

Estudo da cinética de cura de sistemas epóxi comerciais utilizando a técnica de DSC

ANDRÉ FRANCISCO SARTORI¹
MARTHA FOGLIATO SANTOS LIMA²

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da cinética de reação de cura de um sistema epóxi comercial à base de diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) e anidrido carboxi-metil-tetrahidroftálico como agente de cura, utilizando-se três diferentes concentrações de um agente catalisador à base de amina (1,6, 2,1 e 3,1 % em peso). Estes sistemas epóxi são utilizados como materiais encapsulantes de capacitores elétricos de filme plástico, permitindo que estes funcionem por mais tempo, reduzindo a sua suscetibilidade a agentes externos, sejam estes térmicos, mecânicos, químicos ou ainda a presença de umidade. A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para caracterizar a reação de cura da resina epóxi e acompanhar a cinética da reação, utilizando-se diferentes taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 °C/min. Métodos cinéticos não-isotérmicos de múltiplas varreduras como os de Kissinger, Osawa e o Método da Meia Largura foram utilizados para avaliação e comparação de parâmetros cinéticos, como as energias de ativação das reações de cura. Os resultados obtidos de energia de ativação pelos métodos cinéticos utilizados foram similares, obtendo-se valores na faixa de 71,9 - 88,8 kJ.mol⁻¹.

Palavras-chave: resinas epóxi, cinética de cura, DSC, capacitores elétricos.

¹ Acadêmico do Curso de Química/ULBRA - Bolsista PROICT/ULBRA

² Professora – Orientadora do Curso de Química/ULBRA e do Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambiente e Materiais/ULBRA (mfsl@ulbra.br)

ABSTRACT

In this work was studied the kinetics of formation of a commercial epoxy resin of diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) with carboxy methyl tetrahydrophthalic anhydride as curing agent with different catalytic agent amounts in its composition (1.6, 2.1 and 3.1 wt% of a tertiary amine). These epoxy systems are commercially used in the electronic parts industry as an encapsulating materials in electric capacitors manufacturing. This permits the operational life rising of such circuits, by reducing its susceptibility against external agents, like humidity, chemicals, thermal and mechanical variations. The curing reactions were kinetically followed by differential scanning calorimetry (DSC) at different scanning rates (5, 10, 20 and 40 °C/min). Non-isothermal multiple-scanning rate methods of Kissinger, Osawa and the half-width method were employed in order to obtain kinetic parameters such as activation energies of the curing reactions. These methods furnished similar results of activation energies in the range 71,9 - 88,8 kJ.mol⁻¹.

Key words: Epoxy resins, cure kinetic, DSC, electric capacitors.

INTRODUÇÃO

A indústria de componentes eletrônicos utiliza em larga escala diversos materiais encapsulantes para proteção dos seus circuitos, permitindo que estes funcionem por mais tempo, reduzindo a sua suscetibilidade a agentes externos, sejam estes térmicos, mecânicos, químicos ou ainda a presença de umidade (BAUER, 1979; BIKALES, 1981; BRYDSON, 1989). Um material bastante usado nesta aplicação devido as suas propriedades termofixas, que lhe garantem boa estabilidade térmica, química e mecânica, são as resinas epóxi. Sua importância comercial pode ser exemplificada pela publicação de vários trabalhos, dedicados inteiramente ao assunto (ZILBERMAN, 1962; BAUER, 1979; PRIME & TURI, 1981; BIKALES, 1981; BRYDSON, 1989; STEVENS, 1990).

