. As constantes de tempo, τ_1 , devem então estar associadas a relaxações dipolares, que não foram detectadas pelas diferentes funções elétricas na faixa de frequência utilizada para as medidas.

Em relação a $\tau_{M''}$ e $\tau_{Z''}$, observamos que $\tau_{M''}$ é menor do que $\tau_{Z''}$ para todas as formulações.

De acordo com Gerhard¹², é freqüentemente assumido na literatura que um processo físico particular tem um único tempo de relaxação, independente da função usada para mostrá-lo. Esse não é o caso de funções dielétricas. Cada função dielétrica tem um tempo de relaxação que é próprio (Tabela 5.5). Isso significa que um processo físico particular pode ser representado por vários tempos de relaxação, dependendo da função elétrica escolhida.

A razão $\frac{\epsilon_r}{\epsilon_u}$, isto é, a razão entre a permissividade relaxada e não relaxada,

desempenha um importante papel na determinação do valor do tempo de relaxação para uma função dielétrica particular, e portanto ela determina em qual freqüência a parte imaginária de uma função dielétrica particular terá um pico. A ordem de aparecimento de picos numa faixa de freqüência, para o mesmo processo físico, será $\tau_{Z \geq \tau_y} > \tau_{\tan \delta} > \tau_Z > \tau_M$. A razão dos picos em todas as funções dielétricas não aparecer simultaneamente está no fato que muitas vezes os experimentos não são feitos em uma escala de tempo suficientemente grande de freqüência, limitada pelo equipamento utilizado.

Além disso, quando semicírculos estão ausentes ou incompletos em gráficos de permissividade complexa ($\epsilon' \times \epsilon''$), como no caso do presente trabalho, gráficos de diferentes funções dielétricas (parte imaginária) em função da freqüência são o único modo de estabelecer se os dados que estão sendo medidos são devido a relaxação dipolar e/ou condutividade de longo alcance.

No presente trabalho, é demonstrado que comparações entre as partes imaginárias do módulo dielétrico e da impedância são extremamente úteis para assinalar diferentes processos físicos.

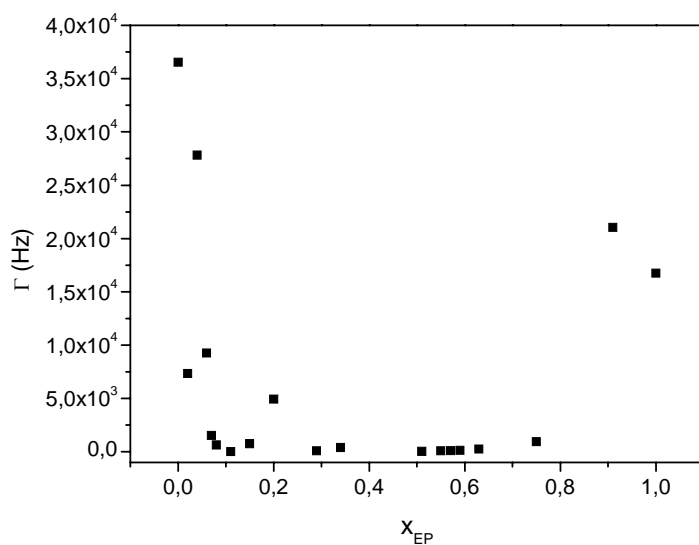


Figura 5.11. Largura dos picos de relaxação (Γ) em Z'' x $\log f$, em função da x_{EP} no sistema epóxi/anidrido

A partir dos picos de relaxação Z'' em função de $\log f$ (Fig.5.10), foi determinada a largura à meia altura (Γ) para cada uma das formulações epóxi/anidrido. A Fig. 5.12 apresenta os resultados obtidos. Pode ser observado que para valores de x_{EP} abaixo de 0,10 e acima de 0,78 ocorre um alargamento da largura do pico em Z'' . Este alargamento corresponde, provavelmente, à participação de vários processos de relaxação, os quais contribuem com diferentes frequências características, mas muito próximas. Para essas formulações, o estado físico das amostras é menos viscoso, e a barreira para dipolos e cargas migracionais se orientarem é menor. Portanto, monômeros e cadeias poliméricas menores, com menor grau de reticulação, contribuem de forma semelhante, mas não igual, aos processos de relaxação.

Este resultado está de acordo com os diagramas de Nyquist apresentados na Fig.5.1, onde essas amostras com excesso de anidrido ou de epóxi apresentam um arco achatado, que pode representar a soma de vários arcos, associados a diferentes processos com constante de tempo próximas.

Conclusão: 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. Foram determinados picos em Z'' e M'' e pela análise da frequência em que apareceram, foram atribuídos principalmente à condutividade devido a cargas migracionais de longo e curto alcance, de natureza extrínica e intrínica.

