

Caracterización de los monómeros DGEBA y TMAB, y seguimiento de la reacción de entrecruzamiento por espectroscopia Raman

Characterization of DGEBA and TMAB monomers, and monitoring the cross linking reaction by Raman spectroscopy

Fabio Augusto Mesa Rueda¹ Alneira Cuéllar Burgos¹ Jairo Ernesto Perilla Perilla²
Carlos Vargas-Hernández³

Recibido 6 de junio de 2012, aceptado 13 de junio de 2013

Received: June 6, 2012 Accepted: June 13, 2013

RESUMEN

La espectroscopia Raman es una técnica ampliamente utilizada para el análisis físico-químico de materiales, ya que permite el estudio composicional y estructural de las muestras. Particularmente en los últimos años ha sido empleada para identificar los modos normales de vibración en la estructura química y en los grupos funcionales de monómeros y polímeros. Esta técnica dispersiva es la empleada en el estudio del sistema epoxi/amina donde se identifican los modos normales de vibración en el sistema compuesto por el oligómero epóxico diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y la diamina trimetilen glicol di-p-aminobenzoato (TMAB). Se identificaron los principales modos normales de vibración de los grupos amino del TMAB y del anillo epóxico del DGEBA alrededor de 1626, 3333 y 3436 cm^{-1} , y 736, 915, 933, 1131, 1249-1252, 1407, 2713, 2760 y 3006 cm^{-1} , respectivamente. Los picos asociados a los enlaces nitrógeno-hidrógeno simétricos y antisimétricos de la amina (1626 y 1687 cm^{-1}) y la vibración simétrica de los grupos CH_2 del grupo epoxi (3006 cm^{-1}) es un indicativo del avance de reacción de entrecruzamiento.

Palabras clave: Espectroscopia Raman, diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA, trimetilen glicol di-p-aminobenzoato, TMAB, polímeros termofijos, mecanismo de curado.

ABSTRACT

Raman spectroscopy is a widely used technique for chemical and physical analyses of materials, which allows for the study of composition and the structure of the samples. Particularly in recent years, it has been used to identify the normal modes of vibration in the chemical structure and in the functional groups of monomers and polymers. This dispersive technique is employed in the study of the epoxy/amine system, where the normal modes of vibration in the system composed of the epoxy oligomer Diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) and trimethylene glycol di-p-aminobenzoate (TMAB) are identified. The principal normal modes of vibration were determined for amine groups of TMAB around 1626, 3333 y 3436 cm^{-1} and for epoxy rings of DGEBA around 736, 915, 933, 1131, 1249-1252, 1407, 2713, 2760 and 3006 cm^{-1} . The peaks associated with nitrogen-hydrogen symmetric and antisymmetric bonds of the amine (1626 y 1687 cm^{-1}) and the symmetric vibration of the CH_2 groups of the epoxy group (3006 cm^{-1}) are indicative of the progress of crosslinking reaction.

Keywords: Raman spectroscopy, Diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBA, trimethylene glycol di-p-aminobenzoate, TMAB, thermosetting polymers, curing mechanism.

¹ Universidad Nacional de Colombia. Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos. Carrera 27 N° 64-60. Manizales (Caldas), Colombia. E-mail: famesar@unal.edu.co; acuellarb@unal.edu.co

² Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Carrera 30 N° 45-03. Bogotá D.C., Colombia. E-mail: jeperillap@unal.edu.co

³ Universidad Nacional de Colombia. Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales (POM). Carrera 27 N° 64-60. Manizales (Caldas), Colombia. E-mail: cvargash@unal.edu.co

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia Raman es una técnica vibracional ampliamente utilizada para el análisis físico-químico de materiales, ya que permite el estudio no destructivo de las muestras. En los últimos 30 años esta técnica instrumental ha sido empleada para identificar los modos normales de vibración en la estructura química y los grupos funcionales de monómeros y polímeros. La espectroscopia Raman ha tenido un gran interés como técnica de caracterización, debido al avance de la tecnología de los láseres y los dispositivos optoelectrónicos de adquisición y procesamiento de señales, que han permitido su uso rutinario en el análisis químico y actualmente se emplea a nivel industrial en la caracterización y control de los productos. Tiene gran importancia en el estudio de sistemas epoxi/amina para la producción de polímeros termofijos, ya que estos materiales se encuentran dentro de la clasificación dada a los materiales poliméricos, como respuesta a su comportamiento en función de la temperatura y se caracterizan estructuralmente por el elevado grado de reticulación o entrecruzamiento de las macromoléculas compuestas por unidades repetitivas con enlaces covalentes. Los polímeros termofijos tienden a degradarse ante un calentamiento progresivo sin llegar a ser líquidos [1]. Algunos polímeros que se encuentran en esta clasificación son las resinas epóxicas, fenólicas, poliéster insaturado, poliuretanos, acrilatos, urea-formaldehído, entre otras. Los sistemas epoxi/amina (EA) para la producción de resinas epóxicas entrecruzadas son materiales ampliamente usados como recubrimientos, adhesivos, matrices compuestas (con fibras sintéticas y/o naturales), entre otros, para la industria aeroespacial, transporte, electrónica, laminados, encapsulación, etc. [2]. Las redes de los polímeros termofijos, en particular las resinas epóxicas, se forman por reacción química entre monómeros, donde al menos uno de ellos tiene tres o más grupos reactivos por molécula (funcionalidad mayor o igual a tres) [3]. Dentro de los monómeros epóxicos comerciales (oligómeros epóxicos o resinas epóxicas) más usados se encuentran los de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), novolac, triglicidil para-aminofenol (TGAP), tetra diglicidil-4-4'-diamino difenil metano (TGDDM). Este tipo de monómeros puede reaccionar con más de 50 tipos de agentes de entrecruzamiento por

un mecanismo catiónico o aniónico con el anillo epoxi (oxirano o α -epoxi o 1,2-epoxi o epóxico) [2]. Algunos de los agentes de entrecruzamiento más usados son bases de Lewis, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amidas, ácidos orgánicos e inorgánicos, anhídridos, etcétera.

