

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

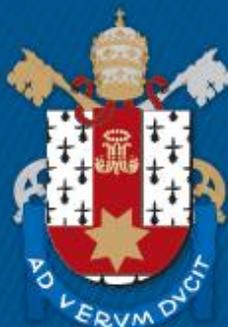
RAFAEL BITELLO SILVA

RESINA EPÓXI APLICADA A CAPACITORES: INFLUÊNCIA DE DIFERENTES AGENTES DE CURA

Porto Alegre

2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**RESINA EPÓXI APLICADA A CAPACITORES: INFLUÊNCIA DE
DIFERENTES AGENTES DE CURA**

RAFAEL BITELLO SILVA

BACHAREL EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Julho, 2018



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RESINA EPÓXI APLICADA A CAPACITORES: INFLUÊNCIA DE DIFERENTES AGENTES DE CURA

RAFAEL BITELLO SILVA

BACHAREL EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). Rosane Angélica Ligabue

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Jeane Estela Ayres De Lima

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Julho, 2018**

Ficha Catalográfica

S586r Silva, Rafael Bitello

Resina epóxi aplicada a capacitores : Influência de diferentes agentes de cura / Rafael Bitello Silva . – 2018.

82p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue.

Co-orientadora: Profa. Dra. Jeane Estela Ayres Lima.

1. Epóxi. 2. Agente de cura. 3. Cinética. 4. Capacitor de filme. I. Ligabue, Rosane Angélica. II. Lima, Jeane Estela Ayres. III. Título.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RESINA EPÓXI APLICADA A CAPACITORES: INFLUÊNCIA DE DIFERENTES AGENTES DE CURA.

CANDIDATO: RAFAEL BITELLO SILVA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA

DRA. JEANE ESTELA AYRES DE LIMA - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DR. DARIO EBERHARDT - PESQUISADOR - PUCRS

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

“Ex nihilo nihil fit.”
(Parménides)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e minha esposa, pelo apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras, prof^a. Dra. Rosane Ligabue e prof^a. Dra. Jeane Lima, por todo suporte dado, por terem me acolhido como orientando, sempre dispostas a ajudar, dedicadas, além de serem ótimas pessoas de se conviver.

Agradeço aos colegas do LOR, principalmente Wesley e Leonardo, pelo treinamento na operação dos equipamentos e pela grande ajuda com as análises térmicas.

À prof^a. Dra. Ruth Santana e ao colega Bruno Bergel do LAPOL da UFRGS pela ajuda com os ensaios de impacto.

À empresa EPCOS e ao Felipe Oliveira pelo apoio para que eu pudesse fazer o curso de mestrado simultaneamente ao trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	15
RESUMO	17
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. CAPACITOR	23
3.1.1. Capacitor de filme	24
3.2. ENCAPSULAMENTO DE COMPONENTES ELETRÔNICOS	27
3.3. RESINA EPÓXI	28
3.3.1. Agente de cura.....	29
3.3.1.1. Agentes de cura tipo amina	29
3.3.1.2. Agentes de cura alcalinos	30
3.3.1.3. Agentes de cura tipo anidrido	31
3.3.1.4. Agentes de cura catalíticos	32
3.3.2. Processo de Cura	33
3.4. CINÉTICA DE CURA	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. MATERIAIS	37
4.2. MÉTODOS	38
4.2.1. Preparo dos Sistemas Epóxi	39
4.2.2. Preparação dos Corpo de Prova.....	39
4.2.3. Encapsulamento do Capacitor	40
4.2.4. Cinética de Cura	40

	10
4.2.5. Ensaio de Calor Úmido (ECU)	41
4.2.6. Ensaio de Ciclagem Térmica (ECT).....	42
4.2.7. Ensaio em Temperatura Máxima de Operação do Capacitor (ETM)	43
4.2.8. Medição Elétrica (Capacitância)	43
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	43
4.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
4.3.3. Dureza Shore D	44
4.3.4. Resistência ao impacto IZOD	44
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1. ESTUDO DA CINÉTICA DE CURA	45
5.2. PROPRIEDADES TÉRMICAS	49
5.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS	53
5.3.1. Dureza Shore D	53
5.3.2. Resistência ao impacto IZOD	54
5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
5.4. DESEMPENHO DO CAPACITOR.....	61
5.4.1. Ensaio de Calor Úmido (ECU)	61
5.4.2. Ensaio de Ciclagem Térmica (ECT).....	63
5.4.3. Ensaio de Temperatura Máxima (ETM)	66
6. CONCLUSÕES	69
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	71
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
ANEXO I: CURVAS DE DSC DOS SISTEMAS EPÓXI	77
ANEXO II: MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA NO ENSAIO DE CALOR ÚMIDO (ECU)	79
ANEXO III: MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA NO ENSAIO DE CICLAGEM TÉRMICA (ECT)	80
ANEXO IV: MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA NO ENSAIO DE TEMPERATURA MÁXIMA OPERAÇÃO (ETM).....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Capacitor de placas paralelas (adaptado de Halliday, 2011).	24
Figura 3.2. Estrutura geral de capacitor de filme metalizado (adaptado de Makdessi, 2014).	24
Figura 3.3. Corte transversal através da bobina de capacitor de filme (adaptado de Smulko, 2012).	25
Figura 3.4. Processo de <i>self-healing</i> em capacitores de filme metalizado (adaptado de Makdessi, 2014).	26
Figura 3.5. Estrutura química do grupo epóxico.....	28
Figura 3.6. Estrutura química do DGEBA.....	29
Figura 3.7. Estrutura química do DDM, DDS e TEPA.	30
Figura 3.8. Mecanismo de reação de cura de amina e epóxico.	30
Figura 3.9. Estrutura química da BDMA e DMP-30.....	31
Figura 3.10. Estrutura química do PA, HHPA e MTHPA.	31
Figura 3.11. Mecanismo da reação de cura do anidrido e epóxico (Jin, 2015).	32
Figura 3.12. Mecanismo da reação de cura do anidrido e epóxico na presença de amina terciária (Jin, 2015).	32
Figura 3.13. Estrutura química do BPH e BQH.	33
Figura 3.14. Estágios de cura de resina epóxi (Ceron, 2012).	34
Figura 4.1. Estrutura química dos agentes de cura usados MTHPA, TEPA e poliamidoamina alifática.	37
Figura 4.2. Fluxograma da metodologia aplicada.	38
Figura 4.3. Foto de um corpo de prova.	39
Figura 4.4. Foto do capacitor.....	40

Figura 4.5. Câmara climática para ensaio de calor úmido.	42
Figura 4.6. Câmara climática utilizada para ensaio de ciclagem térmica.	42
Figura 4.7. Ponte Wayne Kerr para medição de capacitância.....	43
Figura 5.1. Curvas de DSC de cura do sistema epóxi A (base anidrido).	45
Figura 5.2. Curvas de DSC de cura do sistema epóxi B (base amina).	46
Figura 5.3. Curvas de DSC de cura do sistema epóxi C (base poliamidoamina).	46
Figura 5.4. Relação entre o logaritmo da taxa de aquecimento (β) e temperatura máxima do pico dos sistemas epóxi.	47
Figura 5.5. Curva de TGA dos sistemas epóxi.	50
Figura 5.6. Curva de DTG dos sistemas epóxi.	50
Figura 5.7. Valores e desvio padrão de Dureza Shore D dos sistemas epóxi na condição inicial, após os ensaios de calor úmido (ECU), ciclagem térmica (ECT) e temperatura máxima (ETM).	53
Figura 5.8. Valores e desvio padrão de resistência ao impacto IZOD dos sistemas epóxi na condição inicial, após os ensaios de calor úmido (ECU), ciclagem térmica (ECT) e temperatura máxima (ETM).	55
Figura 5.9. Micrografia de amostra do sistema epóxi A, inicial (a), pós ETM (b), pós ECT (c) e pós ECU (d).	58
Figura 5.10. Micrografia de amostra do sistema epóxi B, inicial (a), pós ETM (b), pós ECT (c) e pós ECU (d).	59
Figura 5.11. Micrografia de amostra do sistema epóxi C, inicial (a), pós ETM (b), pós ECT (c) e pós ECU (d).	60
Figura 5.12. Variação de capacitância no ensaio de calor úmido.	61
Figura 5.13. Variação de capacitância no ensaio de ciclagem térmica.	63
Figura 5.15. Capacitores com trincas do grupo com sistema epóxi B após ECT.	65
Figura. 5.16. Capacitores com trincas do grupo com sistema epóxi C após ECT.	65

Figura 5.17. Variação de capacitância no ensaio de temperatura máxima de operação.	66
Figura A.1. Curvas de DSC dos sistemas epóxi na condição inicial.	77
Figura A.2. Curvas de DSC dos sistemas epóxi após ETM.	77
Figura A.3. Curvas de DSC dos sistemas epóxi após ECT.....	78
Figura A.4. Curvas de DSC dos sistemas epóxi após ECU.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A).....	47
Tabela 5.2. Constante cinética e tempo de meia vida da reação de cura dos sistemas epóxi.....	49
Tabela 5.3. Temperatura de transição vítrea dos sistemas epóxi.	52
Tabela A.1. Medidas de capacitância no ensaio de calor úmido.....	79
Tabela A.2. Medidas de capacitância no ensaio de ciclagem térmica.	80
Tabela A.3. Medidas de capacitância no ensaio de temperatura máxima operação.	81

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

α	Grau de conversão
β	Taxa de aquecimento
ΔH	Entalpia
ΔH_0	Entalpia total
ε	Constante dielétrica absoluta
μF	Microfaraday
A	Fator pré-exponencial
A'	Área
AC	Corrente alternada (do inglês, <i>Alternating Current</i>)
AEC	Conselho de Eletrônica Automotiva (do inglês, <i>Automotive Electronics Council</i>).
BDMA	N,N-denzildimetilamina (do inglês, <i>N,N-dimethylbenzylamine</i>)
BPH	Hexafluoroantimonato de N-benzilpiridínio (do inglês, <i>N-benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate</i>)
BQH	Hexafluoroantimonato de N-benzilquinoxaliníó (do inglês, <i>N-benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate</i>)
C	Capaciância
DC	Corrente contínua (do inglês, <i>Direct Current</i>)
DDM	4,4'-diaminodifenilmetano (do inglês, <i>4,4'-diaminodiphenyl methane</i>)
DDS	4,4'-diaminodifenilsulfona (do inglês, <i>4,4'-diaminodiphenyl sulfone</i>)
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol-A
DMP-30	2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (do inglês, <i>2,4,6-tris(dimethylamino-methyl)phenol</i>]
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês, <i>Derivative Thermogravimetry</i>)
E	Energia de Ativação
ECT	Ensaio de Ciclagem térmica
ECU	Ensaio de Calor Úmido
ETM	Ensaio em Temperatura Máxima de Operação do Capacitor
HHPA	Anidrido hexa-hidroftálico (do inglês, <i>Hexahydrophthalic anhydride</i>)

IEC	Comissão Internacional Eletrotécnica (do inglês, <i>International Electrotechnical Commission</i>)
<i>k</i>	Constante de velocidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHHPA	Anidrido metil hexa-hidroftálico (do inglês, <i>Methylhexahydrophthalic anhydride</i>)
MTHPA	Anidrido metil tetra-hidroftálico (do inglês, <i>Methyltetrahydrophthalic anhydride</i>)
PA	Anidrido ftálico (do inglês, <i>Phthalic Anhydride</i>)
PET	Poli(tereftalato de etileno) [do inglês, <i>Poly(ethylene terephthalate)</i>]
PP	Polipropileno
Q	Carga
R	Constante universal dos gases
<i>t</i>	Tempo
T	Temperatura
TEPA	Tetraetilenopentamina (do inglês, <i>Tetraethylenepentamine</i>)
Tg	Temperatura de transição vítrea (do inglês, <i>Glass Transition</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
THPA	Anidrido 3,4,5,6-tetra-hidroftálico (do inglês, <i>3,4,5,6-tetrahydrophthalic anhydride</i>)
TOFA	Ácidos graxos de tal oil (do inglês, <i>Tall Oil Fatty Acid</i>)
Tp	Temperatura de pico
UR	Umidade Relativa
V	Potencial elétrico

RESUMO

SILVA, Rafael Bitello. **Resina epóxi aplicada a capacitores: influência de diferentes agentes de cura.** Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Neste estudo avaliou-se a influência de diferentes agentes de cura comerciais de resina epóxi no encapsulamento de capacitores de filme. Foi utilizada uma formulação de resina epóxi DGEBA (diglicidil éter de bisfenol-A) com três tipos diferentes de agente de cura: base anidrido, base amina alifática e base poliamidoamina. A análise da cinética da reação de cura de cada sistema epóxi foi realizada pelo método dinâmico de Osawa, por DSC conforme ASTM E968. As propriedades térmicas dos sistemas epóxi foram determinadas por TGA e DSC enquanto que as propriedades mecânicas foram medidas através de dureza *Shore D* e resistência ao impacto IZOD, além disto foi realizada caracterização por MEV. O desempenho dos sistemas epóxi no capacitor foi verificado pelos ensaios de qualificação de capacitores de filme para aplicação automotiva baseados na norma AEC-Q200 D, sendo estes: exposição a temperatura máxima do capacitor, exposição a ciclos térmicos e exposição a umidade. Os capacitores foram caracterizados pela variação de capacitância enquanto que os efeitos nos sistemas epóxi foram acompanhados pela alteração em suas propriedades térmicas e mecânicas. Os sistemas a base de amina alifática e poliamidoamina apresentaram menor energia de ativação e maior velocidade de reação que o sistema anidrido. O desempenho do capacitor frente a umidade foi similar entre os sistemas avaliados com baixa perda de capacitância após o ensaio, enquanto que frente aos ciclos térmicos, mesmo não apresentando redução de propriedades mecânicas os sistemas base amina alifática e poliamidoamina tiveram seu desempenho afetado pelo aparecimento de trincas. Em relação ao desempenho sob exposição à temperatura máxima o sistema anidrido foi o que apresentou menor perda de capacitância no capacitor, seguido das amostras com poliamidoamina e amina alifática, respectivamente, sendo que estas apresentaram redução significativa das propriedades mecânicas após exposição prolongada a temperatura do ensaio.

Palavras-Chaves: epóxi, agente de cura, cinética, capacitor de filme.

ABSTRACT

SILVA, Rafael Bitello. **Epoxy resin applied to capacitors: influence of different curing agents.** Porto Alegre. 2018. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In this study the influence of different commercial curing agents of epoxy resin on film capacitors encapsulation was evaluated. A formulation with DGEBA epoxy resin was used with three different curing agent types: anhydride base, aliphatic amine base and polyamidoamine base. The curing reaction kinetic analysis of each epoxy system was performed by Osawa dynamic method by DSC according ASTM E968. The thermal properties of the epoxy systems were checked by TGA and DSC while the mechanical properties were measured by Shore D hardness and IZOD impact strength, also the a characterization by SEM was performed. The epoxy systems performance in capacitor was verified by qualification tests for film capacitors for automotive application based in AEC-Q200 D, as: exposure to the maximum capacitor operating temperature, exposure to thermal cycles and exposure to humidity. The capacitors were characterized by the capacitance variation while the effects in the epoxy systems were checked by their thermal and mechanical properties change. The systems based on aliphatic amine and polyamidoamine had lower activation energy and higher reaction velocity than the anhydride system. The performance of the capacitor against humidity was similar between the evaluated systems showing low loss of capacitance after the test, whereas against thermal cycles, even the aliphatic amine and polyamidoamine base systems were not affected by reduction of mechanical properties, they had their performance affected by cracks arising. Regarding the performance under exposure to the maximum operating temperature, the anhydride system presented the lowest capacitance loss in the capacitor, followed by the samples with polyamidoamine and aliphatic amine, respectively, which showed a significant reduction of the mechanical properties after prolonged exposure to the temperature of the test.

Key-words: epoxy, curing agent, kinetic, film capacitor.

1. INTRODUÇÃO

Capacitores são componentes fundamentais para qualquer circuito elétrico. Atualmente, a busca por novas tecnologias para melhoria dos capacitores é motivada principalmente pela demanda de mercado (por exemplo, veículos híbridos/elétricos e produtos de consumo), redução de custo e aplicações industriais (por exemplo, variadores de velocidade e outras formas de conversão de energia), além de aplicações militares motivarem uma grande parte de seus financiamentos (Huan, 2016).

Durante a sua vida operacional, os capacitores de filme podem estar submetidos a uma variedade de estresses que diminuem irreversivelmente seu desempenho com o tempo. Sob condições de teste, em alta temperatura e tensão elétrica, a redução de capacitância pode ser considerada como um parâmetro de confiabilidade do envelhecimento uma vez que, sob estas condições, capacitores de filme sofrem perda progressiva da sua superfície de eletrodo devido a eventos de *self-healing* (auto-reparo). Normalmente, para os equipamentos de segurança críticos como aqueles usados em aplicações aeronáuticas, uma perda de 5% da capacitância não é tolerada, pois podem gerar falhas catastróficas (Makdessi, 2015). A confiabilidade é um parâmetro fundamental para o bom funcionamento de todos os componentes utilizados em aparelhos eletroeletrônicos (Albertini, 2011). Atualmente, aplicações que requerem alta confiabilidade têm direcionado o desenvolvimento de capacitores compactos e robustos para operar em uma variedade de aplicações, tais como aeroespacial, automotiva e geração de energia. Sendo assim, estudos têm sido realizados para examinar a confiabilidade de capacitores de filme quando submetido a estresse térmico, elétrico e eletro-térmico (Makdessi, 2015).

Neste contexto, testes acelerados são métodos importantes para investigar o desempenho da confiabilidade de capacitores de filme de aplicação DC (corrente

contínua) (Wang, 2015). O envelhecimento dos capacitores de filme tem sido estudado sob condições de testes sob estresse de tensão elétrica, de temperatura (Makdessi, 2014) e de umidade (Wang, 2015).

Além disso, capacitores de filme são componentes passivos muito populares e amplamente utilizados em unidades eletrônicas ou eletrodomésticos e, portanto, devem ser baratos e confiáveis (Smulko, 2012). Com isto, uma combinação de baixo custo e confiabilidade se faz necessária. Neste quesito o encapsulamento tem contribuição em ambos fatores.

O encapsulamento é uma das últimas etapas da fabricação de componentes eletrônicos. Materiais de encapsulamento devem proteger os componentes eletrônicos de ataque de produtos químicos e estresse mecânico e garantir um bom isolamento elétrico. Devido ao baixo custo e fácil processamento, mais de 90% dos materiais de encapsulamento são polímeros (Lin, 2002) e um dos tipos mais utilizados são os polímeros termofixos devido à sua vasta gama de possibilidades de aplicação (Debska, 2016). Por sua vez, entre os polímeros termofixos, um dos grupos mais importantes são as resinas epóxi, as quais têm sido utilizadas em muitos ramos industriais desde os anos cinquenta (Debska, 2016). A relevância das resinas epóxi deriva de uma combinação de excelentes propriedades mecânicas e químicas, que podem ser ajustadas, dependendo da aplicação específica (Debska, 2016).

Resinas epóxi são os materiais mais usados como encapsulamento de dispositivos eletrônicos para promover proteção contra contaminantes e condições ambientes adversas tais como temperatura, radiação, umidade, danos mecânicos e físicos (Ho, 2001). Devido a suas características possui uma vasta gama de aplicações, como adesivos, materiais de revestimento de superfície, materiais de pintura, laminados, semicondutores e também em dispositivos eletrônicos, além de encapsulamento eletrônico entre outras (Vidil, 2016; Wang, 2016; Sangermano, 2015; Hu, 2015; Kryniger, 2013).

As características das resinas epóxi são fortemente dependentes do tipo e quantidade de agente de cura, bem como os parâmetros de processamento, tais como o tempo e temperatura de cura (Debska, 2016). Por isto, informações sobre a cinética

da reação de cura desempenham um papel-chave na otimização do processo de cura (Hu, 2015). Além de influenciar diretamente nas condições de processamento, os agentes de cura também afetam as propriedades finais da resina formada (Hu, 2015; Debska, 2016). Por isto, além da verificação das condições do processo de cura se faz necessário um conhecimento das propriedades da resina formada e sua influência na aplicação.

Dentro deste contexto, este trabalho visa estudar diferentes agentes de cura comerciais na preparação de uma resina epóxi e avaliar sua influência na cinética de cura para encapsulamento de capacitores de filme bem como seu desempenho no capacitor.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho consiste em avaliar a influência da resina epóxi obtida por diferentes agentes de cura comerciais no desempenho de capacitores de filme.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito do tipo de agente de cura (anidrido, amina alifática e poliamidoamina) na cinética de cura da resina epóxi.
- Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas dos sistemas epóxi preparados nos testes térmicos e de umidade de capacitores de filme;
- Avaliar o desempenho dos capacitores encapsulados com estes sistemas epóxi preparados frente aos testes térmicos e de umidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CAPACITOR

Os capacitores são, junto com os resistores e indutores, os componentes fundamentais de qualquer circuito elétrico, sendo componentes lineares usados para modelar outros circuitos elétricos mais complexos. São elementos importantes usados para filtros de corrente contínua (DC-Link), filtros de corrente alternada (AC), *snubbers* (amortecedores de tensão elétrica), armazenamento de energia, etc., em sistemas eletrônicos (Wang, 2015).

Um capacitor é um dispositivo de dois terminais (condutores) que armazenam carga elétrica na proporção do potencial elétrico entre os condutores e o dielétrico, isto é,

$$Q = C \times V \quad (3.1)$$

Onde Q é a carga, C é a capacitância e V é o potencial elétrico. Capacitores armazenam energia (E') dentro de um dielétrico entre os dois condutores (equação 3.2).

$$E' = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3.2)$$

O dielétrico pode ser um cerâmico, filme de polímero, de dupla camada em uma interface líquido-condutora, entre outros. Em um capacitor de placas paralelas (Figura 3.1) em que o dielétrico está alojado entre os dois eletrodos condutivos espaçados por uma distância d e com área de seção transversal A' , a capacitância é dada conforme a equação 3.3, onde ϵ é a constante dielétrica absoluta (Huan, 2016).

$$C = \varepsilon \frac{A'}{d} \quad (3.3)$$

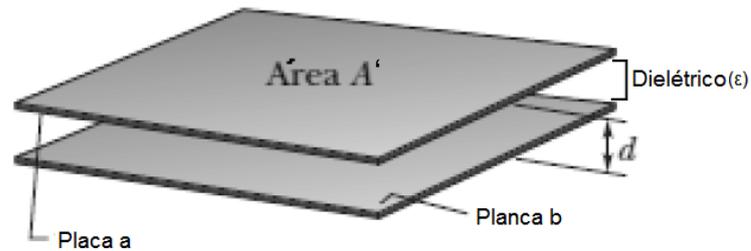


Figura 3.1. Capacitor de placas paralelas (adaptado de Halliday, 2011).

