

ANÁLISE DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS E VISCOELÁSTICAS DE RESINAS DE POLIURETANA DE ENCAPSULAMENTO DE ALTO DESEMPENHO

Cardoso Azevedo Ivan.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná – Rua imaculada Conceição, 1155 – CEP 80215-901 - Curitiba
ivanac@rla01.pucpr.br

Barbosa Marcos Rogério.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná – Rua imaculada Conceição, 1155 – CEP 80215-901 - Curitiba
d0016009@rla14.pucpr.br

Resumo. Nos últimos anos a indústria de equipamentos eletro-eletrônicos tem recorrido com grande frequência ao uso de novos sistemas de resinas com a finalidade específica de servir como produtos de encapsulamento de circuitos, diodos e outros componentes ativos e passivos. Estes novos veículos são em sua maioria baseados em polímeros que através de sua reticulação são capazes de hospedar substâncias com a finalidade inicial de protegê-las dos agentes ambientais. Apesar do fator eficiência, que está relacionada ao projeto destes dispositivos encontrar-se em nível bastante avançado, a durabilidade dos dispositivos eletro-eletrônicos ainda é considerada um fator limitante. A degradação termo-oxidativa e a perda de elementos por evaporação, além da penetração de impurezas por difusão nos circuitos impressos e integrados podem levar a um perfil francamente decrescente da condutividade elétrica em função do tempo e a curtos circuitos. Em nosso trabalho estudou-se um sistema de encapsulamento de alto desempenho recentemente desenvolvido. O processo de reticulação destes sistemas conduz a formação de redes poliméricas de alta densidade, excelente adesão, consistência mecânica e resistência química. Investigamos a cinética de gelificação do sistema em função da temperatura e das quantidades dos agentes reticulantes através de métodos reológicos avançados em tempo real, utilizando a reometria rotacional dinâmica oscilatória.

Palavras chave: reologia, polímeros, fluidos não-newtonianos.

1. Introdução

1.1 As Resinas de Encapsulamento na Indústria Eletro-Eletrônica

Nos últimos anos a indústria de equipamentos eletro-eletrônicos tem recorrido com grande frequência ao uso de novos sistemas de resinas com a finalidade específica de servir como produtos de encapsulamento de circuitos, diodos e outros componentes ativos e passivos. Estes novos veículos são em sua maioria baseados em polímeros que através de sua reticulação são capazes de hospedar substâncias com a finalidade inicial de protegê-las dos agentes ambientais antes de sua aplicação e uso final do produto.

Encapsulamento e Durabilidade

Nos últimos anos mostram-se crescentes os esforços de pesquisadores no sentido de obter dispositivos eletrônicos e eletro-óticos emissores de luz (LEDS) com grande eficiência e durabilidade (Figura 1).



Figura 1. Componentes eletroeletrônicos ativos e passivos encapsulados com a resina Arathane.

Apesar do fator eficiência, que está relacionado ao projeto destes dispositivos encontrar-se em nível bastante avançado, a durabilidade dos dispositivos eletro-eletrônicos ainda é considerada um fator limitante. Vários estudos demonstram a baixa estabilidade termo-oxidativa dos polímeros utilizados para fabricação dos circuitos quando em presença de agentes atmosféricos hostis como agentes oxidantes (oxigênio e ozônio), umidade, contaminantes orgânicos e compostos iônicos. A degradação termo-oxidativa e a perda de agentes dopantes por evaporação, além da penetração de impurezas por difusão no circuitos impressos e integrados podem levar a um perfil francamente decrescente da condutividade elétrica em função do tempo e a curto circuitos.

Estes estudos são contundentes e revelam a necessidade imperiosa de desenvolver estratégias de encapsulação no sentido de proteger o dispositivo da degradação ambiental. Ao longo dos últimos 10 anos foram desenvolvidos vários materiais e técnicas para a encapsulação de dispositivos ativos e como circuitos integrados e impressos, capazes de oferecer com base na resina encapsulante uma camada de alta planaridade e uma proteção hermética. Neste método as resinas encapsulantes podem ser basicamente de dois tipos: termocuráveis a baixa temperatura e fotocuráveis com luz ultra violeta e principalmente visível (Ho et all, 2001; Tummala et all, 1989).