Específicamente se caracterizará el sistema conformado por un oligómero epóxico líquido tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y como agente de entrecruzamiento se usará la diamina aromática trimetilen glicol di-p-aminobenzoato (TMAB). El DGEBA es considerado industrialmente como un material de propósito general por sus aplicaciones en adhesivos de alto rendimiento, moldeo de piezas por vaciado, formulación de recubrimientos en carrocerías de automóviles, formulación de recubrimientos para envases, recubrimiento de estructuras en ambientes corrosivos (p.ej. medio ambiente marino o químico), formulación de pinturas por fotocurado, etc. [4]. Por otra parte, el TMAB es usado como agente de curado en resinas epóxicas y en elastómeros de poliuretano, y provee en la formulación excelentes propiedades mecánicas y químicas, estabilidad hidrolítica, buen desempeño en altas temperaturas y suministra resistencia química a hidrocarburos, solventes, contaminantes y ozono; además de ser un producto industrialmente seguro aprobado por la FDA en los Estados Unidos [5]. La importancia del seguimiento de la reacción de entrecruzamiento es debida a que las propiedades físico-químicas de los materiales son dependientes del grado de conversión.

La caracterización estructural local de estos monómeros se realizó por la técnica de espectroscopia Raman, que permite identificar los modos normales de vibración e inferir su estructura química y sus respectivos grupos funcionales que intervendrán en la reacción de curado. La técnica Raman es una técnica de alta resolución y permite discriminar los modos normales de vibración de forma más definida que otras técnicas espectroscópicas, debido a que es una técnica de dispersión y no de absorción. No necesitan de una preparación previa de las muestras en estudio, y una de las principales ventajas de la espectroscopia Raman es la utilización de luz visible, con lo que la óptica a utilizar en el microscopio es relativamente simple, junto con una más alta resolución espacial.

SISTEMA REACTIVO EPOXI/DIAMINA (EA) UTILIZADO

Para el análisis del sistema EA se escogió la resina epóxica líquida *DER®-331* tipo DGEBA de la casa *Dow Chemical Inc.* suministrada por la empresa *Andercol S.A.* (Medellín, Colombia). La verificación del peso equivalente epoxi se realizó utilizando la norma ASTM D1652 [6], obteniendo un valor promedio de 190,77 g/eq que se encuentra dentro del intervalo ofrecido por el proveedor.

Con este valor de equivalente epoxi se puede determinar la cantidad de agente de entrecruzamiento para una relación de grupos epoxi a grupos amínicos estipulados en la formulación del polímero termofijo. Algunas propiedades y la estructura de este oligómero se muestran en la Tabla 1 y Figura 1, respectivamente.

Tabla 1. Propiedades del oligómero epóxico.

Peso Equivalente Epoxi (hoja técnica):	182-192 g/eq.
Peso Equivalente Epoxi (ASTM D1652):	190,77 g/eq.
Porcentaje Epóxido (hoja técnica):	22,4-23,6 %
Porcentaje Epóxido (ASTM D1652):	22,54%
Viscosidad @25°C (mPa·s):	11000-14000
Densidad @25°C:	1,16 g/ml

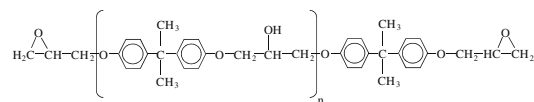


Figura 1. Estructura química del oligómero epóxico.

El agente de entrecruzamiento TMAB es una diamina aromática de *Air Products and Chemicals Inc.* y se conoce con el nombre comercial de *Versalink®740M*. Algunas propiedades y la estructura del monómero se muestran en la Tabla 2 y la Figura 2, respectivamente.

Tabla 2. Propiedades de la diamina TMAB.

Peso Eq. de Hidrógenos amínicos:	78,5 g/eq.
Punto de Fusión:	125°C
Densidad @140°C:	1,14 g/ml

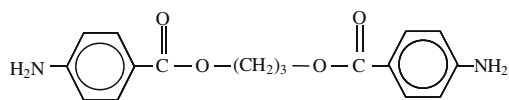


Figura 2. Estructura química del agente de curado.

La Figura 3 presenta el mecanismo simplificado de reacción en tres etapas entre un equivalente epoxi y un hidrógeno amínico para un sistema EA. En la primera y segunda etapa ocurre la apertura de uno de los anillos epóxicos por un ataque nucleofílico sobre el carbón terminal del anillo oxirano, con la conversión de este en un grupo hidroxílico [7-8]. Un grupo amínico primario puede reaccionar sucesivamente con dos grupos oxirano debido a los dos hidrógenos activos de la amina. Hay que tener en cuenta que la resina epóxica es bifuncional y el agente de entrecruzamiento tiene dos grupos amino con cuatro equivalentes hidrógeno, y por lo tanto el mecanismo descrito anteriormente es similar para el otro grupo oxirano y amínico en los monómeros y genera una red con enlaces covalentes característico de un polímero termofijo.

