

- ¹ B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins" Blackie Academic & Professional, New York, 1993.
- ² S. Wu, M. D. Soucek, *J. Coat. Techn.* **69**, 43 (1997).
- ³ S. Wu, M. D. Soucek, *Polymer* **39**, 23 (1998).
- ⁴ M. D. Soucek, O. L. Abu-Shanab, C. D. Anderson, S. Wu, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1035 (1998).
- ⁵ H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins" McGraw-Hill, New York, 1967.
- ⁶ C. A. May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology" Marcel Dekker, New York, 1988.
- ⁷ W. G. Potter, "Epoxy Resins" Plastic Institute, New York, (1970).
- ⁸ S. Wu, M. D. Soucek, *J. Coat. Techn.* **70**, 53 (1998).
- ⁹ D. Monte, M. Galià, V. Cádiz, A. Mantecón, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1051 (1995).
- ¹⁰ M. Tokizawa, H. Okada, N. Wakabayashi, T. Kimura, *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 627 (1993).
- ¹¹ J. V. Crivello, R. A. Ortiz, *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.* **39**, 2385 (2001).
- ¹² J. V. Crivello, R. A. Ortiz, *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.* **39**, 3578 (2001).
- ¹³ L. Matejka, S. Podzimek, K. Dusek, *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.* **33**, 473 (1995).
- ¹⁴ X. Ramis, J. M. Salla, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **35**, 371 (1997).
- ¹⁵ L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 1553 (1996).
- ¹⁶ L. Barral, J. Cano, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, J. Abad, *Polymer International* **42**, 301 (1997).
- ¹⁷ R. K. Sadhir, M. R. Luck, Ed. "Expanding Monomers. Synthesis, Characterization and Applications" CRC Press, Boca Raton, 1992.
- ¹⁸ W. J. Bailey, H. Iwama, R. Tsushima, *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **56**, 117 (1976).
- ¹⁹ W. J. Bailey, T. Endo, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **64**, 17 (1978).
- ²⁰ H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, *Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 4502 (1999).
- ²¹ K. Chung, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **28**, 3048 (1995).
- ²² A. M. Sikes, R. F. Brady, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **28**, 2533 (1990).
- ²³ W. J. Bailey, *J. Macromol. Sci- Chem* **A9 (5)**, 849 (1975).
- ²⁴ F. Fukuda, M. Hirota, T. Endo, M. Okawa, W. Bailey *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **20**, 2935 (1982).
- ²⁵ T. Endo, F. Sanda, *Angew. Makromol. Chem.* **240**, 171 (1996).
- ²⁶ W. J. Bailey, *J. Elastoplast* **5**, 142 (1973).
- ²⁷ W. Bailey, R. L.- J. Sun, H. Katsuki, T. Endo, H. Iwama, R. Tsushima, K. Saigou, M. M. Bitritto, "Ring-Opening Polymerization" ACS Symp. Ser. 59, Saegusa. T.; Goethals, E. Eds. ACS, Washington, 1977.
- ²⁸ F. Sanda, M. Hitomi, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **39**, 3159 (2001).
- ²⁹ K. Saigo, W. J. Bailey, T. Endo, M. Okawara, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **21**, 1435 (1983).
- ³⁰ K. Chung, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **28**, 1711 (1995).
- ³¹ N. Kitamura, T. Takata, T. Endo, T. Nishikubo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **29**, 1151 (1991).
- ³² K. Bodenbenner, *Ann.* **625**, 183 (1959).
- ³³ L. Matejka, K. Dusek, P. Chabanne, J. P. Pascault, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **35**, 665 (1997).
- ³⁴ M. Igarashi, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **27**, 2628 (1994).
- ³⁵ H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **38**, 68 (2000).
- ³⁶ H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 745 (1999).

- ³⁷ K. Tanigaki, K. Saigo, Y. Ohnishi, H. Kato, K. Mizutani, T. Ogasawara, T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 1419 (1985).
- ³⁸ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **24**, 6557 (1991).
- ³⁹ K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22**, 29 (1984).
- ⁴⁰ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **25**, 625 (1992).
- ⁴¹ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **24**, 6563 (1991).
- ⁴² S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem.* **28**, 3101 (1990).
- ⁴³ J. C. Salomone, "Polymeric Materials Encyclopedia" Boca Raton CRC Press, vol.10, p. 7554, 1996.
- ⁴⁴ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **24**, 331 (1991).
- ⁴⁵ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **27**, 2380 (1994).
- ⁴⁶ T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Macromolecules* **29**, 4819 (1996).
- ⁴⁷ M. Hitomi, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **36**, 2823 (1998).
- ⁴⁸ M. Hitomi, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1268 (1999).
- ⁴⁹ T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **153**, 227 (2000).
- ⁵⁰ B. Trathnigg, G. Hippman, *Angew. Makromol. Chem.* **105**, 9 (1982).
- ⁵¹ M. Shimbo, M. Ochi, T. Inamura, M. Inoue, *J. Mater. Sci.* **20**, 2965 (1985).
- ⁵² P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.* **53**, 787 (1994).
- ⁵³ L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **32**, 1447 (1994).
- ⁵⁴ M. Fedtke, J. Haufe, E. Kahlert, G. Müller, *Angew. Makromol. Chem.* **255**, 53 (1998).
- ⁵⁵ V. R. Sastri, G. C. Tesoro, *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 1439 (1990).
- ⁵⁶ G. C. Tesoro, V. R. Sastri, *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 1425 (1990).
- ⁵⁷ S. L. Buchwalter, L. L. Kosbar, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **34**, 249 (1996).
- ⁵⁸ S. L. Buchwalter, L. L. Kosbar, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **34**, 1439 (1996).
- ⁵⁹ J-S. Chen, C. K. Ober, M. D. Poliks, Y. Zhang, U. Wiesner, C. Cohen, *Polymer* **45**, 1939 (2004).
- ⁶⁰ S. Yang, J-S. Chen, H. Körner, T. Breiner, C. K. Ober, *Chem. Mater.* **10**, 1475 (1998).
- ⁶¹ L. Wang, C. P. Wong, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 2991 (1999).
- ⁶² T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Macromolecules* **29**, 3315 (1996).
- ⁶³ T. Endo, F. Sanda, *Reactive & Funtional Polymers* **33**, 241 (1997).
- ⁶⁴ Y. Yoshida, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **37**, 2551 (1999).
- ⁶⁵ T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Bull. Chem. Jpn.* **70**, 1205 (1997).
- ⁶⁶ I. Fukuchi, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **34**, 4296 (2001).
- ⁶⁷ T. Endo, F. Sanda, *Macromol, Symp.* **107**, 237 (1996).
- ⁶⁸ P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.* **53**, 769 (1994).
- ⁶⁹ D. J. Brunelle, "Ring Opening Polymerization" Hanser Publisher, Passau, 1993.
- ⁷⁰ G. Rokicki, T. X. Nguyen, *Polym. & Polym. Composites* **4**, 45 (1996).
- ⁷¹ M. Tokizawa, H. Okada, N. Wakabayashi, *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 875 (1993).
- ⁷² K. Morio, H. Murase, H. Tsuchiya, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5727 (1986).
- ⁷³ I. Ideisan, A. Abdoun, A. Ali, *Eur. Polym. J.* **28**, 73 (1992).
- ⁷⁴ P. Castell, M. Galià, A. Serra, J. M. Salla, X. Ramis, *Polymer* **41**, 8465 (2000).
- ⁷⁵ C. Mas, A. Serra, A. Mantecón, J. M. Salla, X. Ramis, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 2554 (2001).
- ⁷⁶ R. N Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* 4228 (1954).
- ⁷⁷ N. Yanagihara, S. Nakamura, M. Nakayama, *Polyhedron* **17**, 3625 (1998).

- ⁷⁸ G. A. Molander, *Chem. Rev.* **92**, 29 (1992).
- ⁷⁹ J. E. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1087 (1961).
- ⁸⁰ G. A. Olah, O. Farooq, C. X. Li, A. M. Farnia, J. J. Aklonis, *J. Appl. Polym. Sci.* **45**, 1355 (1992).
- ⁸¹ H. C. Aspinall, N. Greeves, E. G. McIver, *J. Alloys and Compounds* **275**, 773 (1998).
- ⁸² M. Chini, P. Crotti, L. Favero, F. Macchia, M. Pineshi, *Tetrahedron Lett.* **35**, 433 (1994).
- ⁸³ H. Kotsuki, M. Teraguchi, N. Shimomoto, M. Ochi, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3727 (1996).
- ⁸⁴ N. Iranpoor, M. Shekarriz, F. Shiriny, *Synth. Commun.* **28**, 347 (1998).
- ⁸⁵ K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **32**, 3827 (1999).
- ⁸⁶ K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 4660 (2000).
- ⁸⁷ K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 5836 (2000).
- ⁸⁸ G. Richard, AF. Mongotaud, D. Cardinaud, A. Soum, *Polym. Bull.* **39**, 581 (1997).
- ⁸⁹ K. Satoh, H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, "Cationic Polymerization" *ACS. Symp. Ser* **665**, 106 (1997).
- ⁹⁰ V. K. Aggarwal, G. P. Vennall, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3745 (1996).
- ⁹¹ S. Kobayashi, I. Hachiya, *J. Org. Chem.* **59**, 3590 (1994).
- ⁹² S. Kobayashi, *Synlett*, 689 (1994).
- ⁹³ T. Imamoto, "Lanthanides in Organic Synthesis" Academic Press, London, 1994.
- ⁹⁴ H. C. Aspinall, J. L. Dwyer, N. Greeves, E. G. McIver, J. C. Woolley, *Organometallics* **17**, 1884 (1998).
- ⁹⁵ S. Kobayashi, "Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis", Springer, Berlin, 1999.
- ⁹⁶ S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama, H. Oyamada, *Tetrahedron Lett.* **38**, 26 (1997).
- ⁹⁷ S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **15** (1999).
- ⁹⁸ R. C. Weast, Ed., "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, INC. 1977- 1978, F-5. New York.
- ⁹⁹ T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **159**, 1 (2000).
- ¹⁰⁰ C. S. Chen, E. M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 1105 (1989).
- ¹⁰¹ M Ghaemy, *Eur. Polym. J.* **34**, 1151 (1998).
- ¹⁰² Y. Li, M. Li, F. Chang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 3614 (1999).
- ¹⁰³ N. Bouillon, J. P. Pascault, L. Tighzert, *Makromol. Chem.* **191**, 1403 (1990).
- ¹⁰⁴ N. Bouillon, J. P. Pascault, L. Tighzert, *Makromol. Chem.* **191**, 1417 (1990).
- ¹⁰⁵ N. Bouillon, J. P. Pascault, L. Tighzert, *Makromol. Chem.* **191**, 1435 (1990).
- ¹⁰⁶ P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, B. Bonnetot, *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 685 (1993).
- ¹⁰⁷ H. Okamura, K. Shin, M. Tsunooka, M. Shirai, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **42**, 3685 (2004).
- ¹⁰⁸ M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **27**, 87 (2002).
- ¹⁰⁹ V. A. Bershtein, V. M. Egorov, "Differential Scanning Calorimetry of Polymers" Ellis Harwood, New York, 1994.
- ¹¹⁰ E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Academic Press, San Diego, 1997.
- ¹¹¹ Z. Zhou, B. Jin, P. He, *J. Appl. Polym. Sci.* **84**, 1457 (2002).
- ¹¹² C. H. Klute, W. Viehmann, *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 86 (1961).
- ¹¹³ N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, M. Okada, *Macromolecules* **33**, 1497 (2000).
- ¹¹⁴ K. Ito, T. Inoue, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* **139**, 153 (1970).
- ¹¹⁵ Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, *J. Polym. Sci.; Part A1* **4**, 2121 (1966).
- ¹¹⁶ J. M. Salla, X. Ramis, J. M. Morancho, A. Cadenato, *Thermochim. Acta* **388**, 355 (2002).
- ¹¹⁷ S. Vyazovkin, A. Lesnikovich, *Thermochim. Acta* **203**, 177 (1992).