Neste projeto pretende-se estudar um sistema de encapsulamento de alto desempenho recentemente desenvolvido pela empresa Suíça Ciba chamado de Arathane[®]. O sistema Arathane tem como base uma resina de poliuretano reticulável sob a ação de catalisadores a temperaturas moderadas. O processo de reticulação destes sistemas conduz a formação de redes poliméricas de alta densidade, excelente adesão, consistência mecânica e resistência química. O ajuste das propriedades desejadas pode ser realizado facilmente pela modificação das características do pré-polímero de partida, ou pela inclusão na formulação de monômeros reativos capazes de modificar a estrutura final da rede. A escolha dos monômeros pode ainda ser feita de maneira a introduzir novos grupos químicos de formulação com o intuito de melhorar a adesão, como por exemplo, grupos acrilatos (Jamieson et all, 1990; Nakamura et all, 1987,1992,1993; Kuwata et all, 1985; Tyagi et all, 1984; Ho et all, 1993,1994,1996,1999; Hourston et all, 1992; Iijima et all, 1990; Lee et all,1967; Kojima et all, 1990; Yorkgists et all, 1985; Meijerink at all, 1994; Low, 1990; Nielsen, 1974; Wang et all, 1969; Browning, 1978).

Um aspecto importante na trabalhabilidade ou controle do ciclo de encapsulamento (Figura 2) quando se utiliza o sistema Arathane é a relação resina/catalisador e a temperatura de reação que desempenham um fator determinante na viscosidade de operação, tempo de gelificação e encapsulamento.

A formação de redes poliméricas a partir poliuretanas líquidas é possível graças à adição de agentes reticulantes difuncionais. Devido a sua dupla funcionalidade estes agentes reagem com as cadeias lineares da poliuretana fazendo com que estas inicialmente se ramifiquem para em seguida formarem uma rede tridimensional de densidade variável. A ocorrência deste processo é facilmente verificável, pois o sistema Arathane passa de ser um líquido pouco viscoso a adquirir alta viscosidade tornando-se finalmente um gel que se comporta como um sólido elástico. O gel após certo tempo se solidifica para formar um material sólido elastomérico.

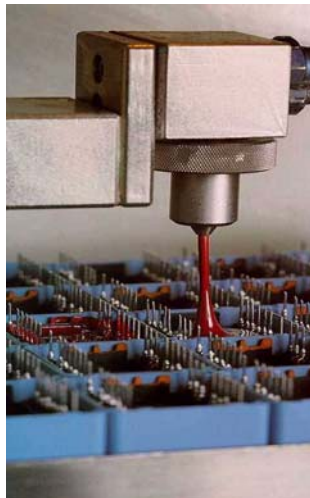


Figura 2. Ciclo de operação de encapsulamento com a resina Arathane.

Dado estas alterações físicas que ocorrem durante o processo de gelificação uma das maneiras mais interessantes, completas e precisas de monitorar não só a cinética ou velocidade de formação de gel ou gelificação, mas também as propriedades mecânicas e viscoelásticas finais do gel obtido é através de ensaios reológicos oscilatórios dinâmicos.

2. Objetivos

Em vista destes estudos observa-se que as propriedades físico-químicas da poliuretana a tornam um material de grande potencial e forte candidato no desenvolvimento de materiais de encapsulamento de dispositivos eletro-eletrônicos.

Desta maneira o presente trabalho tem como objetivo:

- Investigar a cinética de gelificação do sistema Arathane. Este estudo foi realizado em função da temperatura e das quantidades dos agentes reticulantes através de métodos reológicos avançados em tempo real, utilizando a reometria rotacional dinâmica oscilatória.

3. Materiais e Equipamentos

O sistema Arathane (resina e catalisador)

O reômetro utilizado foi o de marca Haake, modelo RheoStress RS150 do laboratório de Ciências Térmicas da Engenharia Mecânica da PUCPR.

4. Metodologia

Preparação e caracterização das redes de poliuretana arathane :

Os sistemas arathane estudados foram preparados in-situ no interior da célula de medida do reômetro rotacional. Sendo neste caso a geometria mais indicada a de placas-paralelas (Tab. 1). O preparo dos géis segue as seguintes etapas

- Mistura da resina base de poliuretana com o catalisador ou agente reticulante
- Transferência da solução reticulante para o interior da célula de medida do reômetro
- A transformação sol-gel foi monitorada em tempo real por ensaios oscilatórios

Tabela 1. Especificações do sensor placa-placa PP20.

