



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Romão, Benedita M. V.; Diniz, Milton F.; Pardini, Luiz C.; Dutra, Rita C. L.  
Aplicação de FT-MIR e FT-NIR ao estudo de reação de cura de sistemas epoxídicos  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, núm. 3, julho-setembro, 2004, pp. 142-149  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47014307>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Aplicação de FT-MIR e FT-NIR ao Estudo de Reação de Cura de Sistemas Epoxídicos

Benedita M. V. Romão

*Instituto Tecnológico da Aeronáutica, CTA*

Milton F. Diniz, Luiz C. Pardini, Rita C. L. Dutra

*Instituto de Aeronáutica e Espaço, CTA*

**Resumo:** A reação de cura entre amostras de resina epoxídica (EP) e compostos à base de mercaptana (SH), amino-fenol e amina modificada foi estudada nas regiões espectrais do infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR). Observou-se, basicamente, que a espectroscopia FT-NIR evidencia melhor as alterações espetrométricas ocorridas durante as reações estudadas, permitindo detectar, inclusive, o agente de cura em menor proporção no sistema epoxídico.

**Palavras-chave:** Resina epoxídica, agentes de cura, mercaptana, amino-fenol, amina modificada, alterações espetrométricas, MIR, NIR.

## FT-IR MIR and FT-NIR Applied to the Study of Reaction of Epoxy Systems

**Abstracts:** The cure reaction of epoxy resin (EP) and curing agents based on polymercaptans (SH), amine-phenol and modified amine was studied in the MIR and NIR spectral regions. It was observed that the FT-NIR shows better the spectrometric changes of the reactions studied, which makes it possible to detect the curing agent in lower contents in epoxide systems.

**Keywords:** Epoxy resin, curing agent, mercaptans, amine-phenol, modified amine, spectrometric changes, MIR, NIR.

## Introdução

Como é conhecido, as polireações que os grupos 1,2 epóxido conduzidas com a adição de agentes de cura são denominadas reações de cura em resina epoxídica. Os agentes de cura mais conhecidos que promovem estas reações, são as aminas, amidas e anidridos, entretanto mercaptanas e outros agentes de última geração têm sido utilizados neste processo<sup>[1,2]</sup>. Basicamente, as resinas não curadas, que são líquidos altamente viscosos, solúveis em solventes orgânicos, tornam-se materiais rígidos, insolúveis e infusíveis, devido à sua estrutura com ligações cruzadas, e são comumente referidas como resinas epoxídicas<sup>[3]</sup>, apresentando amplo espectro de propriedades viscoelásticas,

As propriedades de um sistema epoxídico dependem do tipo de resina epoxídica, agente de cura, temperatura de cura e do grau de ligação cruzada da reação de cura<sup>[4]</sup>. O entendimento dos grupos formados na reação é essencial para estabelecer a relação de estrutura-propriedade e otimizar as condições de utilização como um adesivo, revestimento, ou matriz em compósitos de fibra-reforçada. A aplicação de técnicas de caracterização se faz necessária para tal fim. Técnicas de análise térmica e espectroscopia no infravermelho (IR), nas regiões MIR e NIR têm sido

citadas na literatura<sup>[3-7]</sup> para avaliação de reações de cura em resinas epoxídicas.

Cherdoud et al<sup>[4]</sup> em seu trabalho, teceram várias considerações sobre as técnicas de caracterização utilizadas para acompanhar mecanismo e cinética de cura, em sistemas epoxídicos. Citaram que técnicas de DSC, nos modos isotérmico e dinâmico, têm sido bastante usadas para explicar a relação de proporcionalidade entre o calor liberado durante a cura e o grau de ligação cruzada, e que, em geral, reações de cura mostram cinética complexa caracterizada por diversos estágios: indução, geleificação e endurecimento. É necessário obter parâmetros capazes de descrever a cinética do sistema. Caracterização química permanece limitada no estágio inicial da reação, onde a conversão é muito baixa. Métodos espectroscópicos, particularmente, FT-IR, são eficientes para acompanhamento das mudanças químicas durante o processo de cura mesmo em estágio avançado de cura.

Ooi et al<sup>[5]</sup> estudaram, por meio de análise DSC, os mecanismos de cura da reação entre resina epoxídica, à base de diglicidil éter de bisfenol A, e agentes imidazóis. Basicamente, verificaram que, entre os agentes usados, 1-metilimidazol (1-MI), 2-metilimidazol (2-MI), 2-fenilimidazol (2-Phi) e 1,2-dimetilimidazol (1,2-DMI),

**Autor para correspondência:** Rita C. L. Dutra, Divisão de Química, IAE, CTA, Praça Marechal do Ar Eduardo Gomes 50 - Vila das Acácias, CEP: 12228-904, São José dos Campos, SP. E-mail: ritad@iae.cta.br

o primeiro mostrou-se mais efetivo como agente, resultando em alto grau de conversão e alta Tg, mesmo à baixas concentrações (2% p/p), segundo os autores, evidenciado na sua curva térmica DSC com uma única exoterma.

