

Aplicação de Análise Multivariada aos Dados de Espectroscopia no Infravermelho Obtidos na Polimerização *in situ* de Adesivo à Base de Cianocrilato.

Francisco A. A. Miranda, Raimundo R. Passos, José Arimatéia D. Lopes e José M. Moita Neto

Resumo: A polimerização de adesivo à base de cianoacrilato foi acompanhada por FT-IR durante 30 minutos. A aplicação das técnicas de estatística multivariada (análise de agrupamento hierárquico e a análise dos componentes principais) aos espectros de infravermelho, permitiram uma melhor identificação das diferenças espectrais entre monômero e polímero e possibilitou, também, inferir que a quantidade de monômero e do mero no polímero se equívalem com seis minutos de polimerização. A técnica de infravermelho mostrou-se uma ferramenta adequada para o acompanhamento da cinética de reação de adesivo à base de cianoacrilato, que torna-se ainda mais eficiente quando associada às técnicas de estatística multivariada.

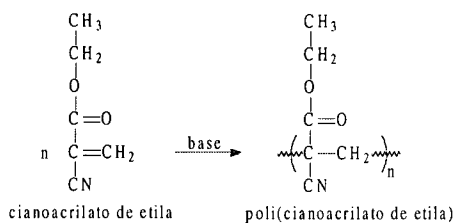
Palavras-chave: *Análise multivariada, cinética de polimerização, cianoacrilato, espectroscopia no IV.*

Introdução

O adesivo comercial superbonder é constituído basicamente de éster de cianoacrilato que se polimeriza durante o processo de adesão por mecanismo aniônico. Os adesivos à base de cianoacrilatos não possuem solventes e polimerizam rapidamente. Como adesivo, eles têm pouca resistência ao calor, ao impacto, à hidrólise e possuem auto-adesão quando polimerizados. Apresentam vasta área de aplicação: materiais porosos e não-porosos, tais como metais, porcelana, plásticos, madeira, couro, papelão. Estes adesivos instantâneos não aderem a plásticos à base de politetrafluoroetileno (teflon), polietileno, polipropileno e sílica.

A adesão ocorre quando o monômero líquido é espalhado numa camada fina entre as superfícies a serem coladas. Traços de bases sobre a superfície catalisam a polimerização por um mecanismo aniônico. A adesão surge em parte pelo intertravamento entre polímero e superfície e em parte pelas fortes forças de interação intermolecular^[1]. Um exemplo é o poli(cianoacrilato de etila) que é obtido na polimerização do cianoacrilato de etila. Este monômero pode ser polimerizado por iniciadores aniônicos numa velocidade espantosa, sendo o principal constituinte de adesivos instantâneos^[2].

A técnica de absorção no infravermelho permite acompanhar a reação de polimerização do adesivo à base de cianoacrilato através da variação da razão



entre a absorvância da ligação C=C do monômero e a absorvância da carbonila C=O presente tanto no monômero quanto no polímero: $R(t) = A_{C=C} / A_{C=O}$. Além deste tratamento clássico aos dados provenientes do espectro infravermelho é possível também analisar todos os dados espectrais simultaneamente através de técnicas de estatística multivariada^[3]. Neste trabalho exploraremos o uso das técnicas de agrupamento hierárquico e de componentes principais aplicando-as aos dados de cinética de polimerização do adesivo à base de cianoacrilato.

A análise de componentes principais e de agrupamento hierárquico são técnicas de estatística multivariada complementares que têm grande aceitação na análise de dados químicos^[4]. A redução de variáveis através de critérios objetivos, permitindo a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística, pode ser conseguida através da análise de componentes principais. Também é possível construir agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis, e representá-los de maneira bidimensional através de um dendrograma^[3,4].

A análise de componentes principais consiste essencialmente em rescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, as n-variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n-componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2, que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante. O gráfico dos escores (*scores*) da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n-dimensional.

A técnica de agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, *segundo as variáveis escolhidas* (números de ondas), são agrupadas entre si. A suposição básica de sua inter-

pretação é esta: quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras (espectros). Os dendrogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos (espectros) representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação de gráficos convencionais não é possível.