Sistema de Sensor (Norma DIN 53019/ISO 3219)	PP20 DIN
Volume da Amostra (cm ³)	.4
Medida de Viscosidade (mPa.s)	Entre 8E+1 e 5E+8

5. Resultados

A figura 3 apresenta o resultado obtido no experimento realizado com a resina base de poliuretana arathane sem a adição do catalisador, à temperatura de 25°C com o objetivo de analisar suas propriedades reológicas à temperatura

ambiente. Analisando o gráfico observamos que a viscosidade η em função da taxa de deformação permanece constante dentro de limites aceitáveis, com um valor médio de 2.189 [Pa.s], e que a relação entre a tensão de cisalhamento τ e a taxa de deformação é constante. Foram também realizados ensaios oscilatórios com varredura de tensão e frequência onde observou-se que a componente elástica G' tem valores muito menores que a componente viscosa G'' . Assim, de acordo com os conceitos da Reologia concluímos que a resina arathane analisada inicialmente comporta-se como um fluido aproximadamente Newtoniano.

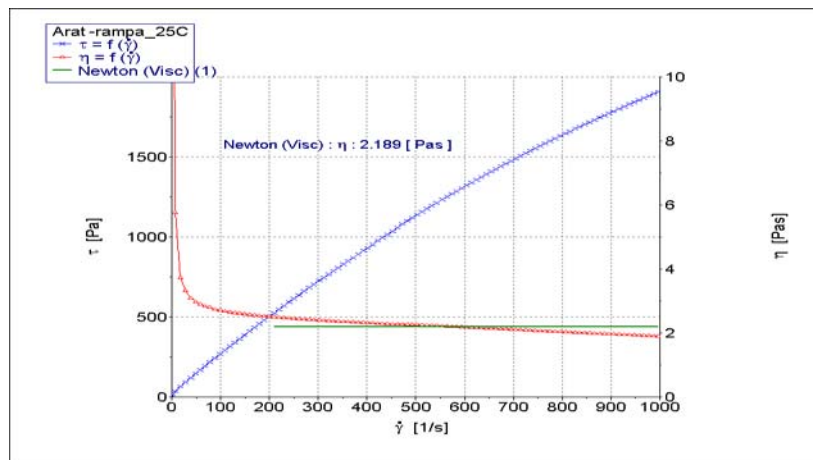


Figura 3. Ensaios reológicos com a resina arathane.

A figura 4 mostra o comportamento do sistema arathane durante o processo de solidificação, para três diferentes proporções de arathane-catalisador a uma mesma temperatura de 60°C. Foi escolhida esta temperatura maior para se obter os resultados desejados num tempo menor. Analisando este gráfico podemos observar claramente que o tempo do processo de solidificação é influenciado pela quantidade de catalisador. Um fator que mostra a transformação do sistema arathane deixando de ser líquido para ser um gel é o aumento do módulo elástico G' e o aumento menor do módulo viscoso G'' em função do tempo, o que significa que o líquido está deixando de ser um fluido viscoso para ser um material elástico, ou seja, está ocorrendo uma transformação de líquido para sólido. O ponto 1 indicado no gráfico é o ponto a partir do qual o sistema arathane, na proporção de 1:6 ou seja 1 de catalisador para 6 de resina arathane, começa a solidificar. O ponto 2 é o ponto de solidificação para a proporção 1:7. Podemos observar que para a proporção 1:6 o sistema arathane começa a solidificar 30 minutos depois da adição do catalisador, e para a proporção 1:7 o sistema só começa a solidificar depois de 83 minutos, já para a proporção 1:10 a solidificação não ocorre.

