

## AVALIAÇÃO DA RIGIDEZ DIELÉTRICA DE NANOCOMPÓSITOS EPÓXI/ALUMINA EM FUNÇÃO DO TAMANHO E DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS\*

Paulo Sergio da Silva Carvalho<sup>1</sup>  
Alexander Polasek<sup>2</sup>  
Paula Mendes Jardim<sup>3</sup>  
Arthur de Castro Ribeiro<sup>4</sup>

### Resumo

Compósitos de matriz polimérica reforçados com cargas minerais, na forma de fibras ou partículas micrométricas, são materiais amplamente utilizados em diversas áreas. Por conta de suas propriedades dielétricas, destaca-se a utilização dos compósitos no setor elétrico, mais especificamente como isolantes elétricos. A utilização de nanopartículas como cargas, em substituição às partículas micrométricas, têm se mostrado alternativa promissora para contornar limitações encontradas nos compósitos tradicionais.

Neste sentido, o presente trabalho busca investigar como a rigidez dielétrica de nanocompósitos constituídos de resina epóxi reforçada com nanopartículas de alumina varia em função do tamanho das partículas. Dois tipos de nanopartículas foram utilizadas na fabricação dos nanocompósitos. Uma delas possui faixa de tamanhos mais estreita, que varia entre 10 e 20 nm, e a outra possui uma distribuição mais ampla, variando entre 10 e 50 nm. Os ensaios de rigidez dielétrica mostraram que a melhoria nas propriedades elétricas do nanocompósito com partículas menores foi bem mais eficiente, enquanto que a rigidez dielétrica permaneceu praticamente inalterada no nanocompósito com partículas maiores. Isto se deve ao fato da maior quantidade de interfaces geradas com a utilização de partículas menores, como observado pela caracterização microestrutural.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos; Rigidez Dielétrica; Nanopartículas; Resina epóxi

### STUDY ON DIELECTRIC STRENGTH OF EPOXY/ALUMINA NANOCOMPOSITES IN FUNCTION OF NANOPARTICLES LOAD SIZE AND DISPERSION

#### Abstract

Polimeric matrix composites with mineral filler reinforcement, in fiber form or micrometric particles, are widely used in many industry areas. On behalf of their dielectric properties, composites application stand out in electrical industry, more specifically as electrical insulation. The use of nanoparticles as composite filler, in place of traditional micrometric particles, has been shown as promising alternative to overcome limitations of traditional composites.

In this sense, the present work search to investigate how dielectric strength of nanocomposites with epoxy matrix and alumina nanoparticles vary in function of its load particlesize. Two types of nanoparticles were used in the fabrication of the nanocomposites. One of them has the narrowest distribution, that varies between 10 – 20 nm, and the other has the widest distribution, that varies between 10 – 50 nm. The dielectric strength tests have shown that improvements in dielectric properties of the nanocomposite with smaller particles were more efficient, while dielectric strength of nanocomposites with bigger particles remained statistically unchanged. It can be explained due to the fact that more interfaces were created with the utilization of

smaller particles and its better dispersion, as it is shown by microstructural characterization.

**Keywords:** Nanocomposites; Dielectric Strength, Nanoparticles, Epoxy resin.

- <sup>1</sup> *Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL*
- <sup>2</sup> *Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL*
- <sup>3</sup> *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais -Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ*
- <sup>4</sup> *Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL*

## 1 INTRODUÇÃO

Resinas epoxídicas são polímeros termorrígidos amplamente utilizados como matriz em compósitos para isolamento elétrico. A adição de cargas minerais à matriz polimérica é fundamental para que sejam alcançadas as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas necessárias para o desempenho esperado do componente. Comumente, tais partículas são utilizadas com dimensões micrométricas, com concentrações na ordem de 50% em peso [1, 2]

Um problema encontrado na utilização das micropartículas é a dificuldade de se conseguir melhorias significativas nas propriedades dos materiais sem aumento da proporção de carga utilizada. A necessidade da utilização de grande quantidade de carga mineral acaba aumentando o peso do componente e dificultando a processabilidade do material. Desta forma, surgiu como alternativa a utilização de partículas nanométricas. Por conta da elevada área superficial das nanopartículas, os fenômenos interfaciais entre o polímero e a carga são maximizados. Com isto, é possível alcançar propriedades equivalentes ou até superiores aos materiais convencionais, mesmo com a utilização de pequenas concentrações de carga [1].

