

Efeito Higrotérmico em *Prepregs* de Fibra de Vidro/Epóxi por Espectroscopia de Luminescência

Rita de Cássia M. Sales, Deborah Dibbern-Brunelli
Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Resumo: O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito higrotérmico em pré-impregnados (*pregreg*) não curados de fibra de vidro-resina epoxídica usando a técnica de espectroscopia eletrônica de luminescência em modo estacionário. O método de fluorescência extrínseca foi empregado utilizando-se a sonda 9-ácido antróico (9-AA), cujo comportamento fotofísico depende fortemente da polaridade do meio. As amostras foram submetidas a umidades relativas de 6 e 84% por meio da utilização de soluções aquosas saturadas de hidróxido de sódio a 34,5 °C e cloreto de potássio a 20,0 °C, em recipientes fechados, pelos períodos de tempo de 1 semana, 15 dias e 1 mês. As amostras submetidas à umidade relativa de 6% apresentaram aumento significativo das intensidades relativas dos espectros de fluorescência em relação à amostra referência. Este comportamento fotofísico foi atribuído à presença da forma protonada do 9-AA no meio devido à reticulação da matriz polimérica. Após 1 mês, o espectro de emissão apresenta uma diminuição da intensidade em seu máximo. Isto ocorreu provavelmente devido ao processo de plastificação da matriz polimérica promovido pela presença de água na matriz, confirmado pela análise gravimétrica. Os espectros de fluorescência extrínseca das amostras submetidas à umidade relativa de 84% apresentaram as seguintes modificações espectrais: a) decaimento da intensidade de emissão das curvas b e d; b) deslocamento da banda de emissão para a região do azul devido ao aumento do teor de água; e c) aparecimento de um ombro na banda de emissão em 424 e 472 nm. Este comportamento fotofísico foi atribuído ao deslocamento do equilíbrio químico da forma protonada para a forma ionizada do 9-AA, promovido pela entrada de umidade no material.

Palavras-chave: Espectroscopia de Luminescência, efeito higrotérmico, *pregreg*, 9-ácido antróico.

Hygrothermal Effect In Glass Fiber/Epoxy By Luminescence Spectroscopy

Abstract: The work is aimed at studying hygrothermal effects on uncured glass-epoxy fiber *pregreg* (F-161 - Hexcel Co.) using luminescence spectroscopy under steady-state conditions. The fluorescence extrinsic method was employed using the 9-anthracic acid probe, whose photophysical behavior is strongly dependent on the polarity of the medium. The samples were submitted to relative humidity of 6 and 84% using saturated aqueous solutions of NaOH at 34.5 °C and KCl at 20.0 °C in closed recipients, for periods of time of 1 week, 15 days and 1 month. The samples submitted to the relative humidity of 6% showed a significant increase in the relative intensity of the fluorescence spectra in relation to the reference sample. This photophysical behavior was attributed to the 9-AA protonated form in the medium due to the polymeric matrix cross-linking process. After 1 month, the emission spectrum showed a decreased maximum intensity, which could be related to the polymeric matrix plasticization caused by water absorption, which was confirmed by gravimetric analysis. The extrinsic fluorescence spectra of the samples submitted to relative humidity of 84% showed the following spectral modifications: a) emission intensity decrease in curves b and d; b) blue shift in the emission band due to the humidity content; e c) appearance of a shoulder in the emission band at 424 and 472 nm. This photophysical behavior was attributed to the chemical equilibrium between protonated and ionized forms of 9-AA in the medium, promoted by absorption of water in the material.

Keywords: Luminescence spectroscopy, hygrothermal effect, *pregreg*, 9-anthracic acid.

Introdução

Compósitos de fibra de vidro/epóxi apresentam excelente compatibilidade entre seus componentes, favorecendo a sua aplicação crescente em peças estruturais primárias e secundárias de aeronaves. No entanto, a absorção de umidade de água por laminados de compósitos de fibra de vidro e resina epoxídica pode influenciar significativamente as propriedades mecânicas destes materiais^[1]. Este efeito,

dependendo das condições de temperatura, umidade relativa e tempo de exposição, é considerável, uma vez que tanto a resina epoxídica como a fibra de vidro contém grupos polares^[2].