- ¹¹⁸ N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **388**, 289 (2002).
- ¹¹⁹ J. M. Criado, *Thermochim. Acta* **24**, 186 (1978).
- ¹²⁰ J. M. Criado, J. Málek, A. Ortega, *Thermochim. Acta* **147**, 377 (1989).
- ¹²¹ A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature* **207**, 290 (1964).
- ¹²² X. Ramis, J. M. Salla, C. Mas, A. Mantecón, A. Serra, *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 381 (2004).
- ¹²³ L. Wang, C. P. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 1868 (2001).
- ¹²⁴ H. Fridman, *J. Polym. Sci.*, **C6**, 183 (1963).
- ¹²⁵ L. M. Marroyo, X. Ramis, J. M. Salla, *J. Appl. Polym. Sci.* **89**, 3618 (2003).
- ¹²⁶ X. Ramis, A. Cadenato, J. M. Morancho, J. M. Salla, *Polymer* **44**, 2067 (2003).
- ¹²⁷ P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953; pp 347-398.
- ¹²⁸ T. Hatakeyama, F. X. Quinn, "Thermal Analysis" John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- ¹²⁹ I. Katime, C. Cesteros, "Química física macromolecular. II. Disoluciones y estado sólido", Servicio Editorial, Bilbao, 2002.
- ¹³⁰ L. E. Nielsen, R. F. Landel, "Mechanical Properties of Copolymer and Composites", 2n ed. New York, 1994.
- ¹³¹ A. V. Tobolsky, D. W. Carlsion, N. Indictor, *J. Polym. Sci.* **54**, 175 (1960).
- ¹³² A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5927 (1958).
- ¹³³ W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **16**, 1 (1974).
- ¹³⁴ J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, "Thermosetting Polymers", ed. Marcel Dekker, New York, 2002.
- ¹³⁵ B. H. Stuart, "Polymer Analysis", John Wiley & Sons, New York, 2002.
- ¹³⁶ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- ¹³⁷ M. P. Stevens, "Polymer Chemistry. An Introduction" Oxford University Press. 3a ed. New York, 1999.
- ¹³⁸ J. Chen, M. D. Soucek, *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 2485 (2003).
- ¹³⁹ Z. Wang, M. Xie, Y. Zhao, Y. Yu, S. Fang, *Polymer* **44**, 923 (2003).
- ¹⁴⁰ S. Wu, M. D. Soucek, *Polymer* **39**, 5747 (1998).
- ¹⁴¹ S. Nakano, T. Endo, *Prog. Org. Coat.* **28**, 143 (1996).
- ¹⁴² R-H. Lin, C-L. Chen, L-H. Kao, P-R. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 3539 (2001).
- ¹⁴³ J. V. Crivello, R. Narayan, *Macromolecules* **29**, 339 (1996).
- ¹⁴⁴ M. D. Soucek, J. Chen, *J. Coat. Techn.* **75**, 49 (2003).
- ¹⁴⁵ J-S. Chen, C. K. Ober, M. D. Poliks, *Polymer* **43**, 131 (2002).
- ¹⁴⁶ <http://w.w.loctite.com>
- ¹⁴⁷ K. Ogino, J. S. Chen, C. K. Ober, *Chem. Mater.* **10**, 3833 (1998).
- ¹⁴⁸ K. Peter, C. Vollhardt, "Química Orgánica" Ed. Omega. Barcelona, 1992.

Capítol 1.

Introducció i Objectius

Capítol 2.

Part Experimental

Capítol 3.

***Copolimerització de DGEBA i
g-butirolactona***

Capítol 4.

***Copolimerització de DGEBA i
ftalida o diftalida***

Capítol 5.

***Copolimerització de ϵ -caprolactona
cicloalifàtica i γ -butirolactona***

Capítol 6.

Conclusions

Capítol 7.

Bibliografia

1. La copolimerització d'una reïna epoxi amb lactones d'anell de cinc membres ha permès l'obtenció de reïnes epoxi modificades amb grups ester a la xarxa.
2. S'ha demostrat la capacitat dels triflats de lantànid com a iniciadors catiònics per catalitzar el curat tèrmic de reïnes epoxi i la seva copolimerització amb lactones en condicions no anhidres.
3. Mitjançant FTIR/ATR s'ha posat de manifest que en la copolimerització de reïnes epoxi amb lactones té lloc la competència entre quatre processos reactius: formació d'un espiroortoester intermedi, l'homopolimerització de l'epòxid, la copolimerització de l'epòxid amb l'espiroortoester i l'homopolimerització de l'espiroortoester. Per aquesta mateixa tècnica s'ha vist, en alguns casos, la reversibilitat de la reacció de formació de SOE.
4. Els diferents triflats de lantànid porten a canvis en l'extensió dels quatre processos reactius, sent el triflat d'iterbi el que més afavoreix l'homopolimerització de l'epòxid.
5. L'extensió en que una lactona s'incorpora químicament a la xarxa per copolimerització amb una reïna epoxi depèn, entre d'altres factors, de les possibilitats d'atac nucleòfil sobre l'espiroortoester intermedi format.
6. Un increment de la proporció de lactona en el sistema epòxid/lactona augmenta la velocitat del procés de curat catalitzat per triflats de lantànid com a conseqüència de l'activació del monòmer.
7. El procés de curat es veu accelerat quan augmenta l'acidesa de Lewis del catalitzador (de La a Yb) i la seva proporció.
8. Les mescles de reïnes cicloalifàtiques amb lactones catalitzades amb triflat de lantànid mostren una major reactivitat respecte a les mescles de DGEBA.
9. Un increment de la proporció de lactona porta a materials amb valors de T_g i $\tan \delta$ més baixos.
10. El major grau d'entrecruament en la copolimerització de reïnes epoxi amb lactones s'ha assolit amb triflat d'iterbi en la reïna de DGEBA, mentre que en la reïna cicloalifàtica s'ha assolit amb l'iniciador de lantà.

11. Per a tots els sistemes estudiats, l'encongiment té lloc en dues etapes amb una zona intermèdia sense contracció, relacionada amb la gelificació del material. A la primera etapa l'encongiment és elevat i ve relacionat amb la reacció de l'epòxid amb la lactona per a formar l'epiroortoester intermedi. A la segona etapa, amb baix encongiment, té lloc l'homopolimerització de l'epiroortoester i la copolimerització amb l'epòxid.
12. El temps de gelificació tendeix a disminuir al incrementar l'acidesa de Lewis del catalitzador.
13. Els materials preparats amb proporcions molars reïna epoxi/lactona 3:1 han presentat el menor encongiment global i una Tg més elevada. Tanmateix, la menor proporció de grups ester disminueix la possibilitat de degradació.
14. En sistemes DGEBA/ γ -BL, en augmentar el contingut de lactona, el material gelifica a graus de contracció més alts i es redueix la contracció després de la gelificació, malgrat augmenta la contracció global.
15. Els mòduls d'emmagatzematge inicials pels materials obtinguts disminueixen gradualment amb l'addició de γ -butirolactona i augmenten quan s'addiciona ftalida o diftalida.
16. Els materials que han mostrat una major degradabilitat tèrmica han estat els preparats a partir de reïna cicloalifàtica amb γ -butirolactona. Aquesta degradabilitat augmenta amb la proporció de γ -butirolactona addicionada.

3.1. Introducció

Les resines epoxi tenen gran utilitat com a adhesius, materials compostos, recobriments o materials d'encapsulació per a molts components electrònics. Les seves excel·lents propietats termomecàniques i resistència a atacs químics i factors ambientals s'obtenen mitjançant l'entrecruament dels prepolímers epoxi amb amines multifuncionals, anhídrids, dicianidamida, imidazoles o sistemes catalítics com els àcids de Lewis i sals de sulfoni i fosfoni entre d'altres.^{1,5,6} Tanmateix, la seva polimerització ve acompanyada d'un encongiment de volum degut a la disminució de les distàncies intermoleculares del monòmer quan reacciona per donar lloc al corresponent polímer. Aquesta disminució del volum provoca problemes en moltes aplicacions industrials dels materials termoestables i per això es necessari el desenvolupament de nous materials que presentin una expansió de volum o un encongiment zero.¹⁷ Com ja s'ha comentat en la introducció, els SOEs poden polimeritzar catiònicament per una doble obertura d'anell acompanyada per una expansió en el seu volum. La copolimerització d'aquests monòmers expandibles amb resines epoxi per a donar materials termoestables és de gran interès des del punt de vista de la seva modificació química per reduir l'encongiment durant el procés de curat i així millorar les propietats del producte final.^{31,99} A més, la copolimerització dels espiroortoesters amb les resines epoxi ens permet la introducció de grups esters a la xarxa polimèrica, els quals poden reaccionar tèrmica o químicament ja que són més làbils que els grups èter i permeten així que el termoestable pugui ser degradat en condicions controlades.⁶⁸

⁹⁹ T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **159**, 1 (2000).

D'altra banda, en els processos industrials de sistemes líquids reactius, com poden ser les resines epoxi, es necessari rebaixar el temps i la temperatura de curat per a disminuir els costos energètics i medioambientals.

De tots els iniciadors catiònics descrits a la literatura, els àcids de Lewis són els més utilitzats en les reaccions d'entrecruament per a les resines epoxi. De tots ells, el BF_3 és el més emprat en forma de diferents complexos, com per exemple amb amines o èters, que ens permeten obtenir sistemes catalítics latents amb reactivitats elevades.¹⁰⁰⁻¹⁰² Tots aquests complexos són sòlids a temperatura ambient i això fa que el seu ús doni lloc en molts casos a problemes de solubilitat en el prepolímer i per tant és difícil l'obtenció d'una mescla homogènia amb la resina epoxi. Una manera de solucionar la manca de solubilitat és l'ús de petites quantitats de dissolvents. El primer dissolvent utilitzat i estudiat de forma més detallada va ser el poli(oxietilè) (PEO) de baix pes molecular,¹⁰³⁻¹⁰⁵ però la seva presència en el medi de reacció donava lloc a altres tipus de problemes, com reaccions de transferència que causaven un període d'inducció i la disminució de la T_g del material final. Amb l'objectiu d'eliminar aquest període d'inducció, incrementar la reactivitat i millorar les propietats tèrmiques del polímer final, Tighzert i col.^{52,53,68,106} van substituir el PEO per una lactona, la γ -butirolactona (γ -BL), per ser un millor dissolvent dels complexos de BF_3 i perquè no pot homopolimeritzar. Així doncs, un dels seus treballs va consistir en l'estudi de la influència d'aquesta lactona com a dissolvent de complexos BF_3 /amina en la polimerització d'un monoepòxid, concretament del fenilglicidilèter (PGE), per després, estudiar la formació de la xarxa a partir d'un diepòxid (DGEBA). L'ús del PGE es deu a que és un compost model del DGEBA, com es pot observar en la següent figura:

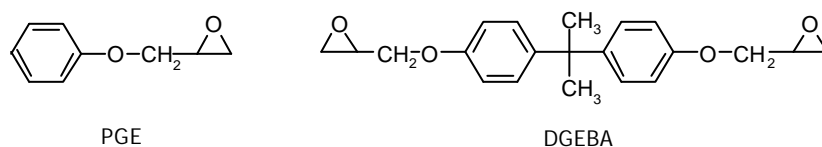


Figura 3.1: *Compostos epoxídics*

¹⁰⁰ C. S. Chen, E. M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 1105 (1989).

¹⁰¹ M Ghaemy, *Eur. Polym. J.* **34**, 1151 (1998).

¹⁰² Y. Li, M. Li, F. Chang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 3614 (1999).

¹⁰³ N. Bouillon, J. P. Pascault, L. Tighzert, *Makromol. Chem.* **191**, 1403 (1990).

¹⁰⁴ N. Bouillon, J. P. Pascault, L. Tighzert, *Makromol. Chem.* **191**, 1417 (1990).

¹⁰⁵ N. Bouillon, J. P. Pascault, L. Tighzert, *Makromol. Chem.* **191**, 1435 (1990).

¹⁰⁶ P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, B. Bonnetot, *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 685 (1993).