3.1.1. Capacitor de filme

Um capacitor de filme metalizado é constituído por um filme dielétrico à base de polímero de uma espessura na faixa de vários micrometros. Sobre uma ou ambas as superfícies do polímero uma camada metálica de zinco ou ligas de alumínio é depositada com uma espessura de várias dezenas de nanômetros. Os filmes metalizados são enrolados em torno de uma base cilíndrica isolada chamada núcleo ou mandril. Para assegurar a ligação com um circuito externo, uma técnica de metalização por *spray* conhecida, na indústria, como "Schoopage" é usada em ambas as extremidades da bobina, como mostra a Figura 3.2 (Makdessi, 2014; Godec, 2013).

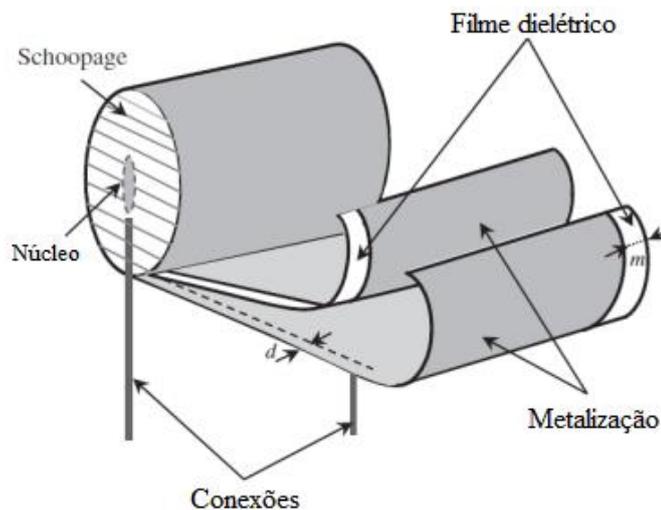


Figura 3.2. Estrutura geral de capacitor de filme metalizado (adaptado de Makdessi, 2014).

A bobina de filme é, então, selada num invólucro através do qual a vedação deve permanecer firme ao longo de todo o tempo de vida do capacitor, como mostrado na Figura 3.3 (Godec, 2013; Smulko, 2012).

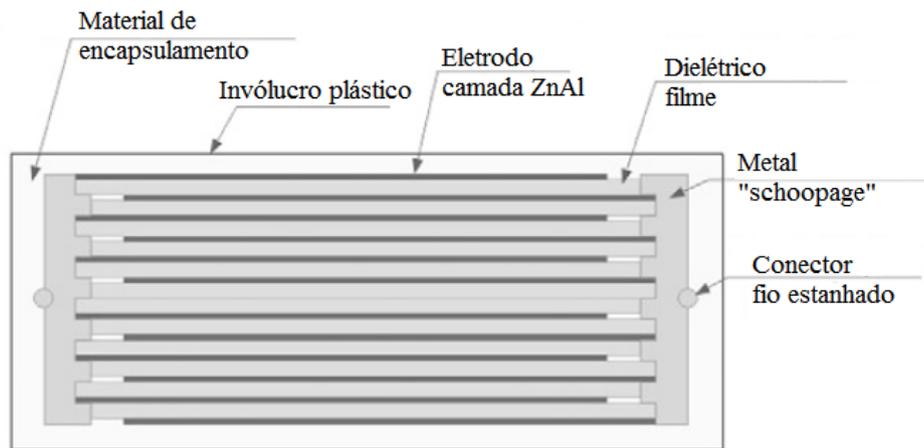


Figura 3.3. Corte transversal através da bobina de capacitor de filme (adaptado de Smulko, 2012).

As propriedades elétricas de um capacitor são uma função dos materiais que o compõem (dielétrico, metalização, etc) e de sua estrutura (dimensão, invólucro, etc) (Huan, 2016). Os polímeros mais comumente utilizados como dielétrico são o polipropileno (PP) e o poliéster poli(tereftalato de etileno) (PET) (Makdessi, 2014; Makdessi, 2015).

Dielétricos poliméricos são materiais escolhidos preferencialmente para aplicações de capacitores devido a seu potencial para alta força *breakdown* (resistência ao rompimento do dielétrico), baixo fator de dissipação (fator de perda dielétrica) e boa estabilidade dielétrica sobre uma ampla faixa de frequências e temperaturas, apesar de ter constantes dielétricas menores em relação a capacitores de cerâmica. Além disso, também são passíveis de processamento em filmes com grande área, com um custo relativamente mais baixo (Venkat, 2010). Convém salientar que a escolha de polímeros como dielétrico (em vez de cerâmicos) em muitas aplicações de armazenamento de energia capacitiva é motivada pela capacidade destes materiais em apresentarem de uma falha progressiva do dielétrico ao invés de uma falha súbita em campos elevados. Polímeros metalizados proporcionam uma

tecnologia de capacitor com auto-recuperação (chamado de *self-healing* ou *clearing*) que atende a essa necessidade (Huan, 2016).

Sob condições elevadas de teste elétrico, defeitos no material dielétrico podem levar a uma ruptura localizada do filme. Durante as descargas intensas, furos são desenvolvidos no material dielétrico e a camada de metalização fina perto do local afetado é vaporizada e desintegrada e o local torna-se eletricamente isolado. Este fenômeno chamado de *self-healing* (auto-recuperação) (Figura 3.4) leva a uma ligeira perda da capacitância devido à vaporização de uma pequena porção da metalização que forma o eletrodo (Makdessi, 2014).

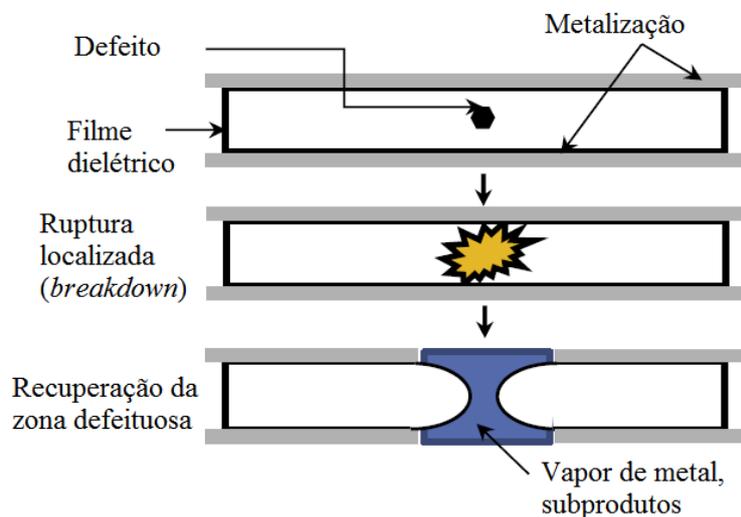


Figura 3.4. Processo de *self-healing* em capacitores de filme metalizado (adaptado de Makdessi, 2014).

Os capacitores têm um bom desempenho sob condições usuais. No entanto, no decorrer do tempo, perdem gradualmente a sua capacitância. A degradação do capacitor de filme é geralmente associada com os processos que envolvem o colapso do polímero isolante entre ambas as superfícies metalizadas. Além do *self-healing*, a deterioração do metal também conduz à perda de capacitância (Godec, 2013). Com isto, a corrosão também é um mecanismo de desgaste de capacitores sendo agravado com o aumento da umidade relativa (UR) (Wang, 2015). Por isto, testes de qualificação de capacitores de filme sob diferentes condições de umidade são realizados pelos fabricantes de capacitores. As condições de teste de qualificação estão relacionadas com as condições de aplicação do capacitor em seu ambiente de trabalho e são relacionadas com seu tempo de vida útil em determinada

aplicação. Por exemplo, as indústrias realizam testes em 40°C e 93% de umidade relativa (UR), 64°C e 93% de UR, ou 85°C e 85% de UR durante um período de tempo (por exemplo, 1000 h) (Wang, 2015). Estes testes são normatizados através da *International Electrotechnical Commission* (IEC), *Automotive Electronics Council* (AEC), ou então acordados entre fabricantes e clientes dependendo de uma condição específica exigida.

3.2. ENCAPSULAMENTO DE COMPONENTES ELETRÔNICOS

Componentes eletrônicos são usados em um número muito grande de aplicações incluindo computação, comunicação, biomedicina, automotivo, militar e aeroespacial. Eles devem operar em condições variadas de temperatura e umidade, seja em condições internas controladas ou sob mudanças climáticas externas. Exposição a umidade, contaminantes iônicos, calor, radiação e estresse mecânico podem ser altamente destrutivos para os dispositivos eletrônicos e podem levar a falhas. Portanto, é essencial que o dispositivo seja protegido para suportar as condições ambientes para as quais foi projetado, assim como promover um bom manuseio e montagem (Ardebili, 2009).

O principal objetivo do encapsulamento é proteger a parte ativa dos componentes e de suas conexões. O encapsulamento deve ser projetado para reduzir ou remover o calor gerado internamente ou externamente do ambiente, promover resistência a umidade, proteger de radiação, reduzir o estresse termo-mecânico e dar suporte mecânico. Mais de 99% dos dispositivos microeletrônicos comerciais são encapsulados com polímeros. Encapsulantes poliméricos tem muitas vantagens sobre cerâmicos e metais, incluindo menor custo de produção e menor peso. Um dos tipos mais comuns de encapsulamento é o *potting*, onde o componente é colocado em um pote ou recipiente, este é preenchido com o encapsulante e o pote fica fazendo parte da constituição do componente. Os compostos de moldagem usados para encapsulamento podem ser classificados como polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros (Ardebili, 2009).

A maioria dos materiais poliméricos encapsulantes usados atualmente são termofixos. Compostos de moldagem termofixos a base de resinas epóxi são

amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos. Poliuretanos, poliimidas e também poliésteres são usados como encapsulantes e revestimentos de proteção de módulos para uso em condições de baixas temperaturas e alta umidade. Revestimentos de poliimida modificada tem a vantagem de alta estabilidade térmica e alta pureza de material. Termoplásticos são raramente usados para encapsulamento pois requerem uma condição de processamento de alta temperatura e pressão. Derreter o termoplástico pode ser prejudicial aos componentes dos dispositivos eletrônicos se a temperatura de fusão for muito alta. Eles também são materiais de baixa pureza e podem levar a uma corrosão da metalização induzida pela umidade. Elastômeros são polímeros macios e deformáveis a temperatura ambiente devido a sua T_g (temperatura de transição vítrea) ser menor que a temperatura ambiente. Eles têm limitado uso como encapsulantes para dispositivos convencionais devido sua deformabilidade e baixa pureza. Entretanto, podem ser usados como adesivos, selantes e encapsulantes de componentes flexíveis (Ardebili, 2009).

3.3. RESINA EPÓXI

Resinas epóxi foram descobertas em 1909 por Prileschajew (Jin, 2015). São definidas como pré-polímeros de baixo peso molecular contendo mais de um grupo epóxido (Figura 3.5) na sua estrutura.

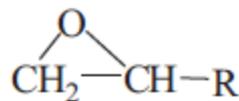


Figura 3.5. Estrutura química do grupo epóxido.

Resinas epóxi são resinas termofixas, que são curadas usando uma grande variedade de agentes de cura *via* diferentes reações que dependem do agente de cura. Suas propriedades dependem de uma específica combinação do tipo de resina epóxi e os agentes de cura utilizados. Por causa de suas excelentes propriedades mecânicas, alta adesividade a muitos substratos e boa resistência química e térmica, atualmente estas resinas são intensivamente usadas em uma vasta gama de áreas, onde atuam como materiais de reforço de fibra, adesivos de uso geral, revestimentos de alto desempenho e material de encapsulamento (Jin, 2015).

Um dos principais componentes das resinas epóxi é o diglicidil éter de bisfenol-A, conhecido como DGEBA, que é produzido pela reação de epícloridrina com bisfenol-A na presença de catalisador básico. A Figura 3.6 apresenta a estrutura química do DGEBA. As propriedades do DGEBA dependem do número de unidades repetidas, onde moléculas de baixo peso molecular tendem a ser líquidas e as de alto peso molecular tendem a ser líquidos viscosos ou sólidos (Jin, 2015).

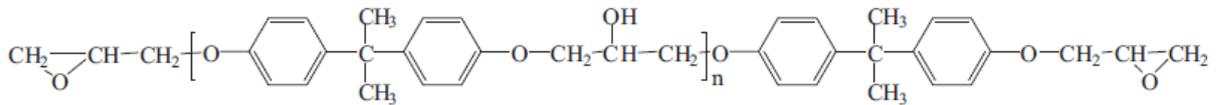


Figura 3.6. Estrutura química do DGEBA.

3.3.1. Agente de cura

Reação de cura de uma resina epóxi compreende na reação entre o grupo epóxido com o grupo funcional ativo de um agente de cura formando um sistema de rede reticulada. Os agentes de cura epóxi promovem ou controlam a reação de cura da resina epóxi, onde mudanças irreversíveis na estrutura da resina epóxi ocorrem durante o processo de cura. A velocidade da reação de cura e T_g (temperatura de transição vítrea) da resina epóxi são dependentes da estrutura molecular dos agentes de cura (Jin, 2015 apud Xu, 2009). Os agentes de cura podem ser divididos conforme sua composição química: aminas, alcalinos, anidridos e agentes de cura catalíticos, (Jin, 2015).

3.3.1.1. Agentes de cura tipo amina

Os agentes de cura do tipo amina são um dos agentes de cura mais usados para resinas epóxi. Eles podem ser classificados em três grandes categorias: aminas alifáticas, aromáticas e cicloalifáticas. A Figura 3.7 mostra as estruturas químicas da 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM), 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) e tetraetilenopentamina (TEPA) usuais na cura de resinas epóxi (Ferdosian, 2013; Frank, 2013).

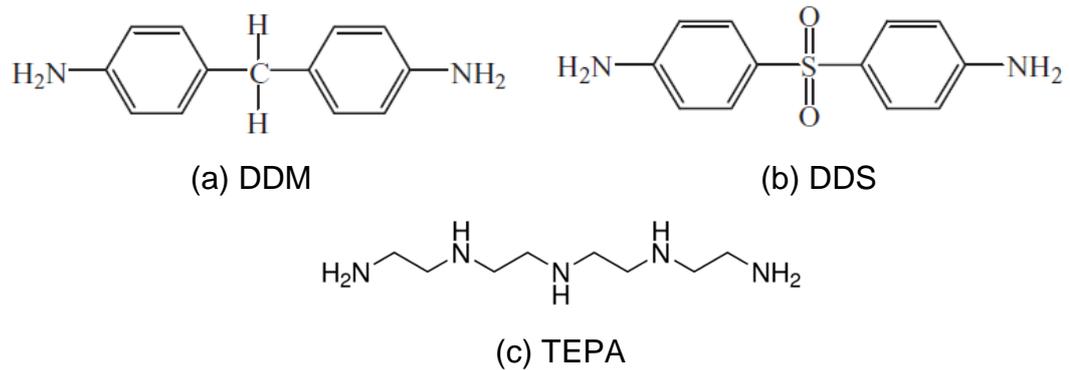


Figura 3.7. Estrutura química do DDM, DDS e TEPA.

Os agentes de cura do tipo amina reagem com anéis epóxido por adição nucleofílica. A Figura 3.8 mostra o mecanismo de reação de cura entre uma amina e o grupo epóxido. (Jin, 2015).

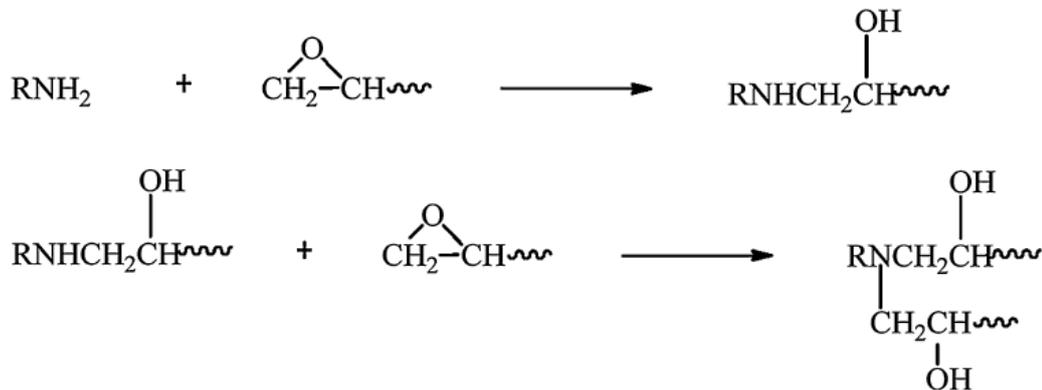


Figura 3.8. Mecanismo de reação de cura de amina e epóxido.

3.3.1.2. Agentes de cura alcalinos

Agentes de cura alcalinos podem ser divididos em imidazóis e aminas terciárias. Imidazóis são utilizados principalmente como aceleradores em reações entre resinas epóxi e outros agentes de cura mas eles também podem ser utilizados como o único agente de cura (Hsu, 2012). As aminas terciárias também são utilizadas como aceleradores para outros agentes de cura de resina epóxi. Elas são normalmente utilizadas em conjunto com aminas, poliamidas, amidoaminas, mercaptanas, polissulfetos e anidridos para acelerar a reação epóxi-endurecedor. Entre as aminas terciárias mais comuns utilizadas estão a N,N-benzildimetilamina (BDMA) e 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30), apresentadas na Figura 3.9 (Jin, 2015).

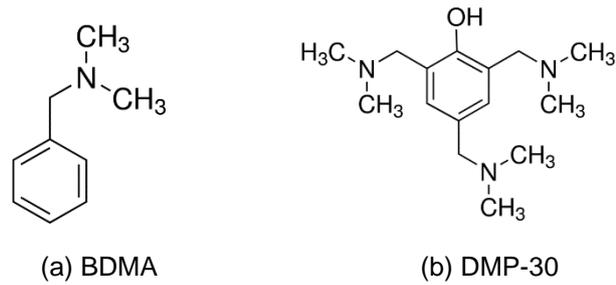


Figura 3.9. Estrutura química da BDMA e DMP-30.

3.3.1.3. Agentes de cura tipo anidrido

Agentes de cura tipo anidrido têm excelentes propriedades elétricas, boa resistência química e boas propriedades físicas. Estes agentes de cura têm longos *pot life*, que é o tempo de vida útil da mistura da resina com o agente de cura e normalmente determinado pelo tempo em que a viscosidade da mistura destes leva para atingir o dobro da sua viscosidade inicial. A cura com anidrido é geralmente catalisada por amina. Os anidridos mais comuns incluem anidrido ftálico (PA), anidrido 3,4,5,6-tetra-hidroftálico (3,4,5,6-THPA), anidrido metil tetra-hidroftálico (MTHPA), anidrido hexa-hidroftálico (HHPA), anidrido metil hexa-hidroftálico (MHHPA), etc (Jin, 2015). A Figura 3.10 mostra as estruturas químicas de PA, HHPA e MTHPA.

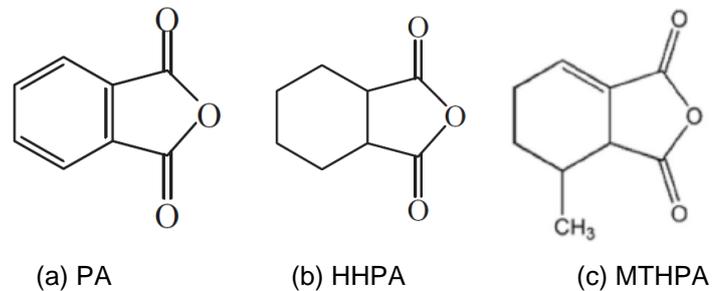


Figura 3.10. Estrutura química do PA, HHPA e MTHPA.

A Figura 3.11 mostra o mecanismo da reação de cura do anidrido e epóxido (Jin, 2015) e a Figura 3.12 mostra o mecanismo da reação de cura do anidrido e epóxido na presença de amina terciária (Jin, 2015).

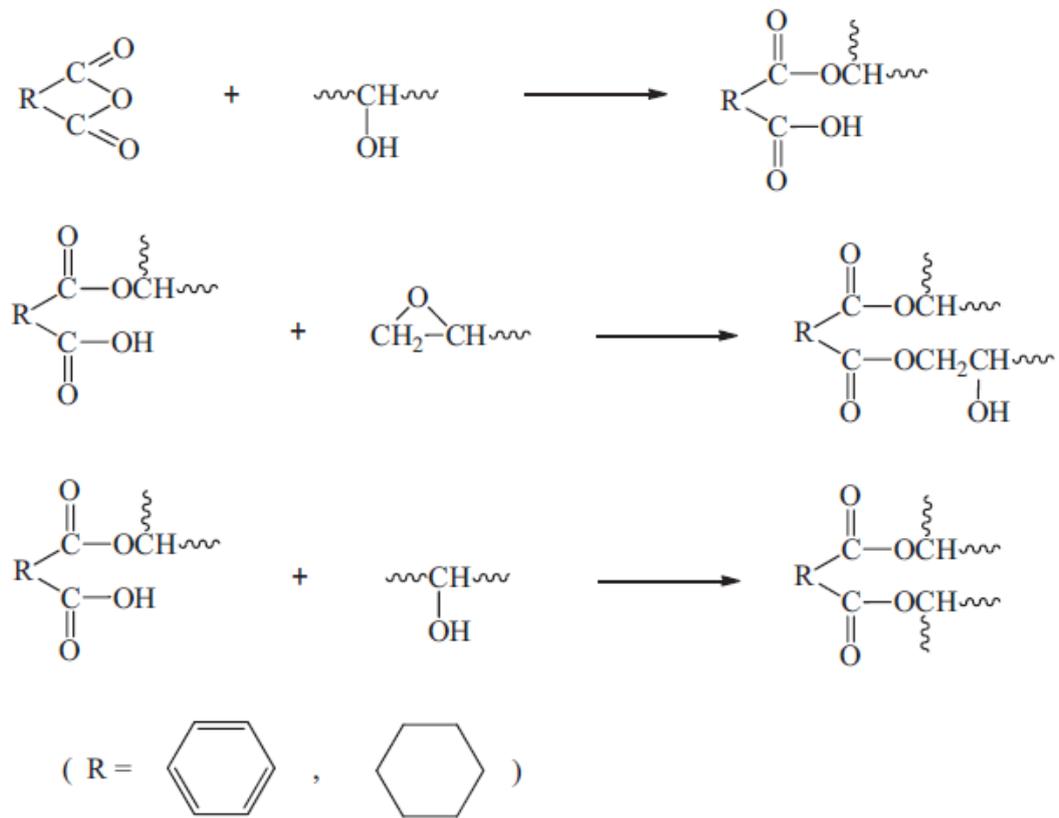


Figura 3.11. Mecanismo da reação de cura do anidrido e epóxido (Jin, 2015).