A água se difunde tanto na matriz polimérica como na região de interfase fibra-matriz. Na matriz polimérica, a água pode atuar como plastificante aumentando o volume livre e, conseqüentemente, diminuindo a temperatura de transição vítrea. Pode então ocorrer uma diminuição da rigidez e re-

sistência mecânica à tração, resultantes da microdeformação das fibras e ruptura prematura. Na interface fibra-matriz, a água pode formar ligações hidrogênio com grupos funcionais contendo oxigênio da fibra de vidro, o que pode reduzir a adesão entre a fibra de vidro e a resina epoxídica. Um outro efeito causado pela ação da água é o preenchimento de micro-cavidades da matriz por moléculas de água, gerando micro-fissuras nas interfaces fibra-matriz^[3-5].

A influência da água nas propriedades de compósitos tem sido largamente estudada por meio da utilização de técnicas tais como espectrometria de absorção na região do infravermelho (FT-IR)^[6,7] e espectroscopia de tempo de vida de aniquilação de pósitrons^[8,9], além da avaliação das propriedades mecânicas e térmicas^[10-12].

A espectroscopia de luminescência é uma técnica sensível e não-destrutiva, que permite o acompanhamento do processo de cura de resinas, quando uma sonda adequada é dissolvida na matriz polimérica e apresenta um comportamento fotofísico dependente do meio^[13-19]. Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito higrotérmico em pré-impregnados (*prepreg*) não curados de fibra de vidro-resina epoxídica, por meio da aplicação da técnica de espectroscopia de luminescência em modo estacionário utilizando-se a sonda fluorescente 9-AA (ácido antróico).

Materiais e Métodos

Preparação das amostras

O compósito estudado foi um *prepreg* de fibra de vidro/epóxi F-161 ($T_g = 177\text{ }^\circ\text{C}$) da *Hexcel Composites*. A amostra utilizada para a análise apresentou dimensões nominais de (300 x 200)mm. Todas as amostras foram dopadas, adicionando-se um volume conhecido de uma solução 1×10^{-2} mol/L de 9-AA (Aldrich Chemical Company, Inc) em n-butanol (Merck).

As amostras não curadas foram submetidas a ambientes de umidade relativa de 6 e 84% em recipientes fechados, utilizando-se soluções aquosas saturadas de hidróxido de sódio (Quimex) a 34,5 °C e cloreto de potássio (Labsynth) a 20 °C, respectivamente, pelos períodos de tempo de 1 semana, 15 dias e 1 mês. Para comparação, foi utilizada uma amostra de *prepreg* F-161 contendo 9-AA seca, denominada de amostra referência.

Análise espectrométrica

Os espectros de excitação e emissão das amostras foram determinados por meio de um espectrômetro de luminescência em modo estacionário (FS920 – Edinburgh Analytical Instruments Ltd), interfaceado a um computador PC e dotado de programa que opera em ambiente *Windows*. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de Xenônio (Xe900 – 450W – Osram Lamp) e monocromadores de excitação e de emissão do tipo Czerny-Turner providos de dupla grade holográfica de difração e um fotomultiplicador no modo de

contagem de fótons (S300 - Single Photon Photomultiplier Detection System).

Os espectros de excitação e emissão das amostras do *prepreg* F-161, antes e depois de serem submetidas a ambientes com umidade controlada, foram adquiridos por meio da utilização de um porta-amostra posicionado a um ângulo de 45° em relação ao feixe de excitação, que permitiu a iluminação de face-frontal^[13].

Determinação do teor de água absorvida pelas amostras

O teor de umidade absorvida pelas amostras submetidas à umidade relativa de 6 e 84% por diferentes períodos de tempo foi calculado pela Equação 1, de acordo com a norma ASTM D 5229/D 5229M-92^[20]:

$$\%H_2O_{abs} = \left[\left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

em que M_f , M_i e $\% H_2O_{abs}$ correspondem, respectivamente, às massas das amostras após e antes de serem submetidas a ambiente com umidade controlada e ao teor de água absorvida pela amostra.