Na indústria de capacitores elétricos, sistemas epóxi são elementos constituintes importantes do encapsulamento capacitivo. O capacitor é inserido dentro de uma caneca plástica e coberto com resina epóxi na forma líquida. O ma-

terial constituinte da caneca plástica é um poliéster termoplástico semi-cristalino, à base de politereftalato de butileno (PBT). Um perfeito encapsulamento envolve uma boa aderência entre a caneca plástica e a resina epóxi, visto que o capacitor pode estar submetido a operações que envolvem ciclos térmicos dentro de uma ampla faixa de temperatura, que pode ir de -55°C a 150°C. Durante o processo de fabricação, o capacitor é encapsulado dentro de uma caneca plástica e coberto com resina epóxi, conforme ilustrado nas Figuras 1 e 2. Primeiramente, um injetor de resina atua a fim de preencher a base interna da caneca, e depois o capacitor é inserido na caneca. Posteriormente, ocorre a passagem do capacitor (Figura 3) por um forno de cura (para a resina) que dura de 15 minutos a duas horas, sob temperaturas que variam de 95°C a 125°C. Após este período, a resina deverá estar rígida, formando uma peça compacta e única. O processo industrial de encapsulamento de capacitores envolve a necessidade de equipamentos adequados, como estufas estáticas e cinéticas, controladores de temperatura e exaus-

tores. Adicionalmente, a deposição de resíduos nas paredes e peças móveis da estufa, provenientes de subprodutos da cura da resina é um efeito que necessita uma manutenção regular

de limpeza e excelente lubrificação de mancais e rolamentos. A Figura 4 mostra capacitores de filme plástico já encapsulados com a resina epóxi em caneca plástica.

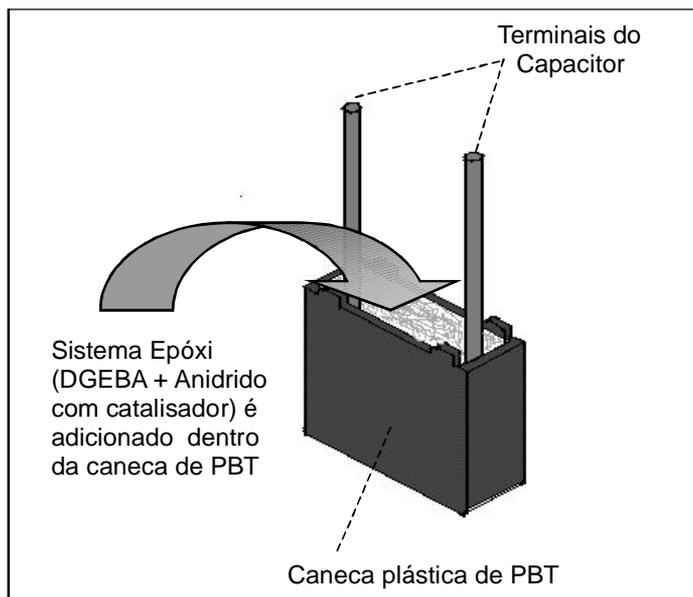


Figura 1 - Representação esquemática de um capacitor elétrico sendo preenchido com o sistema epóxi que atua como material encapsulante.

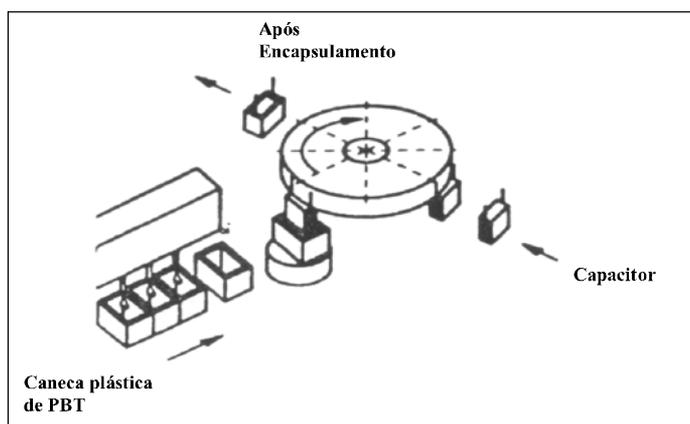


Figura 2 - Processo de encapsulamento com resina epóxi (montagem) de capacitores de filme plástico.