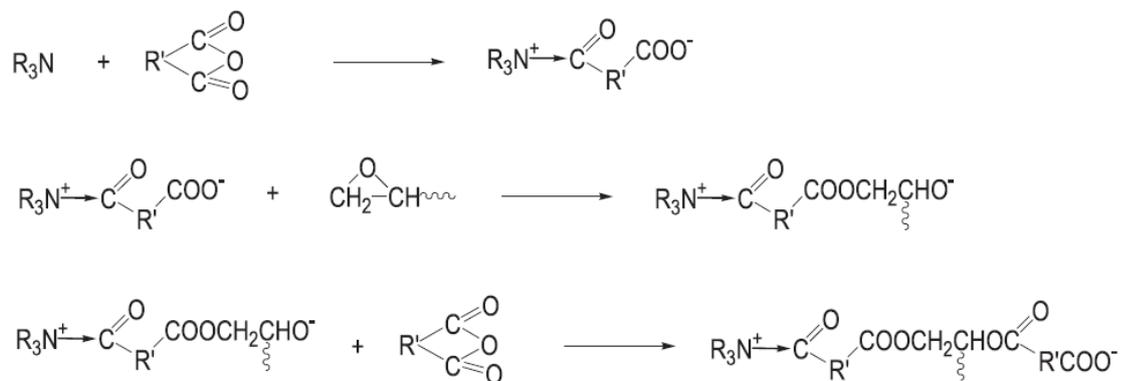


Figura 3.12. Mecanismo da reação de cura do anidrido e epóxido na presença de amina terciária (Jin, 2015).

3.3.1.4. Agentes de cura catalíticos

Os agentes de cura catalíticos são inertes sob condições normais, tal como a temperatura ambiente, mas exibem atividade com estimulação externa, tal como aquecimento ou fotoirradiação. A cura prossegue por polimerização catiônica iniciada pelo agente de cura catalítico. A utilização de agentes de cura catalítico aumenta a

estabilidade durante o armazenamento e manuseamento das resinas epóxi. Os agentes de cura catalíticos podem ser divididos em benzilsulfônico, benzilpiridínio, benzilamônio e sais de fosfônio. As estruturas químicas de hexafluoroantimonato de N-benzilpiridínio (BPH) e hexafluoroantimonato de N-benzilquinoxaliníio (BQH) são mostrados na Figura 3.13.

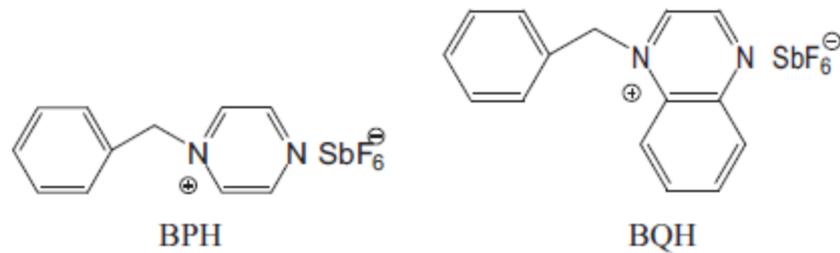


Figura 3.13. Estrutura química do BPH e BQH.

3.3.2. Processo de Cura

Os sistemas de cura de resina epóxi compreendem as reações químicas dos grupos epóxido com um agente de cura para formar uma rede tridimensional altamente reticulada (Jin, 2015).

A cura da resina epóxi realizada à temperatura ambiente utiliza agentes de cura de temperatura ambiente, tais como poliaminas alifáticas, poliaminas alicíclicas, poliamida de baixo peso molecular e aminas aromáticas modificadas. A cura à temperatura ambiente proporciona uma Tg baixa, maior flexibilidade, maior resistência a impactos e maior resistência elétrica e de choque térmico (Jin, 2015 apud Ahmad, 2010 e Tucker, 2010).

Geralmente, as resinas epóxi que são curadas a temperaturas elevadas empregam poliaminas aromáticas, anidridos de ácidos, dicianodiamida, ou hidrazidas, como agentes de cura. O sistema de cura a alta temperatura é geralmente dividido em um estágio de pré-cura a baixa temperatura e uma fase de pós-cura a alta temperatura. As resinas epóxi curadas a temperaturas mais elevadas têm uma Tg mais elevada, maior resistência à tração, maior resistência ao calor e maior resistência química (Jin, 2012).

As resinas epóxi também podem ser curadas usando infravermelho, luz ultravioleta ou por irradiação de feixe de elétrons na presença de um fotoiniciador. A foto-cura reduz drasticamente o tempo de cura de horas para minutos. Além disso, ele fornece um processo mais consistente e controlado em comparação com os outros processos de cura (Jin, 2015 apud Morselli, 2012; Foix, 2011 e Michaud, 2013).

Um dos pontos mais importantes na preparação de resina epóxi é o processo de cura, que tem influência nas suas propriedades finais. Com isto, a cinética de cura é muito importante para explorar o comportamento de cura e assim obter o melhor processo de cura para alcançar as propriedades desejadas (Luo, 2018). Durante o processo de cura de uma resina epóxi, o sistema muda de um líquido viscoso para um sólido com uma rede altamente reticulada. A taxa de reação de cura é controlada pela atividade dos grupos funcionais e sua mobilidade. Durante os primeiros estágios da reação, quando a taxa de deslocamento dos grupos é muito mais rápida que a taxa da reação química, a reação é controlada pela natureza química dos grupos reagentes. Conforme a reação prossegue, a ramificação de cadeias aumenta até o sistema atingir a gelificação. À medida que a reação e a reticulação progredem a temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema reagente aumenta até que o sistema atinja um estado vítreo e vitrifica atingindo a cura completa (Ghaffaria, 2012). Este processo pode ser descrito conforme apresentado na Figura 3.14.

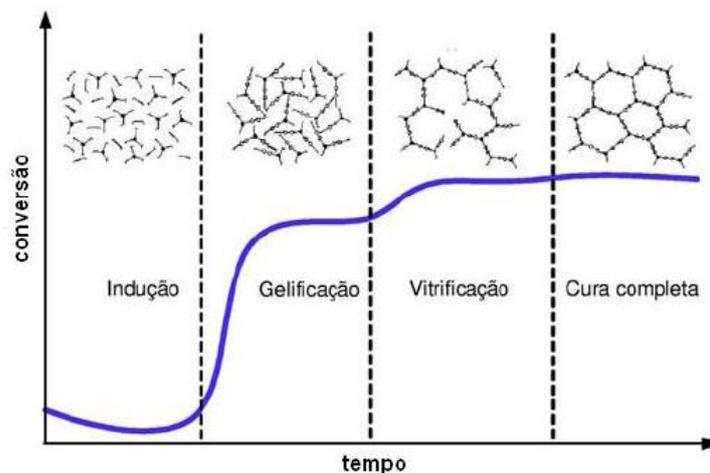


Figura 3.14. Estágios de cura de resina epóxi (Ceron, 2012).

3.4. CINÉTICA DE CURA

A velocidade de uma reação pode ser acompanhada pela diminuição da concentração de reagentes ou aumento da concentração de produtos. A constante de velocidade (k), definida pela equação de Arrhenius em função da temperatura é mostrada na equação 3.4.

$$k = A \cdot e^{(-E/RT)} \quad (3.4)$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em Kelvin, A é o fator pré-exponencial e E é a energia de ativação.

O mecanismo de cura das resinas epóxi é um dos mais estudados, e a técnica mais utilizada no estudo do comportamento cinético destas resinas é a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Por meio desta técnica pode-se observar perfis de cura de sistemas, temperatura de transição vítrea e determinar as melhores condições de preparação (Costa, 1999).

O estudo cinético através de DSC pode ser realizado medindo o grau de conversão (α) em função do tempo (t) à temperatura constante (método isotérmico) ou como função da temperatura (T) (método dinâmico) a uma taxa de aquecimento constante. Os métodos dinâmicos de Borchardt-Daniels, de Kissinger, de Ozawa e o método de Barrett oferecem resultados mais rápidos quando comparados aos métodos isotérmicos (Costa, 2011).

O método de Borchardt-Daniels e de Barrett permite calcular a energia de ativação, E , o fator pré-exponencial, A , o calor de reação, ΔH , e a constante de velocidade de reação, k , através de uma única varredura dinâmica de DSC. O método assume que o calor envolvido em um intervalo de tempo de segundos é diretamente proporcional ao número de moles reagidos durante aquele intervalo de tempo. A taxa de reação é obtida pela divisão do termo dH/dT (calor de reação), a uma temperatura T , pela entalpia total ΔH_0 conforme mostrado na Equação 3.5. (Costa, 1999).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (dH/dt)/\Delta H_0 \quad (3.5)$$

Já os métodos de Osawa e Kissinger requerem um número mínimo de três varreduras dinâmicas obtidas por DSC em taxa de aquecimentos diferentes, geralmente na faixa de 1°C/min a 20°C/min. Considerando-se a relação linear entre a temperatura e o logaritmo da taxa de aquecimento, os parâmetros cinéticos E, A e k, podem ser obtidos. Os cálculos são feitos assumindo três considerações: 1º), o máximo do pico representa o ponto de conversão constante para cada taxa de aquecimento; 2º), a constante de velocidade de reação depende da temperatura e obedece a equação de Arrhenius; e 3º), a reação é de primeira ordem. Conforme os cálculos de Osawa e Kissinger a reação obedece a Equação 3.6.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)Ae^{(-E/RT)} \quad (3.6)$$

A integração desta equação gera a Equação 3.7.

$$\int_0^{\alpha_p} d\alpha/f(\alpha) = (AE/\beta R)P(E/RT_p) \quad (3.7)$$

Onde, α é a taxa de conversão da reação, T_p é a temperatura de pico, β é taxa de aquecimento, e $P(E/RT)$ é a função definida por Doyle (Doyle, 1965). A função de Doyle corresponde a Equação 3.8.

$$\log P(E/RT) = -0,4567E/RT_p - 2,315 \quad (3.8)$$

Assim, aplicando-se logaritmo na Equação 3.4 e substituindo-se na função de Doyle, obtêm-se a Equação 3.9.

$$\log \beta = \log(AE/R) - \log f(\alpha) - 0,4567E/RT_p - 2,315 \quad (3.9)$$

Com esta equação é possível conhecer os valores de energia de ativação e o fator pré-exponencial (Costa, 1999).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

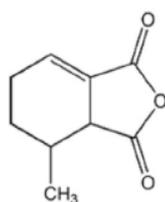
Neste capítulo consta a descrição do trabalho, a metodologia, os materiais e equipamentos utilizados.

4.1. MATERIAIS

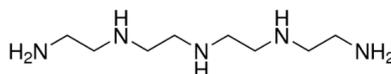
Neste estudo foi utilizada uma resina epóxi formulada a base de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) com 10% de polipropilenoglicol e pigmentada na cor azul, de densidade 1,16 g/cm³, viscosidade de 2.000 mPas à 25°C e de equivalente epóxi por peso de 226 g/eq, doada pela empresa EPCOS do Brasil Ltda, sendo esta uma resina utilizada para encapsulamento de capacitores.

Os agentes de cura comerciais utilizados foram:

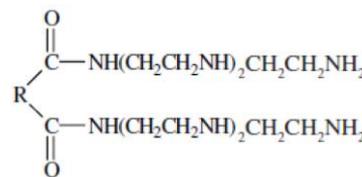
- Formulação de anidrido metil tetra-hidroftálico (MTHPA, Figura 4.1) com agente de aceleração amina terciária, doado pela empresa EPCOS do Brasil e utilizados sem tratamento prévio, fabricado pela empresa DMI isolantes elétricos Ltda, reagente normalmente utilizado para este tipo de aplicação como encapsulamento;
- Ancamide 506, fabricado pela Air Products and Chemicals Inc., constituído de 85% de produtos da reação de ácidos graxos de *tall oil* (TOFA, do inglês *Tall Oil Fatty Acid*) com tetraetilenopentamina (TEPA, Figura 4.1) e mais 15% de excesso de TEPA. Reagente conhecido por apresentar longo potlife e cura à temperatura ambiente;
- Ancamide 512, fabricado pela Air Products and Chemicals Inc., de composição poliamidoamina alifática (Figura 4.1). Reagente conhecido por apresentar tempo de cura mais rápida à temperatura ambiente.



(a) MTHPA



(b) TEPA



(c) Poliamidoamina alifática

Figura 4.1. Estrutura química dos agentes de cura usados MTHPA, TEPA e poliamidoamina alifática.

Foi utilizado o capacitor de filme de poliéster (PET) metalizado com alumínio de $1,5\mu\text{F}$ de capacitância, de dimensão $5,0 \times 10,5 \times 10,0$ mm, utilizado para aplicação DC à 63V, fabricado pela EPCOS do Brasil Ltda.

4.2. MÉTODOS

A metodologia do estudo foi realizada conforme mostrado no fluxograma da Figura 4.2. A partir da preparação dos sistemas epóxi foram realizados o estudo da cinética da reação de cura, os corpos de provas e encapsulamento dos capacitores. Nos corpos de prova foi realizado análise térmica de TGA (Análise Termogravimétrica) e os demais corpos de prova junto com os capacitores com cada sistema seguiram para os ensaios de calor úmido (ECU), ensaio de ciclagem térmica (ECT) e ensaio de temperatura máxima de operação do capacitor (ETM). Posteriormente os corpos de prova foram caracterizados por DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), dureza Shore D, resistência ao impacto IZOD e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os capacitores foram caracterizados pela medida de capacitância. Os detalhes de cada etapa encontram-se descritos nos próximos capítulos.

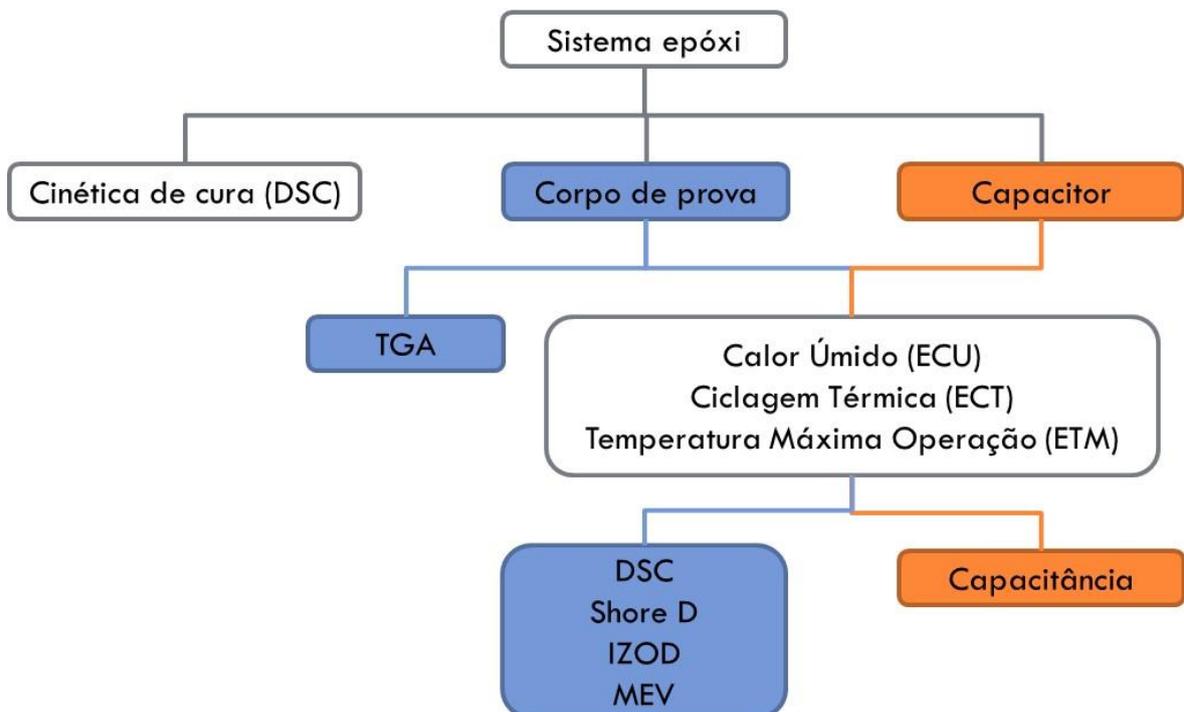


Figura 4.2. Fluxograma da metodologia aplicada.

4.2.1. Preparo dos Sistemas Epóxi

Os sistemas foram preparados a partir da mistura do componente epóxi e do agente de cura na proporção mássica conforme indicada pelo fabricante do agente de cura. A proporção utilizada para o sistema a base de anidrido foi 100 para 70 partes por peso de resina e agente de cura, respectivamente. Enquanto foi utilizado 100 para 46 partes por peso de resina e agente de cura para os sistemas a base de amina e poliamidoamina. As misturas foram feitas manualmente.

Portanto, os três sistemas epóxi preparados foram:

- Sistema A (base anidrido): resina epóxi DGEBA formulada + formulação de MTHPA com agente de aceleração amina terciária;
- Sistema B (base amina alifática): resina epóxi DGEBA formulada + produtos de TOFA com TEPA (Ancamide 506);
- Sistema C (base poliamidoamina): resina epóxi DGEBA formulada + poliamidoamina alifática (Ancamide 512).

4.2.2. Preparação dos Corpo de Prova

Os corpos de prova para os ensaios de propriedades térmicas e mecânicas foram preparados vertendo os sistema epóxi ainda líquido em moldes de silicone nas dimensões baseadas na norma ASTM D256 de 63,5 mm de comprimento, 12,70mm largura e 3,0 mm de espessura e curados por 2h a 100°C conforme indicação da ficha técnica do fabricante dos agentes de cura. A Figura 4.3 mostra um corpo de prova.

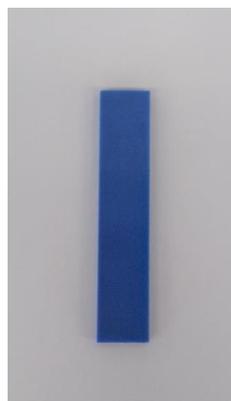


Figura 4.3. Foto de um corpo de prova.

4.2.3. Encapsulamento do Capacitor

O elemento do capacitor foi colocado em seu recipiente e o sistema epóxi ainda líquido foi derramado no recipiente. Em seguida os componentes foram levados a 100°C por 2h para cura da resina. A Figura 4.4 mostra o capacitor já encapsulado e com a resina curada.



Figura 4.4. Foto do capacitor.

4.2.4. Cinética de Cura

O estudo de cinética de cura foi realizado segundo o método dinâmico Osawa, descrito na norma ASTM E968-16. As análises de DSC foram realizadas em um equipamento de DSC (TA Instruments, modelo Q20) no intervalo de temperatura de 25 °C a 250 °C, com taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

Foram determinadas as temperaturas de pico em cada taxa de aquecimento (β) e plotado graficamente o logaritmo de β (sendo β em K/min, *versus* $1/T$ (T, em Kelvin). A partir de uma regressão linear foi determinada a inclinação da reta ($d \log_{10} \beta / d(1/T)$). Com isto um valor aproximado de E (energia de ativação) pode ser calculada conforme Equação 4.1.

$$E = -2,19R[d \log \beta / d(1/T)] \quad (4.1)$$

Onde, R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹). O valor da energia (E) foi refinado calculando-se E/RT e encontrando o valor correspondente de D, tabelado a partir da equação de Doyle (ASTM E698-16; Doyle, 1965) e aplicando-se na Equação 4.2.

$$E = (-2,303R/D)[d \log \beta / d(1/T)] \quad (4.2)$$

Com a energia de ativação é possível obter o fator pré-exponencial (A), assumindo como uma reação de primeira ordem, conforme Equação 4.3.

$$A = \beta E e^{(E/RT)} / RT \quad (4.3)$$

Com a equação de Arrhenius (Equação 3.1), foi calculado a constante cinética *k* e a partir disto determinado o tempo de meia vida ($t_{1/2}=0,693/k$) para a reação de cura de cada sistema epóxi.

4.2.5. Ensaio de Calor Úmido (ECU)

Para avaliar o desempenho frente a umidade, os capacitores e os corpos de prova de cada sistemas epóxi foram submetidos a condição de 40 °C e 93% de umidade relativa (UR) por 1000 horas, equivalentes a 42 dias em uma câmara climática Tenney, modelo Benchmaster 4 (Figura 4.5), capaz de manter a temperatura e umidade controlada. Os capacitores foram energizados com 63V durante todo o período. O ensaio foi realizado conforme norma AEC-Q200 D (*Automotive Electronics Council*) utilizando-se 30 amostras de cada versão.

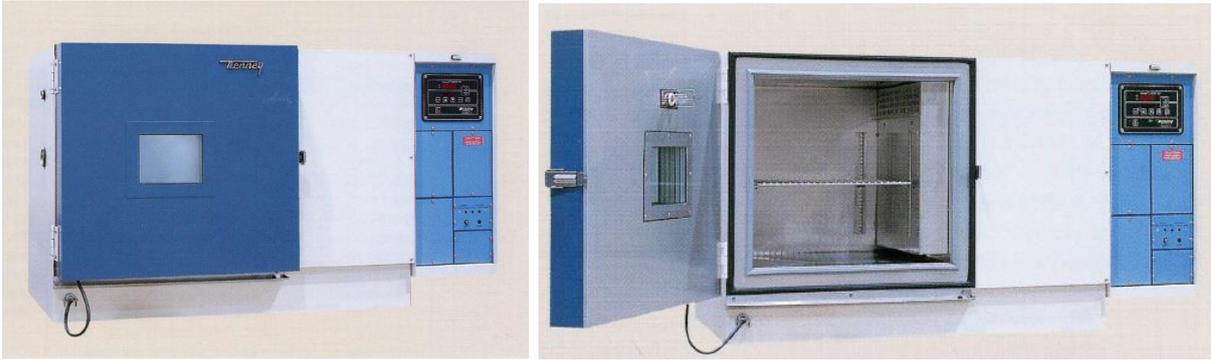


Figura 4.5. Câmara climática para ensaio de calor úmido.

4.2.6. Ensaio de Ciclagem Térmica (ECT)

Para avaliar o desempenho frente a variação térmica, os capacitores e corpos de prova dos sistemas epóxi foram submetidos a condição de ciclagem térmica em uma câmara climática Thermotron, modelo ATSS-80-6-6 (Figura 4.6), a temperaturas de -55°C a 125°C em 1.000 ciclos de 30 min em cada temperatura e tempo de transição de até 60 segundos, conforme o procedimento da norma AEC-Q200 D utilizando-se 30 amostras de cada versão. Este equipamento possui duas câmaras uma sobre a outra onde uma fica estabilizada na temperatura negativa e a outra na temperatura positiva. As amostras ficam acondicionadas em uma espécie de elevador no interior da câmara que ao completar o tempo naquela temperatura eleva as amostras até a outra câmara na outra temperatura realizando isto de forma cíclica até completar o tempo necessário.