Resultados e Discussão

Comportamento fotofísico das amostras submetidas a ambiente de umidade relativa de 6%

A Figura 1 mostra os espectros eletrônicos de excitação e de emissão das amostras analisadas em ambiente de umidade controlada de 6%

Pode ser observado que o espectro de emissão do *prepreg* F-161 Referência, conforme mostra a curva a da Figura 1, apresenta um ombro em 421 nm sobreposto a uma banda não-estruturada com o máximo de emissão em 447 nm, que pode ser atribuída à existência das formas em equilíbrio, ionizada e protonada do 9-AA no meio^[21-23].

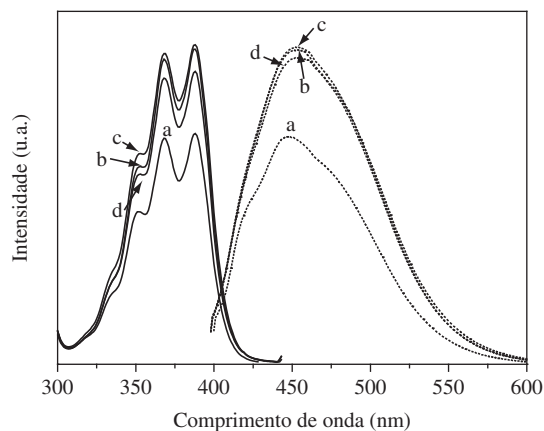


Figura 1. Espectros eletrônicos de excitação (—: $\lambda_{exc} = 450\text{ nm}$) e de emissão (---: $\lambda_{exc} = 388\text{ nm}$) das amostras de *prepreg* F-161 contendo 9-AA. a) Referência; amostras submetidas a umidade controlada de 6% a 34,5 °C; b) 1 semana; c) 15 dias; e d) 1 mês.

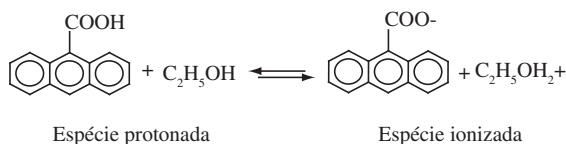


Figura 2. Equilíbrio ácido-base do 9-AA em etanol.

O comportamento fotofísico da sonda 9-AA depende fortemente da sua concentração e do meio em que a mesma está dissolvida. O grupo carboxilato do 9-AA assume uma configuração espacial perpendicular ao plano do anel antracênico na forma ionizada, tanto no estado eletrônico fundamental como no estado excitado, mantendo a mesma geometria^[21,24-26]. A banda não-estruturada do 9-AA pode ser atribuída à emissão da forma protonada do 9-AA^[21-23], uma vez que o grupo carboxilato adquire uma posição coplanar ao anel antracênico, fazendo com que ocorra uma mudança significativa da geometria da molécula no estado eletrônico excitado. Pode-se supor que quando aumenta a concentração da sonda luminescente, ocorre um deslocamento do equilíbrio, conforme mostra a Figura 2 no sentido de formação da forma protonada do 9-AA.

Os espectros de fluorescência do 9-AA das amostras submetidas à umidade relativa de 6%, nos períodos de tempo de 1 semana, 15 dias e 1 mês, mostrados na Figura 1, apresentaram bandas não-estruturadas deslocadas para a região do vermelho com o máximo de emissão em 454 nm, que podem ser atribuídas à emissão da forma protonada do 9-AA. Pode-se observar que as intensidades relativas dos máximos de emissão, das amostras submetidas à umidade controlada nos períodos de 1 semana, 15 dias e 1 mês, aumentaram em relação à amostra Referência, mas as amostras submetidas por 1 semana e 15 dias apresentaram intensidades relativas próximas quando comparadas entre si.

Nos espectros de excitação das amostras submetidas à umidade no período de 1 semana e 15 dias, conforme mostram as curvas b e c da Figura 1, não se observam mudanças significativas na intensidade relativa, mas pode-se observar um alargamento das bandas vibrônicas de excitação. Este comportamento pode estar associado ao início da reação de reticulação das cadeias, uma vez que a amostra foi exposta à temperatura 34,5 °C por um longo período de tempo. O processo de reticulação ou formação de ligações cruzadas, causa uma diminuição do volume específico da matriz polimérica e, conseqüente, diminuição do seu volume livre^[27,28]. A redução do volume livre disponível para dissolver a sonda leva a um aumento da concentração local de 9-AA^[29].