Metodologia

O adesivo comercial superbonder foi colocado sobre uma pastilha de KBr convenientemente adaptada ao suporte e foram registrados 12 espectros num intervalo de 30 minutos, sendo que os dez primeiros foram obtidos a cada um minuto, e os outros dois espectros foram obtidos, respectivamente, com 20 e 30 minutos do início da polimerização. Os espectros no infravermelho foram obtidos no espectrômetro Bomem MB-100, ajustado para 16 varreduras e com resolução de 4 cm^{-1} . A faixa espectral varrida foi de 4000 a 400 cm^{-1} , correspondendo a aquisição de 1868 números de onda por cada espectro.

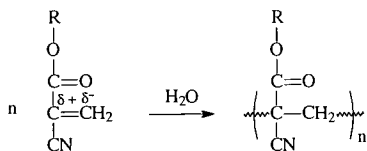
Os espectros foram convertidos no formato DIF (*Data Interchange Format*) e lidos por um programa gráfico. Em seguida os dados foram copiados para o pacote estatístico SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*) e efetuado o autoescalamento (média zero e variância 1). A análise de agrupamento hierárquico e a análise dos componentes principais foi efetuada sobre uma matriz de 22416 pontos, correspondentes aos 12 espectros com 1868 números de ondas cada.

A reação de polimerização do éster de cianoacrilato foi acompanhada através da observação, nos espectros de infravermelho, da diminuição da absorção da banda de estiramento C=C (1614 cm^{-1}), do aparecimento da absorção da banda de estiramento C-C e também pelo aparecimento e desaparecimento de bandas na região de *impressão digital* desses espectros. A cinética desta polimerização foi acompanhada pela variação da razão entre a absorvância da banda de estiramento C=C e a carbonila C=O ($R(t) = A_{C=C} / A_{C=O}$).

Resultados e Discussão

A reação de polimerização do adesivo à base de cianoacrilato ocorre via um mecanismo aniônico, ini-

ciado pelo ataque nucleofílico de uma base de Lewis ao carbono deficiente de elétrons da dupla olefínica do monômero. Como o monômero presente é um éster de cianoacrilato, a polimerização pode ser iniciada até mesmo por traços de uma base muito fraca, tal como água ou etanol, uma vez que existem bons grupos retiradores de elétrons (-C≡N e -C=O) ligados a um carbono da dupla olefínica. A presença destes grupos faz com que a dupla ligação encontre-se suficientemente polarizada para tornar-se susceptível ao ataque destas bases fracas.



Análise dos espectros de IV

Muitas transformações apareceram nos espectros de infravermelho durante a reação de polimerização, especialmente na região de *impressão digital* (1500 a 900 cm^{-1}). A figura 1 apresenta fragmentos dos espectros obtidos em 1, 5 e 10 minutos correspondentes à região de 4000 a 1600 cm^{-1} , onde são encontradas as bandas devidas aos estiramentos CN, C=O e C=C.

A banda de absorção do estiramento CN que aparece em 2239 cm^{-1} diminui em intensidade com o tempo de polimerização, dando a falsa impressão de ser consumido durante a polimerização. De fato, a diminuição de intensidade desta banda pode ser atribuída a pequenas diferenças na posição da absorção desta ligação, decorrentes da diversidade de ambiente químico da cadeia polimérica, o que leva a um alargamento da banda de absorção e uma conseqüente redução de sua intensidade^[5].

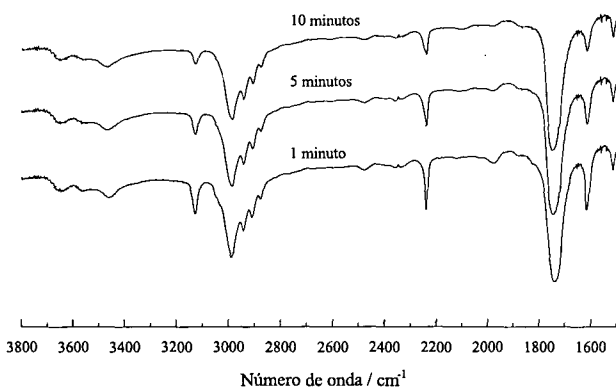


Figura 1. Espectros da SUPERBONDER durante a polimerização após 1, 5 e 10 minutos de reação.