Figura 4.6. Câmara climática utilizada para ensaio de ciclagem térmica.

4.2.7. Ensaio em Temperatura Máxima de Operação do Capacitor (ETM)

Para avaliar o desempenho frente a temperatura, o ensaio sob temperatura máxima de operação do capacitor foi realizado a 125°C, energizado a 40Vdc, durante 500 horas, baseado na norma AEC-Q200 D utilizando-se 30 amostras de cada versão. Os corpos de prova foram expostos à 125 °C durante 1000h, equivalentes a 42 dias. O ensaio foi realizado em uma estufa Ethik Technology, modelo 400.

4.2.8. Medição Elétrica (Capacitância)

Os capacitores foram caracterizados pela medida de capacitância através do equipamento Ponte Wayne Kerr modelo 6440B na frequência de 1kHz (Figura 4.7). A medida foi realizada no início e ao longo dos ensaios dos capacitores para acompanhamento do seu desempenho.



Figura 4.7. Ponte Wayne Kerr para medição de capacitância.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um equipamento TA Instruments modelo Q20. Para determinação da

temperatura de transição vítrea dos corpos de prova foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio e para o estudo da cinética de cura foram utilizados taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e 20 °C/min.

4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de degradação térmica dos sistemas epóxi foram realizadas em uma termobalança, modelo Q600 da TA Instruments utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, da temperatura ambiente até 600°C em atmosfera de nitrogênio.

4.3.3. Dureza Shore D

Para determinação da dureza dos corpos de prova dos sistemas epóxi utilizou-se um durômetro digital Shore D, modelo SXL-D, onde foi realizada medição em três pontos ao longo do comprimento do corpo de prova e os resultados obtidos foram a média do ensaio de 5 amostras.

4.3.4. Resistência ao impacto IZOD

A análise de resistência ao impacto IZOD foi realizada conforme a norma ASTM D256 em uma máquina IMPACTOR II, utilizado martelo de 2,75J. Foram utilizados corpos de prova de dimensões 63,5 mm x 12,70mm x 3,0 mm, sem entalhe. Os resultados obtidos foram a média do ensaio de oito amostras.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia dos sistemas epóxi foi realizada na superfície fraturada dos corpos de prova, utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), PHILIPS modelo XL30 no modo elétron secundário e faixa de aumentos de 1.500 vezes, tensão de aceleração de 20 kV, utilizando ouro para metalização das amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ESTUDO DA CINÉTICA DE CURA

A avaliação da cinética de cura dos sistemas epóxi foi realizada pelo método de Osawa. As curvas de DSC da cura da resina epóxi com os diferentes agentes de cura comerciais foram obtidas nas taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e 20 °C/min. As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as curvas de DSC para os sistemas epóxi A (base anidrido), B (base amina alifática) e C (base poliamidoamina), respectivamente.

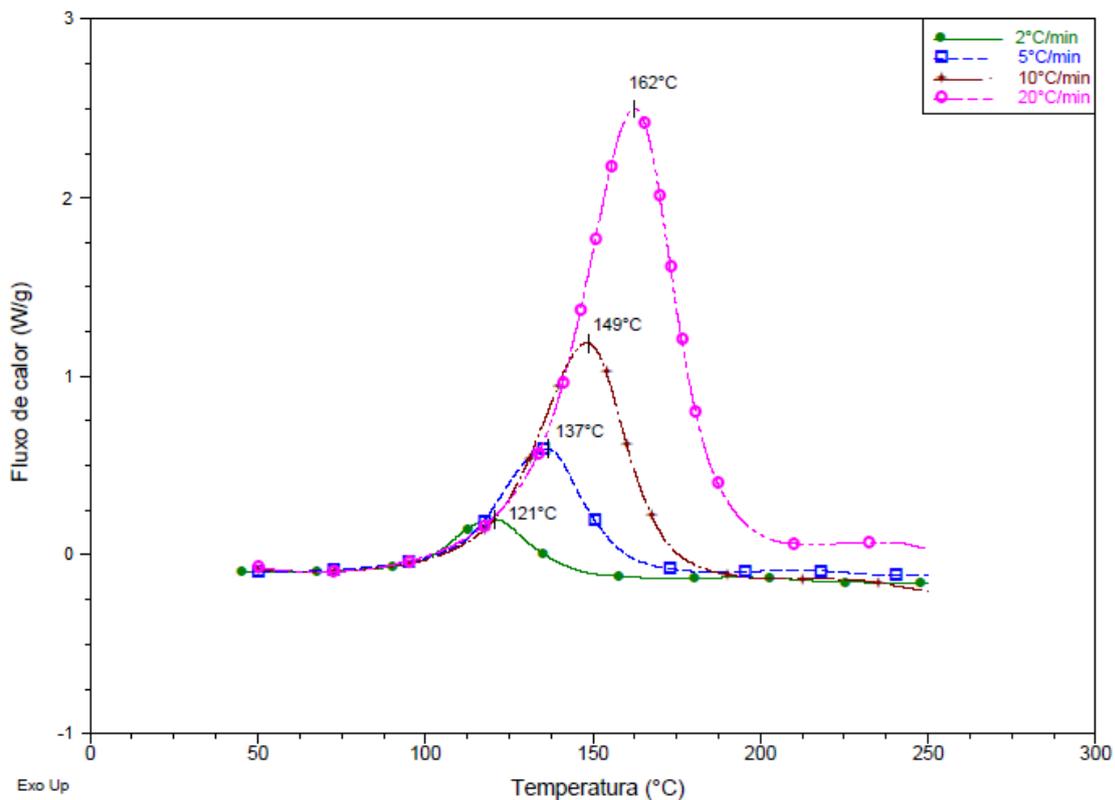


Figura 5.1. Curvas de DSC de cura do sistema epóxi A (base anidrido).

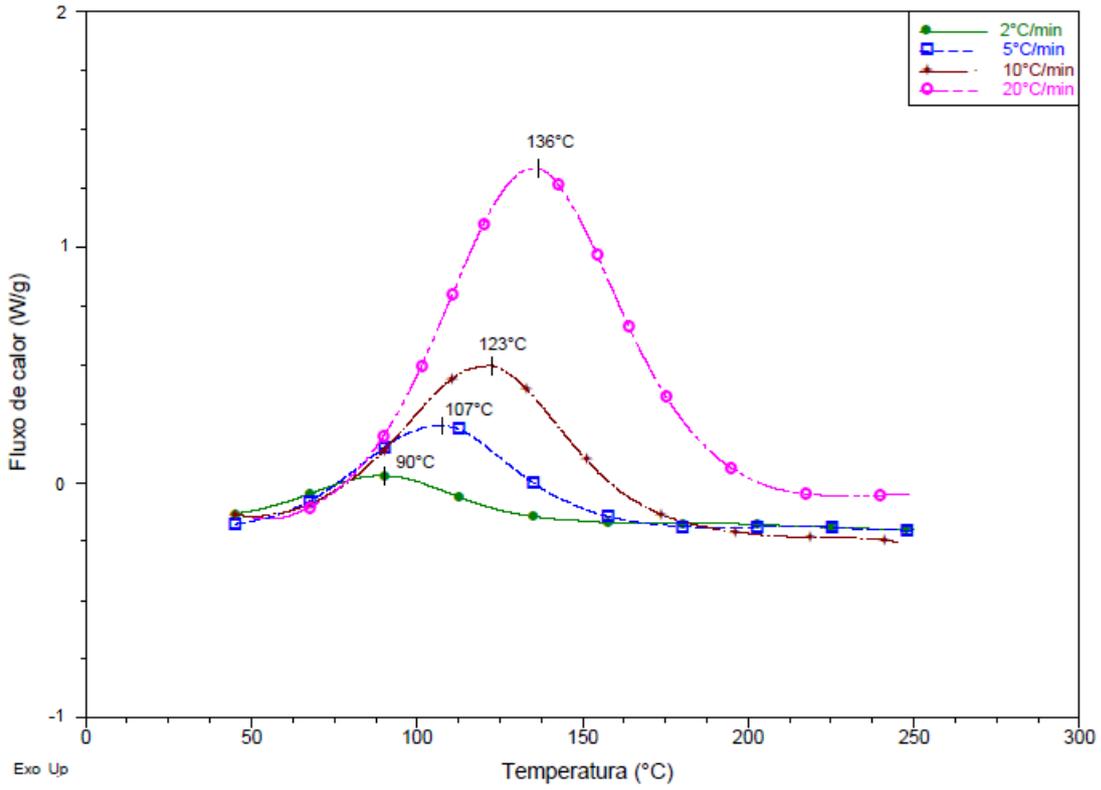


Figura 5.2. Curvas de DSC de cura do sistema epóxi B (base amina).

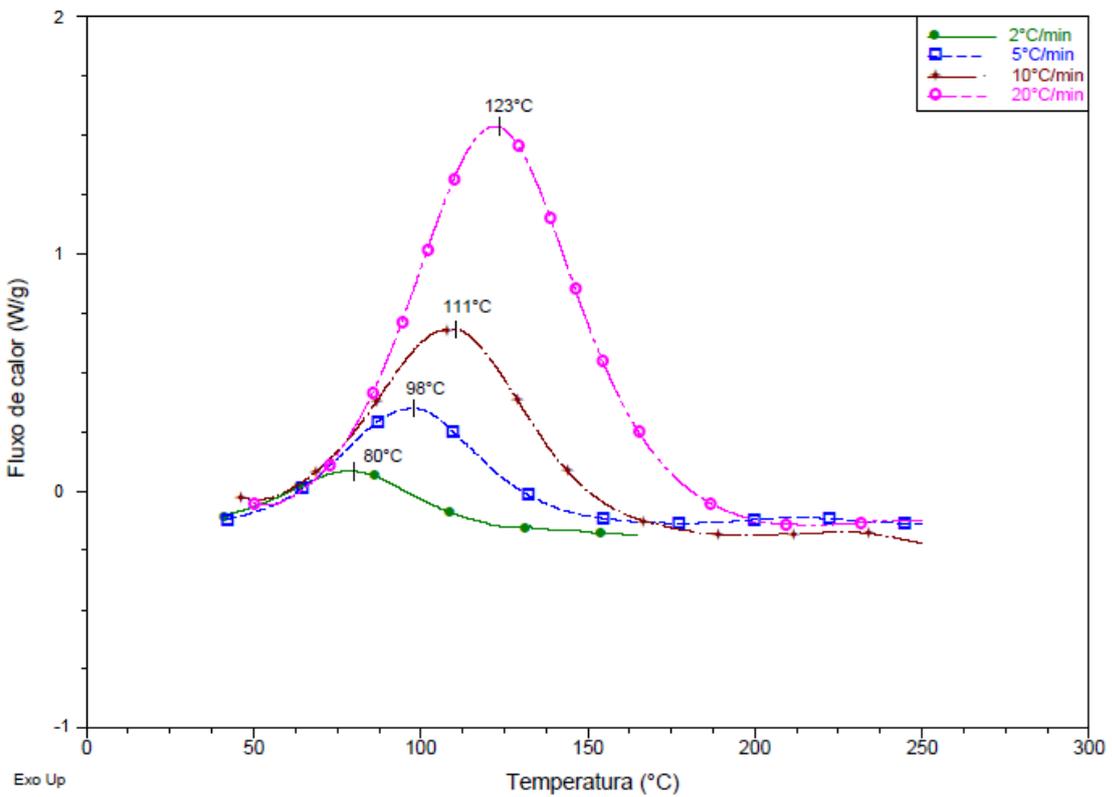


Figura 5.3. Curvas de DSC de cura do sistema epóxi C (base poliamidoamina).

Os picos exotérmicos, que correspondem ao processo de cura da resina epóxi, aumentaram nos três sistemas em taxas de aquecimento maiores. Com base nas temperaturas máximas de pico de cada curva e sua taxa de aquecimento obteve-se a correlação entre $\log_{10} \beta$ (onde β é a taxa de aquecimento em $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) versus $1/T$ (onde T é a temperatura máxima de pico, em K) conforme mostrado na Figura 5.4.

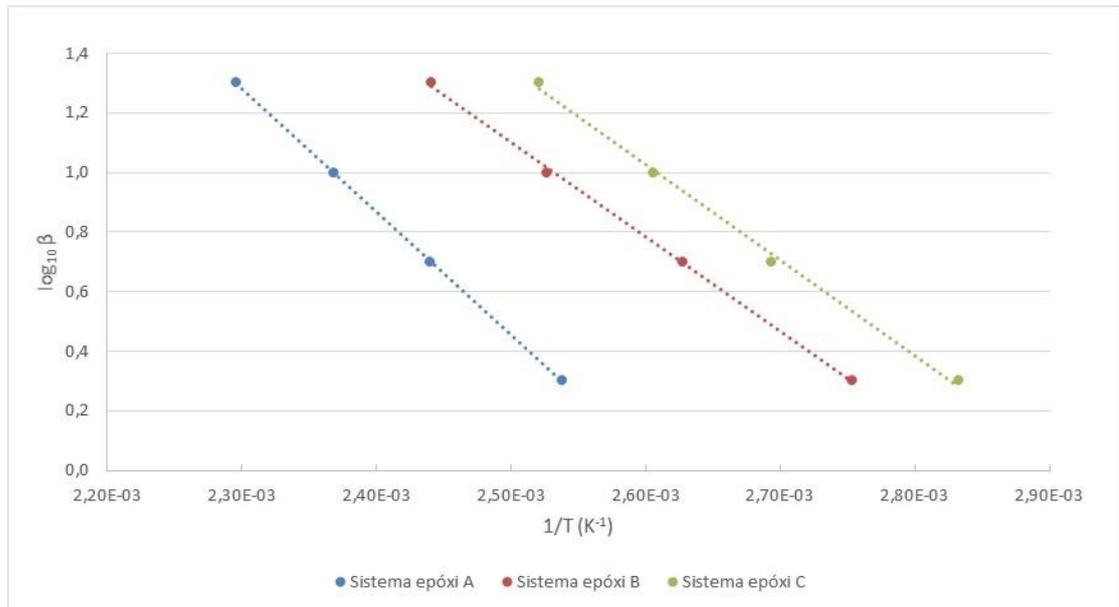


Figura 5.4. Relação entre o logaritmo da taxa de aquecimento (β) e temperatura máxima do pico dos sistemas epóxi.

Através da relação linear entre $\log \beta$ e $1/T$ pode-se determinar $[d \log \beta / d(1/T)]$ e, com isto calcular o valor da energia de ativação (E), conforme a Equação 4.2 (capítulo 4). A partir da Equação 4.3 (capítulo 4) obteve-se o valor do fator pré-exponencial (A). Os valores de E e A para cada sistema epóxi estão mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A).

Sistema epóxi	E (kJmol^{-1})	A (min^{-1})
A	72,4	$4,39 \times 10^8$
B	54,7	$6,79 \times 10^6$
C	55,3	$1,51 \times 10^7$

O valor de energia de ativação de $72,4 \text{ kJmol}^{-1}$ encontrado para o sistema epóxi A, a base de anidrido, é semelhante ao encontrado na literatura (72 kJmol^{-1}) para o mesmo tipo de resina epóxi e agente de cura (Montserrat, 1995). Enquanto que

outros estudos com diferentes anidridos apresentaram resultados na faixa de 64 a 84 kJmol^{-1} (Kumar, 2017; Rohde, 2015; Young, 2014). Conforme Tabela 5.1, pode-se observar que o sistema epóxi A apresentou maior energia de ativação quando comparado com os demais sistemas, chegando a ter um valor de energia 30% maior. Esta diferença se deve à natureza química dos agentes de cura, uma vez que o anidrido, ao invés de reagir diretamente com o grupo epóxido, necessita primeiramente, abrir o anel anidrido para reagir com os grupos hidroxila da resina epóxi conforme mecanismo mostrado na Figura 3.11. Esta etapa pode ser acelerada com um catalisador (amina terciária), conforme mostrado na Figura 3.12 (Costa, 2011; Yang, 2014). Entretanto, para os sistemas B e C, que possuem grupo funcional amina, a reação ocorre diretamente com o grupo epóxido conforme mostrado na Figura 3.8.

Para os sistemas epóxi B e C foram encontrados valores de energia de ativação similares, de 54,7 e 55,3 kJmol^{-1} , respectivamente. Os valores determinados são da mesma ordem de grandeza de outros estudos para resina epóxi DGEBA com uma poliamidoamina, em torno de 53,8 kJmol^{-1} (Ghaffaria, 2012).

No processamento industrial da resina epóxi para o encapsulamento de capacitores, o sistema epóxi A tem indicação conforme ficha técnica do fabricante para realização da cura à 100°C. Para uma aplicação prática dos dados obtidos do estudo da cinética de cura, através da equação de Arrhenius (Equação 3.4), foi calculado a constante cinética k e também o tempo de meia vida ($t_{1/2}=0,693/k$) para a reação de cura de cada sistema epóxi nas temperaturas de 50, 80 e 100°C, para fins de comparação entre os sistemas (Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Constante cinética e tempo de meia vida da reação de cura dos sistemas epóxi.

Sistema epóxi	T (°C)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
A	50	8,82x10 ⁻⁴	786
	80	8,69x10 ⁻³	80
	100	3,26x10 ⁻²	21
B	50	9,85x10 ⁻³	70
	80	5,55x10 ⁻²	13
	100	1,51x10 ⁻¹	5
C	50	1,71x10 ⁻²	40
	80	9,85x10 ⁻²	7
	100	2,71x10 ⁻¹	3

Observa-se que o sistema epóxi A possui o tempo de meia vida da reação de cura superior aos sistemas epóxi B e C, onde a diferença mais significativa está à 50°C. Neste caso, o sistema A apresenta um elevado tempo de meia vida da reação (mais de 13h) o que tornaria um processamento inviável para produção em massa em um processo contínuo. Com o intuito de reduzir o tempo, o processamento se dá a 100°C onde o tempo de meia vida cai drasticamente de horas para 21 minutos. Contudo para os sistemas B e C, utilizando-se temperatura de 100°C sua cura seria muito rápida, com 5 e 3 minutos de tempo de meia vida, respectivamente. Por outro lado, um tempo muito curto de cura pode não ser tão favorável em um processo industrial devido a outros fatores como a fluidez e viscosidade da resina ao ser inserida no componente. Nesta etapa, a resina ainda líquida precisa preencher os espaços vazios do recipiente e expulsar o ar evitando a formação de bolhas e outros defeitos de encapsulamento. Com isto, trabalhando-se com uma temperatura de cura de 80°C para os sistemas B ou C em seu processamento tornaria mais rápido que o sistema A e ao mesmo tempo gerando uma economia de energia quando comparado a utilização de estufas à 100°C.

5.2. PROPRIEDADES TÉRMICAS

As amostras foram analisadas por TGA em atmosfera inerte a fim de investigar a estabilidade térmica dos sistemas epóxi com os diferentes agentes de cura. Nas

Figuras 5.5 e 5.6 são apresentados os termogramas referentes às curvas de perda de massa e a derivada da curva termogravimétrica (DTG), respectivamente.

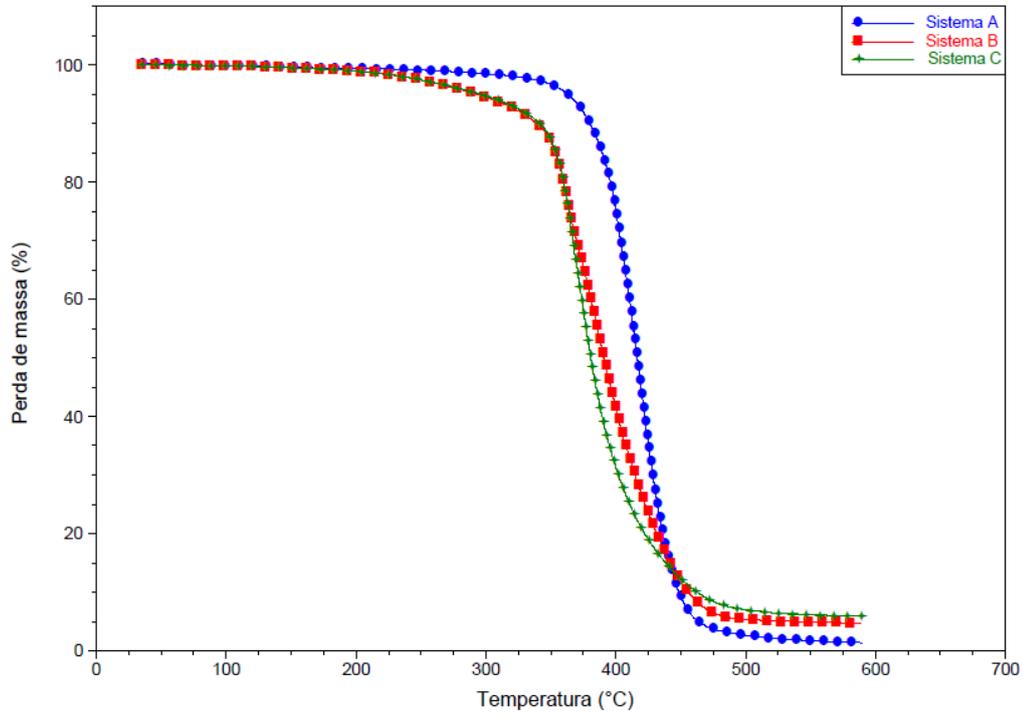


Figura 5.5. Curva de TGA dos sistemas epóxi.

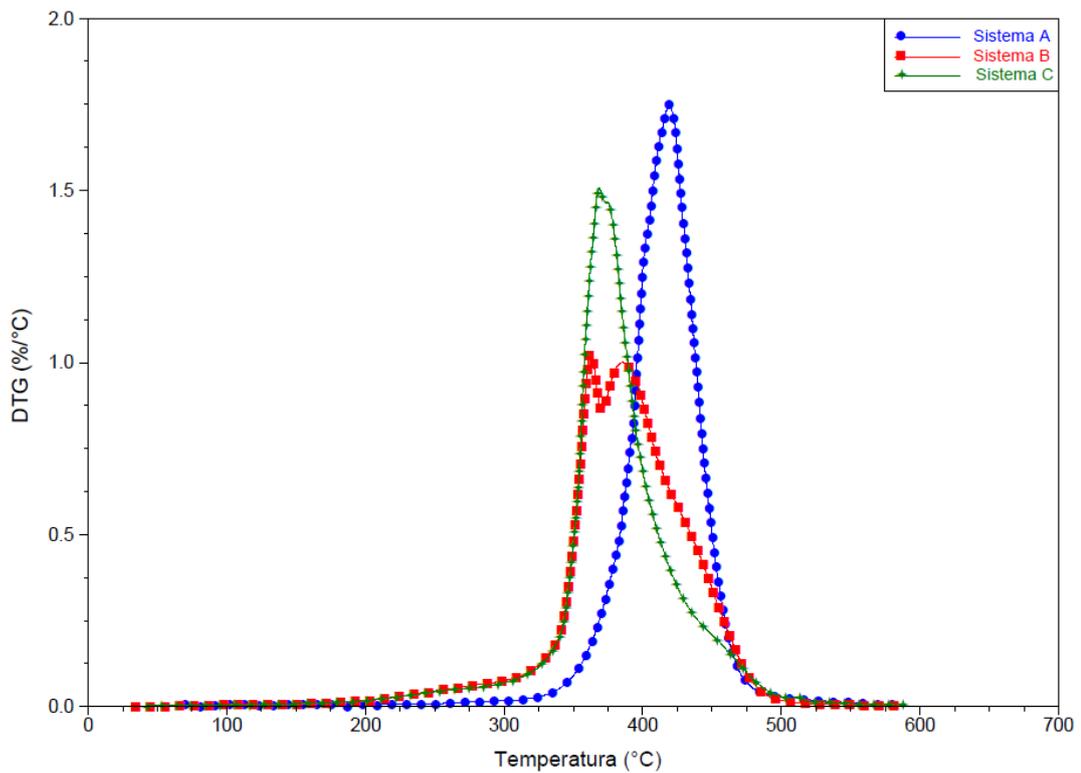


Figura 5.6. Curva de DTG dos sistemas epóxi.