Porém, para que as propriedades desejadas dos nanocompósitos sejam obtidas, é necessário que haja a total separação das partículas dentro da matriz, maximizando as interações entre as partículas e a matriz. A obtenção de uma dispersão ideal, porém, é a maior dificuldade existente na produção de um nanocompósito. Por possuírem energia superficial elevada, as nanopartículas tendem a se ligar fortemente umas as outras, formando aglomerados difíceis de serem desfeitos [3].

Estudos recentes sobre nanocompósitos mostram que a adição de nanopartículas de sílica, alumina e titânia à matriz polimérica epoxídica em frações entre 1 e 10% em peso, levam ao aumento de propriedades elétricas como rigidez dielétrica e tempo para ruptura dielétrica [4, 5]. No presente trabalho, será investigado como a rigidez dielétrica da resina epoxi varia com a adição de nanopartículas de alumina com diferentes tamanhos.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, três tipos de compósitos com matriz de resina epóxi foram produzidos, variando o tamanho e o material da fase dispersa. Em dois nanocompósitos, a resina epóxi utilizada foi a AralditeGY 260, da fabricante Huntsman, junto com o endurecedor AradurXB 3473, uma amina especial, também da fabricante Huntsman. A proporção de endurecedor foi de 23%, como sugerido pelo fabricante. Como cargas, dois tipos de nanopartículas de alumina foram utilizadas. A primeira, com nome comercial de SpectraAl 81, da fabricante Cabot, e a segunda sendo a Alumina nanométrica da fabricante Sigma Aldrich. A fração em massa de nanocargas adicionadas à matriz foi de 5% para os nanocompósitos com os dois tipos de alumina. No terceiro compósito, foi utilizado o sistema Araldite CW 229 com endurecedor Aradur HW 229-1, em proporção 1:1. Este tipo de sistema epóxi já é amplamente utilizado pela indústria como isolante elétrico, e possui cargas micrométricas minerais em proporção de aproximadamente 50%. Por fim, a resina

epóxi pura também foi processada e analisada, visando determinar como a adição das cargas altera as propriedades do polímero.

Tais compósitos tiveram sua rigidez dielétrica determinada, além de suas caracterizações microestruturais. Para cada tipo de material, 3 corpos de prova foram produzidos.

### 2.1.1. Preparação dos Corpos de Prova

Moldes de aço inoxidável com as dimensões apropriadas para o ensaio de rigidez dielétrica foram utilizados na produção dos CPs. Em todos os quatro materiais, a resina e o endurecedor foram misturados manualmente antes de serem levados à estufa a vácuo para a retirada das bolhas de ar. Para a produção dos nanocompósitos, a carga foi cuidadosamente adicionada à resina antes da adição do agente de cura, num processo que consiste em: secagem da carga e resina em estufa a vácuo por 24 horas, seguido da dispersão da carga em acetona, por sonicação, durante 30 minutos. A seguir, a resina epóxi é adicionada a suspensão e sonicada novamente por 30 minutos. A retirada da acetona da mistura é realizada, por vácuo e aquecimento, durante 24 horas. O endurecedor é então adicionado à mistura, com agitação manual branda, seguido de vácuo e banho de ultrassom para a retirada de bolhas. Por fim, a mistura é despejada em moldes pré-preparados com agente desmoldante e levados ao ciclo térmico de cura e de pós cura (2 horas a 120 °C, seguido de 2 horas a 140 °C e 2 horas a 180 °C).