En la tercera etapa, estos grupos hidroxílicos pueden intervenir formando una reacción de eterificación con otro grupo epóxico debido a temperaturas altas, conversiones altas y por el efecto competitivo entre aminas secundarias de gran impedimento estérico con los grupos epóxicos. Además, la apertura del anillo epóxico se puede catalizar por los compuestos formados que contengan grupos hidroxílicos [7].

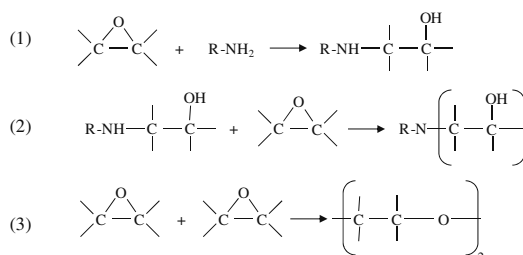


Figura 3. Mecanismo de reacción simplificado entre aminas y grupos epóxicos.

En la formulación del sistema EA se tomó una relación 1:1 de equivalentes de grupos epoxi a hidrógenos amínicos. Para el análisis por espectroscopia Raman del polímero termofijo se entrecruzó el sistema EA a 150°C en un horno de convección forzada. Las Figuras 4 y 5 muestran los resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un equipo TA Instruments Q-2000 con un flujo de N₂ de 50 cm³/min para determinar el comportamiento del calor de reacción a 150°C y el tiempo necesario para regresar a la línea base.

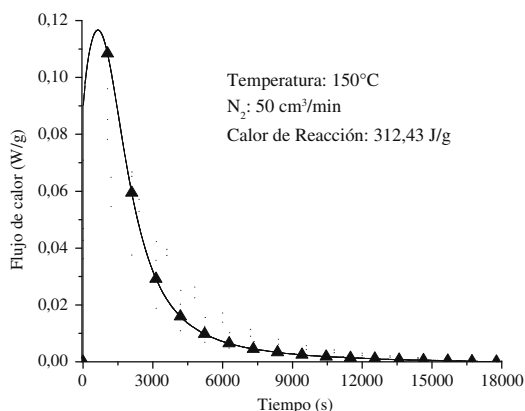


Figura 4. Calor de reacción para el sistema EA a temperatura constante (150 °C).

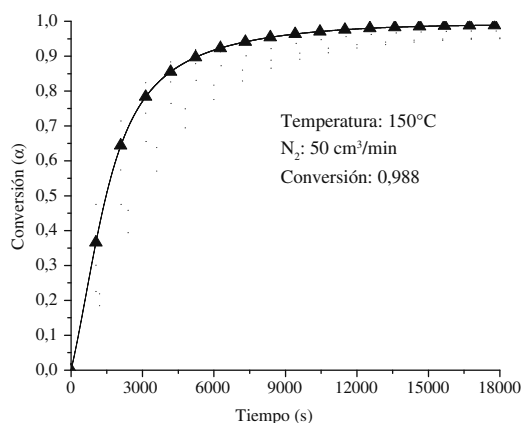


Figura 5. Conversión del sistema EA a temperatura constante (150 °C).

De este análisis de calorimetría diferencial de barrido se obtuvo que el tiempo de reacción, el calor de reacción y la conversión máxima fueron 300 minutos (18000 s), 312,43 J/g y 0,988, respectivamente.

CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

La caracterización de los monómeros TMAB y DGEBA y del material termofijo se hizo a través de espectroscopia confocal Raman de alta resolución, utilizando un equipo LabRamHR-800 (Horiba Jobin-Yvon), con un láser de excitación de longitud de onda 473 nm, potencia nominal 10 mW y un objetivo 10X.

Dentro de los grupos funcionales de mayor importancia en este sistema EA y en el polímero

termofijo que deben ser identificados se encuentran el anillo epóxico para el DGEBA y las aminas primarias en el TMAB. Las Figuras 6 y 7 muestran los espectros Raman para la diamina TMAB en los intervalos de 500-2000 y 2000-4000 cm⁻¹, respectivamente.

Teniendo en cuenta información reportada por varios autores para otras aminas y para compuestos con grupos estructurales similares, se identificaron los modos normales de vibración del monómero TMAB. La Tabla 3 describe cada uno de los modos vibracionales más importantes para los espectros Raman obtenidos en las Figuras 6 y 7, y se comparan con los reportados en la literatura [9-13].

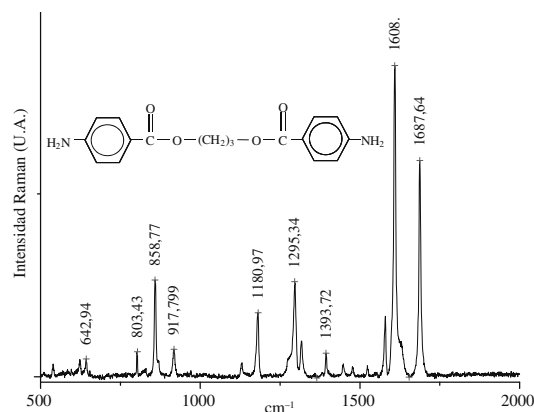


Figura 6. Espectro Raman para la diamina TMAB. Intervalo de 500-2000 cm⁻¹.