Os picos observados nas curvas térmicas DSC dos demais agentes imidazóis foram atribuídos à formação de aduto, eterificação (via ânion alcóxido) e a um processo de regeneração de imidazol.

Os autores<sup>[5]</sup> estudaram o comportamento térmico em DSC dos materiais com e sem isotermia, e verificaram que o grau de conversão de cura de 1-MI foi maior com a utilização de isotermia. Este resultado sugeriu que o comportamento de cura, e então as propriedades, podem ser influenciadas pelas condições de cura, no caso, o programa de temperatura utilizado.

Características, vantagens e desvantagens de técnicas MIR e NIR são discutidas na literatura<sup>[3,6,7]</sup> para estudo de sistemas epoxídicos. Desde que a principal diferença entre espectros MIR de resinas epoxídicas curadas e não curadas é a ausência da banda do grupo epóxido terminal, em 917 cm<sup>-1</sup>, e a presença de novas bandas do agente de cura, o processo de cura em resinas epoxídicas pode ser acompanhado por MIR, avaliando-se a intensidade da banda em 917 cm<sup>-1</sup>. Na região NIR, bandas na região de 4545 e 8628 cm<sup>-1</sup> são associadas com o grupo epóxido<sup>[3]</sup>.

Mijovic et al.<sup>[8]</sup> citaram como vantagem da espectroscopia NIR em relação à região MIR, o fato da freqüência NIR poder ser transmitida através de fibras óticas à base de sílica, que são de baixo custo e adequadas em vários tipos e formas.

Poisson et al.<sup>[7]</sup> usaram NIR e MIR para estudar a reação de cura de uma formulação baseada em diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) curada com endurecedor dicianodiamida (DDA). A conversão do grupo epóxido, calculado por NIR (banda de 4530 cm<sup>-1</sup>), foi comparada com os dados obtidos por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e titulação química como métodos de referência e com MIR, usando a banda 915 cm<sup>-1</sup> e a banda de 830 cm<sup>-1</sup> (grupo fenil). Uma boa correlação foi encontrada entre SEC, titulação química, e espectroscopia NIR, mas os dados MIR não apresentaram boa concordância, o que foi atribuído ao uso de banda em 915 cm<sup>-1</sup>. Entretanto, concluíram que estas observações não podem ser generalizadas para todos os sistemas epóxi/amina.

Segundo Weyer<sup>[9]</sup>, o acompanhamento do estudo de reação de cura em resina epoxídica por meio da banda em 4545 cm<sup>-1</sup> na região NIR mostra menos interferência do que a vibração de deformação do anel epóxido na região MIR, além da possibilidade da reação poder ser acompanhada com teor mais baixo de grupos epóxido.

Diante da influência dos agentes de cura e das reações por eles promovidas nas propriedades dos sistemas epoxídicos, vantagens e desvantagens apresentadas pelas diferentes técnicas, e a disponibilidade de análise MIR e NIR no mesmo espectrômetro disponível em nossos laboratórios, imaginou-se que seria atrativo um estudo qualitativo MIR/NIR para verificação de alterações espetrométricas ocorridas durante as reações de cura em diferentes sistemas epoxídicos.

## Experimental

### Materiais

Amostras de resina EP à base de diglicidiléter de bisfenol-A (DGEBA) GENOPOXY 190, em proporções e condições de tempo e T adequadas, foram misturadas, com os agentes de cura (AC) do tipo mercaptana (CAPCURE 3-800), CAPCURE 3-800 e CAPCURE EH-30 (amino-fenol) ou aduto de amina modificada (Versamine CEX 13320), constituindo misturas reacionais EP/CAPCURE 3-800 (1:1), EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30 (1:1:0,1) e EP/VERSAMINE CEX 13320 (100:40). A temperatura final de cura para EP/CAPCURE 3-800 (1:1) foi de 122 °C e a amostragem para análise IR foi efetuada à t inicial, 10, 20, 30 min, 1h, 2h, 3 e 4 h), EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30 (1:1:0,1) à 120 °C, t inicial, 5, 10, 15 e 30 min e EP/VERSAMINE CEX 13320 (100:40) à 90 °C, t inicial, 15, 25, 35 min e 1h). Estes materiais foram gentilmente cedidos pela COGNIS S. A. As estruturas químicas dos agentes de cura foram incluídas em trabalhos anteriores<sup>[10,11]</sup>. Para escolha dos tempos, adotou-se um intervalo de análise menor na primeira meia hora de reação, sendo assumido como tempo final de cura, o relacionado com o desaparecimento das bandas analíticas.