### 2.1.2. Ensaio de Rigidez Dielétrica

Após a obtenção dos corpos de prova (placas quadradas com área de 100 cm<sup>2</sup> e espessura na região central de aproximadamente 1 mm, ilustrado na figura 1a), o ensaio elétrico para determinação da rigidez dielétrica do material foi realizado, no Laboratório de Propriedades Elétricas e Magnéticas do CEPEL, com base nas normas ASTM D149 – 09 (Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Material at Commercial Power Frequencies) e ABNT NBR 7559 (Ensaio de Rigidez Dielétrica de Papel Kraft para Transformadores). Os eletrodos utilizados foram esféricos com diâmetro de 10 mm e 3 corpos de prova para cada material foram ensaiados. A figura 1b mostra o esquema do ensaio elétrico.

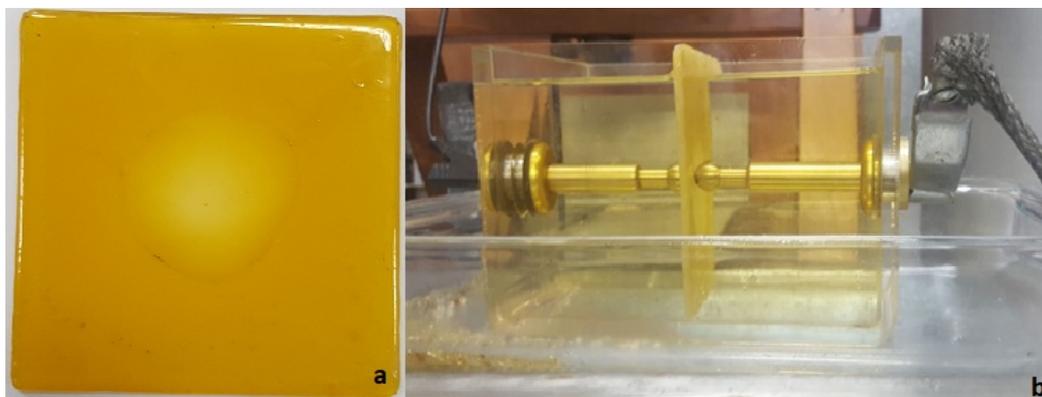


Figura 1 –Corpo de prova utilizado (a) e esquema do ensaio de rigidez dielétrica (b)

### 2.1.3. Caracterização dos Materiais

A caracterização das duas nanopartículas utilizadas foi realizada com intuito de confirmar o tamanho e morfologia das partículas. Para tal, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. O modelo do microscópio utilizado foi o Tecnai G2 20, da fabricante FEI. Na preparação das amostras, uma pequena quantidade de alumina foi dispersa por ultrassom em álcool etílico absoluto, e uma gota da dispersão de cada material foi despejada em grades de cobre recobertas com filme de carbono.

Na caracterização microestrutural dos compósitos, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, com o microscópio modelo Vega 3, da Tescan, e a Termogravimetria. As condições utilizadas na análise térmica foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura máxima de 800 °C. Nas análises por microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o modo de baixo vácuo, permitindo que as amostras fossem observadas sem a necessidade de recobrimento condutor.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão nos indicou a faixa de tamanhos de partículas de cada um dos tipos de alumina utilizados. Dez fotomicrografias de diferentes regiões foram obtidas para cada amostra, permitindo a visualização de uma grande quantidade de partículas. A figura 2 contém uma micrografia de cada alumina utilizada, obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