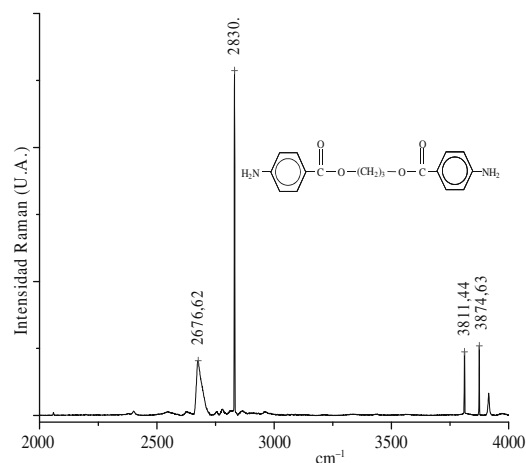


Figura 7. Espectro Raman para diamina TMAB. Intervalo 2000-4000 cm⁻¹.

Tabla 3. Comparación e identificación con la literatura y con este trabajo de las frecuencias Raman para la diamina TMAB.

Modo vibracional	Literatura (cm ⁻¹)	Este trabajo (cm ⁻¹)
v(H) Vibración de los enlaces de hidrógeno en el plano del anillo aromático	622(m), 622(m)	623(m)
v(¿?) Modo Vibracional sin identificación	636(m)	642(m), 2676(m)
v(CC) Vibración de los enlaces carbono-carbono en la cadena central del material	600-1300(m)	803(m), 858(m), 917(m)
v(C-O-C) Vibración de los enlaces carbono-oxígeno-carbono (Simétrico)	800-970(m)	803(m), 858(m), 917(m)
v(C-O-C) Vibración de los enlaces carbono-oxígeno-carbono (Asimétrico)	1060-1150(w)	1130(m)
v(CH) Deformaciones dentro del plano de los enlaces carbono-hidrógeno	1154(m), 1155(m), 1156(m), 1181(m), 1182(m), 185(m), 1198(m), 1201(m), 1205(m)	1158(m), 1186(m), 1201(m)
v(CH ₂) Oscilación hacia adentro y hacia afuera del plano (<i>twisting</i>)	1294(m), 1300(s), 1303(m)	1295(m)
v(CH ₂) Oscilación hacia adentro y hacia afuera del plano (<i>wagging</i>)	1425(vw), 1448(m, s), 1454(m)	1393(w), 1450(w), 1474(w)
v(N-H) Vibración de enlaces nitrógeno-hidrógeno en los grupos amínicos (simétricos y asimétricos). Aminas Primarias.	1624(m)	1626(m)
v(C=O) Oscilación doble enlace carbono-oxígeno	1680-1820(m)	1687(m)
v(CH) Deformaciones dentro del plano de los enlaces carbono-hidrógeno	2849(m), 2906(m)	2830(vs)
V(O-CH ₂) Vibraciones de los enlaces oxígeno-CH ₂	2833(m)	2830(vs)
v(CC) Vibración de los enlaces carbono-carbono dentro y fuera del plano anillo aromático, deformación de los enlaces CH	3055(s), 3062(s)	3056(s)
v(-H) Vibración de los enlaces de hidrógeno	3000-4000	3811(m), 3874(m), 3913(m)

Modo vibracional	Literatura (cm ⁻¹)	Este trabajo (cm ⁻¹)
v(N-H) Vibración de enlaces nitrógeno-hidrógeno en los grupos amínicos (simétricos y asimétricos). Aminas primarias y secundarias.	3330-3400, 3300-3600, 3304-3366, 3340-3361, 3404-3422, 3367, 3454	3333(w), 3436(w)

w: Weak; b) m: Medium; c) s: Strong; d) vs: Very Strong.

Las Figuras 8 a 10 representan los modos normales de vibración para cada uno de los picos más representativos de la diamina TMAB en el intervalo de 500 a 2000 cm⁻¹ y de 2000 a 4000 cm⁻¹.

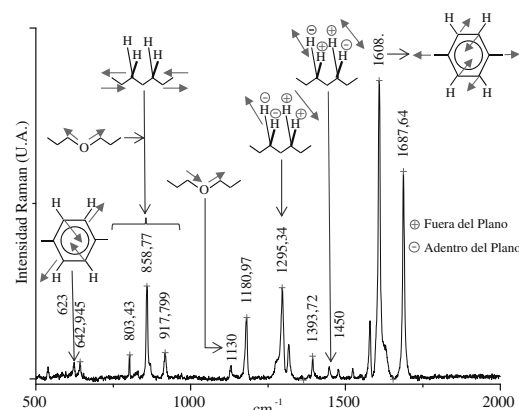


Figura 8. Representación de los modos normales de vibración para la diamina TMAB en el intervalo de 500-2000 cm⁻¹.

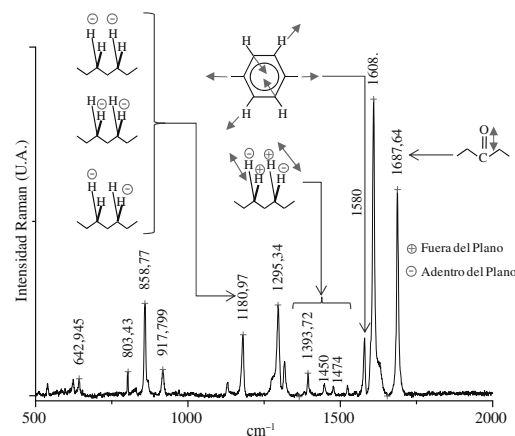


Figura 9. Representación de los modos normales de vibración para la diamina TMAB en el intervalo de 500-2000 cm⁻¹.