Figura 3 - Capacitores em contato com réguas magnéticas (os terminais do capacitor são de material ferromagnético). Estas réguas levam, através

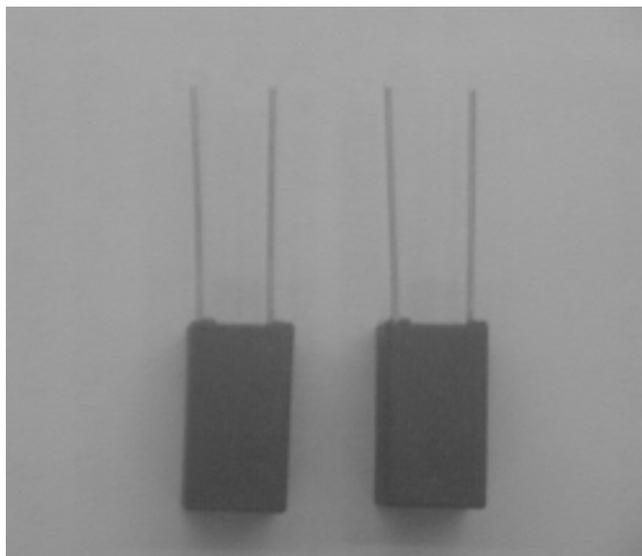


Figura 4 - Capacitores “Schiko” na versão caneca plástica, fabricados pela empresa EPCOS do Brasil Ltda.

Os sistemas epóxi comerciais à base de diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) e anidrido carboxi-metil-tetrahidroftálico são utilizados como

material encapsulante de capacitores elétricos de filme plástico. O produto da reação de cura destes dois componentes, denominados usualmente

de araldite e endurecedor, na presença de agentes catalíticos de cura à base de amina terciária, origina a resina termofixa de estrutura reticulada tridimensional. No processo de encapsulamento, o sucesso de uma boa reação de cura do sistema epóxi, com determinada composição de resina e endurecedor, exige uma combinação estreita entre composição, tempo e temperatura. Assim, o conhecimento da reação de cura e da cinética envolvida nesta reação são fatores muito importantes para melhorar as propriedades de desempenho e eficiência dos capacitores, bem como otimizar as condições de processo. A reação de cura deste sistema foi estudada no trabalho de mestrado de TORINO (2004) e nos trabalhos de TORINO & LIMA (2004a, 2004b), onde o enfoque foi dado ao estudo do comportamento térmico deste sistema, sob variadas condições de tempo e temperatura de cura.

O objetivo do presente trabalho é o de estudar a cinética da reação de cura do sistema epóxi referido, utilizando-se a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e realizar a avaliação e a comparação de parâmetros cinéticos, como energia de ativação, obtidos por diferentes métodos cinéticos não-isotérmicos de múltiplas varreduras como os de Kissinger, Osawa e o Método da Meia Largura. (KISSINGER, 1957; OSAWA, 1965; BROWN, 1988; MIRANDA, BICA & SAMIOS, 1997; MIRANDA et al., 1997; CANEVAROLO, 2004).

MATERIAL E MÉTODOS

A resina epóxi utilizada foi o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), de nome comercial

Araldite CY2333. Esta resina foi propriamente desenvolvida pela Ciba-Vântico (hoje Huntsman do Brasil) para aplicação em encapsulamento de componentes eletrônicos. A Araldite reage com o anidrido carboxi-metil-tetrahidroftálico, que atua como endurecedor, possuindo em sua formulação diferentes quantidades de um agente catalítico à base de amina.

