

Sistemas epóxi/anidrido: resposta elétrica versus gelificação

Aline Nicolau¹ (PG)*, Ana M. Nucci¹ (PG), Felipe M. Dalcin¹ (IC) , Emilse M. A. Martini¹ (PQ), Dimitrios Samios¹ (PQ)- alinenicolau@yahoo.com.br

¹Instituto de Química -Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal: 15003, Bairro: Agronomia, Porto Alegre, RS, CEP:91501-970

Palavras Chave: Teoria de Flory, epóxi, gelificação.

Introdução

Propriedades elétricas têm sido grandemente utilizadas para o monitoramento “in situ” do processo de polimerização de termorrígidos, pois permite seguir a completa transformação de um líquido para um sólido vítreo¹⁻³. Entretanto, alguns autores afirmam que medidas elétricas são insensíveis à gelificação¹. Esta afirmativa é baseada no conceito de que a gelificação é um evento macroscópico e portanto não seria influenciada por um fenômeno microscópico, tal como, cargas migracionais e relaxações dipolares. O objetivo deste trabalho é mostrar que propriedades elétricas de sistemas epóxi/anidrido como, capacitância (C) e resistividade (ρ) variam dentro da faixa de gelificação de acordo com a Teoria de Flory. Para isto foram analisadas formulações com diferentes frações molares de epóxi (x_{EP}) através da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) na faixa de frequência de 10^{-1} a 10^5 Hz.

Resultados e Discussão

Através das concepções de Flory é possível elucidar o comportamento dielétrico do sistema estudado em função da sua composição. De acordo com esta teoria, a condição crítica para a formação de uma rede infinita é dada pelo coeficiente crítico de ramificação (β_c), dada por :

$$\beta_c = 1/(f - 1)$$

onde, f é a funcionalidade do reatante.

O coeficiente crítico de ramificação, β_c , está relacionado com as frações teóricas dos grupos anidrido (P_{CH}) e epóxi (P_{EP}), presentes na mistura reacional³. Considerando funcionalidade 2 para o anidrido e 4 para a resina epóxi, Castiglia mostrou que as condições para ocorrer gelificação são dadas,

teoricamente, pelas equações (2) e (3) para excesso de anidrido e epóxi respectivamente:

$$P_{CH} = (0,16/0,16x_{EP})^{1/2} \quad (2)$$

para x_{EP} entre 0,00 e 0,33

$$P_{EP} = (0,66x_{EP}/(1 - x_{EP}))^{1/2} \quad (3)$$

para x_{EP} entre 0,33 e 1,00

O comportamento esperado teoricamente de P_{EP} e P_{CH} em função de x_{EP} está demonstrado na Fig.1c. Em outras palavras, de acordo com a teoria de Flory, não ocorre gelificação para valores de x_{EP} entre 0,00 a 0,14 e 0,60 a 1,00.

Comparando a Fig. 1b com as Fig.1a (ρ versus x_{EP}) e Fig. 1c (C versus x_{EP}), pode ser observada uma mudança no comportamento da resistividade e da capacitância em valores próximos as composições críticas de gelificação, $x_{c1}=0,14$ e $x_{c2}=0,60$, previstas pela teoria de Flory. Na Fig 1a, a ρ começa a aumentar bruscamente em $x_{EP} = 0,10$, alcança um máximo na composição estequiométrica e diminui bruscamente em $x_{EP} = 0,57$. Os valores 0,10 e 0,57 são próximos aos estabelecidos por Flory para o início da gelificação (0,14 e 0,60). Do mesmo modo, na Fig. 1c, a capacitância atinge valores mínimos e semelhantes na faixa de composição entre 0,10 e 0,57, os quais, também, estão próximos a faixa de gelificação de acordo com Flory.

Agradecimentos

A CAPES.

¹ Núñez, L.; Gómez-Barreiro, S.; Gracia-Fernández, C.; e Núñez, M. R. *Polymer* **2004**, 45, 1167.

² Psarras, G. C.; Manolakaki, E.; e Tsangaris, G. M. *Composites: Part A* **2002**, 33, 375.

³ Nucci, A M.; Nicolau, A .; Martini, E.M. A.; Samios, D.

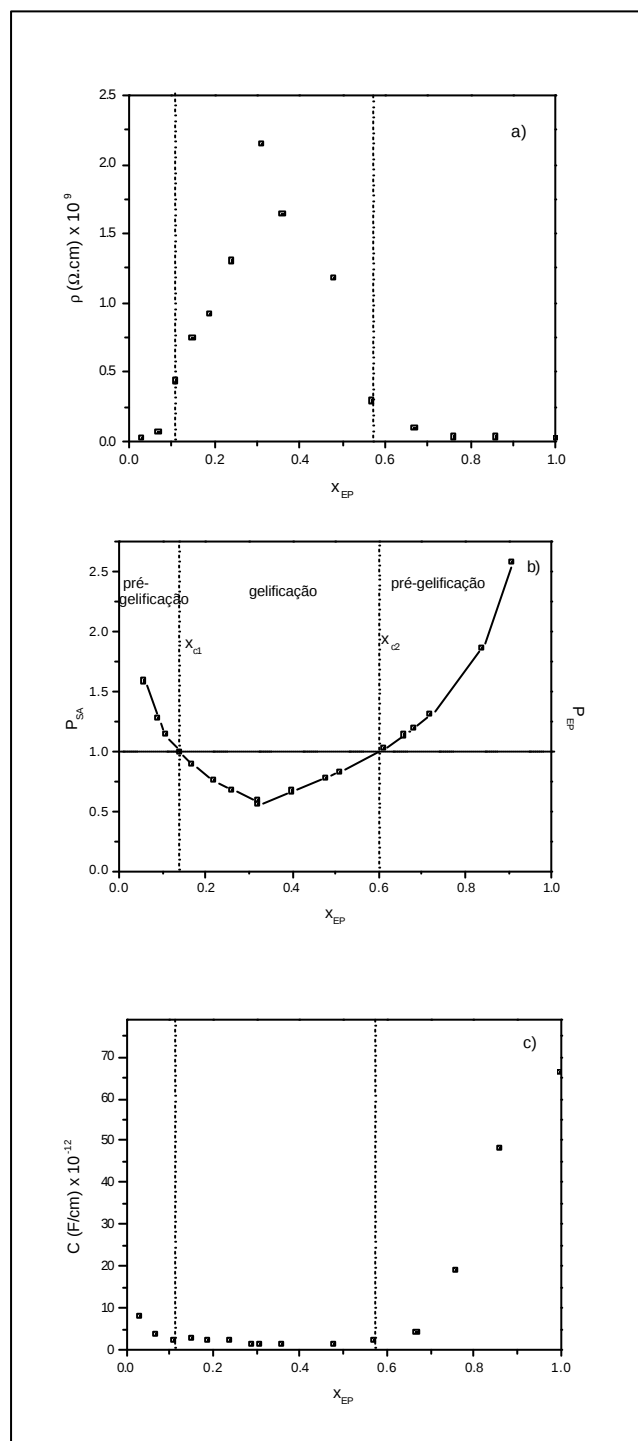


Figura 1: a) resistividade (ρ) versus x_{EP} b) comportamento teórico de P_{EP} e P_{CH} em função de x_{EP} c) capacitância (ρ) versus x_{EP}

Conclusões

Propriedades elétricas como, capacitância e resistividade apresentam mudança de comportamento na faixa de gelificação descrita segundo a Teoria de Flory. Sendo assim, é possível identificar a transição do estado pré gel para gel, através de medidas de Espectroscopia de Impedância Elétrica.