### Análise por FT-IR de EP, AC e suas misturas reacionais

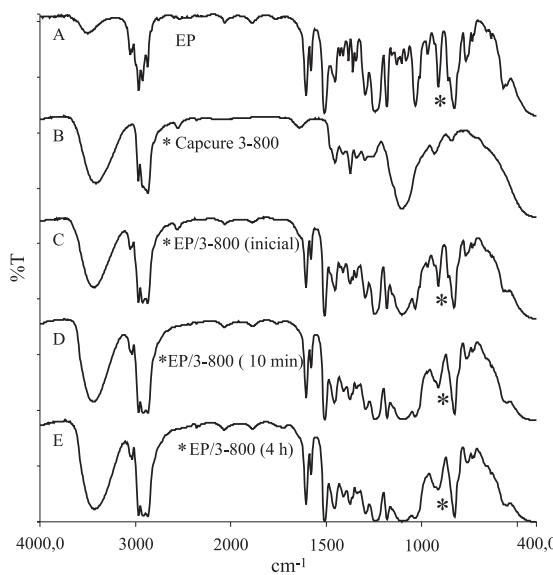
Para a obtenção dos espectros foi utilizado o FT-IR SPECTRUM 2000 PERKINELMER com as seguintes condições: região espectral 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (MIR) e 6500 a 2000 cm<sup>-1</sup> (região espectral parcial NIR), resolução 4 cm<sup>-1</sup>, ganho 1 e 40 varreduras. Amostras de resina EP e AC foram analisadas na região MIR, puras e como mistura reacional, sendo preparadas como filmes líquidos, curados em estufa, em proporções, à temperatura e tempo já especificados. Para a análise NIR, as amostras foram preparadas como filmes líquidos (amostras puras e como mistura reacional) com o uso de lâminas de vidro nas mesmas condições utilizadas para a análise MIR.

## Resultados e Discussão

Considerando-se que as bandas da resina epoxídica tipo DGEBA são extensivamente discutidas na literatura<sup>[3]</sup>, e as relativas aos AC, já foram discutidas em trabalhos anteriores<sup>[10-11]</sup>, neste trabalho somente serão avaliadas as alterações espetrométricas ocorridas durante a reação de cura, acompanhada nas regiões MIR e NIR.

### Análise MIR de EP, CAPCURE-3800 e de sua mistura reacional

A Figura 1 inclui os espectros da resina epoxídica, CAPCURE 3-800, mistura reacional inicial e após intervalos determinados de tempos de reação. Há um deslocamento do v SH em 2559 cm<sup>-1</sup> (intensidade fraca) do agente de cura para 2567 cm<sup>-1</sup>, no espectro da mistura reacional, absorção que desaparece com 10 minutos de reação, sugerindo rápido



**Figura 1.** Espectros FT-MIR de EP (A), CAPCURE 3-800 (B), mistura reacional inicial (C), após 10 min (D) e após 4 horas (E).

consumo de grupo e mudança de estrutura. Entretanto, não é possível evidenciar a formação de ligação<sup>[1,12]</sup> C-S entre 700 e 550 cm⁻¹. A região de impressão digital dos espectros dos tempos de reação mostra similaridade com as bandas da resina epoxídica não curada, acrescida de banda do agente em 1106 cm⁻¹ (v C-O, v S-S). Pode ser observado na Figura 1, que, basicamente, a única alteração FT-MIR notada é a associada

**Tabela 1.** Atribuição proposta para as bandas NIR da resina epoxídica<sup>[7,13]</sup>

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição proposta das bandas
6071	Primeiro sobretono da vibração da deformação axial do grupo terminal metíleno (anel oxirano)
5986	Banda de sobretono da deformação axial do grupo fenil C-H
5886	Banda de combinação do grupo C-H aromático
5245	Banda de combinação de grupos CH e CH₂
4680	Banda de combinação da deformação axial do grupo C=C aromático conjugado (~1625 cm⁻¹) com deformação axial do grupo C-H 3050 cm⁻¹
4622	Banda de combinação da deformação axial do grupo C=C aromático conjugado (1625 cm⁻¹) com deformação axial do grupo C-H (~3050 cm⁻¹)
4530	Banda de deformação de CH₂ (1460 cm⁻¹) conjugado com deformação axial do grupo CH aromático (~3050 cm⁻¹) (anel oxirano)/Banda de combinação do segundo sobretono do estiramento do anel epoxídico a 916 cm⁻¹ com o estiramento de C-H à 2725 cm⁻¹
4480	Banda de combinação de grupos CH₂ e CH
4351	Banda de combinação do grupo CH₂
4159	Banda de combinação do grupo CH aromático
4065	Banda de combinação aromática