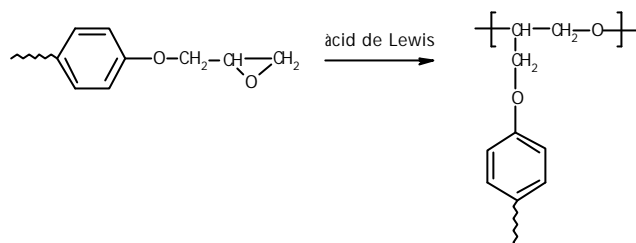
De l'estudi que van dur a terme van concloure que en la polimerització de l'epòxid en presència de la γ -BL no només tenia lloc la reacció d'homopolimerització de l'epòxid sinó que també la lactona s'incorporava al polímer a través de la formació de l'espiroortoester (SOE) com a intermedi. Per tant les reaccions que tenien lloc durant el procés d'entrecruament són: l'homopolimerització de l'epòxid, la reacció de l'epòxid amb la lactona, la copolimerització de l'epòxid amb el SOE que es genera en el medi de reacció i l'homopolimerització del SOE (veure figura 3.2). Els autors van assumir que la polimerització de l'espiroortoester tenia lloc a través de l'obertura dels dos anells.^{38,40}

També, al treballar amb diferents concentracions de γ -butirolactona, concretament amb 0.25, 0.5 i 1 mol per mol de PGE, van observar que la seva presència incrementava la velocitat de conversió del PGE i que aquesta velocitat era més alta quan més alta era la concentració de la γ -butirolactona. Aquest increment de la reactivitat el van associar a la formació de SOE com a producte intermedi en el medi de reacció.

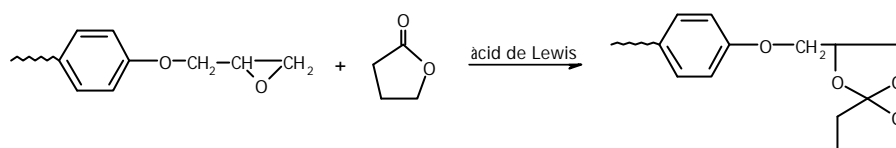
3.2. Estudi del curat de la mescla reïna de DGEBA/ γ -BL amb triflat d'iterbi com a iniciador

Amb aquests antecedents, el primer objectiu que es va plantejar en aquest treball va ser l'estudi del sistema DGEBA/ γ -BL utilitzant com a catalitzador catiònic el triflat d'iterbi. Ja que els triflats de lantànid són iniciadors catiònics com els complexos BF_3 /amina, es d'esperar que es produeixin els mateixos processos descrits a la figura 3.2, si bé, l'extensió de les quatre reaccions depèn de la proporció dels comonòmers, i podria dependre del tipus de catalitzador i de la temperatura de curat. Així doncs, seria necessari conèixer detalladament l'evolució individual dels processos i la cinètica promig de tots ells, per poder obtenir les millors condicions de curat i aconseguir materials entrecruats amb un encongiment baix i sense tensions internes.

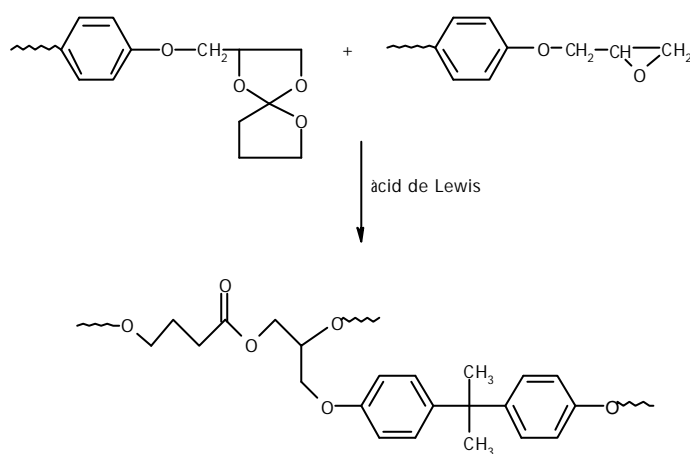
1. Homopolimerització de l'epòxid



2. Reacció de l'epòxid/ γ -butirolactona



3. Copolimerització de l'epòxid/SOE



4. Homopolimerització del SOE

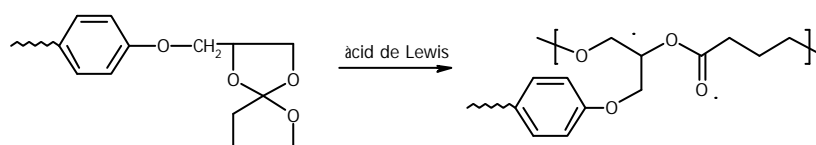


Figura 3.2: Reaccions que tenen lloc durant la copolimerització catònica d'una reina glicidilica amb γ -butirolactona

Tighzert i col.^{52,53,68} van estudiar el curat de mescles epòxid/ γ -BL en proporcions molars entre 30:1 i 4:1, mentre que en el nostre cas les proporcions de lactona van ser superiors ja que l'obtenció de termoestables degradables requereix una alta proporció de grups ester a la cadena polimèrica.^{107,108}

Per veure com la γ -butirolactona influeix en les propietats del polímer final quan copolimeritza amb DGEBA es van preparar diferents mostres variant la relació molar DGEBA/ γ -BL. Concretament, es va treballar amb les proporcions: 3:1, 2:1, 1:1 i 1:2, mantenint 1 phr de catalitzador (phr: parts de catalitzador per 100 de mescla de comonòmers en pes). També es va estudiar l'homopolimerització del DGEBA, l'homopolimerització del SOE i la polimerització de la mescla DGEBA/SOE amb el mateix sistema catalític.

El SOE utilitzat en aquest treball es va obtenir per reacció del PGE amb γ -BL, mitjançant el mètode descrit per Bodenbenner,³² utilitzant com a catalitzadors el trifluorur de bor eterat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) o el triflat d'iterbi, obtenint en tots dos casos resultats similars. El mecanisme proposat per Bodenbenner es mostra a continuació.

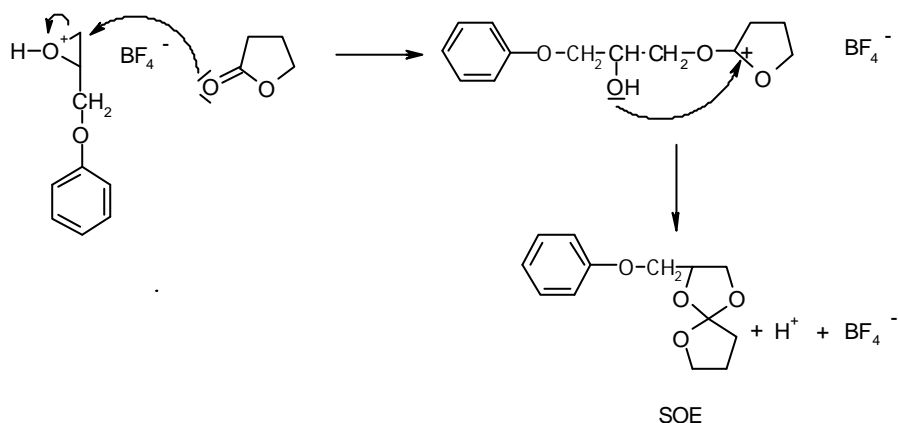


Figura 3.3: Reacció del PGE amb γ -BL que porta a l'obtenció del 2-fenoximetil-1,4,6-trioxaespiro [4.4] nonà

¹⁰⁷ H. Okamura, K. Shin, M. Tsunooka, M. Shirai, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. **42**, 3685 (2004).

¹⁰⁸ M. Okada, Prog. Polym. Sci. **27**, 87 (2002).

Els espectres de ressonància magnètica nuclear de ^1H i ^{13}C del SOE obtingut poden ser observats a la figura 3.4. Els senyals de l'espectre de RMN de ^1H es van assignar a partir de dades de la literatura⁵² mentre que l'assignació de l'espectre de RMN de ^{13}C es va realitzar per correlació amb l'espectre de protó mitjançant un HSQC.

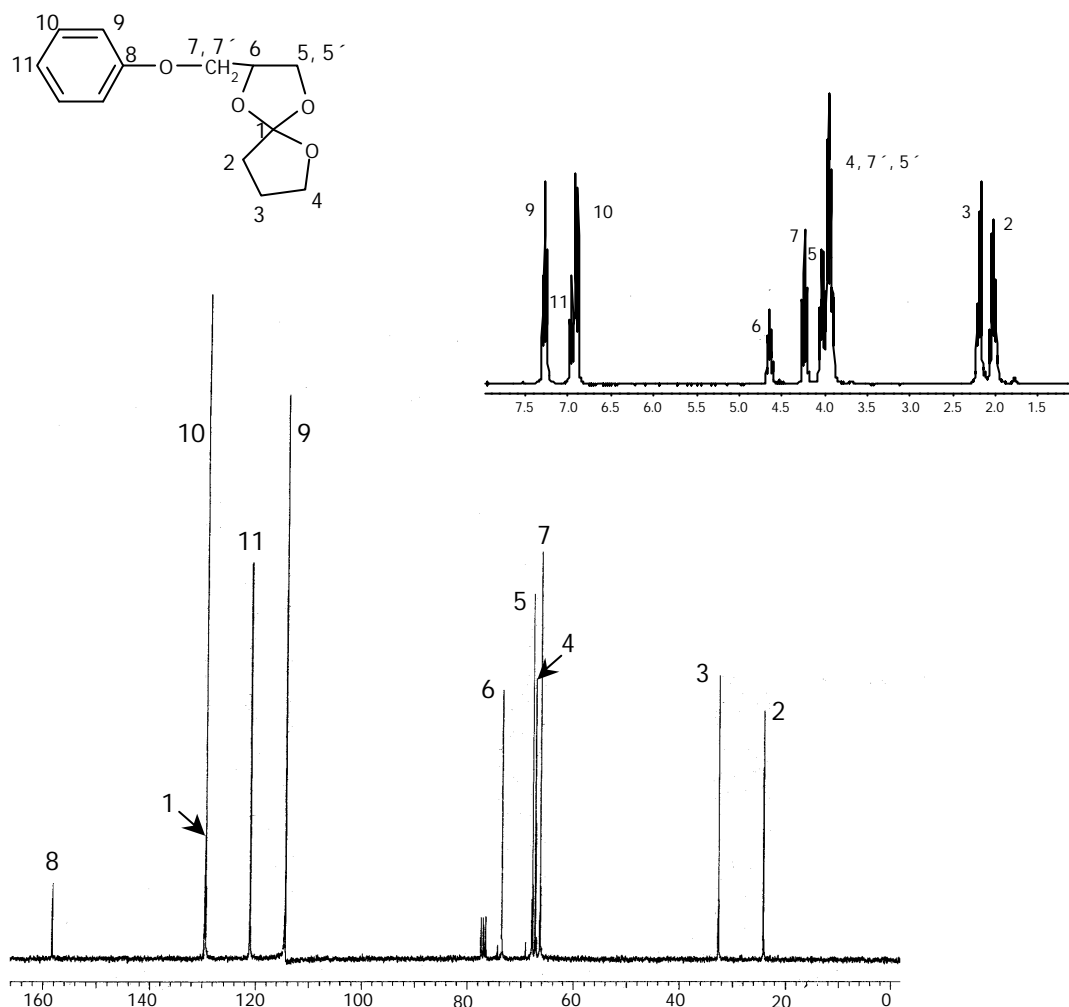


Figura 3.4: Espectre de RMN ^1H i ^{13}C del 2-fenoximetil-1,4,6-trioxaspiro [4.4] nonà en CDCl_3

A l'espectre de RMN de ^1H , entre 1.8 i 5.0 ppm, es poden veure diferents multiplets corresponents als protons alifàtics de l'espiroortoester. Els protons metilènics en els carbonis 5 i 7 són diastereotòpics i per tant no són magnèticament equivalents degut a la presència del carboni metínic quiral, el que fa que donin lloc a un sistema de senyals complex. Els protons aromàtics apareixen entre 6.5 i 7.5 ppm.