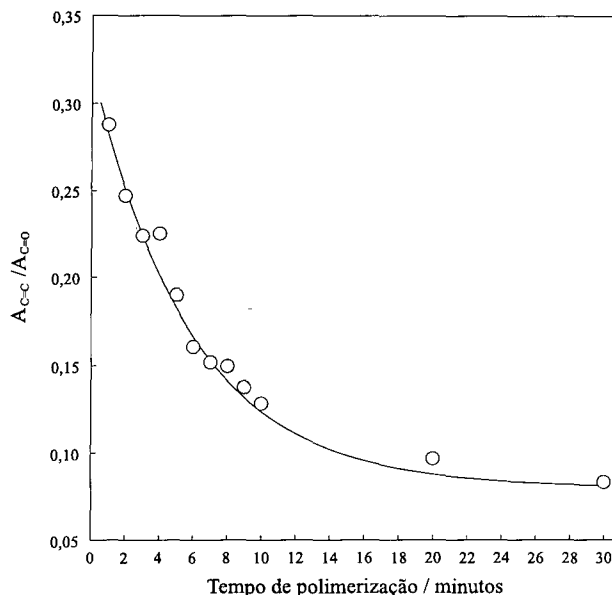


Figura 2. Razão entre a absorção da ligação C=C e C=O versus o tempo de polimerização

A figura 2 traz a variação da razão entre a absorção da banda de estiramento da ligação dupla (C=C), presente no monômero em 1612 cm^{-1} , e absorção da banda de estiramento da carbonila, presente tanto no monômero quanto no polímero em 1742 cm^{-1} , em função do tempo de polimerização. Os pontos plotados neste gráfico (figura 2) adequam-se a uma curva exponencial $R(t) = 0,24 \cdot e^{-0,17 \cdot t} + 0,08$, na qual o valor 0,08 representa a fração de monômero que não reagiu. Esta fração remanescente de monômero dificilmente sofrerá polimerização devido ao aumento de viscosidade do meio (efeito gel).

A meia vida^[6], tempo necessário para que a quantidade inicial de reagente ($R(0) = 0,32$) se reduza à metade do seu valor ($R(t_{1/2}) = 0,16$), é de $t_{1/2} = 6,5$ minutos.

Aplicação da análise de componentes principais

A figura 3 traz os pesos com que cada espectro contribuiu para a construção das componentes principais 1 e 2. O gráfico dos pesos (*loadings*) da componente principal 2 versus componente principal 1, mostrado na figura 3, evidencia que a componente principal 1 é influenciada por todos os espectros (E_i) com pesos que variam de 0,98 a 1,00. Os pesos da componente principal 2, distinguem muito bem as contribuições do monômero (pesos positivos) e do polímero (pesos negativos).

O espectro tirado após 6 minutos de polimerização apresenta maior peso para a componente 1 e peso

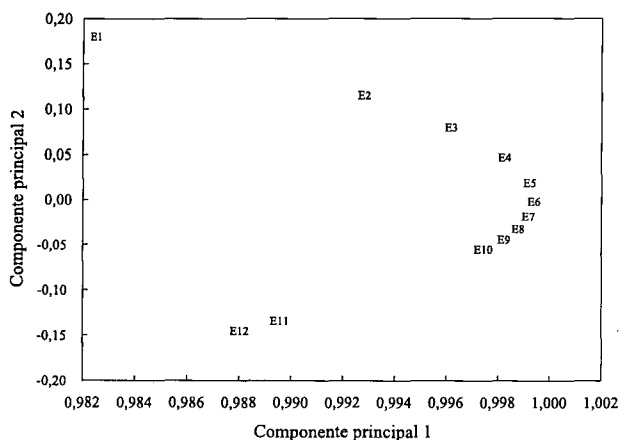


Figura 3. Gráfico dos pesos da componente principal 2 versus componente principal 1.

praticamente zero para a componente principal 2. Isto leva a crer que neste momento da reação, a quantidade de monômero é praticamente a mesma do mero no polímero, ou seja, a taxa de conversão do monômero \rightarrow polímero atinge 50%. Este resultado é corroborado pelo tempo de meia-vida obtido no estudo cinético ($t_{1/2}=6,5$ minutos).

As figuras 4 e 5 trazem os gráficos dos escores das componentes principais versus o número de onda. As componentes principais não têm um significado físico (ou químico) por si mesmas, pois foram construídas por critérios puramente matemáticos, contudo é possível interpretar o seu significado em cada caso.