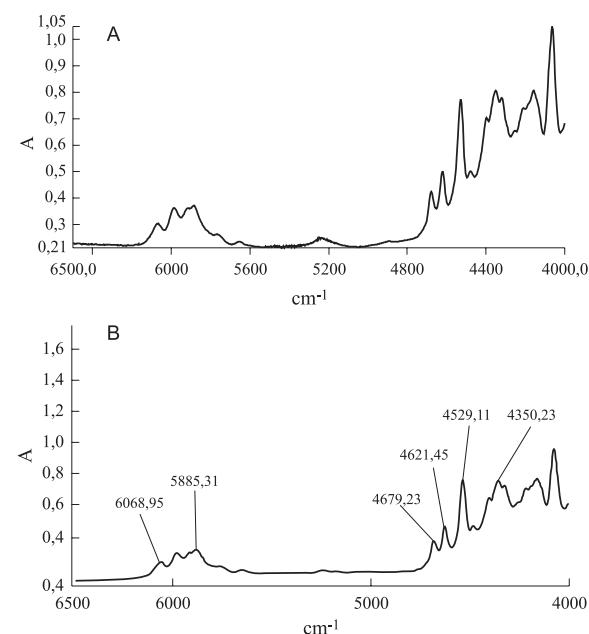
ao grupo S-H, e que após 4 horas de reação a banda em 917 cm⁻¹ ainda permanece, sugerindo que a resina não está totalmente curada.

#### Análise NIR de EP, CAPCURE-3800 e de sua mistura reacional

A Tabela 1 e a Figura 2 mostram as bandas NIR da resina epoxídica, atribuídas aos seus modos vibracionais, de acordo com Poisson<sup>[7]</sup>. Com relação à análise FT-NIR do AC utilizado na mistura reacional, sabe-se que o primeiro sobretono da banda fraca, em 2654 cm⁻¹, do v S-H de mercaptanas<sup>[14]</sup> como CAPCURE 3-800, ocorre entre 5076 e 5059 cm⁻¹.

As principais alterações espectrométricas FT-NIR observadas para a reação entre EP/CAPCURE 3-800, nos diferentes tempos, estão incluídas na Tabela 2 e Figura 3. Na Tabela 2, as bandas da mistura reacional e as alterações estão assinaladas em negrito. As bandas da mistura reacional inicial estão associadas à presença das bandas da EP e CAPCURE 3-800, e as relativas aos outros tempos de reação, aos deslocamentos em relação às bandas da mistura inicial. Só foram considerados deslocamentos acima de 1 cm⁻¹, por estarem acima da incerteza da medição do espectrômetro, e foram assumidos como deslocamentos máximos, os relativos aos espectros com maiores tempos de reação. O mesmo procedimento foi adotado para os outros sistemas epoxídicos.

De acordo com Musto<sup>[13]</sup>, bandas em ~6070 e 4530 cm⁻¹ são atribuídas ao anel oxirano. A absorção de maior número de onda é devida ao primeiro sobretono do estiramento do grupo terminal CH₂, enquanto a banda de menor número de onda tem sido atribuída à banda de combinação do segundo sobretono do estiramento do anel epoxídico a 916 cm⁻¹ com o estiramento do grupo C-H em torno de 2725 cm⁻¹.



**Figura 2.** Espectro FT-NIR (6500 a 4000 cm⁻¹) da resina epoxídica utilizada (A) em comparação com a literatura(B)<sup>[7]</sup>

**Tabela 2.** Principais alterações espectrométricas FT-NIR observadas para a reação entre EP/CAPCURE 3-800

Bandas de CAPCURE 3-800 (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de EP (cm <sup>-1</sup> )	Bandas da mistura reacional EP/CAPCURE 3-800 (inicial)	Bandas de EP/CAPCURE (10 min)	Bandas de EP/CAPCURE 20 min	Bandas de EP/CAPCURE 30 min	Bandas de EP/CAPCURE 1 h	Bandas de EP/CAPCURE 2 h	Bandas de EP/CAPCURE 3 h	Bandas de EP/CAPCURE 4 h
5958	6071	6071	6071	6070	—	—	—	—	—
—	5986	—	—	—	—	—	—	—	—
—	5886	5891	5891	5891	5890	5890	5890	5891	5891
5766	—	5767	5767	5766	5766	5765	5762	5762	5765
5209	—	5209	5227	—	—	—	—	—	—
4780	5245	—	—	5249	5249	5249	5249	5249	5249
4342	4680	4681	4680	4679	4679	4678	4678	4678	4679
4010	4622	4623	4622	4621	4621	4620	4620	4620	4620
—	4530	4529	4529	4528	4529	4528	4527	4527	4528
—	4480	—	—	—	—	—	—	—	—
—	4351	4346	4346	4345	4344	4344	4344	4344	4344
—	4159	4157	4156	4157	4161	4161	4161	4161	4161
—	4065	4062	4062	4061	4060	4060	4060	4060	4060

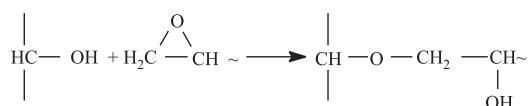
Nesta reação, a banda em 6071 cm<sup>-1</sup> da resina desaparece após 20 min e a de 4530 cm<sup>-1</sup> mostra pequeno deslocamento para 4527 cm<sup>-1</sup>. Estas alterações associadas ao deslocamento de bandas do agente acima de 5000 cm<sup>-1</sup>, sugerem que a resi-

na está sendo submetida a um processo de cura, que entretanto, não termina até 4 horas de reação, pois não é observado desaparecimento de todas as bandas analíticas, da mesma forma que foi mostrado na análise MIR do sistema.