A l'espectre de RMN de ^{13}C cal destacar el senyal del carboni espirànic, que apareix a 129.59 ppm, es troba solapat amb un dels senyals dels carbonis aromàtics. Entre 20 i 75 ppm apareixen la resta dels carbonis del grup ortoester i els senyals dels carbonis aromàtics es troben entre 110 i 160 ppm.

3.2.1. Estudi per DSC del procés de curat

La reacció de curat va ser estudiada mitjançant la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC). Aquesta tècnica es basa en la mesura del flux de calor o la capacitat calorífica quan es varia la temperatura (condicions dinàmiques) o respecte el temps (condicions isotèrmiques). Aquesta tècnica té una gran aplicació a l'estudi de curat de les resines epoxi ja que ens permet tenir una idea del grau de curat a partir del valor de la T_g del producte entrecreuat, estudiar la cinètica del procés de curat i caracteritzar el sistema resina/agent de curat així com optimitzar les condicions d'entrecreuament, temps i temperatura.^{109,110}

En aquesta reacció de copolimerització, la resina de DGEBA actua com a monòmer tetrafuncional, mentre que la γ -butirolactona i el SOE com a bifuncionals. Així doncs, quan es treballa amb una major proporció de DGEBA s'obté una major densitat d'entrecreuament, mentre que una major proporció de γ -BL o de SOE ens permet allargar la distància entre nusos.

A la figura 3.5 es poden veure les corbes calorimètriques corresponents als escombrats dinàmics de mostres de DGEBA pur, SOE pur i mescles de DGEBA amb SOE o amb γ -BL utilitzant 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$. Com es pot veure, tant l'addició de γ -BL com la de SOE a la resina de DGEBA desplaça l'exoterma a temperatures més baixes. També s'observa que la polimerització del SOE és la que es dona a temperatures més altes, alliberant una menor calor de reacció.

¹⁰⁹ V. A. Bershtein, V. M. Egorov, "Differential Scanning Calorimetry of Polymers" Ellis Harwood, New York, 1994.

¹¹⁰ E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Academic Press, San Diego, 1997.

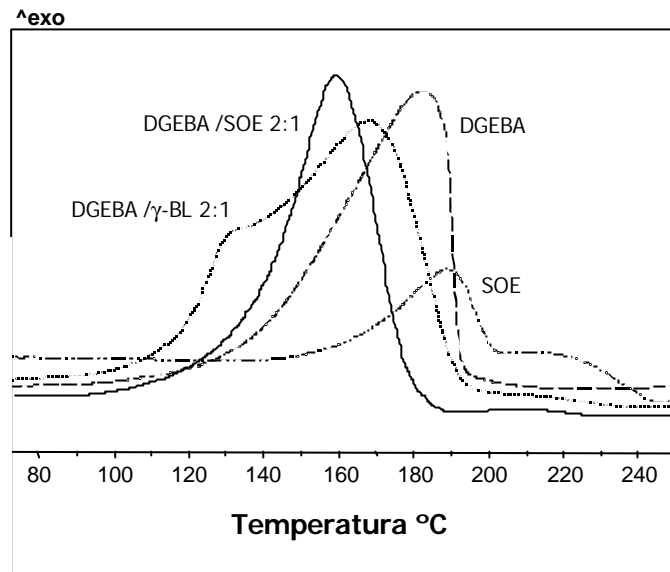


Figura 3.5: Corbes calorimètriques de reacció de les mostres DGEBA, DGEBA/SOE 2:1, DGEBA/g-BL 2:1 i SOE amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ com a catalitzador obtingudes a una velocitat d'escalfament de $10^\circ C/min$

A la taula 3.1 es troben recollides les dades calorimètriques de totes les mostres obtingudes per escalfament dinàmic a $10^\circ C/min$. Es pot observar que a mida que augmenta la proporció de γ -BL en la mescla de reacció (assaigs 1 al 5) els valors de la T_g disminueixen. La dependència de la T_g respecte al contingut de γ -BL expressada en mols, en equivalents i en pes de lactona es troba representada en la figura 3.6. Inicialment, es pot observar que hi ha una lleugera caiguda del valor de la T_g , i després una caiguda més important. La disminució inicial es pot atribuir a l'efecte estenedor de la γ -BL, ja que fa augmentar la distància entre nusos produïda per la copolimerització de l'epoxi amb el SOE que es genera. Aquesta disminució de la T_g també va ser observada per Zhou i col.¹¹¹ els quals ho van relacionar amb l'augment de la cadena flexible en el copolímer. La disminució del valor de la T_g a altes proporcions de γ -BL pot ser deguda també a la presència de lactona sense reaccionar a la xarxa, que actua com a plastificant. La presència de lactona sense reaccionar va ser confirmada posteriorment mitjançant estudis per FTIR. Així doncs, es va considerar la relació molar DGEBA/ γ -BL/ Yb 2:1:1 (33% molar en γ -BL) com a formulació òptima per ser estudiada detingudament, ja que conté una proporció elevada de γ -BL, el que permet la introducció d'una elevada proporció de grups ester escindibles i presenta

¹¹¹ Z. Zhou, B. Jin, P. He, J. Appl. Polym. Sci. **84**, 1457 (2002).

encara un alt valor de T_g . Respecte a la temperatura del màxim de l'exoterma, aquesta disminueix en augmentar la proporció de lactona, el que indicaria una acceleració del curat tal i com havia estat descrit per Tighzert i col.⁵²

Taula 3.1: Dades calorimètriques obtingudes per DSC de les diferents composicions de les mescles estudiades catalitzades per 1 phr de $Yb(TfO)_3$

Assaig	Formulació ^a	mols cat./ eq. epoxi	T_g (°C)	T_{max} (°C)	DH (J/g)	DH ^b (kJ/ee)
1	DGEBA	0.0030	129	183	545	102.9
2	DGEBA/ γ -BL 3:1	0.0032	108	169	448	96.3
3	DGEBA/ γ -BL 2:1	0.0034	98	167	445	94.1
4	DGEBA/ γ -BL 1:1	0.0037	75	150	403	95.3
5	DGEBA/ γ -BL 1:2	0.0040	54	149	330	93.8
6	DGEBA/SOE 2:1	0.0040	74	160	368	93.8
7	DGEBA/SOE 1:1	0.0049	35	155	300	95.0
8	SOE	-	-40	189	89	21.1

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

^b Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi amb l'excepció de l'assaig 8 que està expressat per equivalent de SOE

A la mateixa taula 3.1 es troben recollits els valors de la calor de reacció. Quan l'entalpia està expressada per grams de mescla de reacció, s'observa que la calor de reacció disminueix quan augmenta la proporció de lactona, però quan la calor està expressada per equivalent epoxi es pot observar que el seu valor és pràcticament constant, independentment de la formulació utilitzada, i pròxima a l'obtingut i al descrit per a l'homopolimerització del grup epoxi.¹¹² Aquests resultats ens indiquen que les copolimeritzacions de les mescles DGEBA/ γ -BL i DGEBA/SOE tenen una calor de reacció per equivalent d'epòxid similar al de l'homopolimerització del DGEBA i que la calor de reacció d'homopolimerització del SOE és molt més baixa. Aquesta diferència d'entalpies pot estar relacionada amb l'obertura dels anells dels monòmers ja que el grup epoxi,

¹¹² C. H. Klute, W. Viehmann, J. Appl. Polym. Sci. **5**, 86 (1961).

que té un anell de tres membres, està més tensionat que el SOE, que en té dos de cinc.

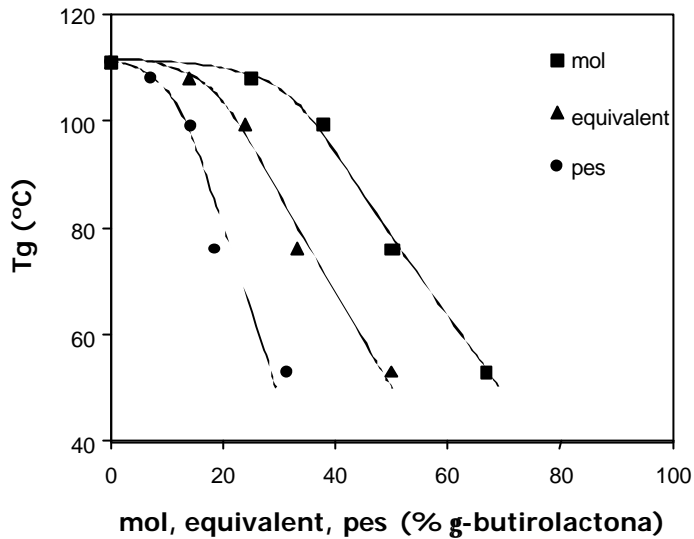


Figura 3.6: Representació de la variació de la Tg amb el contingut de g-BL en la mescla de reacció

La figura 3.7 mostra l'evolució del grau de conversió respecte a la temperatura per diferents formulacions de DGEBA amb γ -BL o SOE curades dinàmicament en el calorímetre. També estan representades l'homopolimerització del DGEBA i del SOE amb el mateix catalitzador. Es pot observar que l'addició de γ -BL augmenta la conversió de reacció a una temperatura donada. Això pot ser explicat per diferents raons: a) la viscositat del medi de reacció disminueix quan s'addiciona la lactona fent que la reacció transcorri a més velocitat; b) el triflat d'iterbi és insoluble en DGEBA però soluble en la γ -BL, per tant la solubilitat del catalitzador fa que la polimerització tingui lloc en un medi més homogeni; c) la γ -BL pot coordinar-se al catalitzador per formar un iniciador més actiu; d) les formulacions més riques en γ -BL tenen una major proporció de triflat d'iterbi/epoxi, ja que el catalitzador s'addiciona en phr, encara que aquesta diferència és molt petita; e) la presència de γ -BL permet la formació de SOEs que són capaços d'homopolimeritzar i copolimeritzar amb epòxids.

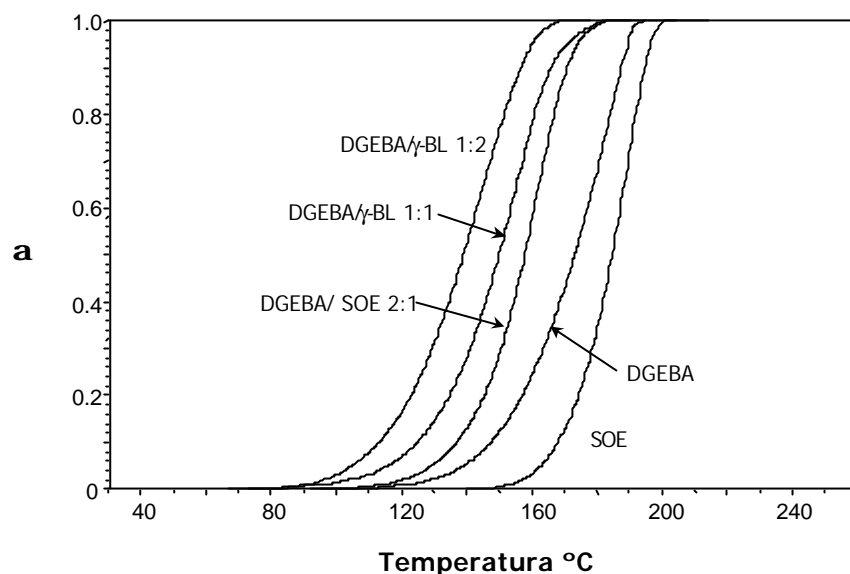


Figura 3.7: Gra de conversió front a temperatura de curat per a diferents mesclures DGEBA/g-BL i DGEBA/SOE i per l'homopolimerització del DGEBA i del SOE amb 1 phr de Yb(TfO)₃

Si observem la figura podem veure que les formulacions de DGEBA amb lactona o SOE (DGEBA/SOE 2:1) reaccionen a temperatures més baixes que el DGEBA o el SOE sols, sent aquest últim el que reacciona amb més dificultat. Per tant, podem dir que la formació del SOE en el medi de reacció no és el responsable de l'increment de la reactivitat, contràriament al que havia proposat Tighzert i col.⁵² D'altra banda, en sistemes on el SOE és generat "in situ" o s'ha addicionat al medi de reacció, l'homopolimerització del SOE només tindrà lloc quan no hi quedi DGEBA.

