

## Determinación del grado de curado de sistemas epoxi mediante espectroscopía en el infrarrojo cercano

Escola, M.; Moina, C.; Niño Gómez, A.; Ybarra, G.

INTI-Procesos Superficiales

### Introducción

Los epoxi se han convertido en una de las familias más importantes de materiales poliméricos, con aplicaciones en adhesivos, matrices para materiales compuestos, revestimientos protectores y pinturas. Las resinas epoxi contienen anillos oxirano al final de las cadenas que actúan como sitios reactivos para el entrecruzado al reaccionar con agentes de curado. Éstos son típicamente aminas y amidas con más de tres sitios reactivos por molécula, lo cual facilita la formación de una red tridimensional (Fig. 1).

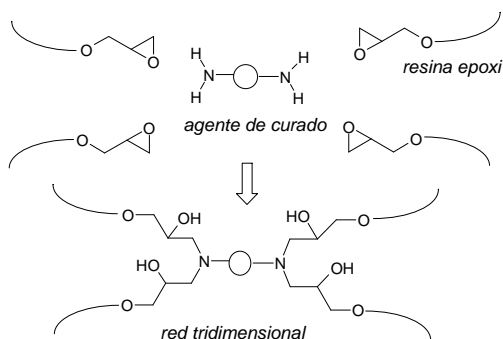


Figura 1: Reacción de curado en un sistema epoxi/amina.

La velocidad de curado depende fundamentalmente del agente de curado empleado, que además determina en gran parte la performance final del sistema epoxi.<sup>[1]</sup> El conocimiento de la cinética de curado permite determinar el tiempo mínimo antes de la puesta en servicio de un elemento metálico pintado.

Tradicionalmente el grado de curado de resinas y pinturas epoxi se ha determinado por medio de una titulación química.<sup>[2]</sup> Sin embargo, este método consume tiempos largos para su ejecución y requiere del uso de sustancias químicas nocivas y contaminantes. Como alternativa se ha propuesto determinar el grado de curado por espectroscopía infrarroja en el rango medio (MIR, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[3]</sup> Sin embargo, en esta zona del espectro se superponen bandas que corresponden a modos de vibración

debidos a otros grupos funcionales de las resinas. Por esta causa, la determinación del grado de curado por FTIR no llegó a tener una aceptación masiva en la industria de las pinturas. En el infrarrojo cercano (NIR) se observan bandas de combinación y sobretonos de los modos fundamentales de vibración, con una intensidad adecuada para efectuar análisis cuantitativos del grado de curado. La cinética de curado de resinas epoxi en sistemas homogéneos ha sido estudiada en el NIR mediante la técnica de transmisión.<sup>[4]</sup> En el caso de pinturas, eso no es posible debido a la dispersión de radiación electromagnética por parte de los pigmentos y las cargas inorgánicas, que deforman completamente los espectros.

En este trabajo se presenta un método de determinación de curado de pinturas epoxi basado en espectroscopía de transformada de Fourier por reflectancia difusa en el infrarrojo cercano (DRFT-NIR).

### Descripción experimental

Todos los productos químicos empleados en este trabajo son de origen comercial. Como pinturas epoxi se usaron esmaltes blancos Kelcot E-401 (epoxi/amina) y Kelcot E-402 (epoxi/amida). Los espectros infrarrojos fueron colectados en un espectrómetro Nicolet Magna 550 Series II empleando las técnicas de transmisión para las resinas puras (Fig. 2a) y reflectancia difusa para las pinturas (Fig. 2b). Los equivalentes epoxi fueron además determinados por titulación química.

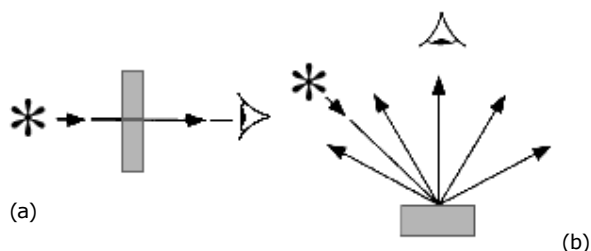


Figura 2: Ilustración de los modos de transmisión (a) y reflectancia difusa (b), donde se muestran esquemáticamente la disposición de la fuente (asterisco), la muestra (rectángulo gris) y el detector (ojo).

## Resultados

En la Fig. 3 se muestra un detalle de los espectros DRFT-NIR obtenidos para el esmalte epoxi/amina Kelcot E-401 a diferentes tiempos de curado. Las bandas a  $4621\text{ cm}^{-1}$  y  $4679\text{ cm}^{-1}$  son bandas de combinación originadas en vibraciones de los anillos bencénicos, en tanto que la banda a  $4528\text{ cm}^{-1}$  se debe al oxirano.<sup>[5]</sup> Su intensidad disminuye a medida que la reacción de curado progresa.