A Figura 5.5 mostra que o sistema A se manteve termicamente estável até 270°C, quando começou a degradação em uma única etapa até aproximadamente 500°C deixando um resíduo de 0,3%. A curva de DTG do sistema A (Figura 5.6) apresenta pico de degradação térmica de 419°C, similar ao valor de 415°C encontrado na literatura para um sistema similar com DGEBA/MTHPA/DMP-30 (Wang, 2016).

O sistemas B e C se mantiveram estáveis termicamente até 170°C, sendo que o sistema B apresentou degradação em duas etapas e o sistema C em uma etapa. Ambos apresentaram degradação até aproximadamente 500°C deixando resíduo de 4,8 e 5,9%, respectivamente. A curva DTG (Figura 5.6) apresenta dois picos de degradação para o sistema B, de 362 e 388°C enquanto que o pico do sistema C é em 368°C.

A diferença no comportamento de degradação observada nos três sistemas está diretamente relacionada a natureza do agente de cura utilizado, uma vez que a resina epóxi é a mesma (DGEBA) em todos os sistemas. No sistema epóxi A, o agente de cura utilizado é a base de anidrido de cadeia cíclica e foi o sistema com maior resistência térmica quando comparado com os a base de amina e poliamidoamina alifáticas, isto pode indicar que o agente de cura anidrido apresenta um grau de reticulação maior que os demais sistemas necessitando, assim, de maior energia para romper as ligações. Os sistemas B e C, apresentaram resistência térmica similares, porém com características diferentes pois o sistema B apresentou dois picos máximos de degradação. Enquanto o sistema C é a base de uma poliamidoamina, o sistema B é formado pelo agente de cura dos produtos da reação de ácidos graxos de *tall oil* (TOFA) com tetraetilenopentamina (TEPA), isto é, uma poliamidoamina e um excesso de TEPA. Com isto existem dois tipos de substâncias como agente de cura, ambas com grupo funcional amina porém uma de cadeia maior derivada de ácidos graxos e outra pequena propriamente da TEPA o que faz com que o sistema reticulado tenha uma rede com diferentes tamanhos de cruzamento.

As amostras dos sistemas epóxi A, B e C também foram analisadas por DSC para determinar sua temperatura de transição vítrea (T_g) em sua condição inicial e

após os ensaios de calor úmido (ECU), ciclagem térmica (ECT) e temperatura máxima (ETM), conforme dados apresentados em Anexo I.

Tabela 5.3. Temperatura de transição vítrea dos sistemas epóxi.

Sistema epóxi	Temperatura de Transição Vítrea, Tg (°C)			
	Inicial	ETM ¹⁾	ECT ²⁾	ECU ³⁾
A	72	79	62	71
B	46	50	46	44
C	41	49	45	43

¹⁾ ETM: ensaio temperatura máxima de operação do capacitor.

²⁾ ECT: ensaio de ciclagem térmica.

³⁾ ECU: ensaio de calor úmido.

A Tabela 5.3 mostra os valores de Tg encontrados para cada sistema epóxi após as diferentes condições ensaiadas e seu valor inicial. Observou-se que o sistema epóxi A apresenta maior Tg em relação aos sistemas B e C. Em relação ao efeito da temperatura de 125°C no ensaio ETM, houve um pequeno aumento na Tg em todos sistemas e isto se deve a um efeito de pós-cura do sistema epóxi uma vez que para um determinado sistema epóxi, a Tg está relacionada com a reticulação, com isto uma Tg maior corresponde a uma densidade de reticulação maior. (Yang, 2015).

Em relação ao ECU, a condição de umidade de 93% e a temperatura de 40°C não teve efeito significativo no valor de Tg no período ensaiado em todos sistemas. Foi observado uma pequena redução da Tg nas amostras A e B, que pode estar relacionado a efeitos de plastificação causados pela absorção de umidade (Xian, 2007) e observado um pequeno aumento da Tg na amostra C, que pode indicar que o efeito de pós-cura foi mais pronunciado que o efeito plastificante da absorção de umidade (Xian, 2007).

Já no ECT, houve comportamentos diferentes na Tg dos sistemas epóxi, onde houve um decréscimo de 10°C na Tg do sistema A enquanto os sistemas B e C apresentaram Tg igual ou superior. Esta diferença pode ter ocorrido devido a diferença de grau de reticulação entre os sistemas, onde os sistemas B e C por possuírem Tg inicial menor que o sistema A, favorecem maior mobilidade das cadeias à temperaturas menores que o sistema A. Enquanto que no sistema A, por

apresentarem menor mobilidade das cadeias favorecem um acúmulo de tensões maior durante os ciclos (principalmente a cada resfriamento) resultando em uma redução do valor de Tg.

5.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.3.1. Dureza Shore D

A dureza dos corpos de prova das amostras foram determinadas através do método Shore D. A Figura 5.7 mostra os valores de Dureza Shore D encontrados para cada sistema epóxi, na sua condição inicial e após os ensaios climáticos.

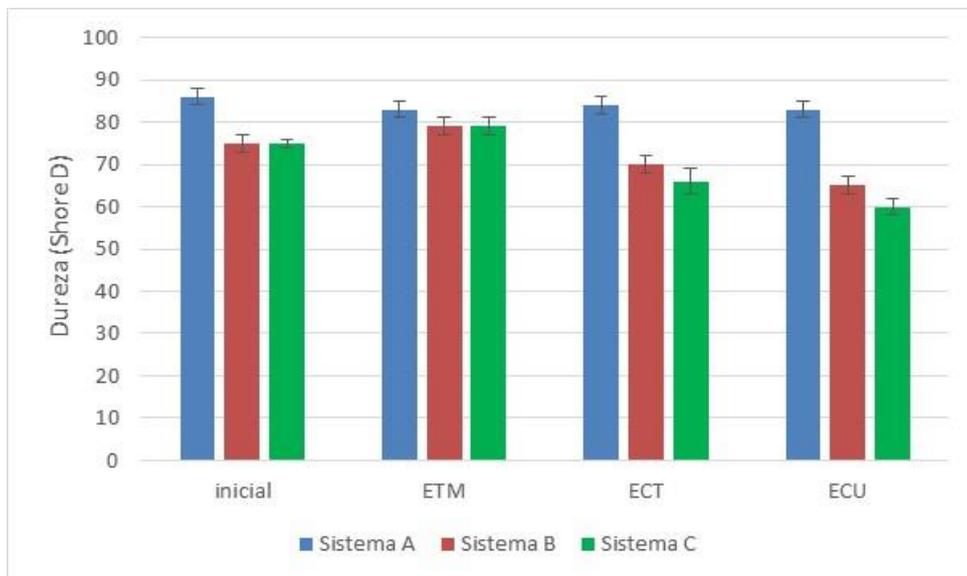


Figura 5.7. Valores e desvio padrão de Dureza Shore D dos sistemas epóxi na condição inicial, após os ensaios de calor úmido (ECU), ciclagem térmica (ECT) e temperatura máxima (ETM).

Foi observado que o sistema A possui dureza inicial de 86 e, após os ensaios climáticos de ETM, ECT e ECU, o sistema A apresentou apenas uma pequena redução de dureza de 3%, em média. No sistema B, que apresentou dureza inicial de 75 houve um aumento de 5% na dureza após exposição a temperatura no ETM. Após os ciclos térmicos do ECT a dureza do sistema B reduziu 7% enquanto que após a exposição à umidade no ECU o sistema perdeu 13% de dureza. O sistema C também apresentou aumento de 5% após ETM, similar ao sistema B, porém sofreu redução de dureza maior após os ensaios de ciclos térmicos (ECT) e de umidade (ECU), chegando a perder 12 e 20% respectivamente.

Ao comparar os sistemas epóxi entre si, observa-se que o sistema A possui maior dureza em relação aos demais e que sofre pouca alteração frente aos ensaios climáticos, isto está associado ao agente de cura anidrido metil tetra-hidroftálico, que possui uma estrutura cíclica que torna o sistema mais rígido com menor flexibilidade devido a estas unidades rígidas. Enquanto que os sistemas B e C, por possuírem agentes de cura com cadeias lineares, apresentam dureza inferior ao sistema A. Em relação ao ensaio de temperatura, os sistemas B e C apresentaram um pequeno aumento da dureza, podendo ter sido gerado por um processo de pós-cura dos sistemas, onde a energia térmica fornecida pode ter promovido mais reticulação do sistema e com isto levar ao aumento de dureza. Entretanto, no ensaio de ciclos térmicos, houve redução da dureza. Isto pode estar associado à variação de temperatura pois o aumento da temperatura proporciona uma expansão térmica e há um aumento da mobilidade da cadeia polimérica enquanto que no resfriamento há um processo de encolhimento e a temperatura baixa reduz a mobilidade da cadeia gerando um stress térmico que com os ciclos contínuos vai se agravando. Após exposição à umidade (ECU) a dureza dos sistemas B e C diminuíram significativamente e isto está associado a absorção de umidade de cada sistema e ao efeito plastificante gerado pela umidade na cadeia polimérica similar ao descrito na literatura (Xian, 2007).

5.3.2. Resistência ao impacto IZOD

A resistência ao impacto IZOD dos sistemas epóxi foi analisado em corpos de prova e os valores encontrados da resistência inicial e após os ensaios térmicos e de umidade (ETM, ECT e ECU) estão mostrados na Figura 5.8.

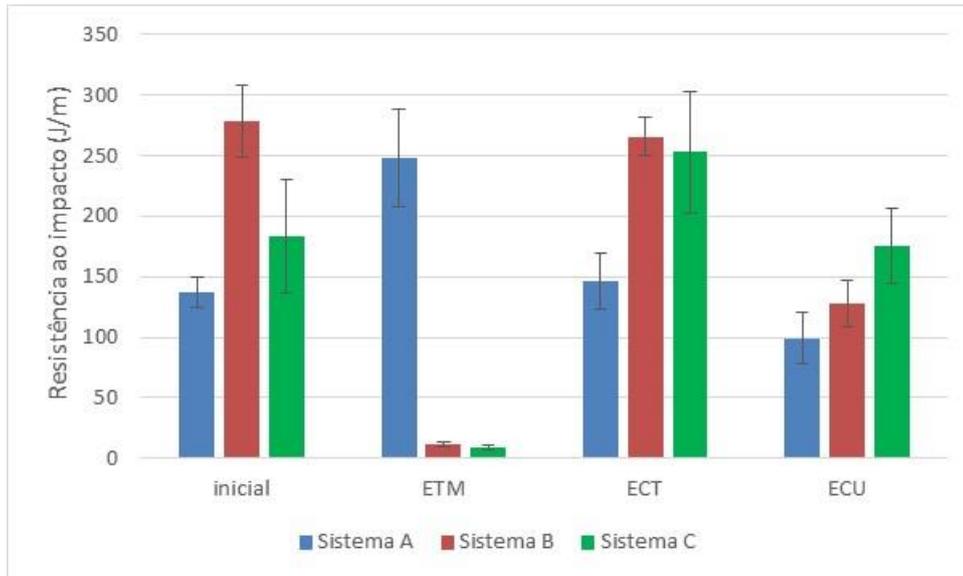


Figura 5.8. Valores e desvio padrão de resistência ao impacto IZOD dos sistemas epóxi na condição inicial, após os ensaios de calor úmido (ECU), ciclagem térmica (ECT) e temperatura máxima (ETM).

Os resultados mostram que o sistema A apresentou inicialmente resistência ao impacto de 137 J/m e que houve um aumento significativo da resistência após exposição a temperatura no ETM, chegando a aumentar 81%. Após os ciclos térmicos do ECT não houve variação significativa. Enquanto que após a exposição a umidade no ECU houve uma redução da resistência ao impacto de aproximadamente 30%.

O sistema B, que apresentou resistência ao impacto de 279 J/m, sofreu perda significativamente da resistência após exposição à temperatura (ETM) atingindo apenas 12 J/m, o que representa redução de 96%. Quanto ao comportamento frente a ciclos térmicos (ECT) não houve variação significativa, enquanto que após exposição à umidade (ECU) houve redução de aproximadamente 50% da resistência.

No sistema epóxi C, que partiu de uma resistência inicial de 183 J/m também sofreu uma grande redução da resistência após exposição à temperatura (ETM) similar ao sistema B, apresentando valor de 9 J/m que representa queda de 95%. Nos ciclos térmicos (ECT) o sistema C apresentou aumento da resistência ao impacto de aproximadamente 40% enquanto que após exposição à umidade (ECU) não houve variação significativa.

Comparando-se os resultados, observa-se que o sistema formado com agente de cura anidrido (sistema A) apresentou ótima resistência ao impacto após exposição à temperatura de 125°C por 1000h no ETM, enquanto que os demais sistemas a base de amina alifática e poliamidoamina demonstraram baixíssima resistência. O aumento de resistência observado no sistema A em relação a seu valor inicial pode ter sido causado pelo efeito de pós-cura, como foi identificado no aumento de sua Tg conforme Tabela 5.3. A diferença significativa de comportamento dos sistemas epóxi frente à exposição prolongada a temperatura está associada à sua resistência térmica. Na análise TGA foi observado que o sistema A apresenta temperatura inicial de degradação à 270°C enquanto que os sistemas B e C à 170°C, portanto a exposição à uma temperatura próxima a esta por um período prolongado afetou a propriedade mecânica dos sistemas B e C devido a sua degradação térmica.

Após exposição aos ciclos térmicos no ECT, o comportamento das resinas frente a resistência mecânica não sofreu alteração significativa, exceto o sistema C, que apresentou um aumento da resistência que pode ter sido causado por um efeito de pós cura, onde aumenta-se o número de ligações cruzadas, pois foi o único sistema a apresentar um aumento de Tg após ECT. Além de ser o sistema que tem a maior velocidade de reação de cura e com isto durante o ciclo positivo de temperatura do teste por 30 min foi suficiente para promover um aumento da reticulação mais pronunciado que os demais sistemas.

Em relação à exposição a umidade no ECU, o sistema epóxi B foi o mais afetado chegando a uma redução de 50% na sua resistência ao impacto, seguido do sistema A com redução de 30% enquanto o C não apresentou variação significativa. Pode-se relacionar este ensaio com a propensão a absorção de água de cada sistema e isto pode influenciar as propriedades mecânicas da resina epóxi. Conforme Hu et al (2015), a inclusão de um agente de cura mais rígido, ou seja com grupos cíclicos e benzênicos reduz a mobilidade da cadeia polimérica que além de resultar em um aumento da Tg, leva também a uma redução na absorção de água. Desta forma, como o sistema epóxi B é formado com agente de cura de cadeia longas, pois contém cadeias de ácidos graxos longos em sua estrutura (TOFA com TEPA), isto o torna mais susceptível à absorção de umidade frente aos demais agentes de cura

estudados e conseqüentemente o sistema que teve maior perda de resistência ao impacto.

Através destes resultados é possível observar que o sistema A apresenta bom desempenho frente à exposição prolongada a temperatura de 125°C ao contrário dos sistemas B e C que apresentaram grande queda de suas propriedades mecânicas. Com isto, o sistema A seria o mais indicado para aplicações onde exige-se exposição prolongada a temperaturas maiores. Enquanto que o sistema C apresentou melhor desempenho em relação à exposição prolongada a umidade, pois não apresentou redução de propriedade mecânica, portanto, através destes resultados seria o mais indicado para uso em aplicações que requeiram condições de umidade elevada.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície fraturada dos corpos de prova foi analisada por MEV. As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 mostram as micrografias de MEV dos sistemas epóxi A, B e C, respectivamente, em sua forma inicial e após os diferentes ensaios de exposição à condições de temperatura e umidade (ETM, ECT e ECU).

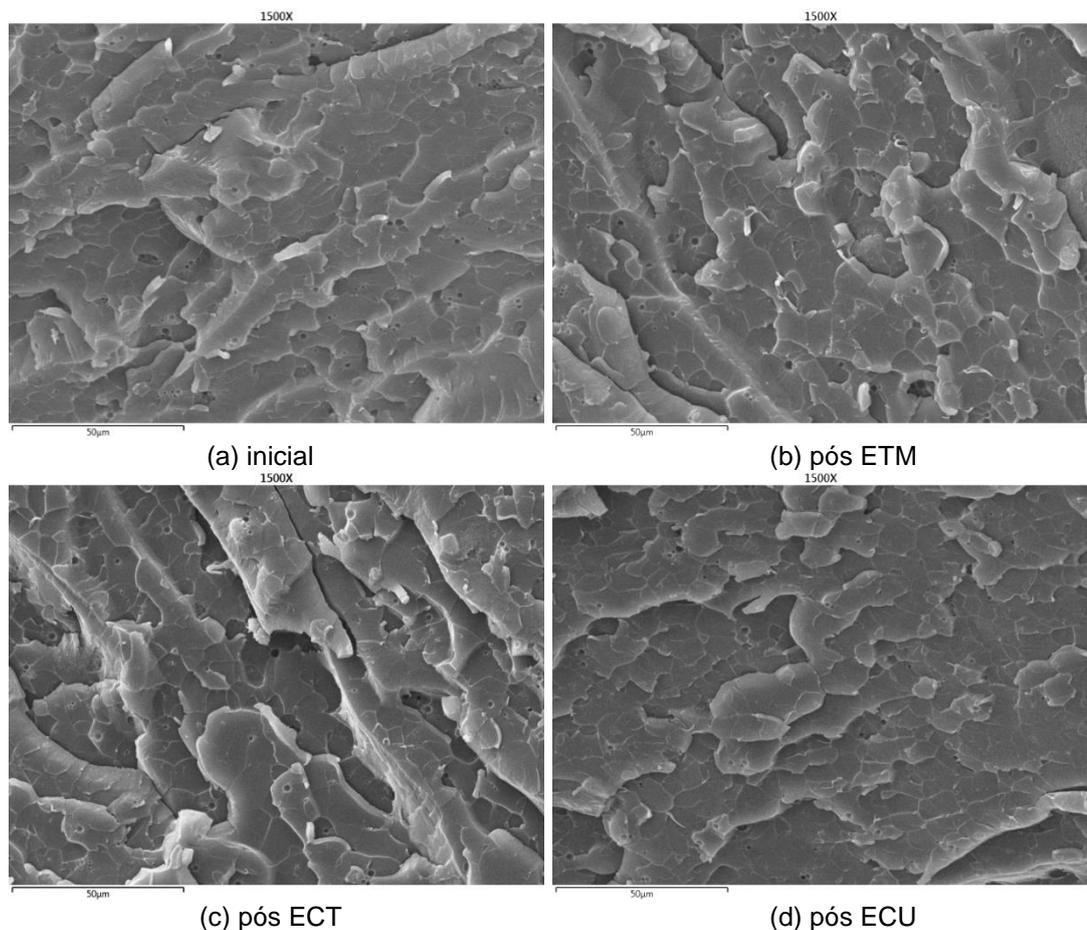


Figura 5.9. Micrografia de amostra do sistema epóxi A, inicial (a), pós ETM (b), pós ECT (c) e pós ECU (d).

Pode-se observar através da Figura 5.9 que a superfície fraturada do sistema epóxi A em sua forma inicial apresenta regiões rugosas com formas similares a escamas e uma estrutura irregular indicando uma característica de fratura frágil. Na micrografia da amostra após exposição à temperatura (ETM), ciclos térmicos (ECT) e exposição à umidade (ECU) a superfície é muito semelhante a forma inicial.

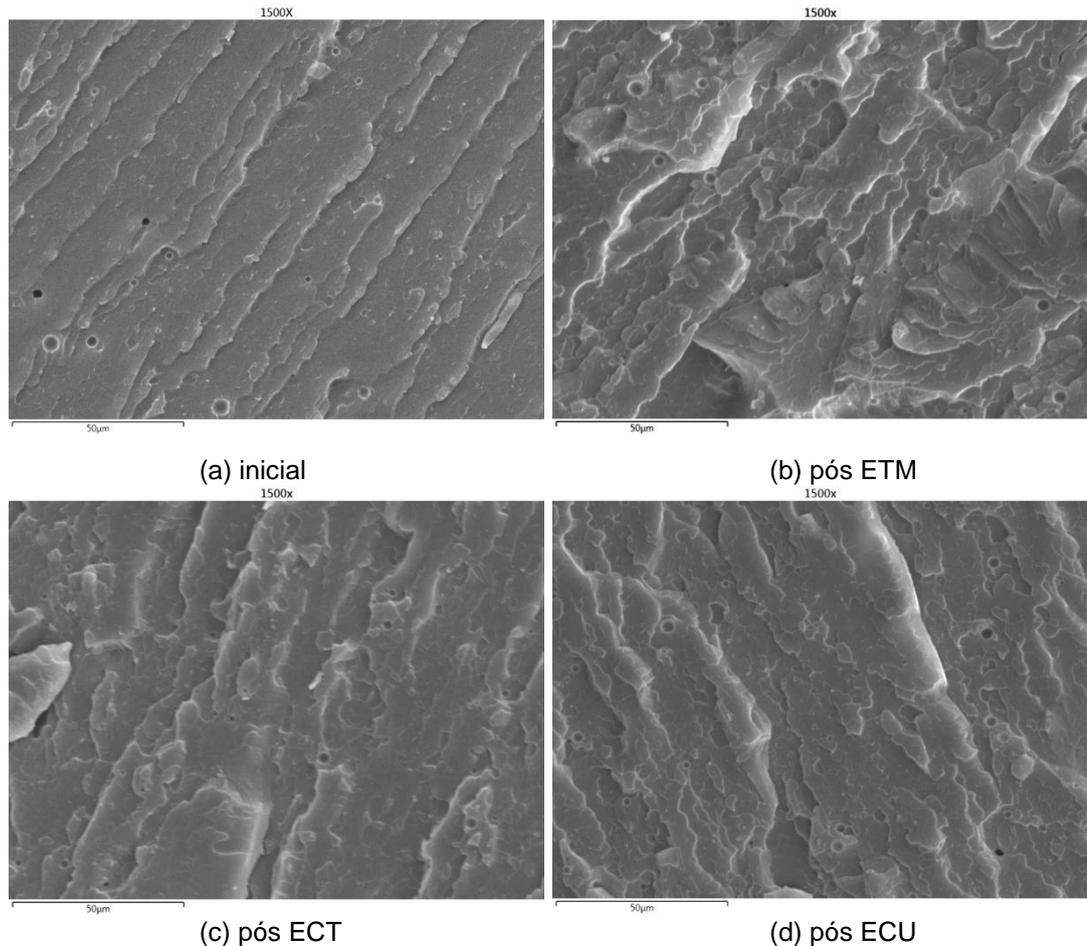


Figura 5.10. Micrografia de amostra do sistema epóxi B, inicial (a), pós ETM (b), pós ECT (c) e pós ECU (d).