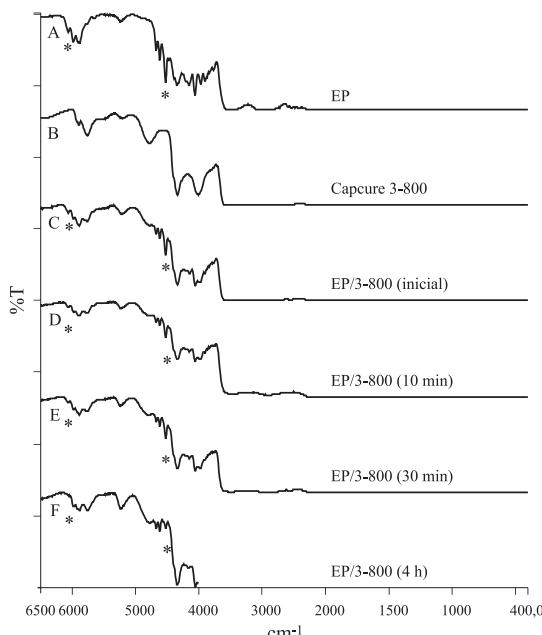
Basicamente, as alterações espetrométricas observadas nesta reação entre resina epoxídica e CAPCURE 3-800, acompanhada na região NIR, sugerem algum consumo dos grupos oxirano da resina e SH do agente, mudanças de vizinhanças de grupos CH aromáticos da resina, como esperado. Observou-se, também, que as alterações para este sistema na região NIR são mais nítidas que as assinaladas na região MIR.

Segundo a literatura<sup>[1]</sup>, é necessária a adição de uma amina terciária para melhorar a reatividade dos mercaptans. De acordo com Cui<sup>[2]</sup>, a reação do grupo mercaptan, de um agente contendo grupos amina terciária, e epóxido foi similar à aquela observada para o grupo OH, embora, como o poder nucleofílico do enxofre é maior do que o oxigênio, a mercaptana curou à temperatura ambiente na presença de acelerador.

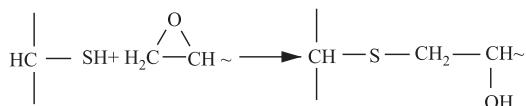
Grupos OH reagem com epoxídicos, catalisados por ácido, produzindo uma ligação tipo éter<sup>[15]</sup>:



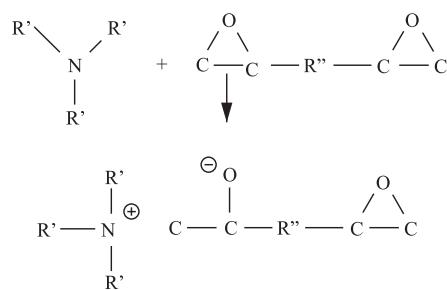
Analogamente para os agentes contendo SH, tem-se a formação de tio-éster



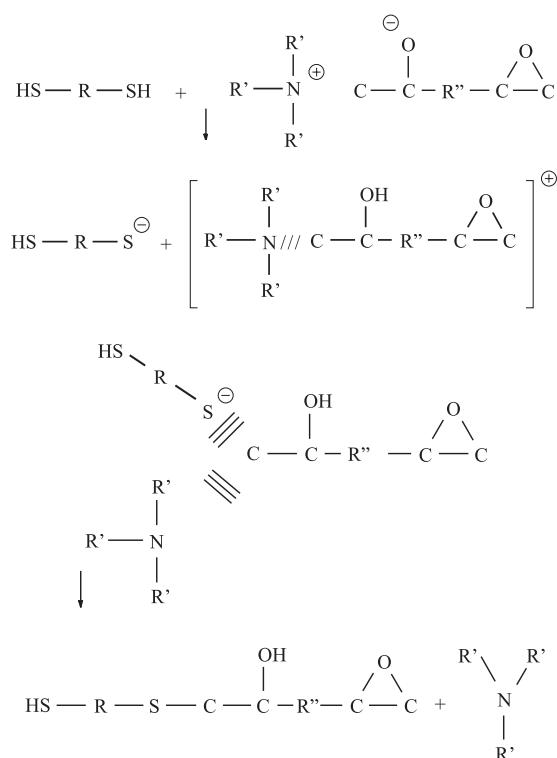
**Figura 3.** Espectros parciais (6500 a 4000 cm<sup>-1</sup>) FT-NIR de EP (A), CAPCURE 3-800 (B), mistura reacional inicial (C), após 10 min (D), 30 min (E), 4 horas (F).