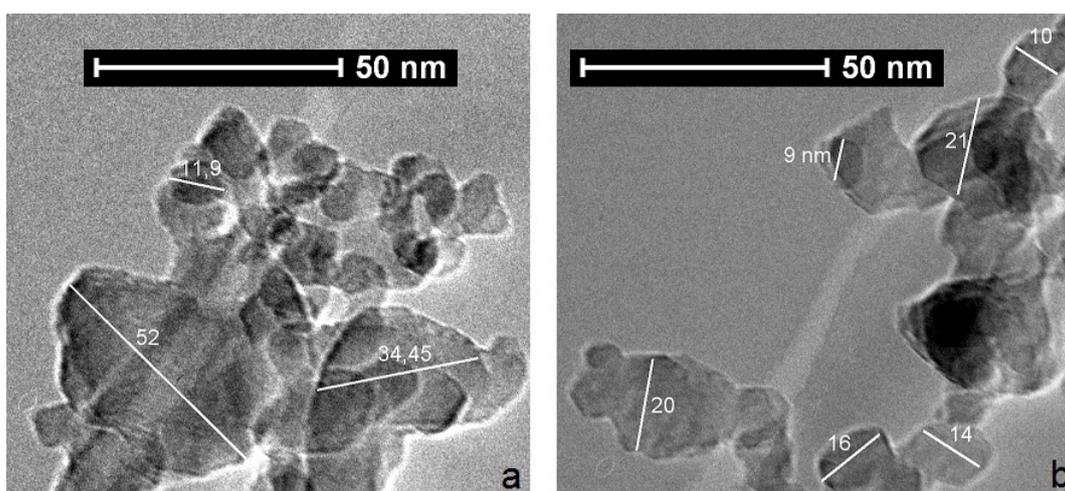


Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão: Alumina fabricante Cabot (a) e Alumina fabricante Sigma-Aldrich (b)

Foi possível observar pelas micrografias obtidas que a faixa de tamanhos de cada uma das nanopartículas utilizadas foi de 10 – 50 nm para a Alumina da fabricante Cabot e de 10 – 20 nm para a Alumina da fabricante Sigma-Aldrich. Além disso,

percebe-se que a morfologia das partículas é mais esférica e homogênea para a segunda fabricante.

As análises por microscopia eletrônica de varredura do compósito convencional permitiram a observação das partículas micrométricas utilizadas. A amostra analisada foi um pedaço do corpo de prova produzido, onde foi observado sua seção transversal. Pelo que se pode perceber, a dispersão das partículas é uniforme por toda a espessura do material, com exceção de uma pequena aglomeração na região central da espessura da amostra, evidenciado pela faixa mais clara na figura 3a. Pela micrografia apresentada na figura 3b, percebe-se que as partículas possuem formato retangular e dimensões de dezenas a centenas de microns. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) revelou que as partículas contêm os elementos Cálcio, Silício, Oxigênio e Alumínio, indicando que a carga mineral utilizada neste material é um aluminossilicato.

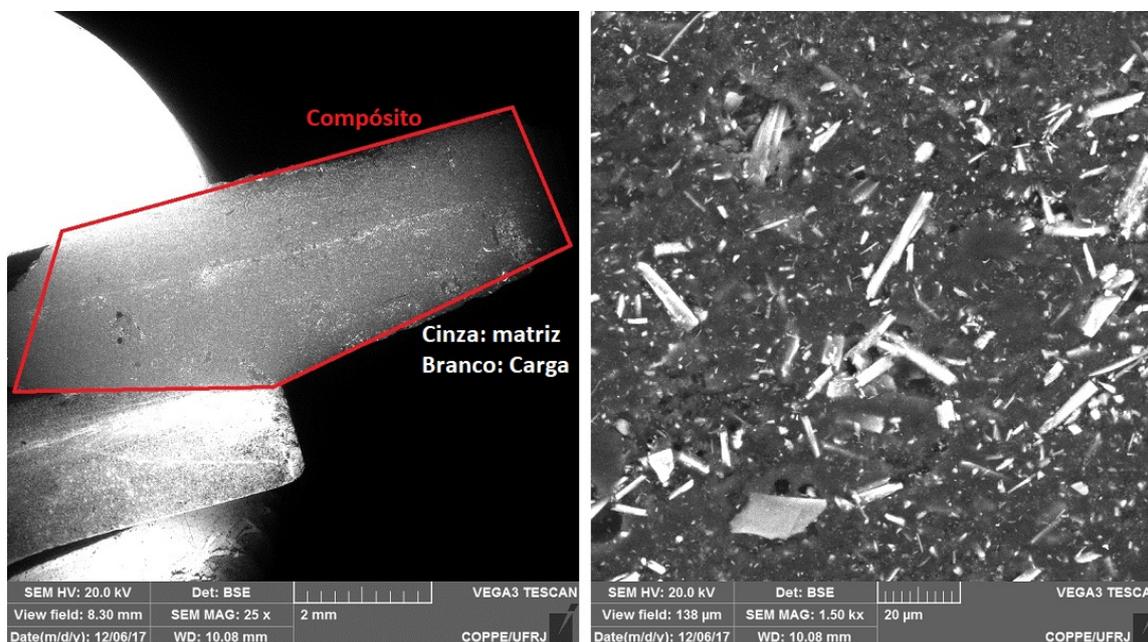


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura do compósito: seção da amostra vista em baixo aumento (a) e carga dispersa na matriz (b)