3.2.2. Estudi per FTIR de l'etapa d'iniciació del procés de curat

Una de les raons que s'han proposat anteriorment i que pot provocar un augment en la reactivitat és la coordinació de la lactona amb el triflat de lantànid. En la literatura no s'ha trobat cap article que fes referència a la competició de l'oxigen oxirànic i del grup carbonílic de la lactona en la coordinació amb lantànids. Matejka i col.,⁵³ en el seu estudi de la polimerització catiónica del DGEBA en presència de γ -BL utilitzant BF₃/4-metoxianilina com a iniciador, van proposar que la coordinació tenia lloc

en l'oxigen oxirànic, però no van donar cap evidència experimental. Nomura i col.¹¹³ van descriure la coordinació del triflat d'escandi a lactones en l'homopolimerització i van postular que la coordinació en l'oxigen carbonílic forma un complex capaç d'atacar espècies nucleòfiles. Bodenbenner³² va descriure la coordinació del trifluorur de bor amb l'oxigen carbonílic de la γ -BL en la formació del SOE, però tampoc va donar cap evidència experimental.

Per poder veure si la coordinació del lantànid té lloc en la lactona o en l'epoxi, es va fer un estudi mitjançant l'espectroscòpia d'infraroig. En aquest cas es va treballar amb el fenilglicidilèter, per ser un compost model del DGEBA, i es va augmentar la quantitat de catalitzador per a evidenciar el desplaçament de les freqüències originat per la coordinació.

En la figura 3.8, es mostren diferents espectres de FTIR de les diferents substàncies pures i de les mescles: a) $\text{Yb}(\text{TfO})_3$; b) γ -BL pura; c) mescla de γ -BL i $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:1 d) PGE pur; e) mescla PGE/ $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:1 i f) mescla PGE/ γ -BL/ $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:5:1. Al comparar els espectres b i c, es pot veure que la banda del grup carbonil de la lactona, que apareix a 1773 cm^{-1} , quan està en presència del lantànid es desplaça a nombres d'ona menors (1735 cm^{-1}) i s'eixampla, el que indicaria que hi ha una coordinació de l'oxigen carbonílic amb el triflat d'iterbi. Si es comparen els espectres d i e, s'observa que la banda de l'epòxid que apareix a 915 cm^{-1} , desapareix en presència del triflat d'iterbi i n'apareix una de nova a 930 cm^{-1} , indicant la coordinació del catalitzador amb l'oxigen oxirànic. L'últim espectre (f), on hi ha la mateixa relació molar d'epòxid i lactona, permet l'observació de dues bandes que corresponen al grup carbonil de la lactona coordinada i no coordinada i la desaparició de la banda de l'epòxid de 915 cm^{-1} . Aquestes dades semblen indicar que la coordinació del catalitzador té lloc tant a l'oxigen oxirànic de l'epòxid com a l'oxigen carbonílic de la lactona. Així doncs, en l'etapa d'iniciació de la polimerització mitjançant triflat d'iterbi es formen dues espècies actives diferents que provenen de la coordinació de l'iterbi amb l'oxigen carbonílic de la lactona i amb l'oxigen oxirànic.

¹¹³ N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, M. Okada, *Macromolecules* **33**, 1497 (2000).

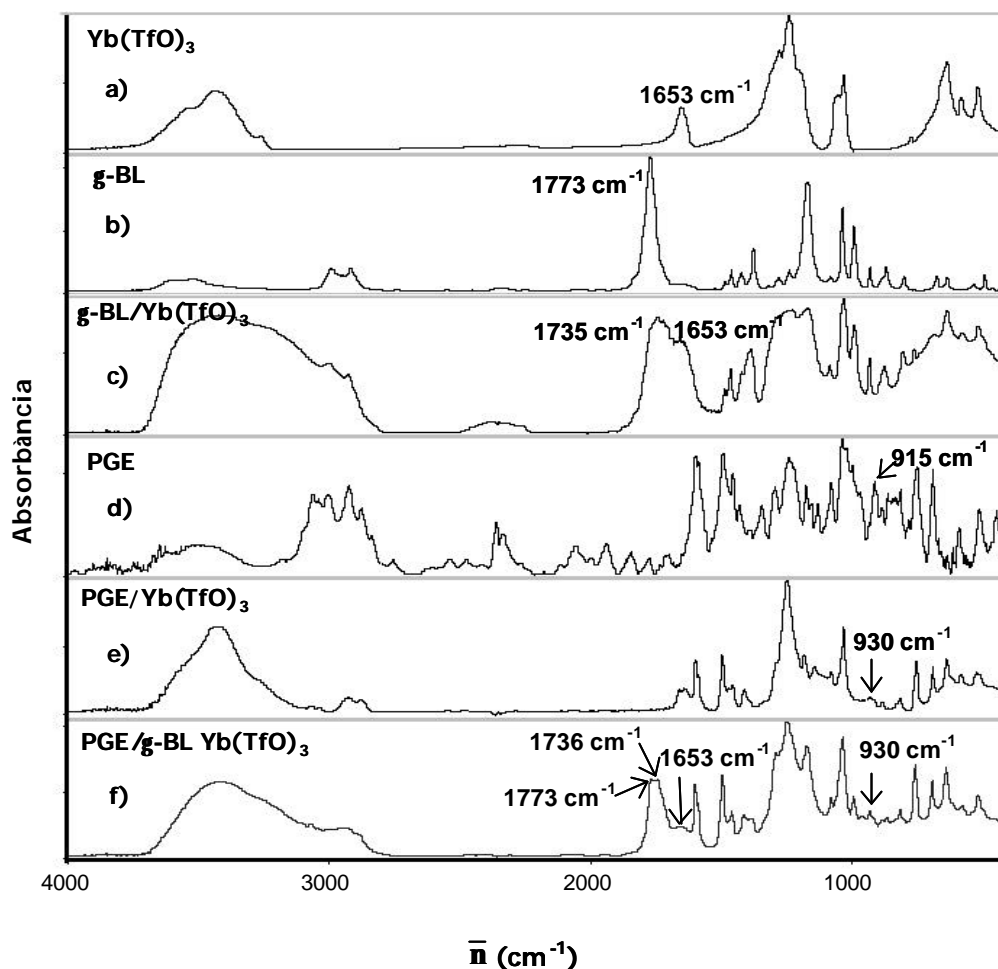


Figura 3.8: Espectres d'IR corresponents a) a) $\text{Yb}(\text{TfO})_3$; b) g-BL ; c) g-BL i $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:1; d) PGE pur; e) $\text{PGE}/\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:1 i e) $\text{PGE}/\text{g-BL}/\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:5:1

Un estudi similar a aquest el va dur a terme Tighzert i col.,¹⁰⁶ on van estudiar les interaccions que hi havia entre el sistema BF_3/amina i la $\gamma\text{-BL}$ mitjançant l'espectroscòpia de FTIR. A l'espectre de la mescla $\gamma\text{-BL}$ amb $\text{BF}_3/4\text{-metoxianilina}$ van observar que, a part de la banda a 1770 cm^{-1} pròpia del grup carbonil de la lactona, apareixien dos nous pics a 1754 i 1738 cm^{-1} i un altre pic a 1794 cm^{-1} que disminuï a a mida que augmentava la quantitat del complex BF_3/amina . L'elevada freqüència del grup carbonil (1794 cm^{-1}) va ser atribuït da a l'efecte inductiu de l'oxigen endocíclic que porta a una major fortalesa de l'enllaç $\text{C}=\text{O}$ quan l'oxigen endocíclic es coordina amb els protons del medi.

Els altres dos pics que apareixen a menors freqüències (1754 i 1738 cm^{-1}) van ser assignats a dues interaccions: el primer d'ells el van atribuir a l'hibrid mesomèric de la forma polar del grup carbonil de la lactona interaccionant amb els protons del catalitzador (a), mentre el segon pic va ser assignat a la formació d'un "pseudo" anell de sis membres entre la γ -BL i la forma iònica del catalitzador (figura 3.9. b)

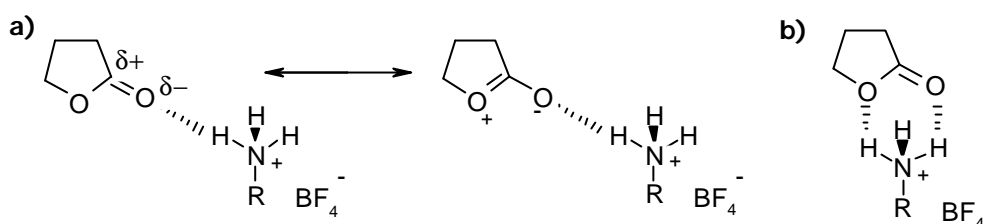


Figura 3.9: Coordinació del catalitzador BF_3/amina amb γ -butirolactona

Altres autors^{114,115} van assignar el desplaçament de l'absorció del carbonil de la lactona al voltant de 1740 cm^{-1} a la forma protonada de la γ -BL obtinguda després de l'addició de la lactona a un àcid perclòric comercial del 70%, donant una deslocalització mesomèrica similar al representat a la figura 3.9.a.

En el nostre sistema la proporció de protons capaços de formar enllaços per pont d'hidrogen és baix i per tant difícilment explicaria el desplaçament de la banda carbonílica a freqüències més baixes. Així, el desplaçament fins a 1735 cm^{-1} que s'observa en afegir el triflat d'iterbi, podria atribuir-se a la interacció de la lactona amb el propi iterbi, ja sigui per l'oxigen exocíclic o de forma bidentada per ambdós oxigens, substituint així les posicions ocupades per un grup triflat bidentat.

De tots els factors que s'han descrit anteriorment que feien referència a un increment de la reactivitat degut a la presència de la γ -BL, podem dir que la coordinació de la sal d'iterbi amb la lactona, l'homogeneïtat de la mescla i la baixa viscositat del medi de reacció són probablement els factors determinants que fan incrementar la velocitat de la reacció.

¹¹⁴ K. Ito, T. Inoue, Y. Yamashita, Makromol. Chem. **139**, 153 (1970).

¹¹⁵ Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, J. Polym. Sci.; Part A1 **4**, 2121 (1966).

3.2.3. Estudi de la cinètica de curat

L'estudi cinètic del sistema reactiu és una bona eina per estudiar el mecanisme que segueix el sistema per l'obtenció del material final. La calorimetria diferencial d'escombrat és una tècnica experimental adequada per avaluar la cinètica del sistema reactiu. Els resultats obtinguts de l'estudi cinètic poden ser aplicats a diversos objectius com quantificar la influència del catalitzador, l'efecte de l'addició d'un co-monomer en diferents proporcions a un sistema reactiu i l'efecte de la temperatura en l'evolució de la reacció.¹¹⁶ L'obtenció de la informació cinètica ens permet determinar la variació del grau de conversió en funció del temps a una temperatura donada. Un procediment adient per l'obtenció dels paràmetres cinètics d'un sistema reactiu és l'aplicació de mètodes dinàmics a la calorimetria diferencial d'escombrat.

La figura 3.10 mostra les corbes calorimètriques per el sistema DGEBA/ γ -BL en dues relacions molars diferents i la del DGEBA pur catalitzats amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$.