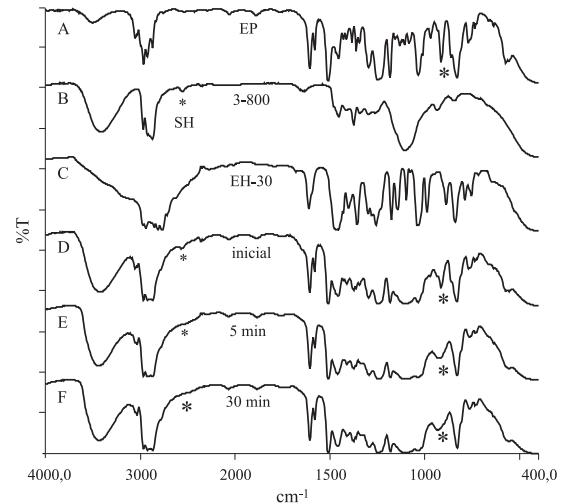
Estes agentes contendo SH são extremamente reativos devido à formação de íon mercáptido, que é criado na presença de uma resina epoxídica e amina terciária.



O íon mercáptido é formado quando a mercaptana doa seu hidrogênio. Esta espécie química tem uma alta velocidade de deslocamento nucleofílico. Desloca a amina terciária para formar ligação covalente carbono-enxofre. A amina terciária é regenerada e é livre para trabalhar novamente sobre outro sítio oxirano.



Visando avaliar a cura da resina epoxídica contendo mercaptana em presença de amina terciária<sup>[1,10]</sup>, CAPCURE EH-30 foi adicionado ao sistema epoxídico EP/CAPCURE 3-800.



**Figura 4.** Espectros FT-MIR de EP (A), CAPCURE 3-800 (B), CAPCURE EH-30 (C), mistura reacional inicial (D), após 5 min (E), 30 min (F)

## Análise FT- MIR de EP, CAPCURE-3800 e CAPCURE EH-30 e de sua mistura reacional

A Figura 4 inclui os espectros FT-MIR da resina epoxídica, CAPCURE 3-800, CAPCURE EH-30, mistura reacional inicial e após determinados tempos de reação. Há formação de banda em  $\sim 3440\text{ cm}^{-1}$  (v OH) e um deslocamento do v SH em  $2559\text{ cm}^{-1}$  do agente de cura para  $2570\text{ cm}^{-1}$  no espectro da mistura reacional, absorção que desaparece com 05 minutos de reação. O mesmo acontecendo, neste período, com a banda da resina em  $915\text{ cm}^{-1}$  da resina, dando lugar a uma banda em  $932\text{ cm}^{-1}$ , que pode, provavelmente ser atribuída à deformação de grupo<sup>[16]</sup> OH formado na cura. A diferença entre a cura deste sistema e o contendo somente CAPCURE 3-800 é que a presença da amina terciária, CAPCURE EH-30 diminui o tempo de reação, como esperado<sup>[11]</sup>.

## Análise FT-NIR de EP, CAPCURE-3800 e CAPCURE EH-30 e de sua mistura reacional

Com relação à análise FT-NIR do CAPCURE EH-30, que contém grupos OH fenólicos e C-H aromáticos, sabe-se que vibrações de estiramento dos primeiros grupos<sup>[9]</sup> apresentam bandas de combinação próximo de 5000 cm<sup>-1</sup>, e C-H aromáticos mostram o primeiro sobretom em torno de 5930 cm<sup>-1</sup> e bandas de combinação entre 4650 e 4065 cm<sup>-1</sup>.

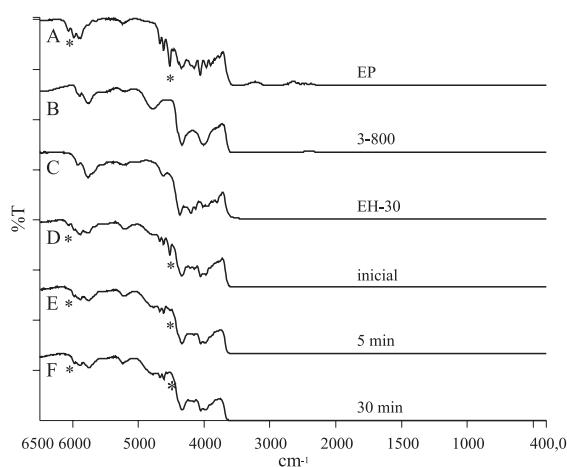
As principais alterações espectrométricas observadas para a reação entre EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30, nos diferentes tempos, estão incluídas na Tabela 3 e Figura 5.

A banda em  $6071\text{ cm}^{-1}$  do anel oxirano não é notada nem após 5 minutos de reação; a absorção em  $5766\text{ cm}^{-1}$ , comum aos dois agentes CAPCURE 3-800 e CAPCURE EH-30, provavelmente associadas aos grupos SH e C-H aromático, sofre um deslocamento para  $5758\text{ cm}^{-1}$ ; a banda em  $5209\text{ cm}^{-1}$  do CAPCURE 3-800, provavelmente, associada ao grupo SH desloca-se para  $5228\text{ cm}^{-1}$ .