6. CONCLUSÕES

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

♣ A formulação $x_{EP} = 0,25$ 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 anidrido ou epóxi apresentam menor resistividade em relação a 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 resistividade (ρ) representada em função da fração molar de epóxi começa a aumentar bruscamente em $x_{EP}=0,15$, alcança um máximo em $x_{EP}=0,25$ e diminui bruscamente até $x_{EP}=0,59$. Os valores 0,15 e 0,59 são próximos aos valores das composições críticas de gelificação para o 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 de $\log f$ mostram que quanto mais próximo da estequiométrica, maior o tempo ($\tau_{Z''}$) e menor a frequência de relaxação (f_{pico}).

♣ As constantes de tempo $\tau_{Z''}$, obtidas a partir dos picos de relaxação de Z'' em função do $\log f$, e τ_{RP} , calculada 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 investigação dos processos de relaxação foram testadas várias funções elétricas complexas: permissividade, módulo elétrico, impedância, admitância e $\tan\delta$. Picos de relaxação foram observados somente nos diagramas da impedância imaginária (Z'') e módulo elétrico (M'') como função do logaritmo da frequência.

♣ Para valores de x_{EP} abaixo de 0,10 e acima de 0,78 ocorre um alargamento do pico de Z'' . Este alargamento corresponde, provavelmente, à participação de vários processos de relaxação.

♣ Medidas dielétricas dinâmicas, obtidas através da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica, 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- Mc. Adams, L. V.; Gannon, J. A . ; *Epoxy Resins em Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*, Jonh Wiley and Sons, 1996.
- 2- May, C.A ., *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- 3- Lee,H., Neville, K., *Handbook of Epóxy Resins*, New York, Mc. Graw – Hill,1967.
- 4- Rodrigues, M.R.A. ; ‘ *Estudo da Reação de Cura da Resina Epóxi(Araldite F) com Anidrido Ftálico e Trietilamina como Iniciador*’. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1992. Dissertação de Mestrado.
- 5- Miranda, M.I.G. ; ‘ *Sobre a Relaxação da Transição Vítreá de Sistemas Termofixos com o Processo de Cura de Sistemas Epóxi Puro e Compósitos*’. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1993. Dissertação de Mestrado.
- 6- Fidalsk, G.; ‘ *Estudo da Reação de Cura Resina Epóxi/Anidrido Succínico/Trietilamina na presença de Poliestireno*’. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1992. Dissertação de Mestrado.
- 7- Soprana,J.C.; ‘*Estudo da Reação de Cura de Resinas Epóxi com Anidrido Carboxílico e Amina Terceária como Iniciador*’. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1990. Dissertação de Mestrado.
- 8- N.G.Mc . grum, B.E,Read, and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York (1967)
- 9- J. Owen, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen and J.C.Benvington, Editors, vol.2,ch.21.Pergamon Press, Oxford (1988).
- 10- Ferrão, M. F., ‘ *Aplicação do Método de Simulação de Monte Carlo ao Estudo dos Mecanismos de Cura Co-Reativa da Resina Epóxi com Anidridos Dicarboxílicos em Presença de Amina Terceária*’. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1992. Dissertação de Mestrado.
- 11- Mijovic.J. ; Bellucci.F., Nicolais.L., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, N.4, 1176, 1995.
- 12- Gerhardt.R., *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, n.12, 1491, 1994.
- 13- Zukas.W.X., *Macromolecules*, **26**, 2390, 1993.
- 14- Eloundou.J.P., *Europen polymer Journal*, **38**, 431, 2002.
- 15- Bellucci.F., Valentino.M., Monetto.T., Nicodemo. L., Kenny.J., Nicolais . L., Mijovic.J., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*. **33**, 433, 1995.

- 16- P Sarras.G.C., Manolakaki. E., Tsangaris.G.M., Composites : Part A, **33**, 375, 2002.
- 17- Mijovic.J., Andjelic.S., Fitz.B., Zurowsky.W.,Mondragon.I., Bellucci.F., Nicolais.L., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*, **34**, 379, 1996.
- 18- Gallone.G., Levita.J., Mijovic.S., Andjelic.S., Rolla.P. A, *Polymer*, **39**, n.11, 2095, 1998.
- 19- Bellucci.F., Valentino.M., Monetto.T., Nicodemo. L., Kenny.J., Nicolais . L., Mijovic.J., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*, **32**, 2519, 1994.
- 20- Gallone.G., Capaccioli.S., Levita. G., Rolla. P.A, Corezzi.S., *Polymer Interantional*, **50**, 545, 2001.
- 21- Mijovic.J., Andjelic.S., Winnie Yee.C.F., *Macromolecules*, **28**, 2797, 1995.
- 22- Levita.G., Livi.A ., Rolla.P.A ., Culicchi.C., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*, **34**, 2731, 1996.
- 23- Mijovic.J., Kenny.J.M., Maffezzoli.A ., Trivisano.A ., Bellucci.F., Nicolais.L., *Composites Science and Technology*, **49**, 277, 1993.
- 24- Mijovic.J., Winnieyer.C.F., *Macromolecules*, **27**, 7287, 1994.
- 25- Mijovic.J., *Journal Non-Crystalline Solids*, **235-237**, 587,1998.
- 26- Flory.P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, New york, cornell University Press, 1953.
- 27- Flory.P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, New york, cornell University Press, 1953.
- 28- Samios, D., Castiglia, S., Silveira, N.P., Stassen, H., *J.Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*,**33**, 1857, 1995.
- 29-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.
- 30- Castiglia, S., Fioretto.D. ; Verdini.L., Samios.D., *J.Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*,**39**, 1326, 2001.
- 31- Miranda, M. I., Tomedi, C., Bica, C.I.D., Samios, D., *Polymer*, **38(5)**, 1017, 1997.