Os sistemas epóxi estudados foram constituídos de 100 partes de DGEBA e 70 partes de anidrido, este último com três diferentes concentrações de agente catalítico já incorporadas em sua formulação (1,6 %, 2,1% e 3,1% em peso). Esta relação foi estequiometricamente determinada pelo fabricante e é a relação indicada para aplicação industrial. Posteriormente, foi realizada a análise térmica de cada uma das amostras pela técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi utilizada para caracterizar a reação de cura da resina epóxi e acompanhar a cinética da reação, utilizando-se diferentes taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 °C/min. Amostras com massas em torno de 5-6 mg foram analisadas utilizando-se cápsulas de alumínio herméticas e sob atmosfera de nitrogênio gasoso. O equipamento de análise térmica utilizado foi o DSC2010 da *TA Instruments* e o comportamento térmico das amostras sob estudo foi registrado na faixa de 30 °C até a temperatura de 250°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As energias de ativação das reações de cura do sistema epóxi DGEBA/anidrido, contendo três diferentes concentrações de catalisador (1,6, 2,1 e 3,1 %) na formulação do anidrido foram determinadas aplicando-se os métodos de Kissinger, Osawa e o Método da Meia Largura (KISSINGER, 1957; OSAWA, 1965; BROWN, 1988; MIRANDA, BICA & SAMIOS, 1997; MIRANDA et al., 1997; CANEVAROLO, 2004). Estes métodos cinéticos não-isotérmicos de múltiplas varreduras envolvem o uso de diferentes taxas de aquecimento para acompanhar a reação de cura, utilizando-se a técnica de DSC, e encontram-se sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros plotados na ordenada (y) e abscissa (x) e inclinação da curva (m) para os diferentes métodos cinéticos não-isotérmicos utilizados (f , taxa de aquecimento; $T_{máx}$, temperatura do pico máximo de cura na curva de DSC; $t_{1/2}$, tempo de meia largura à meia altura; $y = mx + c$, função linear).

MÉTODO	y	x	Inclinação = m
Kissinger	$\ln(\phi / (T_{máx})^2)$	$1/T_{máx}$	$-E/R^2$
Osawa	$\ln \phi$	$1/T_{máx}$	$-E/R$
Método da Meia Largura	$\ln t_{1/2}$	$1/T_{máx}$	E/R

a ($R=8,3.10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

A Figura 5 mostra as curvas de DSC, obtidas nas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40

°C/min, características do sistema DGEBA/anidrido, com 2,1 % de catalisador. A reação de cura ocorre com liberação de calor e os picos exotérmicos, mostrados na Figura 5, são caracterizados por uma temperatura de pico máximo, $T_{máx}$. Observou-se que os valores de $T_{máx}$ aumentaram com o aumento da taxa de aquecimento, sendo que este comportamento foi semelhante também para os outros sistemas epóxi estudados, com as concentrações de catalisador de 1,6 e 3,1 % em peso.

A Figura 6 mostra a sobreposição dos termogramas obtidos para os três sistemas epóxi estudados, DGEBA/anidrido com 1,6, 2,1 e 3,1% em peso de catalisador, obtidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi observado um deslocamento das temperaturas de pico máximo exotérmico para menores valores, com o aumento da quantidade de catalisador adicionado.

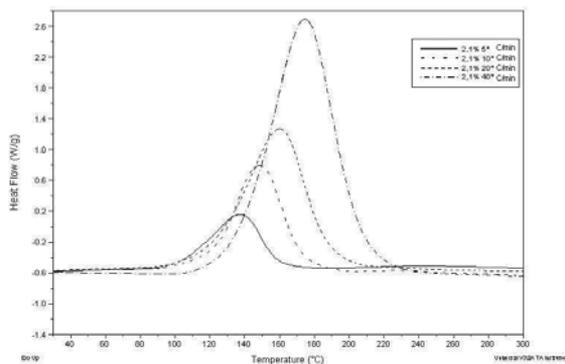


Figura 5 - Sobreposição dos termogramas obtidos a 5, 10, 20 e 40 °C/min para o sistema DGEBA/anidrido (catalisador 2,1 % em peso).

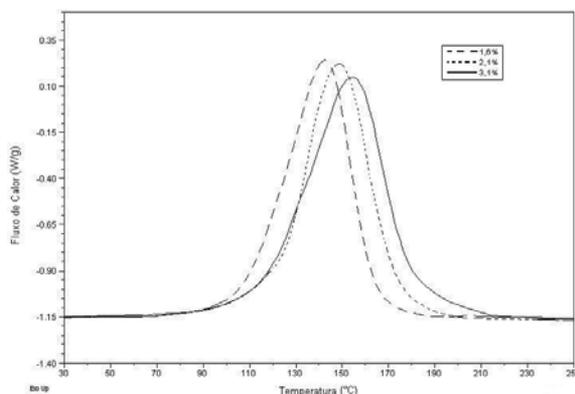


Figura 6 - Sobreposição dos termogramas obtidos a 10 °C/min para os sistemas DGEBA/anidrido com catalisador a 1,6, 2,1 e 3,1 % em peso.