Comportamento fotofísico das amostras submetidas a ambiente de umidade relativa de 84%

A Figura 3 mostra os espectros eletrônicos de excitação e de emissão das amostras analisadas em ambiente de umidade controlada de 84%.

Os espectros de fluorescência extrínseca das amostras submetidas à umidade relativa de 84%, no período de tempo de 1 semana, conforme mostra a curva b da Figura 3, não

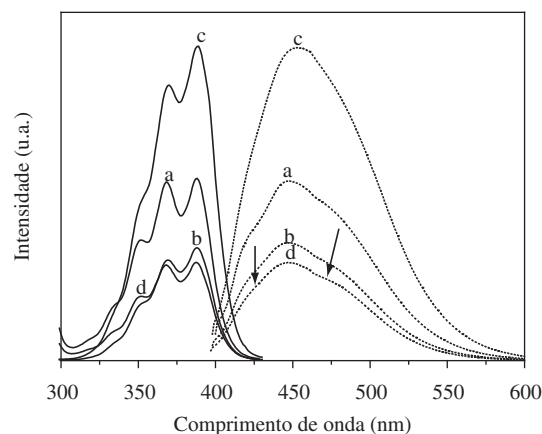


Figura 3. Espectros eletrônicos de excitação (—: $\lambda_{em} = 450$ nm) e de emissão (---: $\lambda_{exc} = 388$ nm) das amostras do *prepreg* F-161 contendo 9-AA. a) Referência; amostras submetidas a umidade controlada de 84% a 20,0 °C; b) 1 semana; c) 15 dias; e d) 1 mês.

apresentam mudanças espectrais significativas em relação ao espectro de emissão da amostra “Referência”, que, como discutido anteriormente, pode ser atribuída à existência da forma ionizada e protonada do 9-AA no meio^[21-23].

O espectro de fluorescência do 9-AA da amostra submetida à umidade relativa por 15 dias, conforme mostra a curva c, apresenta uma banda de emissão em 454 nm, atribuída à forma protonada do 9-AA. Esta modificação espectral ocorre devido à absorção de água pela amostra, podendo ser confirmada pelo espectro de excitação que apresenta uma diminuição da intensidade da banda em 350 nm.

Os espectros de emissão das amostras expostas à umidade por períodos de 1 mês, conforme mostra a curva d, apresentam as seguintes mudanças espectrais em relação ao espectro da amostra exposta à umidade por 15 dias (curva c): a) diminuição da intensidade relativa da banda de emissão; b) deslocamento de 10 nm para a região do azul; e c) aparecimento de ombros em 424 e 472 nm. Este comportamento fotofísico pode ser atribuído ao deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação da forma ionizada do 9-AA no meio, associado à uma diminuição da concentração local da sonda luminescente na matriz polimérica.

Comportamento gravimétrico das amostras analisadas

A Tabela 1 mostra a perda de massa das amostras submetidas à diferentes graus de umidade relativa.

O resultado da análise gravimétrica das amostras submetidas a ambiente de umidade reativa de 6% em diferentes

Tabela 1. Teores de água absorvida (%m/m) por amostras de *prepreg* F-161.

Período de exposição	%H ₂ O _{abs} pelo <i>prepreg</i> submetido à umidade de 6% a 34,5 °C	%H ₂ O _{abs} pelo <i>prepreg</i> submetido à umidade de 84% a 20,0 °C
1 semana	-0,14 ± 0,04	0,06 ± 0,04
15 dias	-0,26 ± 0,04	0,15 ± 0,04
1 mês	0,13 ± 0,04	0

períodos de tempo mostra uma perda de massa indicando evaporação, a 34,5 °C, de um ou mais solventes voláteis nas amostras não curadas submetidas aos períodos de 1 semana e de 15 dias. Pode-se concluir, desta forma, que o aumento da intensidade dos espectros, conforme mostra a Figura 1, não foi causado pelos efeitos da umidade na amostra, e sim, devido à reação de reticulação da matriz.

O espectro de excitação da amostra submetida à umidade por 1 mês (curva d), apresenta diminuição da intensidade relativa. Pela análise gravimétrica desta amostra é possível notar que neste período ocorre absorção de umidade.

