

ESTUDO DE MÉTODOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (MIR/NIR) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) PARA MELHOR AVALIAÇÃO DE CURA DE RESINAS EPÓXI

RICARDO MARQUES E SILVA¹; BRUNO SILVEIRA NOREMBERG²; GUILHERME KURZ MARON³; FABRÍCIO AULO OGLIARI⁴; NEFTALI LENIN VILLARREAL CARREÑO⁵

¹ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, RS, BRAZIL – ricardomarqueseng@globomail.com

²ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, RS, BRAZIL – bnoreMBERG@gmail.com

³ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, RS, BRAZIL – g_maron@hotmail.com

⁴ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, RS, BRAZIL – ogliari@gmail.com

⁵ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, RS, BRAZIL – nlv.carreno@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

Resinas epóxi ou epoxídicas são misturas de dois componentes poliméricos caracterizados pela presença de grupos glicídila em sua molécula, resultando em uma estrutura tridimensional através da reação do grupo glicídila com um agente reticulante adequado. Desenvolvidas inicialmente visando à indústria aeroespacial, ao longo dos anos ganharam popularidade para outros fins, tornando-as uma das mais importantes classes de polímeros termoestáveis. Em termos de propriedades, estas resinas podem se adequar as necessidades do usuário através da variação das proporções dos componentes e/ou o emprego de aditivos. Além disso, podem ser aplicadas a temperatura ambiente ou curados em estufa, e a utilização de agentes químicos para alterar a cor, textura, características de ligação, entre outros, contribuem para que este material seja um polímero altamente versátil. Devido às características dos produtos obtidos, como boas propriedades mecânicas aliadas à baixa massa específica, o processamento desses materiais é considerado como tecnologia de ponta. No caso em que a matriz é termorrígida, o entendimento do mecanismo e o conhecimento da taxa de cura como a temperatura de transição vítrea (T_g) da mesma são necessários, para que seja compreendida a relação existente entre o processamento, a morfologia, as propriedades e a durabilidade do termorrígido puro e, por consequência, do compósito final.

2. METODOLOGIA

Mistura Bicomponente

As amostras de resina epóxi (EP) à base de epícloridrina e de bisfenol-A (DGEBA) GENOPOXY 190, foram pesadas em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001g$, curadas com mercaptanas (CAPCURE 3-800), utilizando um recipiente, em proporções (1:1), durante 5 min à temperatura ambiente.

Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A mistura bicomponente foi vazada em molde de alumínio adequado ao equipamento DSC. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC convencional) foram obtidas por um calorímetro modelo DSC-50 Shimadzu, Tokyo,

Japão. Interligado aos softwares TA-60WS/TA-50WS. Os parâmetros utilizados para o DSC foram as seguintes: faixa de temperatura de 25°C a 250°C; atmosfera de nitrogênio; taxa de aquecimento de 10°C/min.

Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Análises por espectroscopia de infravermelho foram realizadas em um Espectrofotômetro Médio de Infravermelho com Transformada de Fourier (RT FTIR, Shimadzu Prestige21 Spectrometer, Shimadzu, Tokyo, Japão) para avaliar a presença de silano e dos grupamentos ácidos na superfície das partículas de SiO₂. A mistura bi-componente foi dispensado sobre o cristal de diamante equipado com dispositivo de reflectância total atenuada (ATR). Um total de 16 scans, com resolução de 4 cm⁻¹, será coletado em uma faixa espectral compreendida entre 700 e 4000 cm⁻¹. Os picos na região referente às ligações C=C indicará a existência de ligações duplas na superfície das partículas de SiO₂ conseguidas a partir do processo de silanização. O aparecimento de picos na região referente às ligações P=O ou C=O indicará a existência de ligações duplas na superfície das partículas de SiO₂ conseguidas a partir do processo de funcionalização com monômero ácido fosforado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 incluem os espectros FT-MIR da resina curada, mistura reacional inicial e após determinados tempos de reação. Há formação de banda em ~3675 cm⁻¹ (ν OH) e um deslocamento do ν SH em 2559 cm⁻¹ do agente de cura para 2570 cm⁻¹ no espectro da mistura reacional, absorção que desaparece com 05 min de reação, que pode, provavelmente ser atribuída à deformação de grupo OH formado na cura.