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam os gráficos obtidos para os sistemas DGEBA/anidrido com 1,6, 2,1 e 3,1 % em peso de catalisador, aplicando-se respectivamente os Métodos de Kissinger, Osawa e o Método da Meia Largura. As inclinações das retas obtidas fornecem os valores das energias de ativação para as reações de cura dos sistemas epóxi.

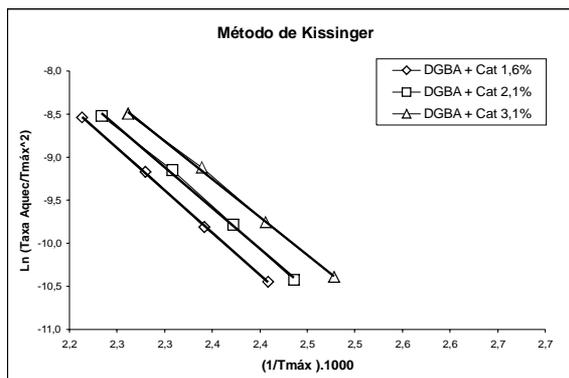


Figura 7 - Gráficos de $\ln(f/(T_{\text{máx}})^2)$ versus T^{-1} (K^{-1}) para os sistemas DGEBA/anidrido com 1,6, 2,1 e 3,1 % em peso de catalisador, aplicando-se o Método de Kissinger.

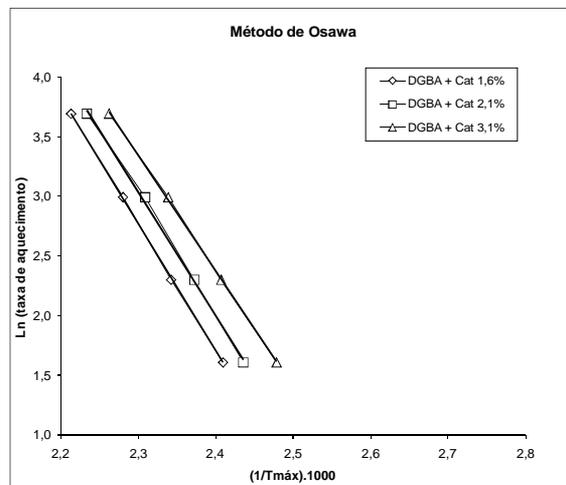


Figura 8 - Gráficos de $\ln f$ versus T^{-1} (K^{-1}) para os sistemas DGEBA/anidrido com 1,6, 2,1 e 3,1 % em peso de catalisador, aplicando-se o Método de Osawa.

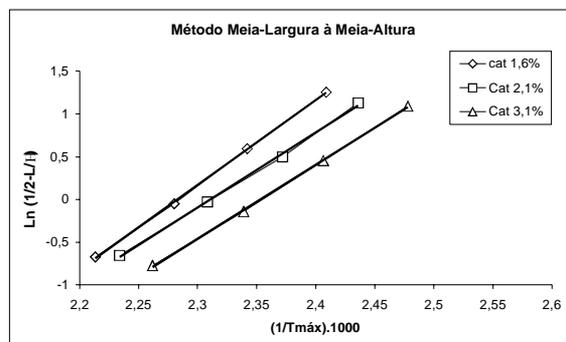


Figura 9 - Gráficos de $\ln t_{1/2}$ versus T^{-1} (K^{-1}) para os sistemas DGEBA/anidrido com 1,6, 2,1 e 3,1 % em peso de catalisador, aplicando-se o Método da Meia Largura.