- 32- - <http://www.Psrc.usm.edu/mauritz/dilect.html> ‘‘ Dielectric Spectroscopy’’.
- 33- Levita.G., Livi.A ., Rolla.P.A ., Culicchi.C., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*, **34**, 2731, 1996.
- 34- Mijovic.J., Kenny.J.M., Maffezzoli.A ., Trivisano.A ., Bellucci.F., Nicolais.L., *Composites Science and Technology*, **49**, 277, 1993.
- 35 Mijovic.J., Winnieyer.C.F., *Macromolecules*, **27**, 7287, 1994.
- 36- Mijovic.J., *Journal Non-Crystalline Solids*, **235-237**, 587,1998.
- 37- Flory.P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, New york, cornell University Press, 1953.
- 38-Williams, Graham; in *Comprehensive Polymer Science*. G. Allen and J.C.Benvington, Editors, vol.2,ch.21.Pergamon Press, Oxford (1998).
- 39- <http://www.Psrc.usm.edu/mauritz/dilect.html> ‘‘ Dielectric Spectroscopy’’.
- 40- Matsuoka.S.,Dielectric Relaxation in *Encyclopedia of Polymers Science and Engeneering*, Jonh Wiley
- 41- Andjelic.S., Benjamin.F., Mijovic.J., *Macromolecules*, **30**, 5239, 1997.
- 42- Fischer,R.F., *J.Polym. Sci.*, **44**, 155, 1960.
- 43- Matsuoka.S.,Dielectric Relaxation in *Encyclopedia of Polymers Science and Engeneering*, Jonh Wiley & Sons, **5**, n.23,1986.
- 44- Mijovic.J. ; Bellucci.F., Nicolais.L., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, N.4, 1176, 1995.
- 45-Miranda, M. I., Tomedi, C., Bica, C.I.D., Samios, D., *Polymer*, **38(5)**, 1017, 1997.
- 46- Miranda, M. I., C., Bica, C.I.D., Samios, D., *Polymer*, **38(19)**, 4843, 1997.
- 47- Richard. A, Hayward. D., *Progress in Polymer Science*, **27**, 1983, 2002.
- 48- Nass, K. A .,Seferis,J.C.; *Polym. Eng. Sci.*, 1989,**29(5)**,315.
- 49-Bellucci.F., Valentino.M., Monetto.T., Nicodemo. L., Kenny.J., Nicolais . L., Mijovic.J., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*, **32**, 2519, 1994.
- 50-Bellucci.F., Valentino.M., Monetto.T., Nicodemo. L., Kenny.J., Nicolais . L., Mijovic.J., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*. **33**, 433, 1995.
- 51- Mijovic.J., Andjelic.S., Fitz.B., Zurowsky.W.,Mondragon.I., Bellucci.F.,

- Nicolais.L., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*, **34**, 379, 1996.
- 52- Mijovic.J.; Bellucci. F., Nicolais.L., *J. eletrochemistry. Soc.*, **142**, N.4, 1176,1995.
- 53- Fava.R., Horafiel, A .E., *Journal of Applied Physics*, **1**, 117, 1968.
- 54- Kranbuehl. D.E, In: Lee S.M, editor. Cure Monitoring. *Encyclopedia of Composites*, New York : VHC : 1989, p.531
- 55- Bidstrup.S.A ., Sheppard. N. F., Senturia.D.S., *Polymer Engineering and Science*, **29**, 325, 1989.
- 56- Ferry. J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. Chichester: Wiley, 1980
- 57- Senturia.S, Sheppard,N.F., *Journal Advanced polymer Science.*,**80**,1,1986.
- 58- Parthun. M. G., Johari, G. P., *Macromolecules*, **25**, 3254, 1992.
- 59-Capaccioli. S., Corezzi. S., Gallone. G., Rolla. P. A ., Gomez. L., Fioretto. D., *Journal of Crystalline Solids*, **235**, 576, 1998.
- 60-Montserrat. S., Roman. F., colomer. P., *Polymer*, **44**, 101, 2003.
- 61- Busse. G., Nixdorf. K., *Composites Science and Technology*, **61**, 889, 2001.
- 62- Tsangaris. G. M., Manolakaki. E., Psarras. G.C., *Composites : Part A*, **33**, 375, 2002.
- 63- Bellucci. F., Valentino, M.; Monetta, T.; Nicodemo, L.; Kenny, Nicolais, L.; Mijovic, J.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phis.* 1996, 34, 379.
- 64- Mijovic, J., Bellucci, F., Nicolais, L.; *J. Eletrochem. Soc.* **142**, 4, 1995.
- 65- Andjelic, S.; Mijovic,J.; Bellucci, F.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **3**, 6441, 1998.