A figura 5 também mostra o comportamento do sistema arathane durante o processo de solidificação, só que agora foi fixado uma proporção de arathane-catalisador de 1:5, variando a temperatura em dois níveis diferentes a 20, 40°C. Estas temperaturas foram eleitas para se comparar os resultados de temperaturas abaixo da ambiente e uma superior. Analisando estas curvas podemos observar claramente que o tempo do processo de solidificação também é influenciado pela temperatura. O ponto 1 indicado na figura 5 é o ponto a partir do qual o sistema arathane, na proporção de 1:5 e à temperatura de 40°C, começa a solidificar. Podemos observar que para o ensaio realizado a temperatura de 20°C e proporção de 1:5 a solidificação não ocorreu dentro do tempo de ensaio, mas ocorreu visualmente na amostra em um período de tempo bem maior. Este ensaio deverá ser repetido e monitorado em um período maior.

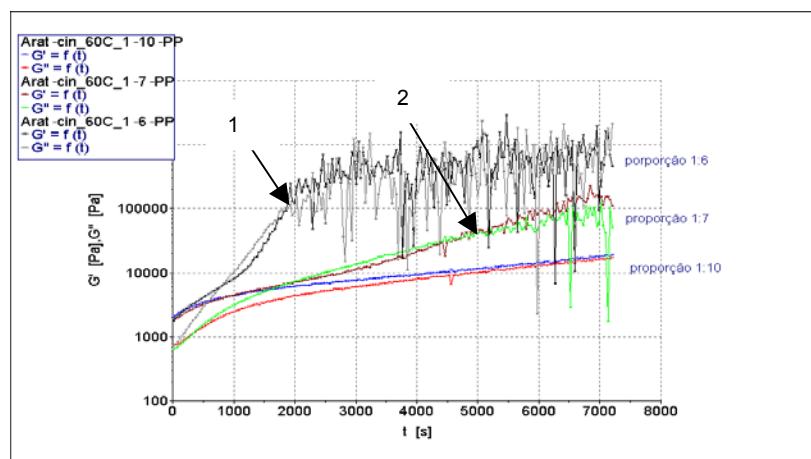


Figura 4. Ensaio reológico do processo de solidificação do sistema arathane em três diferentes proporções de arathane-catalisador à 60°C, frequência de oscilação 1Hz e tensão 1Pa..

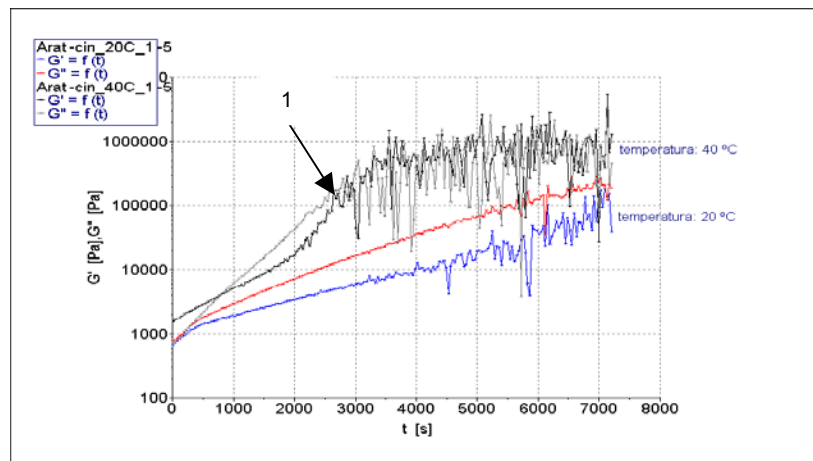


Figura 5. Ensaio reológico do processo de solidificação do sistema arathane para a proporção de 1:5 em duas diferentes temperaturas (20 e 40°C), frequência de oscilação 1Hz tensão de 1 Pa.

6. Conclusões

Foram realizados estudos da cinética de gelificação do sistema arathane em diferentes temperaturas e proporções da resina/catalizador. Verificou-se que em maiores temperaturas o tempo de solidificação é menor. Com relação à proporção resina/catalizador, constatou-se que quanto maior a quantidade de catalizador menor será o tempo de gelificação. Estes resultados devem ser considerados em projetos que envolvem o desenvolvimento de materiais de encapsulamento de dispositivos eletro-eletrônicos conforme discutido nos objetivos. Para um estudo mais detalhado podem ser realizados ensaios mecânicos com os géis obtidos.