Basicamente, as alterações espectrométricas observadas nesta reação entre resina epoxídica CAPCURE 3-800 e

**Tabela 3.** Principais alterações espectrométricas FT-NIR observadas para a reação entre EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30

Bandas de CAPCURE 3-800 (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de CAPCURE EH-30	Bandas de EP (cm <sup>-1</sup> )	Bandas da mistura reacional EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30 (inicial)	Bandas de EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30 (5 min)	Bandas de EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30 10 min	Bandas de EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30 15 min	Bandas de EP/CAPCURE 3-800/CAPCURE EH-30 30 min
5958	5927	6071	6066	—	—	—	—
—	—	5986	—	—	—	—	—
—	—	5886	5893	5888	5891	5894	5892
5766	5769	—	5767	5762	5764	5766	5758
5209	5226	—	5228	5228	—	—	—
4780	4622	5245	5245	—	5244	5240	5239
4342	4375	4680	4681	4679	4677	4676	4676
4010	4206	4622	4622	4621	4620	4620	4620
—	4021	4530	4529	—	—	—	—
—	4136	4480	—	—	—	—	—
—	4021	4351	4346	4345	4344	4343	4344
—	—	4159	4157	—	—	—	—

**Figura 5.** Espectros parciais (6500 a 4000 cm<sup>-1</sup>) FT-NIR de EP (A), CAPCURE 3-800 (B), CAPCURE EH-30 (C), mistura reacional inicial (D), após 5 min (E), 30 min (F).

CAPCURE EH-30, acompanhada na região NIR, sugerem alterações nos grupos oxirano e CH aromáticos da resina, SH do agente mercaptan, como esperado.

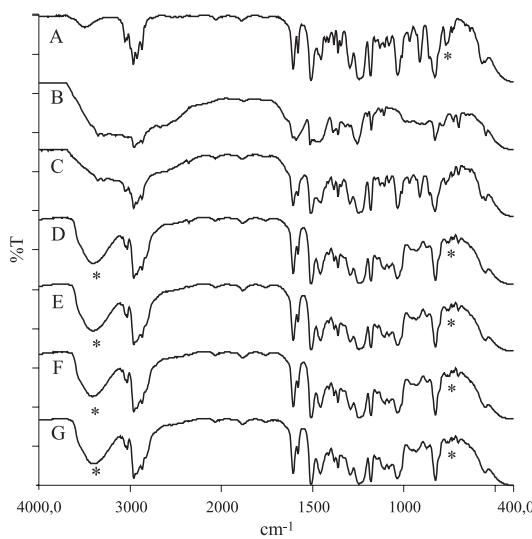
É interessante destacar que a presença de CAPCURE EH-30, mesmo em pequena proporção, é observada na análise NIR (banda em 5228 cm<sup>-1</sup>) e não na MIR.

#### Análise FT- MIR da mistura reacional EP/VERSAMINE CEX 13320

A Figura 6 inclui os espectros da resina epoxídica, Versamine CEX 13320, mistura reacional inicial e após intervalos determinados de tempos de reação. O espectro da mistura reacional apresenta, basicamente, absorções da resina epoxídica e dos grupos amínicos do agente de cura. Os espectros que representam as absorções dos tempos 15, 25, 35 min e 1 hora mostram que, basicamente, aparece uma banda em 3411 cm<sup>-1</sup>, provavelmente atribuída ao vOH. As bandas da resina em 1157, 1131 e 1011 cm<sup>-1</sup>, região de v C-O, são deslocadas para 1148, 1107, 1084 e 1037 cm<sup>-1</sup>. A banda da resina em 772 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  CH aromático) desaparece, observando-se uma em 755 cm<sup>-1</sup> sugerindo mudança relacionada à substituição aromática.

#### Análise NIR de EP e VERSAMINE CEX 13320 e de sua mistura reacional

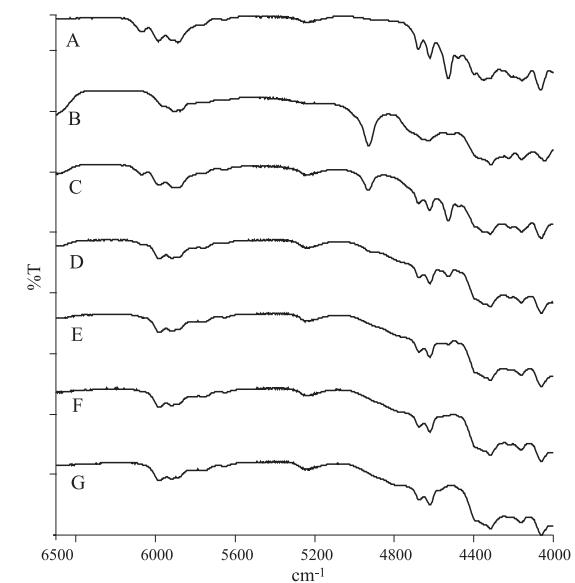
Com relação à análise FT-NIR do VERSAMINE CEX 13320, um aduto de amina, que contém grupos OH fenólicos e C-H aromáticos, sabe-se que vibrações de estiramento dos primeiros grupos<sup>[9]</sup> apresentam bandas de combinação próximo de 5000 cm<sup>-1</sup>, e C-H aromáticos mostram o primeiro sobretono em torno de 5930 cm<sup>-1</sup> e bandas de combinação entre 4650 e 4065 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 6.** Espectros FT-MIR de EP (A), VERSAMINE CEX 13320 (B), mistura reacional inicial (C), após 15 min (D), 25 min (E), 35 min (F) e 1h (G).