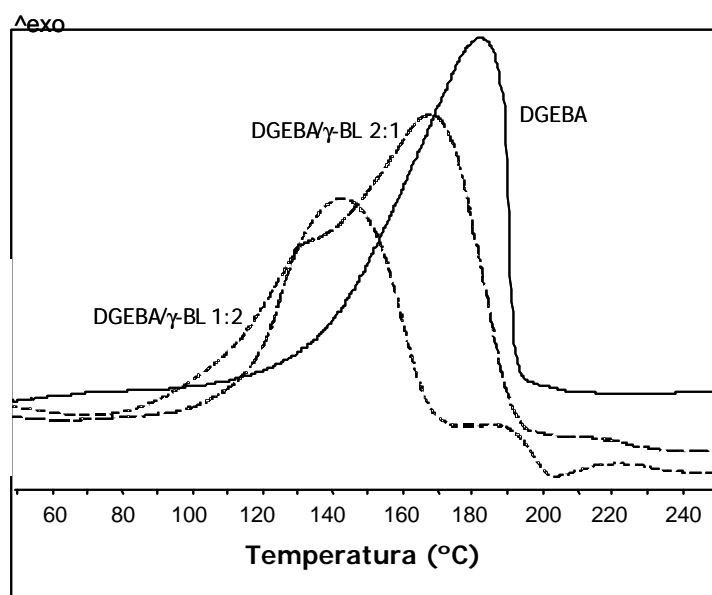


Figura 3.10: Corbes calorimètriques del curat de DGEBA pur i mesclades de DGEBA/g-BL en relacions molars 2:1 i 1:2 catalitzats amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ obtingudes a una velocitat d'escalfament de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

¹¹⁶ J. M. Salla, X. Ramis, J. M. Morancho, A. Cadenato, *Thermochim. Acta* **388**, 355 (2002).

S'observa que la presència de la lactona accelera el procés reactiu desplaçant l'exoterma a temperatures més baixes alhora que provoca un canvi en la forma de les corbes.

Durant la reacció de curat els quatre processos elementals tenen lloc simultàniament de manera que no es poden separar per analitzar-los a partir dels assaigs calorimètrics. Per poder obtenir més informació cinètica de tots els processos reactius es va homopolimeritzar el SOE catalitzat amb triflat d'iterbi i es va estudiar la copolimerització del SOE amb DGEBA utilitzant el mateix catalitzador.

Per estudiar l'efecte de la proporció de γ -BL en la cinètica del procés de curat es van fer experiments dinàmics. La cinètica de les reaccions en fase condensada heterogènia és descrita per la següent equació:

$$\mathbf{b} \frac{d\mathbf{a}}{dT} = A f(\mathbf{a}) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

on α és el grau de conversió, T és la temperatura, β és la velocitat de calentament lineal ($\mathbf{b} = \frac{dT}{dt} = \text{const.}$, t és el temps), A el factor pre-exponencial, E l'energia d'activació, R la constant de gasos perfectes i $f(\alpha)$ la funció diferencial de conversió (model cinètic de reacció).

Per interpretar els resultats cinètics s'ha utilitzat el mètode isoconversional.¹¹⁷ Aquest mètode es basa en la idea de que la velocitat de la reacció a una conversió donada només depèn de la temperatura. Per a cada conversió l'energia d'activació està relacionada amb la velocitat de reacció i la temperatura mitjançant l'expressió:

$$\left[\frac{d\left(\ln \mathbf{b} \frac{d\mathbf{a}}{dT}\right)}{d(1/T)} \right]_{\mathbf{a}} = -\frac{E_a}{R} \quad (2)$$

¹¹⁷ S. Vyazovkin, A. Lesnikovich, *Thermochim. Acta* **203**, 177 (1992).

A més, en el nostre sistema, la velocitat de reacció no solament depèn dels grups funcionals que reaccionen en els diferents processos, sinó també de l'espècie activa de l'iniciador que a la seva vegada depèn de la història tèrmica. Això pot donar lloc a una variació de l'energia d'activació amb la conversió.¹¹⁸

Per cada α , si és conegut el model cinètic, és possible calcular el factor pre-exponencial (A_α) per cada energia d'activació (E_α). En aquest treball, per assignar un mecanisme al sistema estudiat, s'ha utilitzat el procediment de Criado i Málek.^{119,120} La E_α i A_α han estat obtinguts a partir de l'equació de Coats-Redfern:¹²¹

$$\ln \frac{\mathbf{b}}{T^2} = \ln \frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\mathbf{a})} - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (3)$$

on $g(\mathbf{a}) = \int_0^{\mathbf{a}} \frac{d\mathbf{a}}{f(\mathbf{a})}$ que és l'anomenada funció integral.

Per cada α =constant i per cada sèrie de velocitats d'escalfament es pot representar el $\ln\left(\frac{\mathbf{b}}{T^2}\right)$ front a $(1/T)$ obtenint-se una línia recta, el pendent de la qual permet avaluar l'energia d'activació. De l'ordenada a l'origen, es pot obtenir A_α aplicant l'equació (3). A la taula 3.2 es mostren els resultats dels estudis cinètics calculats pel model R_3 per a les diferents reaccions analitzades.

En un treball anterior,¹²² fruit d'una col·laboració, es va estudiar cinèticament per FTIR i TMA aquest sistema utilitzant 16 diferents models cinètics, que es van aplicar a la desaparició de la banda d'epòxid (915 cm^{-1}) i a la de γ -butirolactona (a 1773 cm^{-1}) i a l'aparició del grup ester lineal (a 1736 cm^{-1}) conseqüència de la polimerització del SOE format. També es van aplicar els mateixos models cinètics al grau d'encongiment del material determinat per TMA. D'aquest estudi es va poder concloure que el model cinètic R_3 , utilitzat per calcular els factors pre-exponencials de la taula 3.2, era el millor ja que presentava la millor regressió.

¹¹⁸ N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **388**, 289 (2002).

¹¹⁹ J. M. Criado, *Thermochim. Acta* **24**, 186 (1978).

¹²⁰ J. M. Criado, J. Málek, A. Ortega, *Thermochim. Acta* **147**, 377 (1989).

¹²¹ A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature* **207**, 290 (1964).

¹²² X. Ramis, J. M. Salla, C. Mas, A. Mantecón, A. Serra, *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 381 (2004).

Taula 3.2: Energies d'activació aparent, factors pre-exponencials i models cinètics pels sistemes estudiats catalitzats amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

assaig	Formulació ^a	E_a^b (kJ/mol)	$\ln A^c$ (s ⁻¹)	$K_{150^\circ\text{C}} \cdot 10^3^d$ (s ⁻¹)
1	DGEBA	81.7	15.51	0.51
2	DGEBA/ γ -BL 3:1	82.2	16.62	1.16
3	DGEBA/ γ -BL 2:1	64.9	11.75	1.19
4	DGEBA/ γ -BL 1:1	72.6	14.29	1.74
5	DGEBA/ γ -BL 1:2	74.1	15.44	3.4
6	DGEBA/SOE 2:1	56.7	9.28	1.06
7	SOE	88.1	16.68	0.23

^a Composicions expressades en relacions molars

^b Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^c Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R_3 ($g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$) per $\alpha=0.5$

^d Constant de velocitat a 150°C calculada mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

Com es pot veure a la taula, l'addició de γ -butirolactona a la reïna de DGEBA porta a un increment de la constant de velocitat si bé són bastants similars per a les proporcions DGEBA/ γ -BL 3:1 i 2:1. També es destaca la petita constant de velocitat de l'homopolimerització del SOE que augmenta quan copolimeritza amb el DGEBA. Tanmateix, dels valors de la taula es fa palès que ni l'energia d'activació ni el factor pre-exponencial mostren una variació paral·lela a la proporció de lactona afegida i cal recórrer a l'efecte compensatori d'ambdós. Aquest fet reflexa la complexitat del procés reactiu global.

La figura 3.11 mostra l'energia d'activació en funció del grau de conversió en l'interval 10-90% pels sistemes DGEBA pur i DGEBA/ γ -BL 3:1, 2:1 i 1:1 catalitzats per 1 phr de triflat d'iterbi. En els quatre casos s'observa que entre un 30 i un 80% de conversió l'energia es manté més o menys constant mentre que fora d'aquest interval no s'observa una relació definida entre l'evolució de l'energia d'activació i la variació del contingut de lactona.

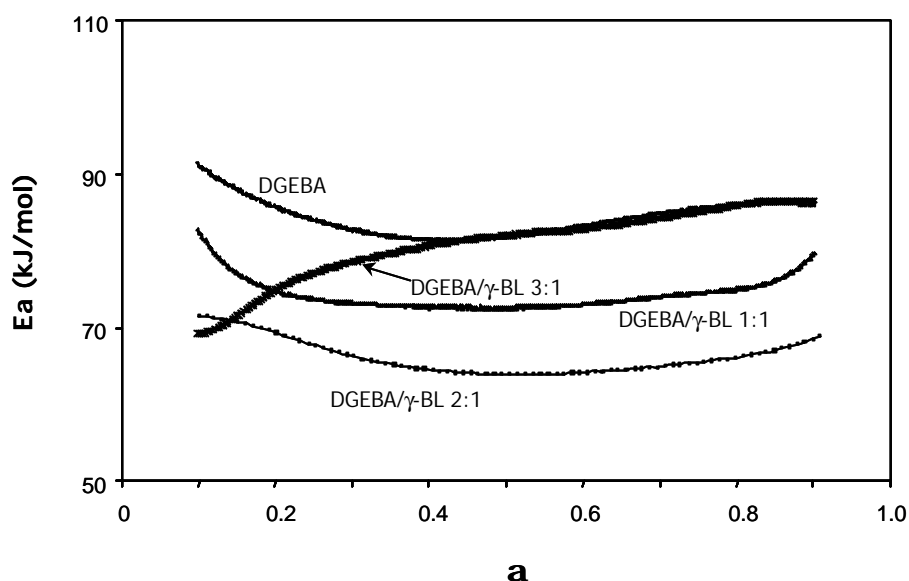


Figura 3.11: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels sistemes DGEBA, DGEBA/ γ -BL 2:1 i DGEBA/ γ -BL 1:2 catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

En la figura 3.12 es mostren les energies d'activació front a la conversió dels sistemes que contenen SOE i s'han inclòs les de l'homopolimerització del DGEBA i del sistema DGEBA/ γ -BL 2:1 per comparar-los. Es pot observar que per l'homopolimerització del SOE s'obté el major valor d'energia d'activació, de l'ordre de 88.1 kJ/mol per una $\alpha=0.5$ i que la del sistema DGEBA/SOE 2:1 és la més baixa, de l'ordre de 56.7 kJ/mol en la zona plana de la corba. Les energies d'activació i els factors pre-exponencials es mostren a la taula 3.2. És interessant observar que el factor pre-exponencial dels sistemes DGEBA i SOE purs són més alts que els de la majoria dels sistemes DGEBA/ γ -BL i DGEBA/SOE però el seu efecte es veu contrarestat per l'alta energia d'activació.

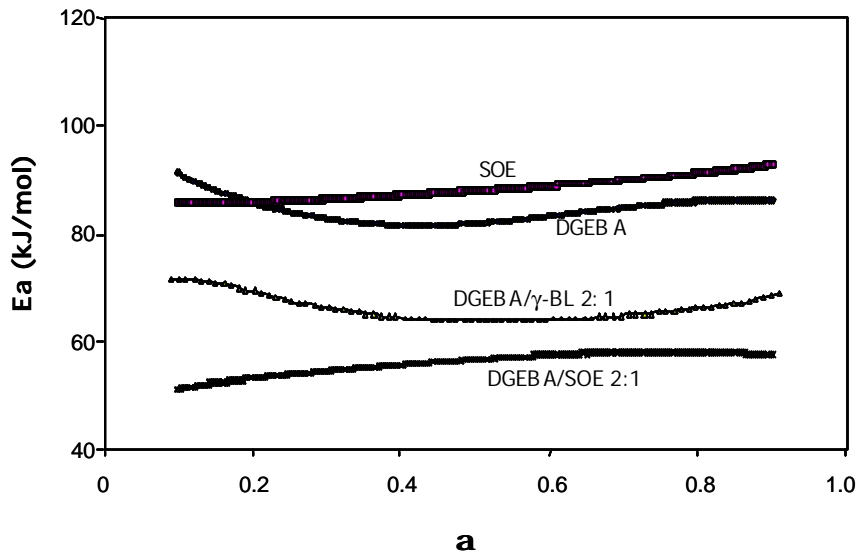


Figura 3.12: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels sistemes DGEBA, DGEBA/ γ -BL 2:1 i DGEBA/SOE 2:1 i SOE catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

3.2.4. Estudi per DSC de la influència de la proporció de triflat d'iterbi

Per tal de comprendre millor la reacció de curat, es va estudiar la influència de la proporció de l'iniciador en el sistema reactiu i com influeix a en els diferents processos. A la figura 3.13 es comparen les corbes calorimètriques del curat de les mescles DGEBA/ γ -BL 2:1 amb diferents proporcions de triflat d'iterbi (1, 2 i 3 phr).