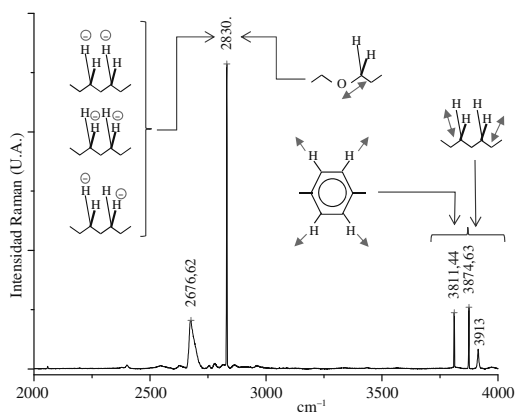


Figura 10. Representación de los modos normales de vibración para la diamina TMAB en el intervalo de 2000-4000 cm^{-1} .

Para el agente de entrecruzamiento, los picos correspondientes al grupo amínico son importantes para el seguimiento de la reacción de entrecruzamiento, pero en este caso no fue posible debido a su intensidad débil comparada con otros grupos. Esto se debe al efecto de apantallamiento que tiene otros modos normales de vibración sobre los grupos amino. Por lo tanto, es conveniente estudiar los espectros Raman en las regiones de 3300-3500 cm^{-1} y en 1626 cm^{-1} , ya que la disminución de la intensidad de estos picos es un indicativo del avance de reacción de entrecruzamiento debido a la conversión.

La gráfica inserta en la Figura 11 muestra el espectro Raman en la zona de 3300-3500 cm^{-1} , donde se aprecian dos picos que representan los modos

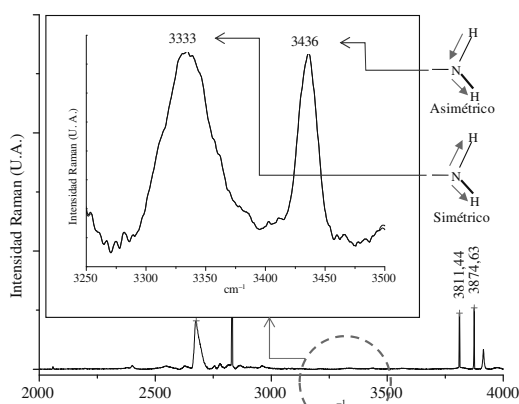


Figura 11. Representación de los modos normales de vibración para los grupos amínicos.

normales de vibración de los enlaces $\nu(\text{N-H})$ simétrico (3333 cm^{-1}) y asimétrico (3436 cm^{-1}). Es claro que comparándolos con otros picos característicos de la amina, la intensidad de estos modos vibracionales es débil y pueden llegar a ser de difícil seguimiento cuando no se tiene una apropiada resolución.

Con un procedimiento similar al realizado con la amina y con información reportada para resinas epóxicas de compuestos con grupos funcionales y estructurales similares, se hizo la respectiva identificación para el DGEBA. La Tabla 4 identifica los picos más importantes que se presentan en la Figura 12. Estos resultados son comparados con los reportados en la literatura [10-18].

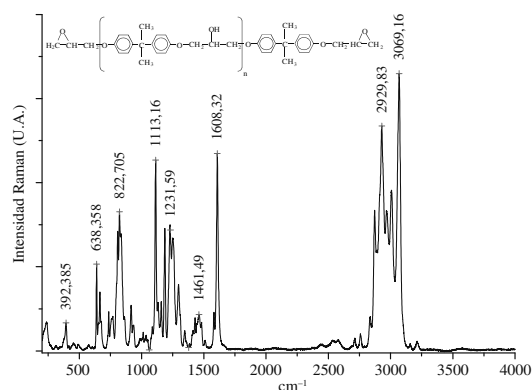


Figura 12. Espectro Raman para la resina DGEBA en el intervalo de 150-4000 cm^{-1} .

Tabla 4. Comparación e identificación de frecuencias Raman para el oligómero epóxico DGEBA.

Modo vibracional	Literatura (cm^{-1})	Este trabajo (cm^{-1})
$\nu(\text{C-H})$ Deformación de los enlaces carbono-hidrógeno fuera del plano del anillo aromático	641(s)	638(m)
	667(m)	666(m)
	640(m)	
$\nu(\text{C-C})$ Vibración de los enlaces carbono-carbono contiguo al anillo epóxico	736(s)	736(m)
	762(m)	762(m)
$\nu(\text{CH}_2)$ Deformación adentro del plano del grupo CH_2 en el anillo epóxico	846(m)	
	840-853	837(m)
$\nu(\text{C-O-C})$ Vibración del anillo epóxico	908(m)	
	924(s)	915(m)
	912-920	933(m)
	914(m)	1228(s)
	1211(s)	

Modo vibracional	Literatura (cm ⁻¹)	Este trabajo (cm ⁻¹)
v(C-) Vibración del enlace sustituido en el anillo aromático.	1010(w) 1036(w)	1011(w) 1035(w)
v(C-H) Deformación adentro del plano de los enlaces carbono-hidrógeno en el anillo aromático	1010(w)	1011(w)
v(C-H) Vibración de los enlaces carbono-hidrógeno en el anillo aromático y deformaciones dentro del plano.	1113(s)	1113(s)
v(CH ₂) Deformación de los enlaces carbono-hidrógeno en el anillo epóxico (<i>wagging</i>)	1130(m)	1131(m)
v(C-CH ₃) Vibración de los enlaces carbono-carbono (del grupo metilo) y deformación de los grupos metilo adentro del plano.	1186(s)	1186(s)
v(C-H) Deformación adentro del plano de los enlaces carbono-hidrógeno en el anillo aromático	1190(s)	1186(s)
v(C-O) Vibración del enlace carbono-oxígeno con el grupo fenilo y con el carbono del grupo CH ₂ .	1232(s)	1231(s)
v(C-O) Vibración del enlace carbono-oxígeno con el carbono del grupo CH ₂ .	1248(s) 1256(s)	1249(s)
V(C-O-C) Deformación dentro del plano del anillo epóxico.	1259(s) 1265(m) 1270(m)	1249-1252
V(CH ₂) Deformación de los enlaces carbono-hidrógeno en el anillo epóxico (<i>twisting</i>)	1407(m)	1407(w)
v(C-H) Deformación de los enlaces carbono-hidrógeno adentro y afuera del plano en los grupos CH ₂	1450(m) 1464(m) 1477(w)	1450(m) 1461(m) 1481(w)
v(CC) Vibración de los enlaces carbono-carbono dentro y fuera del plano anillo aromático, deformación de los enlaces CH	1584(m) 1583(m) 1604(m) 1602(s) 1612(m) 1614(s)	1581(m) 1608(m)