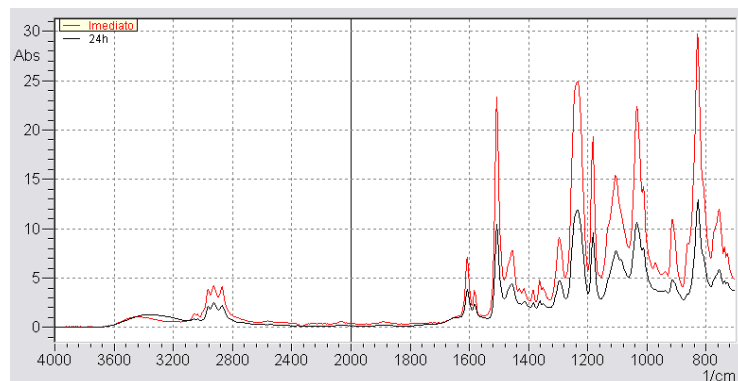


Figura 1 – Espectros Total FT-IR da mistura Bi-componente

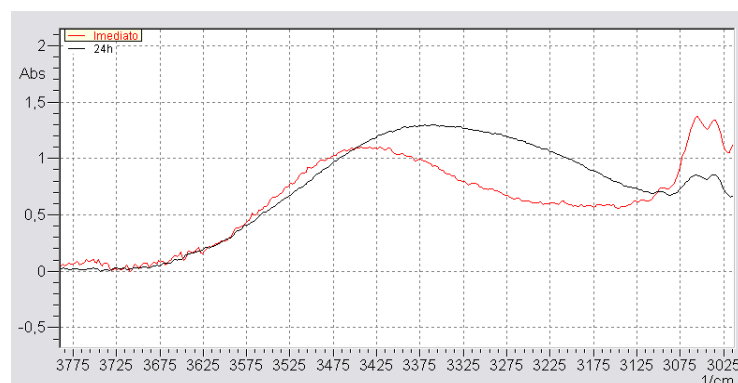


Figura 2 – Espectros parcial FT-IR da região OH da mistura Bi-componente

A análise DSC foi realizada com o objetivo principal de acompanhar o andamento do processo de cura e verificar a percentagem de reticulação. Os ensaios foram realizados com uma amostra. Portanto esse procedimento resulta em uma análise onde se pode observar tendências de resultados e não valores estatisticamente precisos. A partir das curvas experimentais obtidas, foi possível medir a energia absorvida e a temperatura de transição vítrea (T_g). É importante notar que, quanto maior for esta energia por unidade de massa, maior é o calor residual. Este calor residual é uma indicação clara de que a reação de cura ainda não está completa. Portanto, teoricamente, não se tem calor residual se a cura for considerada completada.

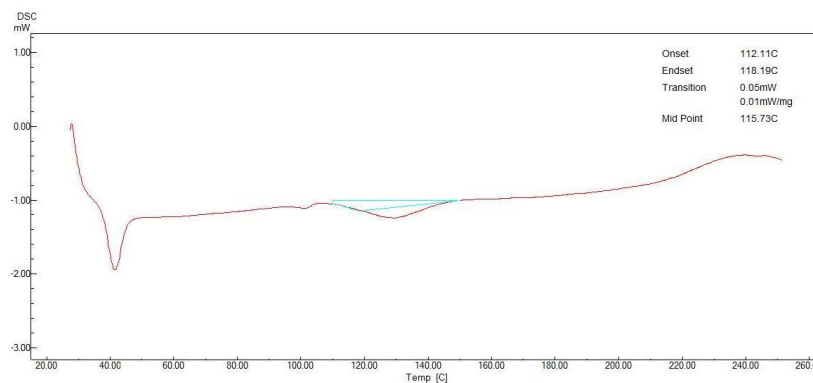


Figura 3 – Espectro DSC mistura bicomponente

4. 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 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. Utilizando a técnica de DSC foi possível identificar a temperatura de transição vítrea da mistura bicomponente que pode ser usada como um indicador do grau de cura, uma vez que esta aumenta com o estado da cura, podendo verificar a cura completa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hilzette P. C. Andrade, Milton F. Diniz, Margarete F. P. Azevedo, Silvana N. Cassu, Vera L. Lourenço, Rita C. L. Dutra, Comportamento de cura de adesivo epoxídico contendo grupo mercaptana avaliado por espectroscopia no infravermelho (MIR/NIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 4, p. 359-365, 2008.
- [2] Michelle L. Costa, Mirabel C. Rezende e Luiz C. Pardini, Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Abr/Jun – 99.
- [3] Benedita M. V. Romão, Milton F. Diniz, Luiz C. Pardini, Rita C. L. Dutra, Aplicação de FT-MIR e FT-NIR ao estudo de reação de cura de sistemas epoxídicos.