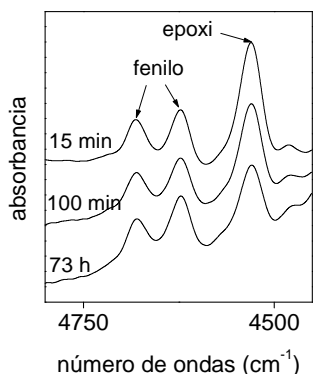


Figura 3: Detalle de espectros de reflectancia difusa en el infrarrojo cercano para distintos tiempos de curado.

La cantidad relativa de oxirano libre fue obtenida a partir de la integración de la banda a  $4528\text{ cm}^{-1}$ , empleando las bandas de fenilo como estándar interno. La evolución del grado de curado o conversión epoxi con el tiempo para un sistema epoxi/amina se muestra en la Fig. 4. Resultados similares se obtuvieron con sistemas epoxi/amida. La comparación de las curvas de curado obtenidas por titulación química y por el método espectrométrico coinciden aceptablemente dentro del error experimental.

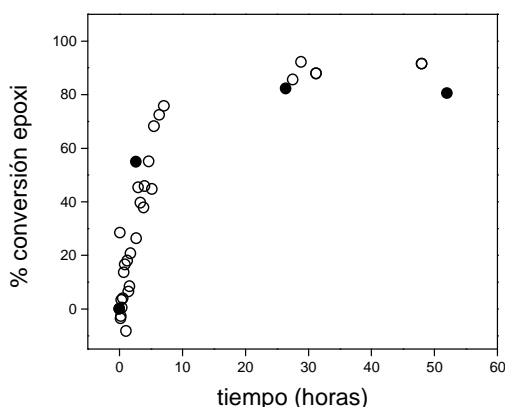


Figura 4: Porcentaje de conversión del epoxi determinado por titulación química (●) y espectrométricamente (○) vs. tiempo de curado para el esmalte epoxy E-401.

## Conclusiones

En el presente trabajo se realizó una investigación sistemática de sistemas homogéneos y heterogéneos epoxi/amina y epoxi/amida con el fin de determinar las curvas de curado por espectroscopia infrarroja. Mediante la identificación de las bandas debidas a los grupos epoxi y fenilo en NIR y el cálculo de la relación de sus áreas, pudo seguirse la evolución del grado de conversión epoxi con el tiempo (curvas de curado).

El uso de DRFT-NIR en pinturas permite eliminar los efectos de dispersión de la radiación por los pigmentos y cargas, lográndose curvas de curado equivalentes a las obtenidas por transmisión en muestras de resinas puras.

El método espectroscópico es más rápido y fácil de implementar que el de titulación química. Por este motivo, pueden conseguirse una gran cantidad de puntos experimentales por cada curva de curado, algo prohibitivo por titulación química, aumentando la calidad estadística y confiabilidad de los resultados. Por lo tanto, el método desarrollado permite obtener el grado de curado de resinas y pinturas epoxi en tiempo real, en forma inocua para el operador y con una sensibilidad comparable al método de transmisión y al de titulación química.

Este método encuentra algunas limitaciones cuando la línea de base no es lineal y cuando otros componentes de las formulaciones de las pinturas presentan absorciones significativas a la misma frecuencia que el sobretono del anillo epoxídico. Mientras que el primer problema puede ser resuelto mediante un tratamiento de datos adecuado, el segundo no puede resolverse de modo sencillo. No obstante, aun en esos casos, el tiempo hasta curado total puede ser determinado.

Las bandas empleadas para seguir el curado se encuentran a números de onda menores a  $5000\text{ cm}^{-1}$ , en un rango donde la mayoría de los espectrofotómetros FTIR con que cuentan los laboratorios, habitualmente empleados en el rango de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ , aun poseen suficiente sensibilidad para un análisis cuantitativo sin modificaciones ni costos adicionales.

## Referencias

- [1] C.H. Hare, Protective Coatings, Fundamentals of Chemistry and Composition, Technology Publishing Company, Pennsylvania, 1994.
- [2] Standard Test Methods for Epoxy Content of Epoxy Resins, ASTM D1652-97.
- [3] An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Technology, Federation of Societies for Coatings Technology, Pennsylvania, 1991.
- [4] J. Mijovic, S. Andjelic, Macromolecules 28 (1995) 2787; S.G. Prolongo, F. Mikes, J.C. Cabanelas, S. Paz-Abuín, J. Baselga, J. Mat. Process. Tech. 143-144 (2003) 546.
- [5] H. Dannenberg, SPE Transaction, Jan. (1963) 78.

Para mayor información contactarse con:  
Gabriel Ybarra – [gabriel@inti.gov.ar](mailto:gabriel@inti.gov.ar)