Na micrografia da amostra do sistema epóxi B, Figura 5.10, observa-se na condição inicial uma superfície mais plana e regular, com relevos em forma de escamas com extensão linear em uma direção. Quando comparado com a superfície inicial do sistema A, observamos uma diferença significativa, onde a superfície mais plana e com menores irregularidades indica uma fratura mais dúctil do sistema B em relação ao A. Isto corrobora com o resultado de resistência ao impacto, onde o sistema A apresentou menor valor de resistência quando comparado com o sistema B. Associa-se isto ao fato do sistema epóxi B ser formado por agente de cura de cadeias longas (TOFA e TEPA) o que introduz maior flexibilidade na estrutura epóxi formada do que o grupo cíclico do agente de cura anidrido do sistema A, similar à característica observada por Mustata (2017) ao comparar as micrografias de dois agentes de cura de estruturas diferentes.

Em relação à superfície das amostras do sistema B após exposição a temperatura (ETM) apresenta formas mais irregulares e um aspecto mais rugoso na sua superfície o que indica uma fratura mais frágil do que observada na sua forma inicial, este resultado também está de acordo com o encontrado na resistência ao impacto, onde após exposição a temperatura, o corpo de prova deste sistema apresentou baixa resistência, ou seja, mais frágil. As micrografias da superfície após exposição à ciclos térmicos (ECT) e à umidade (ECU) se apresentam de forma intermediária entre a forma inicial mais lisa e a forma mais rugosa e irregular observada na amostra do ETM, assim como observado no ensaio de impacto IZOD onde estas apresentaram valores intermediários de resistência entre o inicial e após ETM.

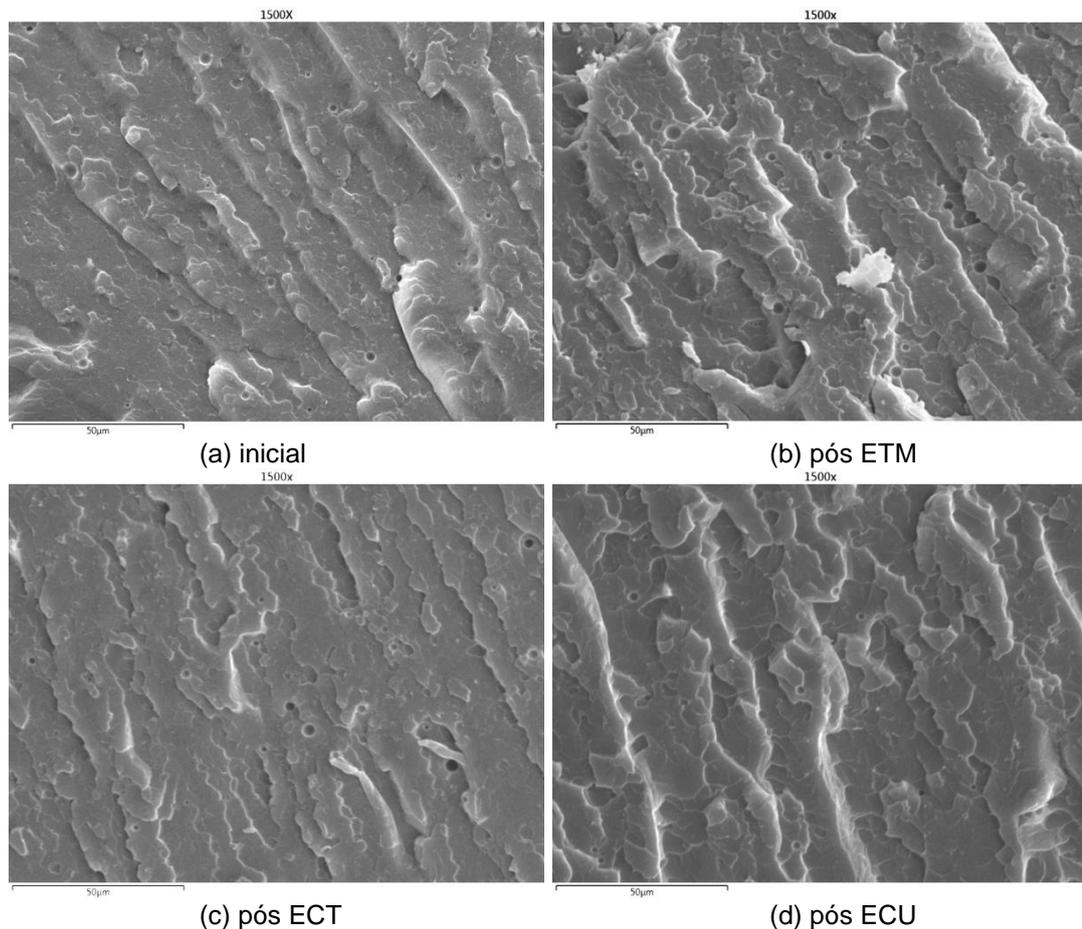


Figura 5.11. Micrografia de amostra do sistema epóxi C, inicial (a), pós ETM (b), pós ECT (c) e pós ECU (d).

A amostra do sistema epóxi C, mostrado na Figura 5.11, apresentou características similares ao sistema B como já descritas, porém com superfície

ligeiramente mais rugosa. Além disto, é possível observar dentre as amostras inicial, ETM, ECT e ECU, que a amostra com superfície mais plana e de menor irregularidade foi a ECT, que apresentou maior resistência ao impacto dentre elas no grupo do sistema epóxi C.

5.4. DESEMPENHO DO CAPACITOR

Os capacitores de filme encapsulados com cada um dos sistemas epóxi em estudo tiveram seu desempenho avaliado pela variação de capacitância frente aos ensaios de exposição à temperatura máxima do capacitor (ETM), exposição à ciclos térmicos (ECT) e exposição à umidade (ECU).

5.4.1. Ensaio de Calor Úmido (ECU)

No ensaio de calor úmido os capacitores foram ligados à uma tensão elétrica de 63V e acondicionados em uma câmara climática sob 40°C e 93% de umidade relativa durante 1000 horas. A capacitância de cada capacitor foi medida antes do início do teste (0h), após 250, 500 e 1000 horas de teste, conforme dados apresentados no Anexo II. A variação média de capacitância encontrada para cada versão de capacitor com cada sistema epóxi é mostrada graficamente na Figura 5.12.

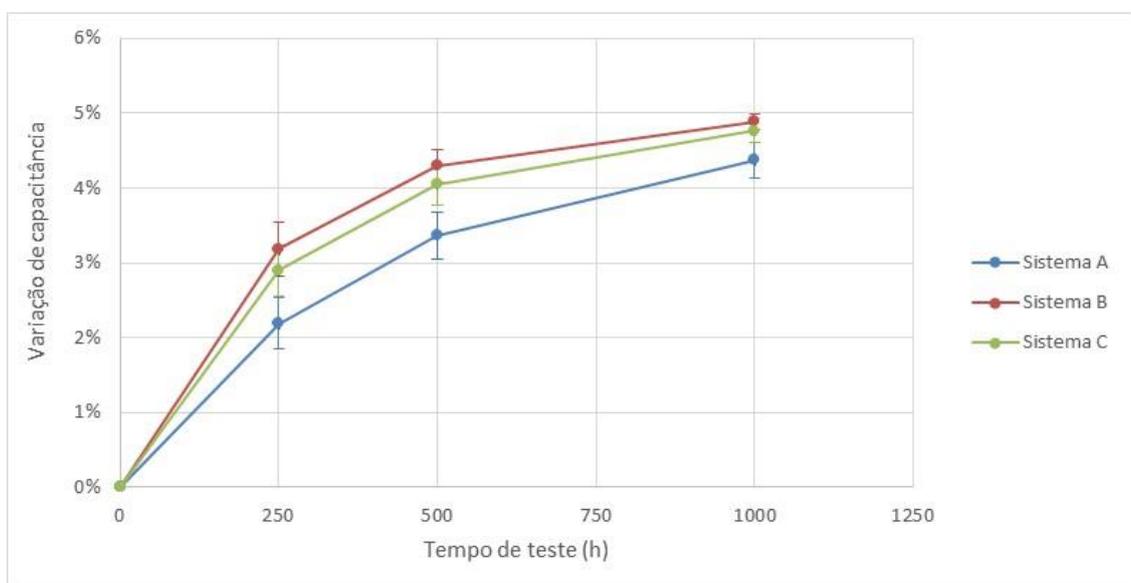


Figura 5.12. Variação de capacitância no ensaio de calor úmido.

Pode-se observar, através da Figura 5.12, que a capacitância aumenta ao longo do tempo de teste em todas as versões de resinas. Este comportamento está associado à absorção de umidade do material dielétrico do capacitor. O capacitor de filme em estudo utiliza PET como dielétrico e como é um polímero polar apresenta esta característica frente à umidade. Comparando o desempenho entre cada sistema, observa-se que o capacitor encapsulado com o sistema epóxi A apresenta aumento de capacitância menor em relação aos demais sistemas ao longo do tempo de teste. Isto indica que os sistemas B e C têm maior absorção e permeabilidade à umidade do que o sistema A, pois permitiram a entrada de maior quantidade de água para o dielétrico do capacitor chegando a um aumento em torno de 4,8% de capacitância ao final de 1000h de ensaio enquanto que o sistema A apresentou 4,4% de aumento de capacitância.

Para poder avaliar o nível de degradação que os capacitores poderiam ter sofrido durante o período de exposição à umidade e sob tensão elétrica eles passaram por uma etapa de secagem à 100°C por 48h para eliminar a umidade absorvida e sua capacitância foi novamente medida após atingirem a temperatura ambiente. Após a secagem, foi observado que a variação de capacitância entre o valor final encontrado e o inicial foi muito baixa. Os capacitores com sistema A apresentaram valor médio de 0,30% enquanto os capacitores com os sistemas B e C apresentaram variação de 0,04%, mas esta variação é igual ao erro associado ao equipamento de medição calibrado (0,04%). Isto mostra que praticamente não houve degradação do dielétrico e da camada metalizada do capacitor. Além disso, podemos concluir que o aumento em sua capacitância durante o ensaio foi relativo à absorção de umidade. Um dos principais modos de falha de capacitores de filme sob efeitos de umidade é a corrosão da sua camada metalizada (Wang, 2015) porém neste caso, como o capacitor utilizado é metalizado apenas com alumínio sua capacidade de corrosão é diminuída pela formação de óxido protetor em sua superfície e, portanto, não há efeito da corrosão. Conforme Godec et al (2013), através de estudo de capacitores de filmes metalizados com zinco-alumínio, o efeito da degradação pode ser reduzido aumentando-se o teor de alumínio em filmes de metalização de zinco-alumínio.

Nos resultados obtidos neste trabalho, uma pequena diferença entre os sistemas foi observada, onde o sistema A teve um incremento médio de 0,3%

enquanto não apresentaram variação na capacitância. Isto pode ser devido ao sistema epóxi A ter menor poder de absorção e permeabilidade à umidade e com isto, apresente maior dificuldade em eliminá-la no processo de secagem realizado. Este resultado é corroborado pelo resultado de dureza dos sistemas, onde os sistemas B e C, por serem formados por agentes de cura de cadeias lineares, tiveram uma redução de dureza associado a absorção de umidade maior que o sistema A que é formado por agente de cura de estrutura cíclica e com isto contém uma estrutura mais rígida.

5.4.2. Ensaio de Ciclagem Térmica (ECT)

No ensaio de ciclagem térmica os capacitores passaram por 1000 ciclos térmicos de -55 à 125°C, onde permaneciam 30 min em cada temperatura extrema e o tempo de transição entre cada temperatura era de até 60 segundos. A capacitância de cada capacitor foi media antes do início do teste (0h), após 500 e 1000 horas de teste, conforme dados apresentados no Anexo III. A variação média de capacitância encontrada para cada versão de capacitor com cada sistema epóxi é mostrada graficamente na Figura 5.13.

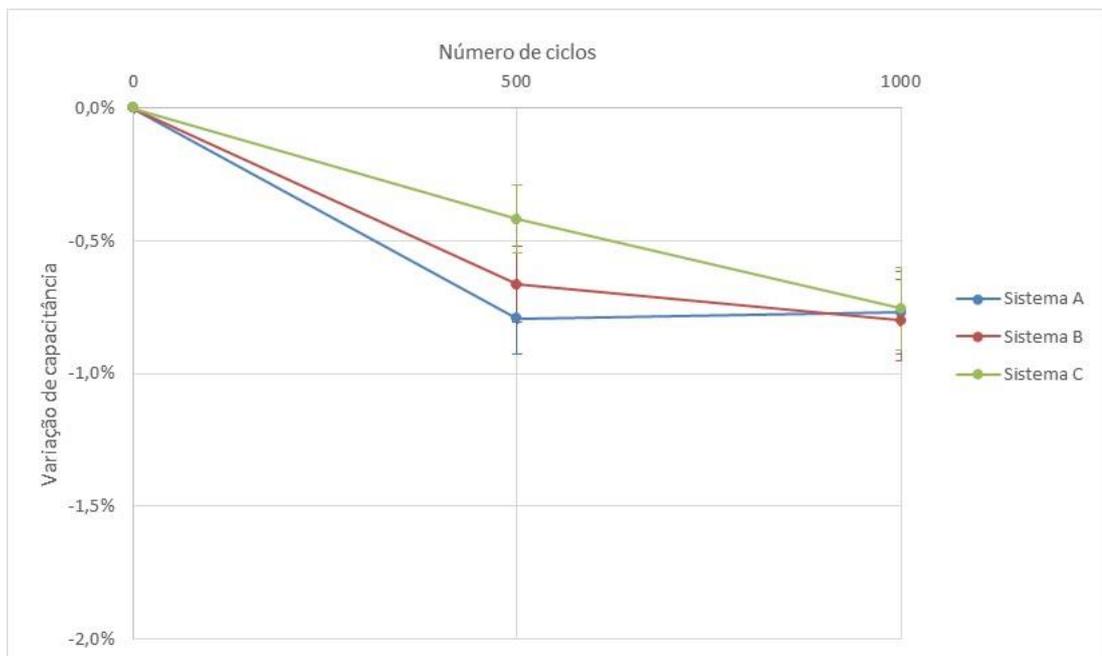


Figura 5.13. Variação de capacitância no ensaio de ciclagem térmica.

Na Figura 5.13 pode ser observado que há redução da capacitância ao longo do teste em todas versões de capacitor e o valor médio final de variação de capacitância é de -0,8% para todos sistemas, porém na etapa intermediária de teste observa-se diferença entre as amostras. Os capacitores com sistema epóxi A apresentaram uma maior redução da capacitância na primeira etapa de 500 ciclos enquanto que o sistema B e C apresentaram perdas menores. Na análise das propriedades mecânicas, o sistema A apresentou maior dureza e menor resistência mecânica do que os sistemas B e C frente aos ciclos térmicos e na comparação entre os sistemas B e C que apresentaram durezas similares, após os ciclos térmicos, o sistema C teve um incremento em sua resistência mecânica e estas diferenças podem estar relacionadas com esta pequena diferença de desempenho até a etapa intermediária de 500 ciclos do ensaio mas que ao final dos 1000 ciclos estabilizaram em um mesmo patamar de desempenho.

Por outro lado, outro critério de análise deste ensaio que também deve ser considerado é o aparecimento de trincas na resina epóxi do capacitor, que mesmo não apresentando redução significativa de capacitância logo após ensaio, a presença de trincas na resina de encapsulamento do capacitor durante seu tempo de vida pode afetar seu desempenho pois deixaria o elemento do capacitor com seu dielétrico e metalização expostos a outras condições ambientes. Deste modo, a presença de trincas após ECT foi avaliada visualmente.

A partir da análise visual dos capacitores foi observado que o grupo com sistema epóxi A não apresentou nenhum capacitor com trinca enquanto o grupo com sistema epóxi B apresentou duas peças com trincas na resina (Figura 5.15), já o grupo com sistema epóxi C teve 5 capacitores com trincas na resina (Figura 5.16).

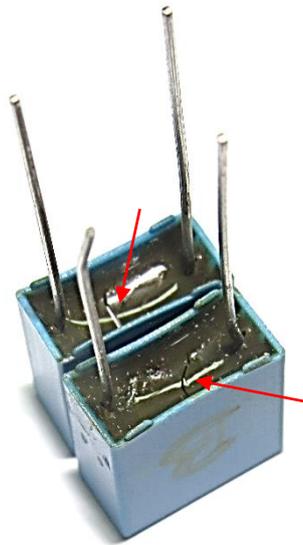


Figura 5.15. Capacitores com trincas do grupo com sistema epóxi B após ECT.

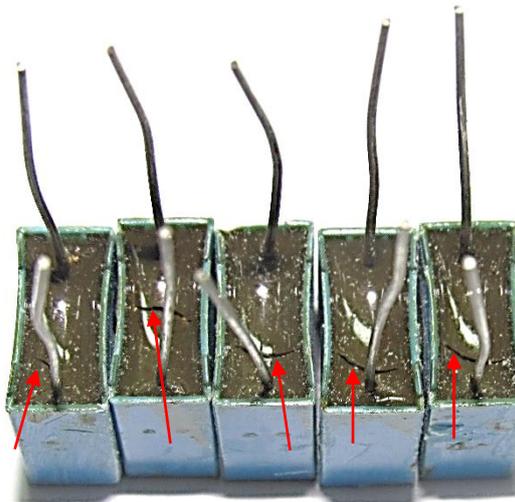


Figura. 5.16. Capacitores com trincas do grupo com sistema epóxi C após ECT.

Mesmo os sistemas epóxi B e C tendo apresentado maior resistência ao impacto do que o sistema A e não terem apresentado trincas no ensaio dos corpos de prova, a resina dos capacitores apresentou trincas após os ciclos térmicos. Isto ocorre devido à influência de outros fatores em torno da resina. Enquanto que o corpo de prova é constituído apenas do sistema epóxi, no capacitor a resina epóxi encontra-se em contato com outros materiais que o constituem e que também estão sofrendo alterações frente a variação de temperatura. Quando a temperatura aumenta induz tensões térmicas residuais devido a incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica entre a resina e os demais materiais constituintes do capacitor (filme dielétrico, camada de metal de contato, recipiente do capacitor e fio) que possuem diferentes

característica de expansão. As temperaturas mais altas facilitam a mobilidade da cadeia polimérica e levam a um certo grau de relaxamento dessas tensões. No entanto, ao resfriar, o relaxamento da tensão é refletido em um aumento da tensão interfacial entre os materiais. Além disso, a temperatura mais baixa reduz a mobilidade da cadeia polimérica, e estas tensões mecânicas não podem ser relaxadas no mesmo grau até o próximo ciclo começar, resultando em acúmulo de tensões de baixa temperatura dentro de cada ciclo. Esse efeito cumulativo se repete a cada ciclo, levando a um aumento residual do estresse que pode, eventualmente, promover a falha (Sousa, 2018).

5.4.3. Ensaio de Temperatura Máxima (ETM)

No ensaio de temperatura máxima de operação, os capacitores foram submetidos a 500h de exposição à temperatura de 125°C sob tensão de 40Vdc. A capacitância de cada capacitor foi medida antes do início do teste (0h), após 250 e 500 horas de teste, conforme dados apresentados no Anexo IV. A variação média de capacitância encontrada para cada versão de capacitor com cada sistema epóxi é mostrada graficamente na Figura 5.17.



Figura 5.17. Variação de capacitância no ensaio de temperatura máxima de operação.

É possível verificar, através da Figura 5.17, que ao longo do tempo de teste há uma redução da capacitância. Neste ensaio tem-se dois fatores importantes que terão efeito sobre o desempenho do componente: temperatura e tensão elétrica.

O aumento da temperatura pode causar mudanças na estrutura química do filme polimérico usado como dielétrico que podem resultar da ativação térmica de algumas reações químicas inativas a baixas temperaturas. A degradação de polímeros pode resultar de um excesso de fornecimento de energia para as cadeias de macromoléculas. Quando essa energia é concentrada em uma ligação química e excede sua energia de ativação, a quebra ocorre. Na maioria das vezes, as reações químicas envolvidas seguem o mecanismo via radical livre. A presença de um radical livre confere uma alta instabilidade à molécula. Para restaurar seu estado há uma grande probabilidade de iniciar reações químicas com compostos circunjacentes como oxigênio adsorvido (oxidação), umidade (hidrólise) ou até reações dentro da cadeia polimérica (de-polimerização). Estas reações químicas podem gerar divisões ou reticulação na sua cadeia principal levando a uma degradação progressiva das macromoléculas poliméricas (Makdessi, 2014; Albertini, 2011).

Sob condições de teste elétrico, defeitos no material dielétrico podem levar a uma quebra localizada do filme dielétrico. Tais eventos de ruptura resultam de uma descarga súbita e localizada de uma parte da carga armazenada sob a influência da temperatura e pressão. Durante essas descargas intensas, as perfurações são desenvolvidas no material dielétrico e uma fina camada de metalização próxima ao local defeituoso é vaporizada e o local ficará eletricamente isolado. Este fenômeno denominado *self-healing* (auto-recuperação) conduz a uma ligeira perda da capacitância devido à vaporização de uma pequena porção da metalização que forma o eletrodo do capacitor (Makdessi, 2014; Godec, 2013). O stress termo-elétrico, ou seja, a combinação de temperatura e tensão elétrica pode, sob algumas condições operacionais específicas, ser sozinhas ou combinadas para criar, neste caso, uma situação de "multi-stress" sobre o componente. (Makdessi, 2015).