Modo vibracional	Literatura (cm ⁻¹)	Este trabajo (cm ⁻¹)
v(-CH-) Vibración simétrica de los enlaces en el grupo CH del anillo oxirano	2716(w)	2713(w)
v(-CH-) Vibración asimétrica de los enlaces en el grupo CH del anillo oxirano	2763(w)	2760(w)
v(-O-CH ₂ -) Vibración del grupo CH ₂ en el éter.	2833-2838 2840(m)	2836(m)
v(-O-CH ₂ -) Vibración simétrica del grupo CH ₂ en el éter.	2873(m) 2875(m) 2873-2875	2873(m)
v(-O-CH ₂ -) Vibración asimétrica del grupo CH ₂ en el éter.	2931(m) 2922-2925 2919(m)	2929(m)
v(C-H) Vibración asimétrica del enlace carbono-hidrógeno en los grupos metilo	2971(m) 2944-2953	2970(m)
v(-CH ₂ -) Vibración simétrica de los grupos CH ₂ en los anillos oxirano	3004(m) 3010(m) 3002-3005 3000(m)	3006(m)
v(C-H) Vibración de los enlaces carbono-hidrógeno en el anillo aromático con deformación adentro y afuera del plano	3055(s) 3062(s) 3069(s) 3070(s) 3038-3046 3068-3073 3071(s)	3069(s)

w: Weak; b) m: Medium; c) s: Strong; d) vs: Very Strong.

De acuerdo al mecanismo de reacción mostrado en la Figura 3, el seguimiento a los grupos oxirano sirve para conocer el alcance del entrecruzamiento. Hay varios picos asociados a los modos normales de vibración de los anillos epoxi, algunos de ellos tienen mayor intensidad que otros y la disminución con la conversión de cualquiera de ellos es indicativo del avance en la reacción de entrecruzamiento. Los picos que se pueden considerar como potenciales candidatos para el seguimiento del curado con base en diferentes modos vibracionales del grupo epoxi son 736, 915, 933, 1131, 1249-1252, 1407, 2713, 2760 y 3006 cm⁻¹. Las Figuras 13 a 17 representan los modos normales de vibración representativos del DGEBA en los intervalos de 200 a 1800 cm⁻¹ y 2400 a 3600 cm⁻¹.

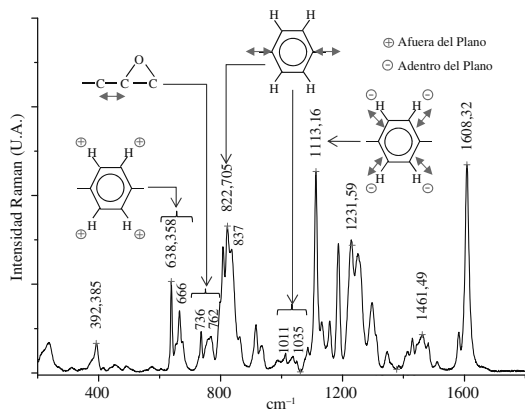


Figura 13. Representación de los modos normales de vibración para la resina DGEBA en el intervalo de 200-1800 cm^{-1} .

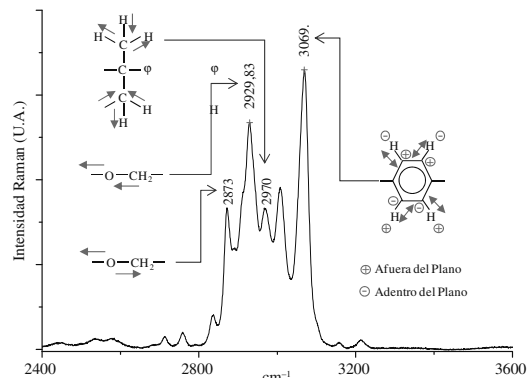


Figura 16. Representación de los modos normales de vibración para la resina DGEBA en el intervalo de 2400-3600 cm^{-1} .

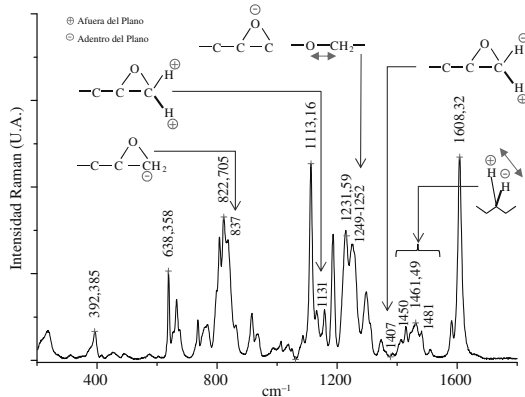


Figura 14. Representación de los modos normales de vibración para la resina DGEBA en el intervalo de 200-1800 cm^{-1} .