As análises microscópicas dos nanocompósitos permitiu a observação de como as nanopartículas se dispersaram na matriz polimérica, o que ajudou a entender os resultados elétricos. As micrografias, apresentadas na figura 4, mostram que em ambos os nanocompósitos as partículas formaram pequenos aglomerados, que se encontram homogêneamente dispersos pela matriz polimérica. No caso dos aglomerados observados na figura 4a, referente ao nanocompósito contendo alumina da fabricante Cabot, percebe-se que seus tamanhos são da ordem de 100 a 200 nm. Já os aglomerados formados pelas nanopartículas de alumina da fabricante Sigma-Aldrich, apresentados na figura 4b, são menores e não são totalmente resolvidos pelo microscópio. Percebe-se que a ordem dos aglomerados é de dezenas de nanômetros, o que indica que tais aglomerados são formados por algumas poucas partículas, ou que, em algumas regiões, as partículas estão totalmente separadas. Fica claro pelas micrografias que houve uma maior dispersão e conseqüentemente criação de mais interfaces entre matriz/partícula no caso do

nanocompósito contendo alumina da Sigma-Aldrich e que o processamento e a forma como foi feita a dispersão também foi mais eficiente neste caso.

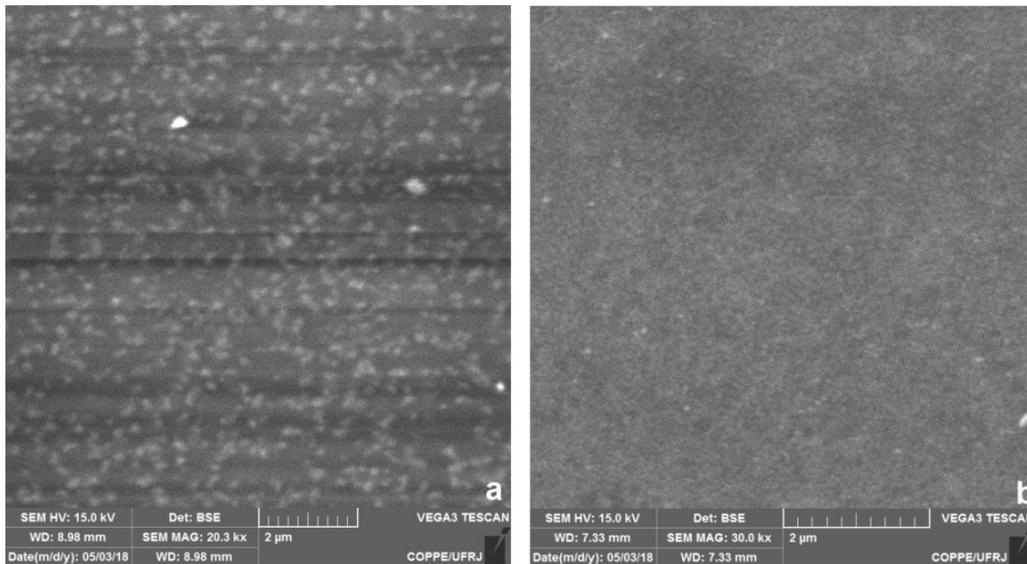


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura: nanocompósito contendo alumina Cabot (a) e nanocompósito contendo alumina Sigma-Aldrich (b)

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de analisar o comportamento térmico dos materiais, onde os resultados estão apresentados na figura 5. Percebe-se que a grande quantidade de carga, em forma de partículas micrométricas, no compósito CW 229, deslocou para temperaturas um pouco maiores o principal processo de degradação térmica que ocorre em temperaturas próximas a 350 °C. Já entre os dois nanocompósitos, os processos de degradação se iniciam na mesma temperatura, embora o compósito contendo alumina Sigma-Aldrich tenha apresentado processo de degradação térmica mais lento. O principal resultado obtido é a massa restante de material em temperaturas elevadas (800 °C). No caso do compósito CW 229, 60% da massa da amostra ainda existia em 800 °C, indicando a presença de uma grande quantidade de carga mineral. Para os nanocompósitos contendo alumina Sigma-Aldrich e Cabot, a massa restante foi de 22,5 e 14,5%, respectivamente.