La figura ens indica que en augmentar la proporció de catalitzador s'accelera el procés de curat ja que les exotermes es desplacen a menors temperatures. El més remarcable d'aquests sistemes és que la forma dels pics canvia amb el contingut d'iniciador. Les entalpies dels tres sistemes estan recollides a la taula 3.3.

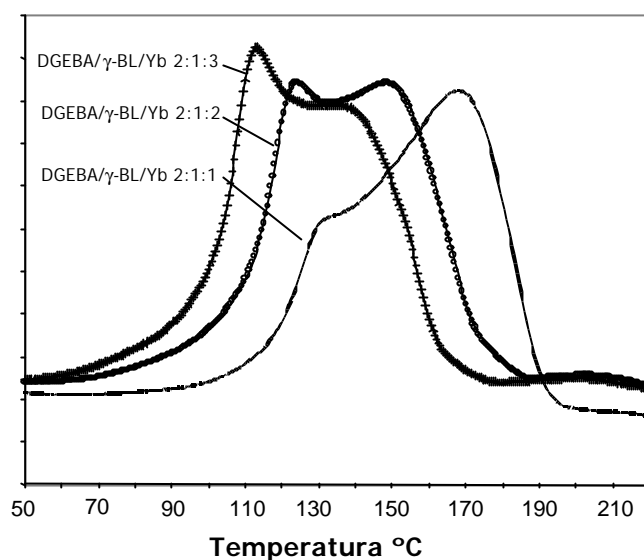


Figura 3.13: Corbes calorimètriques obtingudes a una velocitat d'escalfament de 10°C/min de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1, 2 i 3 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

Taula 3.3: Dades calorimètriques dels processos de reacció de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzada per diferents quantitats de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

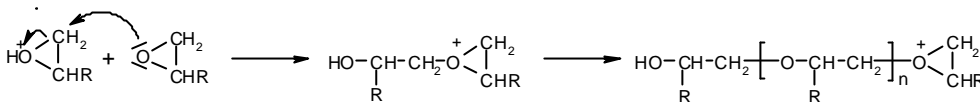
Proporció de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ (phr)	mols cat./eq. epoxi	DH (kJ/g)	DH ^a (kJ/eq)	Tg (°C)
1	0.00309	445	94.1	98
2	0.00618	450	96.1	91
3	0.00927	447	96.4	93

^a La calor de reacció està expressada per equivalent de grup epoxi

Es pot veure que els valors de l'entalpia expressada en equivalents epoxi són sols lleugerament més baixos que l'entalpia d'homopolimerització del DGEBA (102.9 kJ/eq) i molt pròxims entre si i per tant es pot concloure que pràcticament tot l'epoxi ha polimeritzat en els tres sistemes. Els valors de la Tg indiquen que la xarxa obtinguda ha de ser similar en els tres casos. Una possible explicació s'ha trobat en un dels treballs publicats per Matejka i col.⁵³ on estudien la polimerització catiònica del DGEBA en presència de γ -BL utilitzant la $\text{BF}_3 \cdot 4$ -metoxianilina com a iniciador. Aquests autors suggereixen que actuen dos mecanismes de propagació, el mecanisme del monòmer

activat (AM) i el mecanisme de final de cadena activada (ACE). Segons els autors, el mecanisme AM serà més favorable quan hi hagi present en la mescla de reacció un elevat contingut de protons, els quals actuen com a iniciadors al coordinar-se amb l'àtom d'oxigen. Aquests dos processos estan representats a la figura 3.14.

Mecanisme ACE



Mecanisme AM

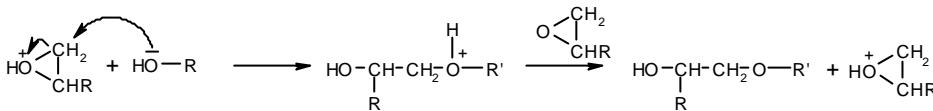


Figura 3.14: Esquema dels mecanismes de propagació de final de cadena activada (ACE) i de monòmer activat (AM)

En el nostre cas, l'iterbi podria jugar el mateix paper que els protons en el mecanisme AM i ACE però, com s'ha vist en l'estudi per FTIR, l'iterbi es coordina tant a l'oxigen oxirànic com al grup ester de la lactona, per tant podem esperar en el nostre sistema reactiu que el mecanisme de monòmer activat tingui lloc amb dues espècies actives diferents, si bé en més extensió en l'epòxid degut a la seva proporció superior. La coordinació de l'epòxid amb iterbi augmentaria la proporció d'epòxid activat que, encara que és el substracte electròfil en els dos mecanismes, podria afavorir cinèticament més el mecanisme AM que el mecanisme ACE depenent del valor de les constants de velocitat, el que portaria a una preponderància del mecanisme AM. A més s'ha de considerar la presència de petites quantitats de protons en el sistema, que poden provenir tant de l'aigua de cristallització dels triflats com dels grups hidroxílics presents a la reacció o de la humitat ambiental. Malgrat la quantitat de grups hidroxil és petita, la coordinació del lantànid a l'oxigen hidroxilic pot augmentar la seva acidesa i per tant la proporció del mecanisme AM.

Tenint en compte l'anterior, podem dir que l'aparició dels dos pics en el senyal calorimètric al variar la proporció d'iniciador seria el resultat de la competència entre

els dos mecanismes de reacció en el procés de curat i quan la proporció d'iniciador augmenta, l'exoterma a baixes temperatures es fa més important. Aquesta primera exoterma la podem relacionar amb el mecanisme AM mentre que la segona amb el mecanisme ACE. Si observem a la figura 3.13 la corba corresponent a la mostra DGEBA/ γ -BL/Yb 2:1:1, que és la que conté menys quantitat d'iniciador, podem veure la menor importància del mecanisme AM i la preponderància del mecanisme ACE, ja que la segona exoterma és més important mentre que la primera es redueix a una petita espatlla. En augmentar la proporció d'iniciador, augmenta la velocitat de reacció i el mecanisme AM cada vegada és més important i el primer pic és fa més gran.

Per estudiar cinèticament els dos processos de propagació s'ha aplicat el mètode isoconversional. A la figura 3.15 es comparen les energies d'activació front al grau de conversió en l'interval 10-90%.

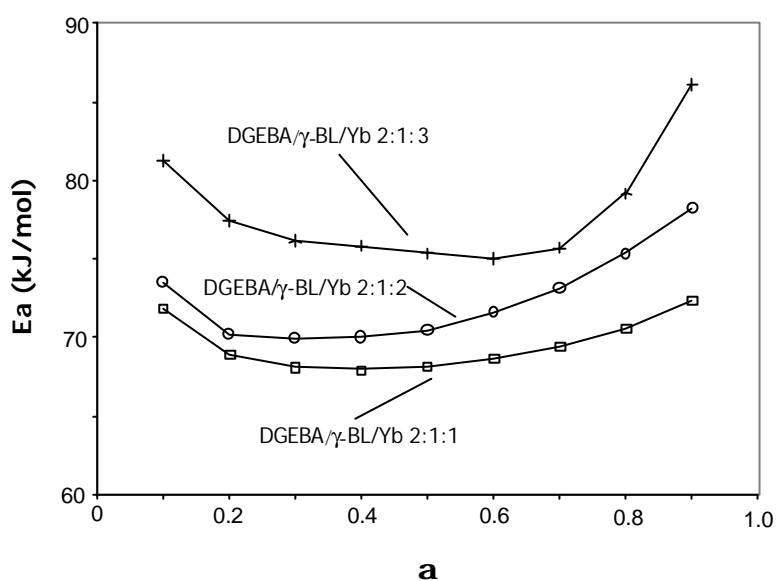


Figura 3.15: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de mesclades DGEBA/g-BL 2:1 catalitzada amb 1, 2 i 3 phr de $Yb(TfO)_3$

S'observa que l'energia d'activació és més alta en augmentar la proporció de l'iniciador, però en presència de γ -BL sempre és menor que l'energia d'activació obtinguda en l'homopolimerització del DGEBA (figura 3.11), el que demostra que la lactona influeix en la cinètica de la reacció. Si s'assumeix que la propagació mitjançant el mecanisme AM és predominant a altes proporcions d'iniciador podem concloure que

el mecanisme de propagació AM té una energia d'activació superior al mecanisme ACE. A més, la influència dels dos mecanismes sembla que pugui variar amb el grau de conversió. Si s'observa la corba de la mostra DGEBA/ γ -BL/Yb 2:1:2, a baixes conversions sembla que tingui un comportament més semblant a la mostra DGEBA/ γ -BL/Yb 2:1:1 mentre que a conversions més elevades s'aproxima més a la mostra DGEBA/ γ -BL/Yb 2:1:3.

Per descartar que l'aparició dels dos pics pogués estar relacionada amb dos processos químics clarament diferenciats es va aplicar el model matemàtic *Peak Fit de Jandel Scientific Software* amb la funció anomenada '*log normal-4-area*' per separar els pics i poder-los analitzar cinèticament cada un d'ells. La figura 3.16 mostra els pics deconvolucionats obtinguts de les corbes DSC representats a la figura 3.13. S'ha de dir, que en tots els casos la correlació dels pics amb el senyal calorimètric ha estat bona, amb coeficients de correlació superiors a 0.98. A més, per veure fins a quin punt la funció matemàtica utilitzada influïa en els pics obtinguts, el procés es va repetir amb la funció '*Gauss-Lorentz-area*' del programa *Jandel Scientific*, on es va comprovar que tant la posició com la magnitud dels pics separats eren similars als del primer programa.

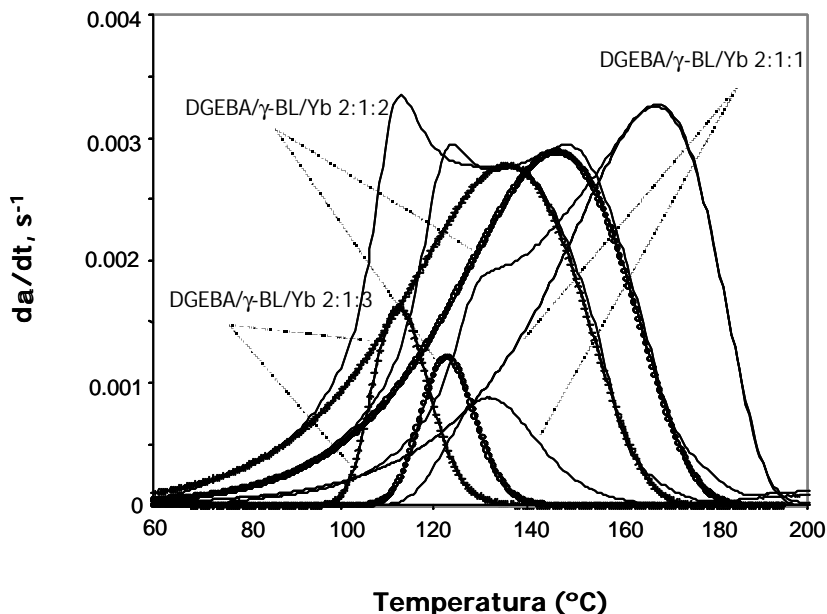


Figura 3.16: Deconvolució de les corbes calorimètriques en dos pics pel curat de mescles DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1, 2 i 3 phr de $Yb(TfO)_3$

Per obtenir els paràmetres cinètics associats al conjunt de corbes obtingudes per cada pic es va aplicar el procediment de Coats Redfern,¹²¹ però en aquest cas, aplicant la temperatura del pic, T_p :

$$\ln \frac{b}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{Eg(a_p)} - \frac{E}{RT_p}$$

Els resultats obtinguts es troben a la taula 3.4. Es pot observar que les energies d'activació aparents associades a la primera exoterma són lleugerament més altes que les de la segona. Tanmateix els factors pre-exponencials, i per tant les constants de velocitat, són molt més alts en el primer pic i augmenten quan s'incrementa la proporció de γ -butirolactona. Això fa pensar que al augmentar la proporció d'iniciador augmenten els processos reactius associats al primer pic que poden ser relacionats amb el mecanisme AM (veure figura 3.15). D'altre banda, la diferència trobada entre les energies d'activació del primer i segon pic justifica el fet que al augmentar la proporció d'iniciador, i per tant al afavorir el mecanisme AM respecte al mecanisme ACE, l'energia d'activació global augmenta.