As principais alterações espetrométricas NIR observadas para a reação entre EP/VERSAMINE CEX 13320, nos diferentes tempos, estão incluídas na Tabela 4 e Figura 7.

Basicamente, observa-se que as principais alterações espetrométricas consistem no desaparecimento da banda do agente de cura, em torno de 4930 cm<sup>-1</sup>, provavelmente associada ao CH aromático, antes de 15 minutos de reação, e da resina, em 4530 cm<sup>-1</sup> do anel oxirano, após 35 minutos de reação.



**Figura 7.** Espectros parciais (6500 a 4000 cm<sup>-1</sup>) FT-NIR de EP (A), VERSAMINE CEX 13320 (B), mistura reacional inicial (C), após 15 min (D), 25 min (E), 35 min (F) e 1h (G).

## Conclusões

Uma resina epoxídica, tipo DEGBA, curada com agentes à base de mercaptana e aminas terciárias, foi caracterizada por espectroscopia FT-MIR e FT-NIR com relação, basicamente, ao desaparecimento de grupos funcionais durante a cura. Foi observado que a espectroscopia FT-NIR evidencia

**Tabela 4.** Principais alterações espetrométricas observadas para a reação entre EP/VERSAMINE CEX 13320

Bandas de VERSAMINE CEX 13320 (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de EP (cm <sup>-1</sup> )	Bandas da mistura reacional EP/ VERSAMINE CEX 13320 (inicial) (cm <sup>-1</sup> )	Bandas da mistura reacional EP/VERSAMINE CEX 13320 (15 min) (cm <sup>-1</sup> )	Bandas da mistura reacional EP/VERSAMINE CEX 13320 (25 min) (cm <sup>-1</sup> )	Bandas da mistura reacional EP/VERSAMINE CEX 13320 (35 min) (cm <sup>-1</sup> )
—	6071	6069	—	—	—
—	5986	5985	5981	5982	5981
5906	5886	5885	5918	5921	5924
—	—	5650	5649	5649	5649
4929	—	4932	—	—	—
—	5245	—	5249	5249	5249
—	4680	4679	4677	4677	4677
4630	4622	4623	4622	4622	4622
4314	4530	4529	4529	4530	—
4228	4480	—	—	—	—
4161	4351	4160	4162	4163	4163

melhor, que a região MIR, as alterações espectrométricas ocorridas durante as reações estudadas entre resina e agentes de cura, permitindo inclusive detectar, o agente de cura em menor proporção no sistema epoxídico.

### Referências Bibliográficas

1. Catálogo Cognis 2001.
2. Cui, Z.; Lu, C.; Yang, B.; Shen, J.; Su, X.; Yang, H. - Polymer 42, p.10095 (2001).
3. Urbanski, J.; Czerwinski, W.; Janicka, K.; Majewska, F. & Zowall, H. - "Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics", John Wiley, New York (1977).
4. Cherdoud-Chihani, A.; Mouzali, M.; Abadie, M. J. M. - Journal of Applied Polymer Science 69, p.1167 (1998).
5. Ooi, S. K.; Cook, W. D.; Simon, G. P.; Such, C. H. - Polymer 41, p.3639 (2000).
6. Kathryrin, A; Lee, B. - Applied Spectroscopy Reviews 28, 3, p.231 (1993).
7. Poisson, N.; Lachenal, G.; Sautereau, H. - Vibrational Spectroscopy 12, 237 (1996).
8. Mijovié, J.; Andejelié, S. - Polymer 37, 8, 1295 (1996).
9. Weyer, L. G. - Applied Spectroscopy Reviews 21, 1, 1 (1985).
10. Romão, B. M. V.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P.; Lourenço, V. L.; Pardini, L. C.; Dutra, R. C. L.; Burel, F. - Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2003, no prelo
11. Romão, B. M. V.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P.; Lourenço, V. L.; Pardini, L. C.; Dutra, R. C. L.; Burel, F. Polymer Bulletin, no prelo.
12. Smith, A . L. - "Applied Infrared Spectroscopy", John Wiley, New York (1979).
13. Musto, P.; Mascia, L.; Ragosta, G.; Scaringi, G.; Villano, P. - Polymer 41, 565, (2000).
14. Goddu, R. F.; - Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, 1, 347 (1960).
15. Lee, H; Neville, K; - "Handbook of epoxy resins" Mc Gram Hill, Inc USA (1967).

Enviado: 05/09/03

Reenviado: 10/03/04

Aprovado: 10/04/04