Segundo Sung e Sung^[30], o 9-AA apresenta diminuição da intensidade na presença de água. Este comportamento indica um favorecimento dos processos de decaimento não-radiativo, relacionados ao processo de plastificação da matriz polimérica pela água absorvida. Durante o processo de difusão, a água absorvida pode formar ligações hidrogênio com o anel epoxídico que age como um eficiente plastificante, que reduz fortemente a Tg da resina^[8,31-34].

Segundo Baselga^[35] a água é absorvida pela resina epoxídica e algumas moléculas interagem com grupos funcionais presentes. Segundo Zhou e Lucas^[36] a água pode atuar de dois modos na matriz epoxídica: no primeiro modo que é predominante, a água absorvida pode se difundir na cadeia polimérica, rompendo as ligações de Van der Waals, resultando no aumento da cadeia polimérica e intumescimento. No segundo modo, a água absorvida atua como um agente de cura, ligando segmentos de cadeia e formando ligações cruzadas, denominadas de secundárias. Como consequência, há uma diminuição do volume livre da matriz, aumentando a concentração local do 9-AA.

Conforme mostra a Tabela 1, as amostras nos períodos de tempo de 1 semana e 15 dias submetidas à ambiente de umidade de 84% a 20 °C, apresentaram um aumento de massa indicando que ocorreu absorção de água no material, confirmada pelas modificações do comportamento fotofísico da sonda luminescente. Pode-se observar também que a amostra submetida à umidade no período de tempo de 1 mês não apresentou nem ganho e nem perda de massa.

Conclusão

Os espectros de fluorescência extrínseca das amostras submetidas à umidade relativa de 6% a temperatura de 34,5 °C por períodos de 1 semana e 15 dias mostraram aumento significativo das intensidades relativas em relação à amostra referência com o máximo de emissão em 454 nm. Este comportamento fotofísico foi atribuído à presença da forma protonada do 9-AA no meio devido à reticulação da matriz polimérica. Depois de 1 mês, o espectro de emissão em 454 nm apresenta uma diminuição da intensidade em seu máximo. Isto ocorreu provavelmente devido ao processo de plastificação da matriz polimérica promovido pela presença de água na matriz, que foi confirmado pela análise gravimétrica.

O espectro de fluorescência extrínseca das amostras submetidas à umidade relativa de 84% a temperatura de 20,0 °C apresentaram as seguintes modificações espectrais: a) decaimento da intensidade de emissão das curvas b e d; b) deslocamento da banda de emissão para a região do azul devido ao aumento do teor de água; e c) aparecimento de um ombro na banda de emissão em 424 e 472 nm. Este comportamento fotofísico foi atribuído ao deslocamento do equilíbrio químico da forma protonada para a forma ionizada do 9-AA.

Agradecimentos

À EMBRAER pelo fornecimento das amostras de *pre-reg*; ao ITA, FAPESP.