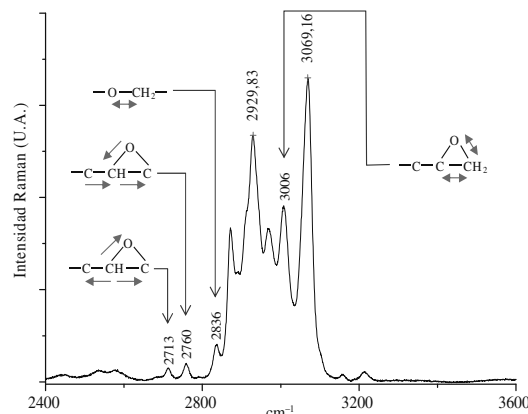


Figura 17. Modos normales de vibración para la resina DGEBA en el intervalo de 2400-3600 cm^{-1} .

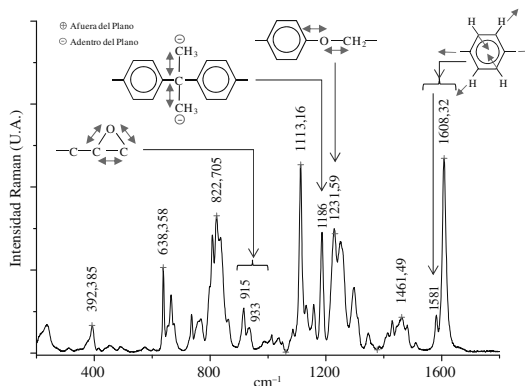


Figura 15. Representación de los modos normales de vibración para la resina DGEBA en el intervalo de 200-1800 cm^{-1} .

La Figura 18 muestra el cambio en el comportamiento de los picos representativos de la diamina TMAB, la resina epóxica DGEBA y el polímero entrecruzado a 150°C durante 300 minutos. Para los modos normales vibracionales de los grupos amínicos: a) enlaces nitrógeno-hidrógeno simétricos y asimétricos (1626 cm^{-1}); b) enlaces nitrógeno-hidrógeno simétrico (3333 cm^{-1}) y c) enlaces nitrógeno-hidrógeno asimétrico (3436 cm^{-1}). Por otra parte, el cambio en los picos representativos de los anillos epoxi se pueden observar para los siguientes modos vibracionales: a) enlaces carbono-carbono contiguo al anillo epóxico (736 cm^{-1}); b) deformación de los enlaces carbono-hidrógeno en el anillo epóxico (1131 cm^{-1}); c) deformación dentro del plano del anillo epóxico (1249 cm^{-1}); d) vibración simétrica de los enlaces en el grupo CH del anillo oxirano

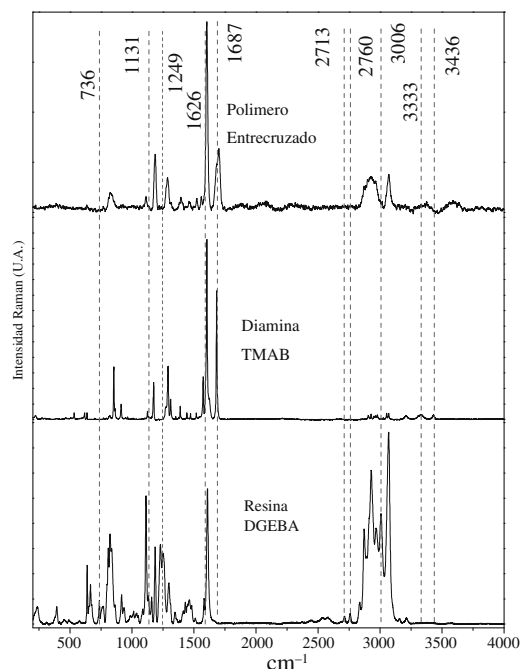


Figura 18. Comparación de los picos representativos de los grupos amino y epoxi de la diamina TMAB, la resina DGEBA y el polímero termofijo.

(2713 cm^{-1}); e) vibración asimétrica de los enlaces en el grupo CH del anillo oxirano (2760 cm^{-1}) y f) vibración simétrica de los grupos CH_2 en los anillos oxirano (3006 cm^{-1}).

Como picos de control y como indicativo del grado de conversión se han tomado los picos ubicados alrededor de 1626, 2713 y 3006 cm^{-1} y 1626 y 1687 cm^{-1} , correspondientes a la resina DGEBA y diamina TMAB, que están relacionados con la interacción entre el anillo oxirano y los grupos amino. Las intensidades normalizadas I_N^{TMAB} , I_N^{DGEBA} y I_N^{Poli} son las áreas bajo la curva de la suma de los picos en los espectros Raman para la resina DGEBA, diamina TMAB y el polímero entrecruzado, respectivamente. Los cuales se relacionan mediante las ecuaciones:

$$I_N^{TMAB} = \frac{\sum_i^n I_i^{TMAB}}{I_{Total}^{TMAB}}, I_N^{DGEBA} = \frac{\sum_i^n I_i^{DGEBA}}{I_{Total}^{DGEBA}}, I_N^{Poli} = \frac{\sum_i^n I_i^{Poli}}{I_{Total}^{Poli}} \quad (1)$$

$$I_N^c = \frac{I_{N,1687}^{Poli}}{I_{N,1687}^{TMAB}} \quad (2)$$

Donde, I_N^c , $I_{N,1687}^{Poli}$ y $I_{N,1687}^{TMAB}$ son el porcentaje de conversión, La intensidad normalizada correspondiente al polímero entrecruzado y la intensidad normalizada de la diamina TMAB, todos asociados al pico de 1687 cm^{-1} . Los resultados arrojan un valor de 0,94, indicando que mediante esta metodología de la espectroscopia Raman los valores están en concordancia relativa con lo obtenido por calorimetría diferencial (ver Figura 5).