7. Referências

Browning CE. Polym Engng Sci 1978;18(1):16.
 Ho T.H., Wang C.S., Modification of Epoxy Resin With Siloxane Containing Phenol Aralkyl Epoxy Resin for Electronic Encapsulation Application, European Polymer Journal, 2001, p.267-274
 Ho TH, Wang CS. J Appl Polym Sci 1993;50:477.
 Hourston DJ, Lane JM. Polymer 1992;33(7):1379.
 Ho TH, Wang CS. J Appl Polym Sci 1999;74:1905.
 Ho TH, Wang CS. J Appl Polym Sci 1994;54:13.
 Ho TH, Wang CS. Polymer 1996;37(13):2733.
 Iijima T, Kabaya H, Tomoi M. Angew Makromol Chem 1990;181:199.
 Jamieson A.M., Blackwell J., Jentoft N., Viscoelastic Properties of Solutions of Ovine Submaxillary Mucin, Biopolymers, John Wiley&Sons, Inc, 1990, vol.29, p1359-1366
 Kojima Y, Ohta T, Matsushita M, Takahara M, Kurauchi T. J Appl Polym Sci 1990;41:2199.
 Kuwata K, Iko K, Tabata H. IEEE Trans Comp Hybrids Manuf Technol 1985;CHMT-8(4):486.
 Lee H, Neville K. Handbook of epoxy resins. New York: McGraw-Hill, 1967. p. 4-18.
 Low IM. J Appl Polym Sci 1990;39:759.
 Meijerink JI, Eguchi S, Ogata M, Ishii T, Amagi S, Numata S. Polymer 1994;35(1):179.
 Nakamura Y, Uenishi S, Kunishi T, Miki K, Tabata H, Kuwada K, Suzuki H, Matsumoto T. IEEE Trans Comp Hybrids Manuf Technol 1987;CHMT-12(4):502.
 Nakamura Y, Yamaguchi M, Okubo M, Matsumoto T. J Appl Polym Sci 1992;45:1281.
 Nakamura Y, Yamaguchi M, Tanaka A, Okubo M. Polymer 1993;34:3220.
 Nielsen LE. Mechanical properties of polymers and composites, vol. 2. New York: Marcel Dekker, 1974. p. 434.
 Tummala R.R., Rymaszewski EJ. Microelectronics Packaging Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. p.25.
 Tyagi D, Yilgor I, McGrath JE, Wilkes GL. Polymer 1984;25:1807.
 Wang TT, Kwei TK. J Polym Sci Part A-2 1969;7:889.
 Yorkgistic Jr EM, Eiss NS, Tran C, Willkes GL, McGrath JE. Advances in polymer science, vol. 72. New York: Springer, 1985. p. 79.

ANALYSIS OF RHEOLOGICAL AND VISCO-ELASTICS PROPERTIES OF POLYURETHANE'S RESINS OF HIGH PERFORMANCE ENCAPSULATION

Cardoso Azevedo Ivan.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná – Rua imaculada Conceição, 1155 – CEP 80215-901- Curitiba
ivanac@rla01.pucpr.br

Barbosa Marcos Rogério.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná – Rua imaculada Conceição, 1155 – CEP 80215-901 - Curitiba
d0016009@rla14.pucpr.br

Abstract *Last years the industry of eletro-electronic equipments has appelled with great frequency to the use of new systems of resins with the specific purpose of serving as products of encapsulation of circuits, diodes and other components assets and liabilities. These new vehicles are in majority based in polymers that through their crosslinking are capable to accommodate substances with the initial purpose of protect them of the environmental agents. In spite of the efficiency factor that is related to the project of these devices to meet in quite advanced level the durability of the eletro-electronic devices is still a limit factor. The term-oxidative degradation and the loss of componentes due evaporation, besides the penetration of sludges for diffusion in the printed and integrated circuits, can take frankly to a profile decreasing of the electric conductivity in function of the time and to short circuits. In our work it was studied an encapsulation system of high performance recently developed. The crosslinking process of these systems leads the formation of polymerics nets of high density, excellent adhesion, mechanical consistence and chemical resistance. We investigated the gelation kinetics of the system in function of the temperature and of the amounts of the crosslinking agents through advanced real time rheological methods, using the dynamic oscillatory rotational reometry.*

Keywords: *rheology, polymers, non-newtonian fluids.*