R. C. M. S. agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

- Mahale, S.; Rajamani, D.; Revathi, A.; Prakash, M.R.; Srihari, S. & Rao, R. M. V. G. K. J. - *Reinf. Plast. Compos.*, **23**, 17, p.1883 (2005).
- Abot, J.L.; Yasmim, A. & Daniel, I. M. J. - *Reinf. Plast. Compos.*, **24**, 2, p.195 (2005).
- Abdel-Magid, B.; Ziaee, S.; Gass, K. & Schneider, M. - *Compos. Struct.*, **71**, p.320 (2005).
- Rhee, K. Y.; Lee, S. M. & Park, S. J. - *Mat. Sci. Eng. A*, **384**, p.308 (2004).
- Cinquin, M.; Castaings M.; Hosten, B.; Brassier, P. & Pérès, P. - *Ndt&E Int.*, **38**, p.37 (2005).
- Liu, M.; Wu, P.; Ding, Y.; Chen, G. & Li, S. - *Macromolecules.*, **35**, p.5500 (2002).
- Philippe, L.; Sammou, C.; Lyon, S. & Yarwood, J. - *Prog. Org. Coat.*, **49**, p.302 (2004).
- Wang, B.; Gong, W.; Liu, W. H.; Wang, Z. F.; Qi, N.; Li, X. W.; Liu, M. J. & Li, S. J. - *Polymer.*, **44**, p.4047 (2003).
- Suzuki, T.; Oki, Y.; Numajiri, M.; Miura, T.; Kondo, K.; Shiomi, Y. & Ito, Y. - *Polymer.*, **37**, 14, p.3025 (1996).
- Karad, D. K.; Jones, F. J. & Attwood, D. - *Polymer.*, **43**, p.5209 (2002).
- Buehler, F. U. & Seferis, J. C. - *Compos.: Part A*, **31**, p.741 (2000).
- Musto, P.; Ragosta, G. P.; Scarinzi, G. & Mascia, L. - *J. Polym. Sci.*, **40**, p.922 (2002).
- Sales, R. C. M. & Dibbern-Brunelli, D. - *Mat. Res.*, **8**, p.299 (2005).
- Baselga, J. & Pozuelo, J. J. - *Mat. Proc. Tech.*, **143-144**, p.332 (2003).
- Torkelson, J. M. & Quirin, J. C. - *Polymer.*, **44**, p.423 (2003).
- Strehmel, B.; Strehmel, V. & Younes, M. J. - *Polym. Sci.: Part B: Pol. Phys.*, **37**, p.1367 (1999).

17. Hakala, K.; Vatanparast, R.; Li, S.; Peinado, C.; Bosch, P.; Catalina, F. & Lemmetyinen, H. - *Macromolecules.*, **33**, p.5954 (2000).
18. Strehmel, B. - *Macromolecules.*, **32**, p.7476 (1999).
19. Pekcan, Ö.; Yilmaz, Y. & Okay, O. - *Polymer.*, **38**, p.1693 (1997).
20. American Society For Testing And Materials. D 5229/D 5229m - 92: Philadelphia (1992).
21. Werner, T. C. & Hercules, D. M. - *J.Phys.Chem.*, **75**, p.2005 (1969).
22. Agbaria, R. & Butterfield Warner, I. M. - *J.Phys.Chem.*, **100**, p.17133 (1996).
23. Dey, J.; Haynes III, J. L. & Warner, I. M. - *J.Phys.Chem. A*, **101**, p.2271 (1997).
24. Suzuki, S.; Fujii, T.; Yoshiike, N.; Komatsu, S. & Iida, T. - *Bul. Chem. Soc. Jap.*, **51**, p.2460 (1978).
25. Ghoneim, N.; Scherrer, D. & Suppan, P. J. - *Lum.*, **55**, p.271 (1993).
26. Werner, T. C. & Goodman, G. - *Spect. Let.*, **7**, p.385 (1974).
27. Núñez, L.; Fraga, F.; Castro, A. Núñez, M. R. & Villanueva, M. - *Polym.*, **42**, p.3581 (2001).
28. Schawe, J. E. K. - *Therm. Acta*, **7066**, p.1 (2002).
29. Momiji, I.; Yoza, C. & Matsui, K. J. - *Phys.Chem.*, **104**, p.1552 (2000).
30. Sung, C. S. P. & Sung, N. H. - *Mat. Sci. And Eng. A*, **162**, p.241 (1993).
31. Cabanelas, J. C.; Prolongo, S. G.; Serrano, B.; Bravo, J. & Baselga, J. J. - *Mat. Proc. Tech.*, **143-144**, p.311 (2003).
32. Musto, P.; Mascia, L.; Ragosta, G. P.; Scarinzi, G. & Villano, P. - *Polymer.*, **41**, p.565 (2000).
33. Wu, P. & Siesler, H. W. - *Chem. Phys. Letter*, **374**, p.74 (2003).
34. Martin, O., Pastoriza, A.; Mikes, F. & Baselga, J. - *Polym. Int.*, **51**, p.1207 (2002).
35. Baselga, J.; Mikes, F.; Bravo, J. & González-Benito, J. et al. - *Polymer.*, **44**, p.653 (2003).
36. Zhou, J. & Lucas, J. P. - *Polymer.*, **40**, p.5505 (1999).

Enviado: 08/05/07

Reenviado: 20/07/07

Aceito: 11/10/07