No caso em estudo, observa-se perda de capacitância em diferentes níveis dependendo do sistema epóxi utilizado. Conforme Figura 5.17 observa-se uma queda de aproximadamente 0,8% para o sistema A, 2,7% para o sistema C e 6,6% para o

sistema B após 500h de teste. Conforme observado no ensaio de resistência ao impacto, os sistemas B e C tiveram valores extremamente baixos de resistência após exposição ao ETM e, conforme os resultados da análise termogravimétrica, mostraram que estes sistemas possuem menor resistência térmica que o sistema epóxi A. Com isto, uma exposição prolongada dos sistemas B e C à uma temperatura alta e próxima à sua temperatura inicial de degradação de fato leva a um certo grau de degradação de sua estrutura deixando a resina mais frágil e com isto diminuindo seu grau de proteção da parte ativa do capacitor favorecendo sua degradação mais acendadamente do que o capacitor encapsulado com o sistema A.

Portanto, o desempenho frente a temperatura máxima de operação do capacitor (ETM) foi melhor para o sistema epóxi A (base anidrido), seguido do sistema C (base poliamidoamina) e B (base amina alifática), resultado este proporcional a resistência térmica e verificado pela redução da capacitância ao longo do ensaio. Em relação à resistência aos ciclos térmicos (ECT), mesmo os sistemas apresentando a mesma redução de capacitância ao final do ensaio e aumentando sua resistência mecânica pode-se observar trincas na resina das amostras com sistemas epóxi B e C o que compromete seus desempenhos. Frente ao ensaio de umidade (ECU), o comportamento dos sistemas foi similar, apresentando pouca influência nas condições deste ensaio no desempenho dos capacitores.

Enfim, é possível observar que diferentes agentes de cura de resina epóxi podem apresentar desempenhos diferentes no encapsulamento de capacitores de filme devido a suas diferenças químicas estruturais que levam a propriedades térmicas e mecânicas distintas. Isto faz com que a escolha do agente de cura esteja ligada ao tipo de aplicação e condições em que o componente será aplicado.

6. CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos nos testes realizados, as principais conclusões deste trabalho seguem abaixo.

O agente de cura poliamidoamina alifática (sistema epóxi C) apresentou maior velocidade de reação de cura no estudo cinético, seguido do agente de cura formado por tetraetilenopentamina com ácidos graxos de *tall oil* (sistema epóxi B) e então pelo agente de cura anidrido metil tetra-hidroftálico com amina terciária (sistema epóxi A).

O agente de cura base anidrido apresentou a maior energia de ativação entre os estudados.

Os agentes de cura base poliamidoamina e amina alifática podem ser processados em temperaturas de cura inferiores ao sistema epóxi base anidrido por tempo similar levando a uma redução de consumo de energia em um processamento industrial.

O sistema epóxi a base de agente de cura anidrido apresentou maior resistência térmica do que os sistemas a base de agente de cura amina alifática e poliamidoamina além de temperatura de transição vítrea maior, porém menor resistência ao impacto do que estes.

O agente de cura base anidrido apresentou maior resistência térmica no ensaio de exposição à temperatura de capacitores de filme enquanto os agentes de cura base amina alifática e poliamidoamina apresentaram melhor resposta ao ensaio de ciclos térmicos.

Os capacitores encapsulados com os diferentes agentes de cura apresentaram desempenho similar frente ao teste de exposição a umidade.

No teste de exposição à ciclos térmicos, os agentes de cura base amina alifática e poliamidoamina tiveram seus desempenhos em capacitor comprometidos pelo

aparecimento de trincas na resina ao final do ensaio, enquanto que isto não foi observado para o agente de cura base anidrido.

Em relação a exposição na temperatura máxima de operação do capacitor o agente de cura base anidrido apresentou melhor desempenho no capacitor seguido do agente de cura poliamidoamina e do agente de cura a base de amina alifática, respectivamente.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar desempenho dos agentes de cura amina alifática e poliamidoamina em capacitores de filme de menor temperatura máxima de operação, como por exemplo capacitores que utilizam dielétrico de polipropileno.
- Avaliar agente de cura do tipo amina ou poliamidoamina com estrutura química cíclica.
- Avaliar desempenho dos agentes de cura em outras condições de aplicação, como por exemplo ensaio de calor úmido a 85°C e 85% de umidade relativa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUTOMOTIVE ELECTRONICS COUNCIL. Stress test qualification for passive componentes. AEC-Q200 D. 2010. 74 p.

ALBERTINI, Andrea; Masi, Gabriella; Peretto, Lorenzo. Toward a BITE for Real-Time Life Estimation of Capacitors Subjected to Thermal Stress. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 60, p. 1674-1681, 2011.

ARDEBILI, Haleh; Pecht, Michael. **Encapsulation Technologies for Electronic Applications**. 1ª ed. Elsevier, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method. E968-16. Estados Unidos, 2016. 8 p.

CERON, Luciano Peske. **Desenvolvimento de filtro cartucho de poliimida para altas temperaturas com resina epóxi DGEBA e novo agente de cura**. Porto Alegre. 2012. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Brasil.

COSTA, Ana P.O.; Gerbase, Annelise E.; Petzhold, Cesar L.. Investigação da cinética de cura por calorimetria diferencial exploratória (DSC) de resinas epóxi preparadas a partir de óleo de soja epoxidado com diferentes anidridos e amins terciárias. **Polímeros**. v. 21, p. 146-150, 2011.

COSTA, Michelle L. et al. Métodos de estudo de cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. p. 37-44, 1999.

DEBSKA, Bernardeta; Licholai, Lech. The effect of the type of curing agent on selected properties of epoxy mortar modified with PET glycolisate. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 11-19, 2016.

DOYLE, C.E., Series approximations to the equation of thermogravimetric data. **Nature**. v. 207, p. 290-291, 1965.

FERDOSIAN, Fatemeh; Ebrahimi, Morteza; Jannesari, Ali. Curing kinetics of solid epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional models versus fitting model. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 67-73, 2013.

FRANK, Katherine et al. Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends. **Polymer**, v. 54, p. 403-410, 2013.

GHAFFARIA, Mehdi et al. Evaluation of curing kinetic parameters of an epoxy/polyaminoamide/nano-glassflake system by non-isothermal differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**. v. 533, p. 10-15, 2012.

GODEC, M.; Mandrino, Dj.; Gaberscek, M.; Investigation of performance degradation in metallized film capacitors. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 465-471, 2013.

HALLIDAY, David; Resnick, Robert; Walker, Jearl. **Fundamentals of physics**. 9^a ed. John Wiley & Sons, 2011. Cap. 25.

HO, Tsung-Han; Wang, Chun-Shan. Modification of epoxy resin with siloxane containing phenol aralkyl epoxy resin for electronic encapsulation application. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 267-274, 2001.

HSU, Ying-Gev et al. Properties of epoxy-amine networks containing nanostructured ether-crosslinked domains. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 688-702, 2012.

HU, Jianhua et al. Water resistance and curing kinetics of epoxy resins with a novel curing agent of biphenyl-containing amine synthesized by one-pot method. **Thermochimica Acta**, v. 606, p. 58-65, 2015.

HUAN, Tran Doan et al. Advanced polymeric dielectrics for high energy density applications. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 236–269, 2016.

JIN, Fan-Long; Li, Xiang; Park, Soo-Jin. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1-11, 2015.

JIN, Fan-Long; Park, Soo-Jin. Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2148-2153, 2012.

KRYNIGER, Katarzyna; Popielarz, Roman. Comparison of the effectiveness of epoxy cure accelerators using a fluorescent molecular probe. **Polymer Testing**, v. 32, p. 1558-1564, 2013.

KUMAR, Sunil et al. Effect of Accelerated Ageing on Hardness and Flexural Behaviour of Woven fabric Glass/ Carbon Hybrid Epoxy Composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, p. 10751-10756, 2017.

LIN, Ching; Huang, Jung; Wang, Chun-Shan. Synthesis, characterization and properties of tetramethyl stillbene-based epoxy resins for electronic encapsulation. **Polymer**, v. 43, p. 2959-2967, 2002.

LUO, Xin et al. Preparation and cure kinetics of epoxy with nanodiamond modified with liquid crystalline epoxy. **Thermochimica Acta**, v. 663, p. 1-8, 2018.

MAKDESSI, M. et al. Lifetime estimation of high-temperature high-voltage polymer film capacitor based on capacitance loss. **Microelectronics Reliability**, v.55, p. 2012-2016, 2015.

MAKDESSI, M.; Sari, A.; Venet, P. Metallized polymer film capacitors ageing law based on capacitance degradation. **Microelectronics Reliability**, v. 54, p. 1823-1827, 2014.

MONTSERRAT, S. et al. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. **Thermochimica Acta**, v. 269/270, p. 213-229, 1995.

ROHDE, Brian J.; Robertson, Megan L.; Krishnamoorti, Ramanan. Concurrent curing kinetics of an anhydride-cured epoxy resin and polydicyclopentadiene. **Polymer**, v. 69, p. 204-214, 2015.

SANGERMANO, Marco et al. Interpenetrated hybrid thiol-ene/epoxy UV-cured network with enhanced impact resistance. **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p. 244-248, 2015.

SMULKO, Janusz; Józwiak, Kazimierz; Olesz, Marek. Quality testing methods of foil-based capacitors. **Microelectronics Reliability**, v. 52, p. 603-609, 2012.

SOUSA, João M. et al. Effects of thermal cycles on adhesively bonded joints between pultruded GFRP adherends. **Composite Structures**, 2018.

VENKAT, Narayanan et al. High temperature polymer film dielectrics for aerospace power conditioning capacitor applications. **Materials Science and Engineering B**, v. 168, p. 16-21, 2010.

VIDIL, Thomas et al. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. **Progress in Polymer Science**, v. 62, p. 126-179, 2016.

WANG, Guiyou; Nie, Zubao. Synthesis of a novel phosphorus-containing epoxy curing agent and the thermal, mechanical and flame-retardant properties of the cured products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 130, p. 143-154, 2016.

WANG, Huai; Nielsen, Dennis; Blaabjerg, Frede. Degradation testing and failure analysis of DC film capacitors under high humidity conditions. **Microelectronics Reliability**, v. 55, p. 2007-2011, 2015.

XIAN, Guijun; Karbhari, Vistasp M.. DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 104, p. 1084-1094, 2007.

YANG, Tao et al. The influence of tertiary amine accelerators on the curing behaviors of epoxy/anhydride systems. **Thermochimica Acta**. v. 557, p. 11-16, 2014.

YANG, Yongming et al. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin. **Polymer Degradation and Stability**. v. 188, p. 111-119, 2015.

YOUNG, Tao et al. The influence of tertiary amine accelerators on the curing behaviors of epoxy/anhydride systems. **Thermochimica Acta**, v. 577, p. 11-16, 2014.

ANEXO I: CURVAS DE DSC DOS SISTEMAS EPÓXI

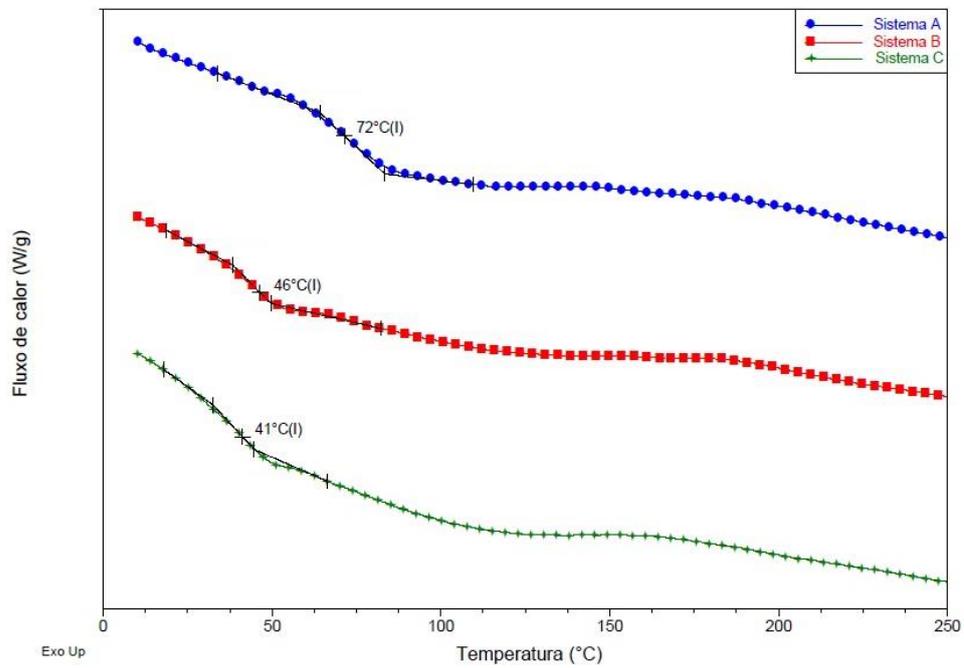


Figura A.1. Curvas de DSC dos sistemas epóxi na condição inicial.

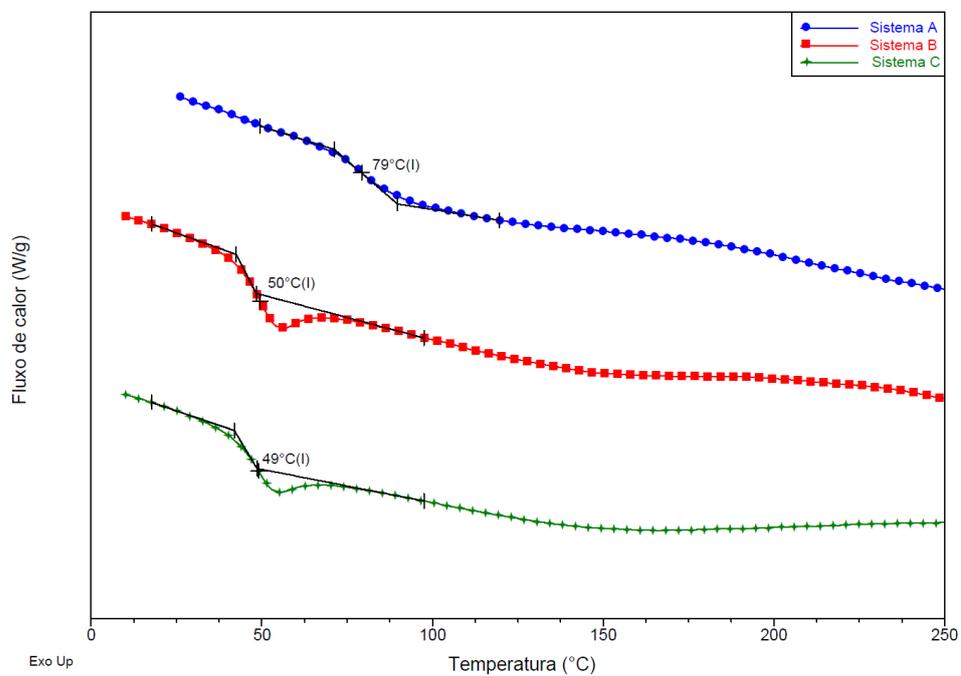


Figura A.2. Curvas de DSC dos sistemas epóxi após ETM.

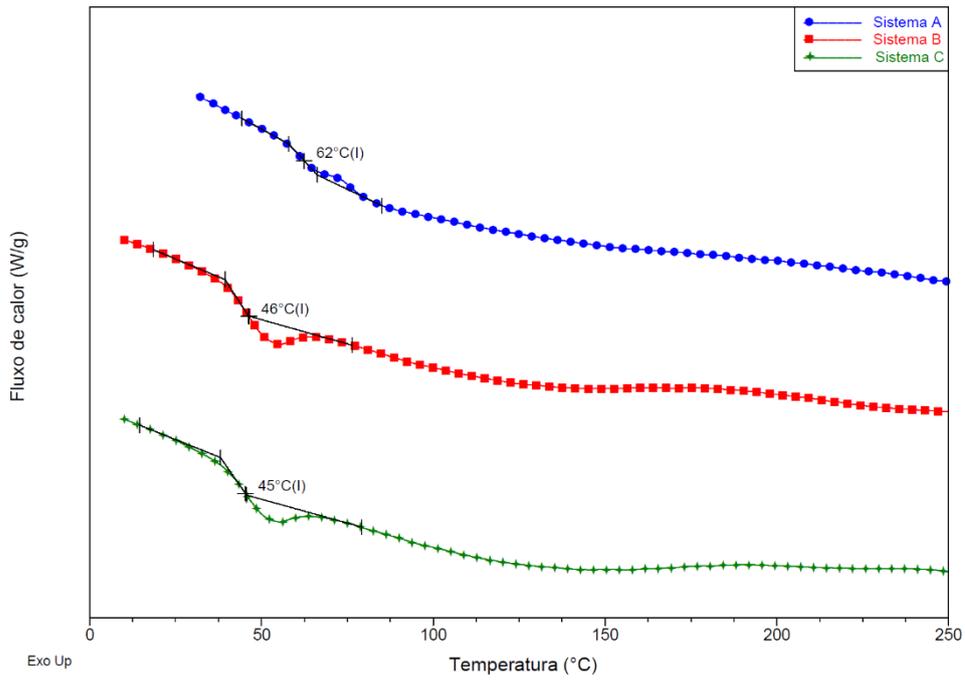


Figura A.3. Curvas de DSC dos sistemas epóxi após ECT.

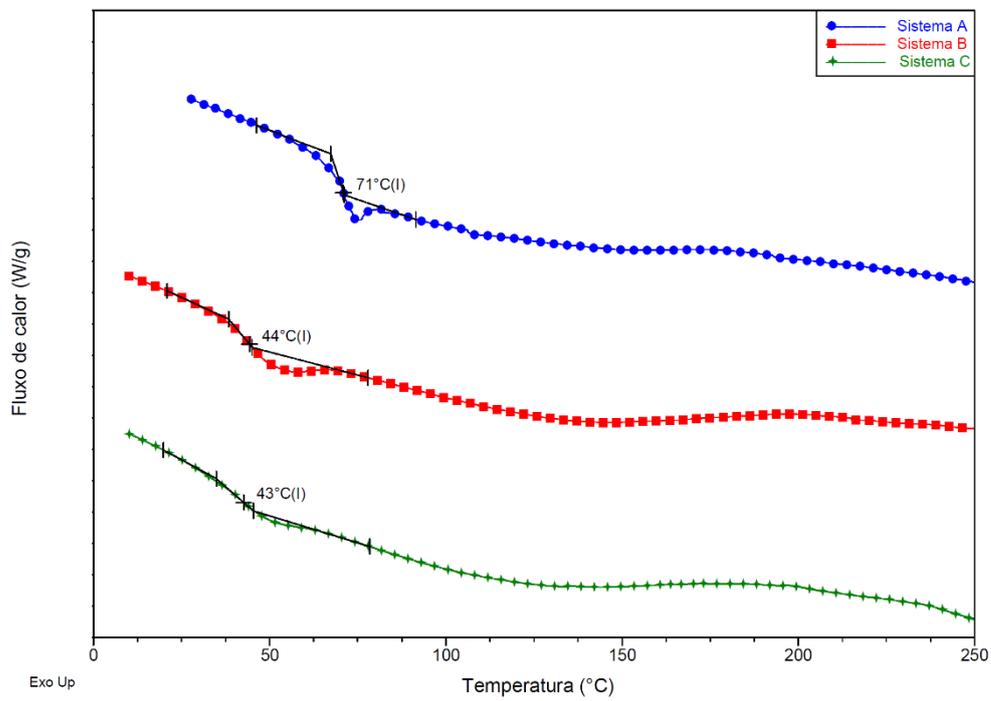


Figura A.4. Curvas de DSC dos sistemas epóxi após ECU.

ANEXO II: MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA NO ENSAIO DE CALOR ÚMIDO (ECU)

Tabela A.1. Medidas de capacitância no ensaio de calor úmido.