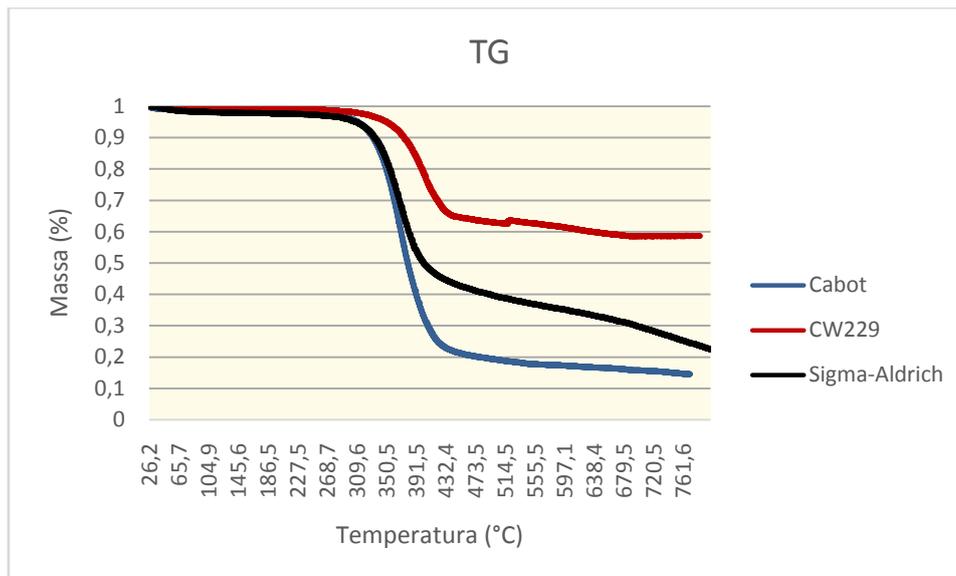


Figura 5 – Resultados da análise termogravimétrica

Os resultados de rigidez dielétrica obtidos pelos ensaios elétricos estão apresentados na figura 6. Percebe-se que a rigidez dielétrica mais baixa encontrada foi do compósito com partículas micrométricas (28,7 kV/mm), enquanto o valor mais alto foi o do nanocompósito contendo a Alumina da fabricante Sigma-Aldrich (50,8 kV/mm). Como era de se esperar, a rigidez dielétrica dos dois nanocompósitos foi mais elevada que a resina epóxi ausente de cargas. O compósito tradicional apresentou rigidez dielétrica 34,5% mais baixa que a resina ausente de carga. Tal fato pode ser explicado por conta da presença de bolhas que se formaram nos corpos de prova do compósito. A presença de uma grande quantidade de carga mineral, como comprovado pelo TGA, aumenta drasticamente a viscosidade do material, reduzindo sua processabilidade e tornando difícil a obtenção de um corpo de prova livre de bolhas. A presença de bolhas no corpo de prova age como defeitos na espessura da amostra que atuam diminuindo a tensão necessária para que ocorra a ruptura dielétrica.

Pelos resultados dos nanocompósitos, percebe-se que os aglomerados menores formados pela alumina da Sigma-Aldrich de fato foram mais eficiente no aumento das propriedades elétricas do material. Com esta, houve um aumento de 16% na rigidez dielétrica da resina epóxi. Já com a utilização da alumina Cabot, a rigidez dielétrica da resina permaneceu estatisticamente igual a resina pura.