A figura 4 apresenta o gráfico dos escores da componente principal 1 versus o número de onda. Neste gráfico aparecem todos os sinais do monômero e polímero.

A figura 5 traz o gráfico dos escores da componente principal 2 versus o número de onda. Neste grá-

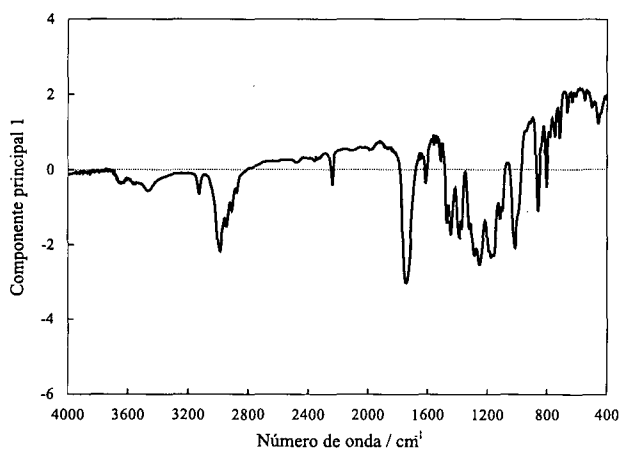


Figura 4. O gráfico dos escores da componente principal 1 versus o número de onda.

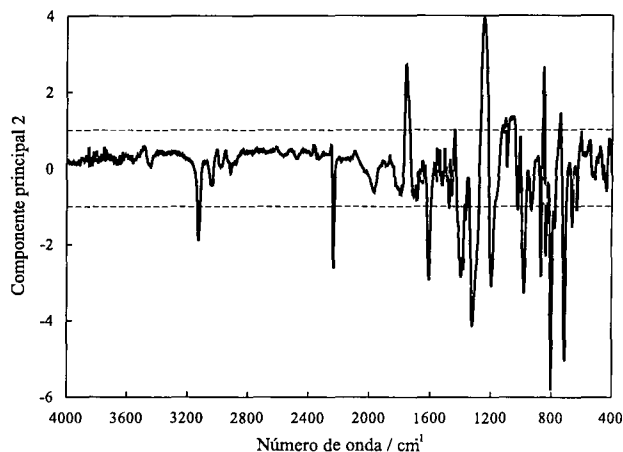


Figura 5. Gráfico dos escores da componente 2 versus o número de onda.

fico, os valores negativos dos escores da componente principal 2 são atribuídos ao monômero e os valores positivos ao polímero. Isto permite visualizar as diferenças de absorção entre o monômero e polímero.

As principais bandas na região de alto número de onda (4000 a 1500 cm^{-1}) são devidas ao estiramento CH adjacente a dupla ligação (3126 cm^{-1}) e estiramento de C=C (1612 cm^{-1}) atribuídas ao monômero e estiramento de CN do grupo nitrila (2237 cm^{-1}) e estiramento de C=O do éster (1729 cm^{-1}) pertencentes ao monômero e ao polímero.

Na região de impressões digitais (1500 a 900 cm^{-1}) destacam-se os sinais 935, 986, 1202, 1323, 1369 e 1406 cm^{-1} atribuídos ao monômero. Os sinais 1202, 1323 e 1369 cm^{-1} são devidos ao éster conjugado. Os sinais em 1064, 1107, 1123, 1250 e 1441 cm^{-1} atribuídos ao polímero. O sinal em 1250 cm^{-1} é devido a éster não-conjugado.

Na região abaixo de 900 cm^{-1} aparecem as deformações angulares fora do plano de CH. Os sinais em 633, 663, 714, 804, 837 e 870 são atribuídos ao monômero. Os sinais 744 e 854 cm^{-1} são atribuídos aos polímeros.