Na Tabela 2 encontram-se relacionados os resultados obtidos para as energias de ativação características do sistema DGEBA/anidrido com diferentes concentrações de catalisador (1,6, 2,1 e 3,1%), aplicando-se os diferentes métodos cinéticos. Os resultados obtidos de energia de ativação pelos métodos de Kissinger, Osawa e Método da Meia

Largura foram similares, evidenciando-se uma diminuição da energia de ativação do processo de cura com o aumento da concentração de catalisador presente no anidrido. Os resultados de energia de ativação pelos três métodos foram comparáveis, obtendo-se valores na faixa de 71,9 - 88,8 kJ.mol⁻¹.

Tabela 2 - Valores de energias de ativação característicos do sistema DGEBA/anidrido com diferentes concentrações de catalisador (1,6, 2,1 e 3,1%), aplicando-se diferentes métodos cinéticos.

Método	1,6 % cat	2,1 % cat	3,1 % cat
	<i>E</i> (kJ.mol ⁻¹)	<i>E</i> (kJ.mol ⁻¹)	<i>E</i> (kJ.mol ⁻¹)
Método de Kissinger	81,6	78,7	73,3
Método de Osawa	88,8	85,8	80,3
Método da Meia Largura	82,4	72,8	71,9

CONCLUSÕES

Os métodos cinéticos não-isotérmicos de Kissinger, Osawa e Método da Meia Largura forneceram resultados de energia de ativação comparáveis para os sistemas epóxi estudados com diferentes concentrações de catalisador. Foi evidenciada uma diminuição da energia de ativação da reação de cura do sistema epóxi DGEBA/anidrido com o aumento da concentração de catalisador, pelos três métodos estudados. Os valores de energia de ativação obtidos foram na faixa de 71,9 - 88,8 kJ.mol⁻¹, dentro da faixa esperada para estes materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MSc. Vinicius Torino da empresa Epcos Ltda. pelas amostras

fornecidas e à Universidade Luterana do Brasil pela concessão da Bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUER, R. S. *Epoxy resin chemistry*. Washington, D.C.: American Chemistry Society, 1979.

BIKALES, M., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. New York: Academic Press, 1981. v.6, cap. 5, p.435-569.

BRYDSON, J.A. *Plastic materials*. 6.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989.

BROWN, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. London: Chapman & Hall, 1988.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004.

KISSINGER, H. E. *Analytical Chemistry*, v.29, p.1702, 1957.

MIRANDA, M. I. G.; BICA, C.I.D.; SAMIOS, D. *Polymer*, v. 38, n.19, p.4843, 1997.

MIRANDA, M. I. G. et al. *Polymer*, v.38, n.5, p.1017, 1997.

OSAWA, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.38, p.1881, 1965.

PRIME, R. B.; TURI, E. A. *Thermal characterization of polymeric materials*. New York: Academic Press, 1981. p 436.

STEVENS, M. P. *Polymer Chemistry - An introduction*. 2.ed. Oxford University Press, 1990.

TORINO, V. P. **Estudo da reação de cura de uma resina epóxi comercial à base de DGEBA e anidrido usada como material encapsulante de capacitores elétricos de filme plástico.** 2004. Dissertação (Mestrado) – PPGEAM, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2004.

TORINO, V. P.; LIMA, M. F. S. **Estudo da reação de cura de uma resina epóxi-anidrido comercial usada como material encapsulante de capacitores elétricos.** In: CONGRESSO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS DO MERCOSUL, 2., 2004, Joinville. **Sulmat 2004 - Anais...** Joinville: UDESC, 2004. 10p. 1 CD-ROM

TORINO, V.; LIMA, M. F. S. **Estudo do comportamento térmico de uma resina epóxi-**

anidrido comercial utilizada como material encapsulante de capacitores elétricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, PPGEMM, 2004. 16p. 1 CD-ROM.

TORINO, V.; LIMA, M. F. S. Investigation of the curing reaction of a commercial epoxy resin used as encapsulating material of electric capacitors. In: INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 10., 2005, Gramado. **Program and Proceedings...** Porto Alegre: UFRGS/Instituto de Química; Associação Brasileira de Polímeros, 2005. p.1-2. 1 CD-ROM.

ZILBERMAN, E.N. **Journal of Polymer Science**, v.56, p.417, 1962.