CONCLUSIONES

La espectroscopia Raman es una técnica de alta eficiencia para identificar los modos vibracionales de la estructura e identificación de grupos funcionales en el sistema EA con los monómeros DGEBA y TMAB. Con esta metodología se considera que posiblemente el seguimiento de la reacción de entrecruzamiento del sistema DGEBA/TMAB se manifiesta a partir de la dinámica de los picos 1626, 3333 y 3436 cm^{-1} para los grupos amino del TMAB, y 736, 915, 933, 1131, 1249-1252, 1407, 2713, 2760 y 3006 cm^{-1} para el anillo epóxico del DGEBA. En cualquiera de los casos, la intensidad de los picos disminuye con el avance de la reacción de entrecruzamiento. Los resultados relativos obtenidos de conversión del sistema EA por espectroscopia Raman concuerdan con los registrados por calorimetría diferencial de barrido.

En próximos trabajos se desea mostrar el uso de la espectroscopia Raman para estudiar la dinámica de los modos vibracionales representativos en un proceso de entrecruzamiento del sistema EA y comparar los resultados con calorimetría diferencial de barrido para hacer el seguimiento de cinéticas de polimerización.

AGRADECIMIENTOS

Los Autores agradecen al Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. El presente trabajo ha sido apoyado parcialmente por el proyecto Semilleros de Investigación de la Dirección de Investigaciones (DIMA) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

REFERENCIAS

- [1] G. Odian. "Principles of Polymerization". John Wiley & Sons. 2004.

- [2] H. Lee. "Handbook of Epoxy Resins". McGraw-Hill. 1967.
- [3] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu and R.J.J. Williams. "Thermosetting Polymers". Marcel Dekker. 2002.
- [4] Dow Chemical Company. "Epoxy Resin: Selection Guide". Catalog. 1998.
- [5] Air Products and Chemicals Inc. "Versalink®740M Diamine Curative For High-Performance Polyurethane Elastomers and Epoxies". Catalog. 2004.
- [6] ASTM International. "ASTM D 1652-97: Standard Test Methods for Epoxy Content of Epoxy Resins". Catalog. 1997.
- [7] F.A. Mesa, A. Cuellar, C. Vargas-Hernández and J.E. Perilla Perilla. "Cinética y mecanismo de entrecruzamiento de diglicidil éter de bisfenol-A con trimetilen glicol di-p-aminobenzoato". Dyna. Vol. 77, Issue 162, pp. 21-29. 2010.
- [8] E. Girard-Reydet, C.C. Riccardi, H. Sautereau and J.P. Pascault. "Epoxy -Aromatic Diamine Kinetics. 1. Modeling and Influence of the Diamine Structure". Macromolecules. Vol. 28, pp. 7599-7607. 1995.
- [9] Horiba Jobin Yvon Companies. "Raman data and Analysis: Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring". Catalog. 2007.
- [10] P. Musto, M. Abbate, G. Ragosta and G. Scarinzi. "A study by Raman, near-infrared and dynamic-mechanical spectroscopies on the curing behaviour, molecular structure and viscoelastic properties of epoxy/anhydride networks". Polymer. Vol. 48, pp. 3703-3716. 2007.
- [11] R. Nyquist. "Interpreting infrared, raman, and nuclear magnetic resonance spectra". Academic Press. 2001.
- [12] E. Overbeke, J. Devaux, R. Legras, J.T. Carter, P.T. McGrail and V. Carlier. "Raman Spectroscopy and DSC Determination of Conversion in DDS-Cured Epoxy Resin: Application to Epoxy-Copolyethersulfone Blends". Applied Spectroscopy". Vol. 55, pp. 540-551. 2001.
- [13] B. Riegel, W. Kiefer, S. Hofacker and G. Schottner. "FT-Raman Spectroscopic Investigations on the Organic Crosslinking in Hybrid Polymers. Part I: Model Reactions of Simple Epoxides". Applied Spectroscopy. Vol. 54, pp. 1384-1390. 2000.
- [14] J.F. Aust, K.S. Booksh and M.L. Myrick. "Novel In Situ Probe for Monitoring Polymer Curing". Applied Spectroscopy. Vol. 50, pp. 382-387. 1996.
- [15] K.E. Chike, M.L. Myrick, R.E. Lyon and S.M. Angel. "Raman and Near-Infrared Studies of an Epoxy Resin". Applied Spectroscopy. Vol. 47, pp. 1631-1635. 1993.
- [16] T.M. Don and J.P. Bell. "Fourier transform infrared analysis of polycarbonate/epoxy mixtures cured with an aromatic amine". Journal of Applied Polymer Science. Vol. 69, pp. 2395-2407. 1998.
- [17] S. Farquharson, J. Carignan, V. Khitrov, A. Senador and M. Shaw. "Development of a Phase Diagram to Control Composite Manufacturing using Raman Spectroscopy", Personal Communication. 2007.
- [18] B. Riegel, W. Kiefer, S. Hofacker and G. Schottner. "FT-Raman Spectroscopic Investigations on the Organic Crosslinking in Hybrid Polymers Part II: Reactions of Epoxy Silanes". Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol. 24, pp. 139-145. 2002.