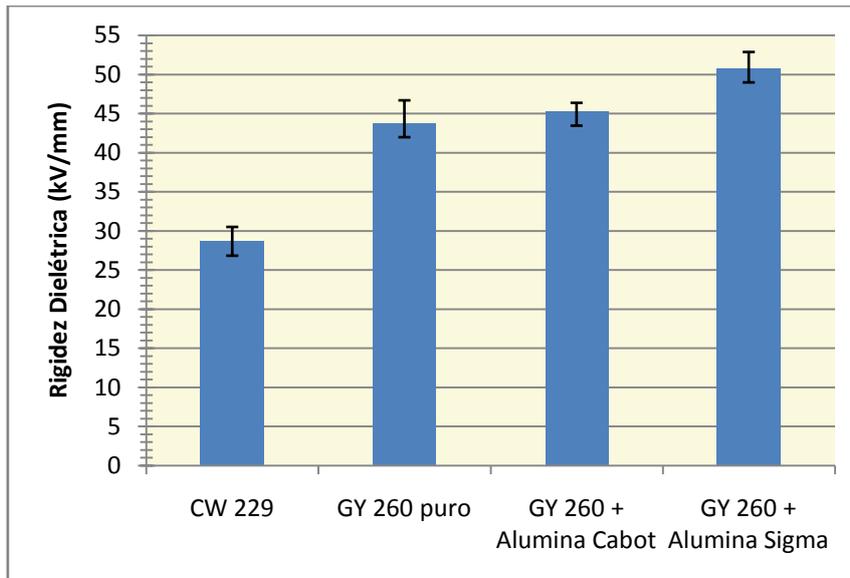


Figura 6 –Resultados dos ensaios de rigidez dielétrica dos materiais analisados

#### 4 CONCLUSÃO

Nos resultados apresentados pelo presente trabalho, foi observado que a rigidez dielétrica de nanocompósitos é fortemente influenciada pelo tamanho das nanocargas utilizadas como fase dispersa. Utilizando nanopartículas de alumina na matriz de resina epóxi, foi observado que os nanocompósitos contendo as partículas com faixa de tamanhos mais estreita (10 – 20 nm) e melhor dispersão das mesmas na matriz alcançou um aumento considerável na rigidez dielétrica do material, comparado à resina pura, enquanto o nanocompósito contendo partículas com faixa de tamanho maior (10 – 50 nm) não alcançou melhorias significativas no valor de rigidez dielétrica, tendo apresentado mais aglomeração das nanopartículas. Ou seja, observou-se o aumento da rigidez dielétrica com a melhoria da dispersão das nanopartículas.

Além disso, percebe-se que a presença de bolhas nos materiais influencia fortemente nos seus valores de rigidez dielétrica, o que demonstra a necessidade do cuidado e do aprimoramento do processamento dos materiais que serão utilizados com fins de isolamento elétrico. Tal conclusão é demonstrada pelos resultados de rigidez dielétrica do compósito que contém micropartículas minerais. Devido a grande fração de cargas minerais neste compósito, seria de se esperar que a rigidez dielétrica fosse maior que a resina pura. Entretanto, a diminuição da processabilidade deste material levou a formação de bolhas que diminuiu drasticamente sua rigidez dielétrica, desqualificando a comparação de seus resultados com os demais materiais analisados.

## Agradecimentos

Agradecemos ao Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, CEPEL, e pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da COPPE, pelo suporte no desenvolvimento do presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 Tanaka T. Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2005;12(5).
- 2 Maity P, Kasisomayajula S, Parameswaran V, Basu S, Gupta N.Improvement in Surface Degradation Properties of Polymer Composites due to Pre-processed Nanometric Alumina Fillers, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2008;15(1).
- 3 Yong VH. Nano-Particulate Dispersion and Reinforcement of Nanostructured Composite Materials [Tese de Doutorado]. California: University of California; 2005.
- 4 Mohanty A,Srivastava VK. Dielectric breakdown performance of alumina/epoxy resin nanocomposites under high voltage application. Materials and Design. 2013;47 :711 – 716.
- 5 Cao Y,Irwin PC, Younsi K.The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry.IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2004;11(5).