N° amostra	Sistema A								N° amostra	Sistema B								N° amostra	Sistema C																	
	inicial		250h		500h		1000h			pós secagem		inicial		250h		500h			1000h		pós secagem		inicial		250h		500h		1000h		pós secagem					
	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)		Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)		Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)		Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)
1	1,4683	1,4967	1,94%	1,5149	1,5313	3,17%	1,4759	0,52%	1	1,4790	1,5305	3,48%	1,5454	4,49%	1,5515	4,90%	1,4768	-0,15%	1	1,4749	1,5088	2,29%	1,5270	3,53%	1,5425	4,58%	1,4774	0,16%								
2	1,4803	1,5096	1,98%	1,5271	1,5448	4,35%	1,4861	0,39%	2	1,4732	1,5166	2,95%	1,5381	4,41%	1,5462	4,96%	1,4746	0,10%	2	1,4812	1,5191	2,56%	1,5381	3,84%	1,5494	4,61%	1,4808	-0,02%								
3	1,4811	1,5211	2,70%	1,5376	1,5510	4,72%	1,4839	0,19%	3	1,4940	1,5353	2,77%	1,5532	3,96%	1,5649	4,75%	1,4929	-0,07%	3	1,4822	1,5272	3,04%	1,5462	4,32%	1,5541	4,85%	1,4815	-0,05%								
4	1,4854	1,5184	2,22%	1,5365	1,5506	4,39%	1,4895	0,27%	4	1,4842	1,5399	3,75%	1,5512	4,51%	1,5550	4,77%	1,4799	-0,29%	4	1,4704	1,5178	3,22%	1,5336	4,29%	1,5427	4,91%	1,4690	-0,10%								
5	1,5001	1,5255	1,70%	1,5433	1,5603	4,01%	1,5020	0,13%	5	1,4796	1,5198	2,72%	1,5384	3,98%	1,5487	4,67%	1,4789	-0,04%	5	1,4801	1,5269	3,17%	1,5418	4,17%	1,5472	4,53%	1,4746	-0,37%								
6	1,4778	1,5160	2,58%	1,5329	1,5448	4,53%	1,4797	0,13%	6	1,4774	1,5184	2,78%	1,5382	4,12%	1,5491	4,85%	1,4782	0,06%	6	1,4902	1,5262	2,41%	1,5448	3,66%	1,5582	4,56%	1,4921	0,13%								
7	1,4932	1,5246	2,10%	1,5417	1,5584	4,36%	1,4974	0,28%	7	1,4823	1,5255	2,91%	1,5430	4,09%	1,5554	4,93%	1,4832	0,06%	7	1,4788	1,5304	3,49%	1,5446	4,45%	1,5542	5,10%	1,4766	-0,15%								
8	1,4931	1,5332	2,68%	1,5490	1,5632	4,70%	1,4932	0,00%	8	1,4540	1,4959	2,88%	1,5140	4,12%	1,5253	4,90%	1,4586	0,32%	8	1,4957	1,5482	3,51%	1,5635	4,53%	1,5706	5,01%	1,4934	-0,15%								
9	1,4973	1,5297	2,16%	1,5479	1,5645	4,49%	1,4992	0,13%	9	1,4658	1,5114	3,11%	1,5274	4,20%	1,5380	4,93%	1,4671	0,09%	9	1,4681	1,5134	3,09%	1,5305	4,25%	1,5409	4,96%	1,4683	0,01%								
10	1,4813	1,5249	2,94%	1,5407	1,5511	4,71%	1,4811	-0,02%	10	1,4786	1,5213	2,89%	1,5406	4,20%	1,5506	4,87%	1,4790	0,03%	10	1,4824	1,5269	3,00%	1,5442	4,17%	1,5544	4,86%	1,4819	-0,03%								
11	1,4918	1,5280	2,43%	1,5434	1,5579	4,43%	1,5003	0,57%	11	1,4823	1,5329	3,41%	1,5485	4,47%	1,5553	4,92%	1,4800	-0,15%	11	1,4744	1,5171	2,90%	1,5345	4,08%	1,5452	4,80%	1,4724	-0,13%								
12	1,4686	1,5009	2,20%	1,5175	1,5344	4,48%	1,4743	0,39%	12	1,4546	1,4979	2,98%	1,5144	4,11%	1,5259	4,90%	1,4550	0,03%	12	1,4627	1,5091	3,17%	1,5251	4,26%	1,5340	4,87%	1,4628	0,00%								
13	1,4977	1,5243	1,78%	1,5411	1,5593	4,12%	1,4992	0,10%	13	1,4919	1,5381	3,10%	1,5551	4,24%	1,5642	4,85%	1,4920	0,01%	13	1,4707	1,5128	2,86%	1,5311	4,10%	1,5415	4,81%	1,4702	-0,04%								
14	1,4713	1,5032	2,16%	1,5213	1,5362	4,41%	1,4777	0,43%	14	1,4825	1,5255	2,90%	1,5442	4,16%	1,5552	4,91%	1,4842	0,11%	14	1,4509	1,4916	2,81%	1,5097	4,05%	1,5192	4,71%	1,4490	-0,13%								
15	1,5031	1,5307	1,84%	1,5495	1,5665	4,22%	1,5105	0,49%	15	1,4814	1,5391	3,90%	1,5519	4,76%	1,5530	4,84%	1,4761	-0,36%	15	1,4676	1,5082	2,77%	1,5259	3,97%	1,5388	4,85%	1,4680	0,03%								
16	1,4994	1,5384	2,60%	1,5486	1,5613	4,13%	1,4972	-0,15%	16	1,4558	1,5065	3,48%	1,5206	4,45%	1,5253	4,77%	1,4525	-0,23%	16	1,4857	1,5291	2,92%	1,5450	3,99%	1,5563	4,75%	1,4844	-0,09%								
17	1,4941	1,5250	2,06%	1,5435	1,5640	4,67%	1,4999	0,39%	17	1,4743	1,5240	3,37%	1,5409	4,52%	1,5476	4,97%	1,4729	-0,10%	17	1,4637	1,5027	2,66%	1,5182	3,72%	1,5327	4,71%	1,4662	0,17%								
18	1,4664	1,5008	2,34%	1,5193	1,5351	4,68%	1,4726	0,42%	18	1,4634	1,5148	3,52%	1,5289	4,48%	1,5374	5,06%	1,4604	-0,20%	18	1,4613	1,5093	3,28%	1,5253	4,38%	1,5339	4,96%	1,4588	-0,18%								
19	1,4912	1,5212	2,01%	1,5402	1,5548	4,27%	1,4972	0,40%	19	1,4939	1,5456	3,46%	1,5607	4,47%	1,5672	4,91%	1,4917	-0,15%	19	1,4745	1,5067	2,18%	1,5253	3,45%	1,5410	4,51%	1,4795	0,34%								
20	1,4851	1,5145	1,98%	1,5351	1,5485	4,27%	1,4908	0,38%	20	1,4554	1,4998	3,05%	1,5177	4,28%	1,5269	4,92%	1,4556	0,02%	20	1,4755	1,5170	2,81%	1,5345	4,00%	1,5440	4,64%	1,4714	-0,28%								
21	1,4891	1,5162	1,82%	1,5347	1,5491	4,03%	1,4838	-0,36%	21	1,4761	1,5363	4,08%	1,5447	4,64%	1,5454	4,69%	1,4711	-0,34%	21	1,4804	1,5207	2,72%	1,5392	3,97%	1,5482	4,57%	1,4808	0,02%								
22	1,4973	1,5211	1,59%	1,5384	1,5551	3,86%	1,4994	0,14%	22	1,4693	1,5195	3,42%	1,5333	4,36%	1,5425	4,98%	1,4661	-0,21%	22	1,4460	1,4921	3,19%	1,5075	4,25%	1,5183	5,00%	1,4427	-0,22%								
23	1,4924	1,5268	2,31%	1,5429	1,5609	4,59%	1,4970	0,31%	23	1,4890	1,5305	2,78%	1,5474	3,92%	1,5591	4,71%	1,4899	0,06%	23	1,5089	1,5567	3,16%	1,5714	4,14%	1,5795	4,67%	1,5067	-0,15%								
24	1,4808	1,5114	2,06%	1,5286	1,5454	4,36%	1,4879	0,48%	24	1,4735	1,5179	3,01%	1,5353	4,19%	1,5461	4,93%	1,4740	0,03%	24	1,4782	1,5161	2,56%	1,5346	3,81%	1,5479	4,71%	1,4800	0,12%								
25	1,5044	1,5423	2,52%	1,5615	1,5722	4,51%	1,5062	0,12%	25	1,4886	1,5363	3,20%	1,5543	4,42%	1,5633	5,02%	1,4885	-0,01%	25	1,4760	1,5160	2,71%	1,5341	3,94%	1,5460	4,74%	1,4762	0,01%								
26	1,4566	1,4866	2,06%	1,5062	1,5188	4,27%	1,4610	0,30%	26	1,4562	1,4944	2,63%	1,5127	3,88%	1,5257	4,77%	1,4591	0,20%	26	1,4698	1,5156	3,11%	1,5278	3,94%	1,5428	4,96%	1,4687	-0,08%								
27	1,4891	1,5257	2,46%	1,5430	1,5546	4,07%	1,4912	0,14%	27	1,4767	1,5272	3,42%	1,5430	4,49%	1,5493	4,91%	1,4753	-0,10%	27	1,4641	1,5067	2,91%	1,5274	4,33%	1,5349	4,84%	1,4632	-0,06%								
28	1,4868	1,5186	2,14%	1,5362	1,5520	4,39%	1,4911	0,29%	28	1,4691	1,5155	3,15%	1,5326	4,32%	1,5423	4,98%	1,4692	0,00%	28	1,4593	1,5032	3,01%	1,5148	3,80%	1,5287	4,76%	1,4605	0,08%								
29	1,4468	1,4723	1,76%	1,4904	1,5037	3,93%	1,4419	-0,34%	29	1,4828	1,5287	3,09%	1,5461	4,27%	1,5578	5,06%	1,4849	0,14%	29	1,4744	1,5148	2,74%	1,5283	3,66%	1,5431	4,66%	1,4755	0,08%								
30	1,4896	1,5301	2,72%	1,5492	1,5606	4,76%	1,4931	0,23%	30	1,4955	1,5472	3,46%	1,5628	4,50%	1,5712	5,06%	1,4944	-0,08%	30	1,4706	1,5184	3,25%	1,5298	4,03%	1,5411	4,80%	1,4689	-0,11%								
Méd.:	1,4853	1,5179	2,19%	1,5354	1,5503	4,38%	1,4887	0,23%	Méd.:	1,4760	1,5231	3,19%	1,5395	4,30%	1,5482	4,89%	1,4754	-0,04%	Méd.:	1,4740	1,5170	2,92%	1,5335	4,04%	1,5444	4,78%	1,4734	-0,04%								
Desv.pad.:	0,0137	0,0151	0,34%	0,0147	0,024%	0,0147	0,024%	0,0141	0,23%	Desv.pad.:	0,0124	0,0144	0,36%	0,0137	0,22%	0,0130	0,11%	0,0121	0,16%	Desv.pad.:	0,0125	0,0137	0,32%	0,0136	0,27%	0,0127	0,16%	0,0127	0,15%							

ANEXO III: MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA NO ENSAIO DE CICLAGEM TÉRMICA (ECT)

Tabela A.2. Medidas de capacitância no ensaio de ciclagem térmica.

N° amostra	Sistema A					N° amostra	Sistema B					N° amostra	Sistema C				
	inicial Cap. (µF) @1 kHz	500 ciclos		1000 ciclos			inicial Cap. (µF) @1 kHz	500 ciclos		1000 ciclos			inicial Cap. (µF) @1 kHz	500 ciclos		1000 ciclos	
	Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)		Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)		Cap. (µF) @1 kHz	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)
1	1,4944	1,4784	-1,07%	1,4782	-1,09%	1	1,4866	1,4769	-0,65%	1,4746	-0,81%	1	1,4776	1,4709	-0,45%	1,4693	-0,56%
2	1,4930	1,4780	-1,00%	1,4781	-1,00%	2	1,4799	1,4682	-0,79%	1,4671	-0,87%	2	1,4792	1,4721	-0,48%	1,4704	-0,59%
3	1,4948	1,4829	-0,80%	1,4824	-0,83%	3	1,4886	1,4793	-0,62%	1,4788	-0,66%	3	1,4799	1,4733	-0,44%	1,4649	-1,01%
4	1,4717	1,4585	-0,90%	1,4587	-0,89%	4	1,4812	1,4709	-0,69%	1,4688	-0,84%	4	1,4689	1,4611	-0,54%	1,4562	-0,87%
5	1,4927	1,4753	-1,17%	1,4754	-1,16%	5	1,4976	1,4922	-0,36%	1,4807	-1,13%	5	1,4892	1,4824	-0,46%	1,4787	-0,71%
6	1,4876	1,4764	-0,75%	1,4766	-0,74%	6	1,4734	1,4615	-0,81%	1,4600	-0,91%	6	1,4492	1,4427	-0,45%	1,4372	-0,83%
7	1,4623	1,4509	-0,78%	1,4526	-0,67%	7	1,4757	1,4660	-0,66%	1,4644	-0,76%	7	1,4455	1,4401	-0,38%	1,4368	-0,60%
8	1,4811	1,4703	-0,73%	1,4704	-0,72%	8	1,4875	1,4725	-1,00%	1,4703	-1,15%	8	1,4832	1,4772	-0,40%	1,4702	-0,87%
9	1,4956	1,4841	-0,77%	1,4832	-0,83%	9	1,4690	1,4616	-0,50%	1,4584	-0,72%	9	1,4614	1,4582	-0,22%	1,4535	-0,54%
10	1,4627	1,4482	-0,99%	1,4482	-1,00%	10	1,4778	1,4693	-0,58%	1,4681	-0,66%	10	1,4981	1,4960	-0,14%	1,4827	-1,03%
11	1,4977	1,4889	-0,58%	1,4896	-0,54%	11	1,4956	1,4868	-0,59%	1,4850	-0,71%	11	1,4834	1,4787	-0,32%	1,4753	-0,55%
12	1,4934	1,4822	-0,75%	1,4836	-0,66%	12	1,4723	1,4626	-0,66%	1,4598	-0,85%	12	1,4678	1,4625	-0,37%	1,4577	-0,69%
13	1,5105	1,4990	-0,76%	1,4997	-0,72%	13	1,4813	1,4729	-0,57%	1,4702	-0,75%	13	1,4877	1,4813	-0,43%	1,4764	-0,76%
14	1,4859	1,4758	-0,68%	1,4766	-0,62%	14	1,4483	1,4395	-0,61%	1,4370	-0,79%	14	1,4765	1,4707	-0,39%	1,4655	-0,75%
15	1,5060	1,4939	-0,80%	1,4933	-0,84%	15	1,4871	1,4803	-0,45%	1,4768	-0,69%	15	1,4811	1,4741	-0,47%	1,4708	-0,69%
16	1,5016	1,4908	-0,72%	1,4912	-0,69%	16	1,4479	1,4325	-1,06%	1,4311	-1,15%	16	1,4883	1,4819	-0,43%	1,4739	-0,97%
17	1,4803	1,4694	-0,73%	1,4693	-0,74%	17	1,4884	1,4801	-0,56%	1,4782	-0,69%	17	1,4441	1,4353	-0,61%	1,4293	-1,02%
18	1,4779	1,4667	-0,76%	1,4668	-0,75%	18	1,4438	1,4351	-0,60%	1,4335	-0,71%	18	1,4784	1,4725	-0,40%	1,4665	-0,80%
19	1,5183	1,5089	-0,62%	1,5100	-0,54%	19	1,5085	1,4988	-0,65%	1,4970	-0,76%	19	1,4840	1,4783	-0,38%	1,4740	-0,67%
20	1,4875	1,4784	-0,61%	1,4789	-0,58%	20	1,4863	1,4763	-0,67%	1,4765	-0,66%	20	1,4731	1,4681	-0,34%	1,4612	-0,81%
21	1,4630	1,4517	-0,77%	1,4529	-0,69%	21	1,4844	1,4747	-0,65%	1,4732	-0,75%	21	1,4985	1,4930	-0,37%	1,4865	-0,80%
22	1,4993	1,4884	-0,72%	1,4887	-0,70%	22	1,4714	1,4618	-0,65%	1,4596	-0,80%	22	1,4944	1,4858	-0,58%	1,4868	-0,51%
23	1,4831	1,4710	-0,82%	1,4714	-0,79%	23	1,5139	1,5056	-0,55%	1,5028	-0,73%	23	1,4446	1,4379	-0,47%	1,4349	-0,67%
24	1,4960	1,4821	-0,93%	1,4822	-0,92%	24	1,4883	1,4777	-0,71%	1,4752	-0,88%	24	1,4901	1,4811	-0,60%	1,4785	-0,78%
25	1,4882	1,4768	-0,76%	1,4775	-0,72%	25	1,4922	1,4857	-0,43%	1,4837	-0,57%	25	1,4739	1,4682	-0,39%	1,4665	-0,50%
26	1,4774	1,4664	-0,74%	1,4665	-0,74%	26	1,4873	1,4788	-0,57%	1,4723	-1,01%	26	1,4675	1,4603	-0,49%	1,4587	-0,60%
27	1,4916	1,4785	-0,88%	1,4788	-0,86%	27	1,4789	1,4709	-0,54%	1,4687	-0,69%	27	1,4850	1,4786	-0,43%	1,4732	-0,79%
28	1,5025	1,4899	-0,84%	1,4899	-0,84%	28	1,4560	1,4512	-0,33%	1,4473	-0,60%	28	1,4592	1,4533	-0,40%	1,4458	-0,92%
29	1,4899	1,4800	-0,66%	1,4814	-0,57%	29	1,4729	1,4608	-0,82%	1,4643	-0,58%	29	1,4821	1,4757	-0,43%	1,4722	-0,67%
30	1,4882	1,4784	-0,66%	1,4785	-0,65%	30	1,4841	1,4722	-0,80%	1,4685	-1,05%	30	1,4872	1,4788	-0,56%	1,4732	-0,94%
Méd.:	1,4891	1,4773	-0,79%	1,4777	-0,77%	Méd.:	1,4802	1,4708	-0,64%	1,4684	-0,80%	Méd.:	1,4760	1,4697	-0,43%	1,4649	-0,75%
Desv.pad.	0,0133	0,0137	0,13%	0,0136	0,15%	Desv.pad.	0,0160	0,0165	0,16%	0,0161	0,16%	Desv.pad.	0,0153	0,0155	0,10%	0,0153	0,16%

ANEXO IV: MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA NO ENSAIO DE TEMPERATURA MÁXIMA OPERAÇÃO (ETM)

Tabela A.3. Medidas de capacitância no ensaio de temperatura máxima operação.

N° amostra	Sistema A					N° amostra	Sistema B					N° amostra	Sistema C				
	inicial Cap. (µF) @1 kHz	250h Cap. (µF) @1 kHz	500h Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	ΔC/Ci (%)		inicial Cap. (µF) @1 kHz	250h Cap. (µF) @1 kHz	500h Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	ΔC/Ci (%)		inicial Cap. (µF) @1 kHz	250h Cap. (µF) @1 kHz	500h Cap. (µF) @1 kHz	ΔC/Ci (%)	ΔC/Ci (%)
1	1,4837	1,4835	-0,01%	1,4669	-1,13%	1	1,5004	1,5015	0,07%	1,4357	-4,31%	1	1,4693	1,4538	-1,05%	1,4229	-3,16%
2	1,4893	1,4885	-0,06%	1,4854	-0,26%	2	1,5054	1,5034	-0,13%	1,3894	-7,71%	2	1,4588	1,4543	-0,31%	1,4123	-3,18%
3	1,4888	1,4888	0,00%	1,4826	-0,41%	3	1,4909	1,4909	0,00%	1,3648	-8,46%	3	1,4775	1,4761	-0,09%	1,4398	-2,55%
4	1,4611	1,4611	0,00%	1,4550	-0,42%	4	1,4454	1,4448	-0,04%	1,3085	-9,47%	4	1,4647	1,4537	-0,75%	1,4109	-3,67%
5	1,4779	1,4758	-0,14%	1,4635	-0,97%	5	1,4731	1,4741	0,07%	1,4425	-2,07%	5	1,4956	1,4976	0,13%	1,4715	-1,61%
6	1,4762	1,4749	-0,09%	1,4583	-1,21%	6	1,4745	1,4713	-0,22%	1,3427	-8,94%	6	1,4732	1,4723	-0,06%	1,4362	-2,51%
7	1,4907	1,4919	0,08%	1,4789	-0,80%	7	1,4943	1,4899	-0,30%	1,4434	-3,41%	7	1,4674	1,4698	0,17%	1,4128	-3,72%
8	1,4813	1,4805	-0,06%	1,4731	-0,55%	8	1,4711	1,4692	-0,13%	1,4336	-2,55%	8	1,4827	1,4832	0,04%	1,4313	-3,47%
9	1,4898	1,4908	0,07%	1,4833	-0,44%	9	1,4709	1,4709	0,00%	1,4009	-4,76%	9	1,4880	1,4871	-0,06%	1,4591	-1,94%
10	1,4824	1,4850	0,17%	1,4768	-0,38%	10	1,4801	1,4799	-0,02%	1,3480	-8,92%	10	1,4701	1,4712	0,07%	1,4527	-1,19%
11	1,4813	1,4820	0,05%	1,4747	-0,45%	11	1,4697	1,4703	0,04%	1,3904	-5,39%	11	1,4632	1,4587	-0,31%	1,3871	-5,20%
12	1,4805	1,4814	0,06%	1,4717	-0,59%	12	1,4752	1,4794	0,28%	1,3837	-6,20%	12	1,4750	1,4724	-0,18%	1,4405	-2,34%
13	1,4876	1,4873	-0,02%	1,4728	-0,99%	13	1,4703	1,4705	0,01%	1,3771	-6,34%	13	1,4759	1,4740	-0,13%	1,4567	-1,30%
14	1,4865	1,4848	-0,11%	1,4679	-1,25%	14	1,4621	1,4662	0,29%	1,3366	-8,58%	14	1,4642	1,4609	-0,22%	1,4312	-2,25%
15	1,4882	1,4885	0,02%	1,4806	-0,51%	15	1,4692	1,4721	0,19%	1,3525	-7,94%	15	1,4588	1,4508	-0,54%	1,4066	-3,58%
16	1,4945	1,4951	0,04%	1,4840	-0,70%	16	1,4803	1,4685	-0,80%	1,3272	-10,34%	16	1,4600	1,4627	0,19%	1,4247	-2,41%
17	1,4848	1,4849	0,01%	1,4787	-0,41%	17	1,4661	1,4678	0,11%	1,3602	-7,23%	17	1,4603	1,4626	0,15%	1,4160	-3,03%
18	1,4886	1,4883	-0,02%	1,4809	-0,52%	18	1,4668	1,4670	0,01%	1,3466	-8,20%	18	1,4763	1,4779	0,11%	1,4241	-3,54%
19	1,4773	1,4772	0,00%	1,4684	-0,60%	19	1,4666	1,4684	0,12%	1,3268	-9,53%	19	1,4760	1,4758	-0,02%	1,4462	-2,02%
20	1,4988	1,4992	0,03%	1,4843	-0,97%	20	1,4915	1,4931	0,11%	1,4186	-4,89%	20	1,4833	1,4853	0,13%	1,4597	-1,60%
21	1,4918	1,4919	0,01%	1,4756	-1,08%	21	1,4748	1,4779	0,21%	1,4351	-2,69%	21	1,4864	1,4881	0,11%	1,4535	-2,22%
22	1,4741	1,4772	0,21%	1,4401	-2,31%	22	1,4704	1,4718	0,10%	1,3805	-6,11%	22	1,4565	1,4521	-0,30%	1,4171	-2,71%
23	1,4825	1,4834	0,06%	1,4771	-0,36%	23	1,4652	1,4653	0,01%	1,3383	-8,66%	23	1,4632	1,4625	-0,05%	1,4132	-3,42%
24	1,4596	1,4599	0,02%	1,4525	-0,49%	24	1,4812	1,4810	-0,01%	1,3842	-6,55%	24	1,4731	1,4724	-0,05%	1,4161	-3,87%
25	1,4915	1,4900	-0,10%	1,4803	-0,75%	25	1,4810	1,4833	0,15%	1,3590	-8,24%	25	1,4753	1,4736	-0,12%	1,4511	-1,64%
26	1,4919	1,4918	-0,01%	1,4776	-0,96%	26	1,4641	1,4624	-0,11%	1,3618	-6,98%	26	1,4876	1,4856	-0,13%	1,4537	-2,28%
27	1,4702	1,4705	0,02%	1,4405	-2,02%	27	1,4798	1,4714	-0,57%	1,3829	-6,54%	27	1,4690	1,4665	-0,17%	1,4268	-2,87%
28	1,4746	1,4749	0,02%	1,4551	-1,32%	28	1,4684	1,4690	0,04%	1,3880	-5,47%	28	1,4557	1,4579	0,15%	1,4254	-2,08%
29	1,4686	1,4697	0,08%	1,4584	-0,69%	29	1,4688	1,4652	-0,25%	1,3816	-5,94%	29	1,4748	1,4732	-0,11%	1,4419	-2,23%
30	1,4975	1,4984	0,06%	1,4854	-0,81%	30	1,4920	1,4949	0,20%	1,4134	-5,27%	30	1,4835	1,4822	-0,09%	1,4316	-3,50%
Méd.:	1,4830	1,4832	0,01%	1,4710	-0,81%	Méd.:	1,4757	1,4754	-0,02%	1,3785	-6,59%	Méd.:	1,4722	1,4705	-0,12%	1,4324	-2,70%
Desv.pad.:	0,0098	0,0097	0,07%	0,0128	0,47%	Desv.pad.:	0,0126	0,0126	0,23%	0,0373	2,21%	Desv.pad.:	0,0105	0,0123	0,28%	0,0195	0,90%



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br