Aplicação da análise de agrupamento hierárquico

A análise de agrupamento hierárquico concorda com as observações feitas por análise de componentes principais. No dendrograma mostrado na figura 6, observam-se quatro grupos distintos de espectros:

- O espectro 1, identificado como espectro de monômero praticamente puro;
- Os espectros obtidos com 20 e 30 minutos de polimerização, identificados como sendo espectros do polímero praticamente puro;

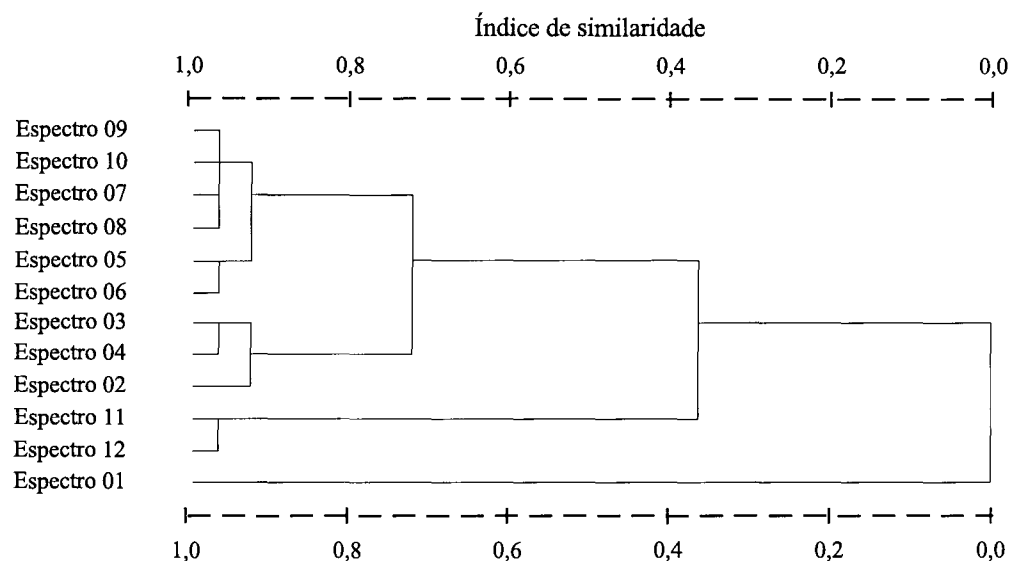


Figura 6. Dendrograma correspondente ao agrupamento dos 12 espectros obtidos durante a reação de polimerização do adesivo à base de cianoacrilato

- c) Os espectros obtidos com 2, 3 e 4 minutos, onde há mistura de monômero e polímero com predominância do monômero;
- d) Os espectros obtidos de 5 a 10 minutos de polimerização, identificados como resultante da mistura do monômero e polímero com preponderância de polímero. Neste grupo destaca-se o subgrupo formado pelos espectros com 5 e 6 minutos de polimerização, onde as quantidades de monômero e polímero devem ser pouco diferentes.

Conclusão

A reação de polimerização do adesivo à base de cianoacrilato pode ser acompanhada por espectroscopia no infravermelho, através das variações espectrais ocorridas durante a reação, especialmente, a variação da razão entre as intensidades de absorção das bandas de estiramento C=C presente no monômero e C=O presente tanto no monômero quanto no polímero, que permitiu a determinação do tempo de vida desta reação como sendo de 6,5 minutos.

A aplicação das técnicas de estatística multivariada aos espectros de infravermelho, permitiram uma melhor identificação das diferenças espectrais entre monômero e polímero e possibilitou, também, inferir que a quantidade de monômero e o de mero no polímero se equivalem com seis minutos de polimerização. O ganho advindo da utilização da aná-

lise de componentes principais está no aproveitamento integral de todas as informações espectrais estatisticamente significativas.

Assim, a espectroscopia no infravermelho mostrou-se uma ferramenta adequada para o acompanhamento da cinética de reação do adesivo à base de cianoacrilato, que torna-se ainda mais eficiente quando associada às técnicas de estatística multivariada.

Referências Bibliográficas

1. Billmeyer Jr, F. W. - Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons, Cingapura (1984).
2. Munk, P. - Introduction to Macromolecular Science, John Wiley & Sons, Cingapura (1989).
3. Bruns, R. E. e Faigle, J. F. G. - Química Nova, 8, 84 (1985).
4. Auf der Heyder, T. P. E. - J. of Chem. Education, 67, 461 (1990).
5. Bower, D. I. e Maddams, W. F. - The Vibrational Spectroscopy of Polymers, Cambridge University Press (1989).
6. Barrow, G. M. - Físico-Química, Editora Reverté Ltda, Rio de Janeiro (1982).

Recebido: 28/07/97

Aprovado: 02/04/98