Taula 3.4: Energia d'activació aparent, factor pre-exponencial i model cinètic pels pics obtinguts per deconvolució en el curat de mescles DGEBA/g-BL 2:1 amb diferents proporcions de catalitzador

Proporció de Yb(TfO) ₃ (phr)	Primer pic				Segon pic			
	E ^a (kJ/mol)	lnA ^b (s ⁻¹)	K _{150°C} 10 ^{3c}	Model cinètic ^d	E ^a (kJ/mol)	lnA ^b (s ⁻¹)	K _{150°C} 10 ^{3c}	Model cinètic ^d
1	79.8	18.0	9.1	n+m=2 n=1.5	65.6	11.9	1.3	R ₃
2	71.6	18.6	172.1	n+m=2 n=1.5	69.6	13.9	2.6	R ₃
3	73.7	19.7	284.6	n+m=2 n=1.5	64.4	12.9	4.5	R ₃

^a Energia d'activació aparent associada a cada exoterma per $\alpha=0.5$

^b Factor pre-exponencial calculat per $\alpha=0.5$ considerant el model cinètic

^c Constant de velocitat a 150°C calculada mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

^d Aquest és el model que millor s'ajusta als resultats experimentals

Per al model d'ordre n+m=2, n=1.5 (model autocatalític) $g(\alpha)=[(1-\alpha)\alpha^{-1}]^{-0.5} (0.5)^{-1}$

Per al model R₃, $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$

3.2.5. Estudi per FTIR/ATR del curat de la mescla amb 1 phr de triflat d'iterbi

Per establir els processos elementals que tenen lloc durant la reacció d'entrecreuament es va estudiar el curat de la resina de DGEBA amb γ -BL per FTIR/ATR. A la figura 3.17 es mostren els espectres de FTIR per a la mostra DGEBA/ γ -BL, amb relació molar 2:1 i amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$, abans i després del curat a 150°C en l'ATR.

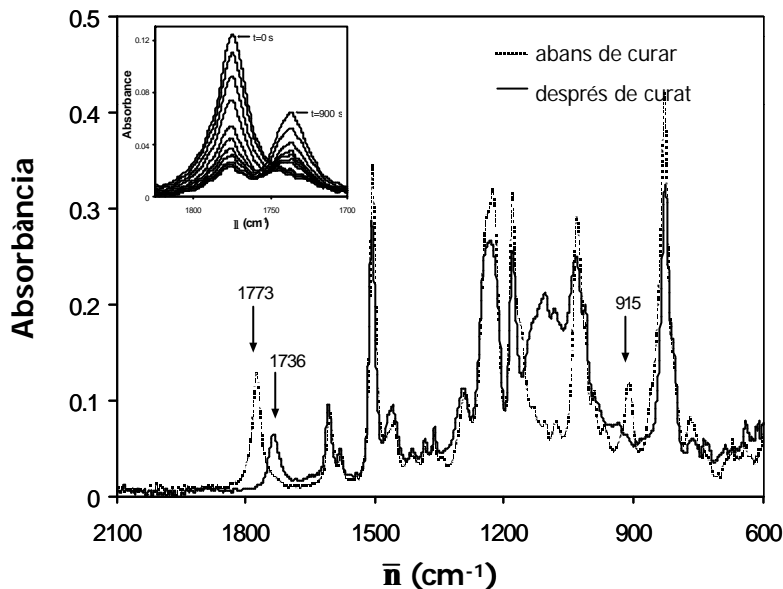


Figura 3.17: Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzada amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ abans i després de curar a 150°C . Inset: Evolució de les bandes de carbonil amb el temps pel mateix sistema

Es pot observar que hi ha tres bandes significatives que canvien durant el curat. A l'espectre inicial (línia discontinua) apareix la banda del grup carbonil de la lactona a 1773 cm^{-1} . A mida que avança la reacció d'entrecreuament, aquesta banda va disminuint, el que ens indica que té lloc la formació del SOE, i va apareixent una nova banda a 1736 cm^{-1} (espectre amb línia contínua) que correspon a un grup carbonílic d'ester alifàtic lineal. Aquesta banda s'ha d'associar a la polimerització per obertura d'anell del SOE. La polimerització del DGEBA està associada a la desaparició de la

banda a 915 cm^{-1} durant el curat.^{107,123} La desaparició de les dues bandes a 1773 i 915 cm^{-1} juntament amb l'absència de calor residual en un postcurat dinàmic en el DSC de la mostra curada per FTIR/ATR, ens indica que el curat ha estat complet.

Per calcular les conversions dels grups epoxi, lactona i SOE, es van utilitzar els canvis de l'absorbància dels pics a 915 , 1773 i 1736 cm^{-1} respectivament, utilitzant com a patró intern la banda a 1509 cm^{-1} que correspon al grup fenil, ja que aquesta no varia al llarg del procés de curat. Les absorbàncies van ser calculades en termes d'àrees mitjançant la llei de Lambert-Beer a partir de les absorbàncies normalitzades:^{53,124}

$$\mathbf{a}_{\text{epoxyà-BL}} = \bar{1} - \begin{pmatrix} \bar{A}_{915}^t \\ \bar{A}_{915}^0 \\ \bar{A}_{915}^\infty \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_{\text{SOE}} = \bar{1} - \begin{pmatrix} \bar{A}_{1773}^t \\ \bar{A}_{1773}^0 \\ \bar{A}_{1773}^\infty \end{pmatrix} \quad \mathbf{a} = \begin{pmatrix} \bar{A}_{1736}^t \\ \bar{A}_{1736}^\infty \\ \bar{A}_{1736}^\infty \end{pmatrix}$$

on \bar{A}^0 , \bar{A}^t i \bar{A}^∞ són respectivament les absorbàncies normalitzades del grup abans de reaccionar, després de reaccionar durant un temps t i després de reaccionar completament.

$$\left(\bar{A}_{915}^0 = A_{915}^0 / A_{1506}^0 ; \quad \bar{A}_{1773}^0 = A_{1773}^0 / A_{1509}^0 ; \quad \bar{A}_{915}^t = A_{915}^t / A_{1509}^t ; \quad \bar{A}_{1773}^t = A_{1773}^t / A_{1509}^t ; \right. \\ \left. \bar{A}_{1736}^t = A_{1736}^t / A_{1509}^t ; \quad \bar{A}_{1736}^\infty = A_{1736}^\infty / A_{1509}^\infty \right).$$

A l'inset de la figura 3.17 es mostra l'evolució de les bandes d'absorció a 1773 i 1736 cm^{-1} durant el curat. Es pot observar com aquests dos pics es troben parcialment solapats. Per poder quantificar l'absorbància associada a cada grup carbonílic es va deconvolucionar el senyal espectroscòpic en un interval entre 1675 i 1850 cm^{-1} . Es va utilitzar el mètode anomenat *curve-fitting* amb la funció *Gaussiana-Lorentziana sum (àrea)*¹²⁵ que es mostra a continuació:

¹²³ L. Wang, C. P. Wong, J. Appl. Polym. Sci. **81**, 1868 (2001).

¹²⁴ H. Fridman, J. Polym. Sci. **C6**, 183 (1963).

¹²⁵ L. M. Marroyo, X. Ramis, J. M. Salla, J. Appl. Polym. Sci. **89**, 3618 (2003).

$$y = 2a_0 \left[\frac{a_3 \sqrt{\ln 2}}{a_2 \sqrt{p}} \exp \left(-4 \ln 2 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right) + \frac{1 - a_3}{p a_2 \left[1 + 4 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right]} \right]$$

on a_0 , a_1 , a_2 (>0), i a_3 ($\geq 0, \leq 1$) són respectivament l'àrea, el centre, l'amplada i la forma del pic.

Un resultat representatiu de la metodologia descrita es presenta a la figura 3.18 per a un temps de curat de 450 segons a 150°C. La suma dels dos pics separats reproduïx perfectament el senyal experimental i la freqüència assignada a cada senyal és la mateixa que en l'espectre original.

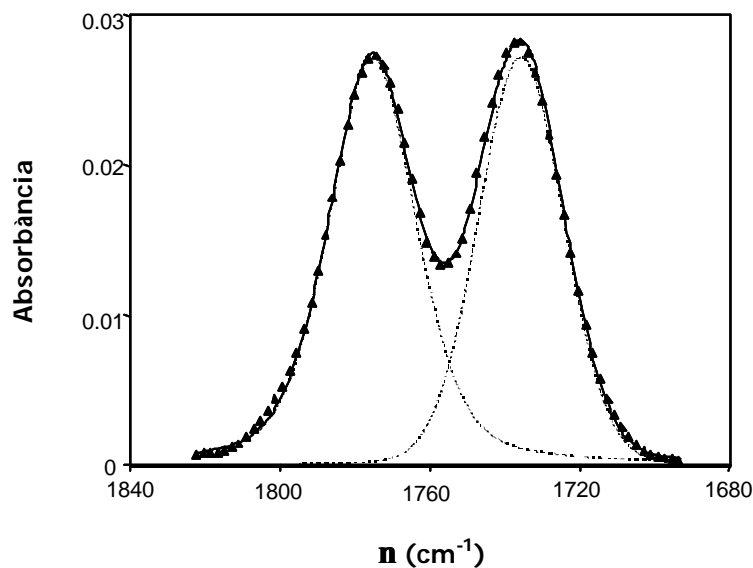


Figura 3.18: Zona de l'espectre de FTIR, que representa la deconvolució dels pics pel sistema DGEBA/g-BL curat durant 450 s a 150°C. Els símbols són les dades experimentals, les línies discontinues són els pics obtinguts per deconvolució i la línia contínua és la suma dels dos pics

A la figura 3.19 està representada, per a la formulació DGEBA/ γ -BL 2:1 curada a 150°C en l'espectròmetre FTIR/ATR, l'evolució de les conversions de les diferents espècies reactives amb el temps.

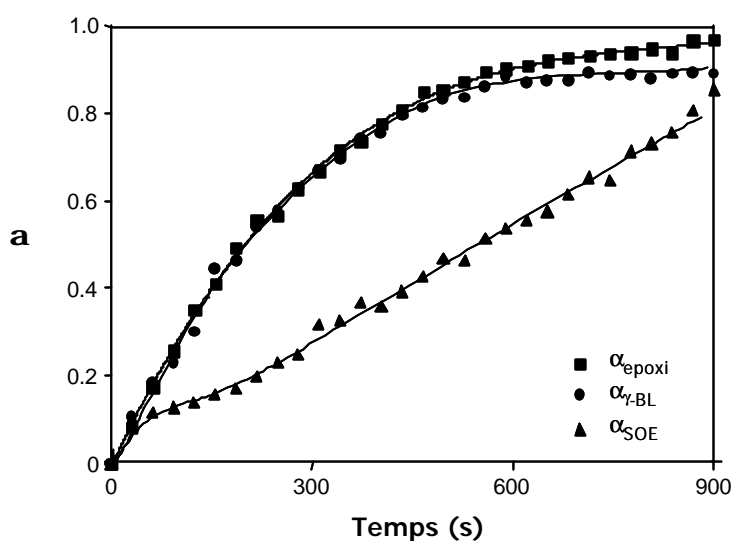


Figura 3.19: Conversions dels grups epoxi, g-BL i SOE determinades per FTIR front al temps pel curat a 150°C d'una mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

A temps més llargs dels que es mostren a la figura o mitjançant un postcurat a altes temperatures totes les conversions arriben a la unitat. L'evolució quasi simultània de les conversions de l'epòxid (α_{epoxi}) i de la lactona ($\alpha_{\gamma\text{-BL}}$) indiquen que, una vegada s'ha iniciat el procés de curat, l'homopolimerització dels grups epoxi i la seva copolimerització amb $\gamma\text{-BL}$ són reaccions cinèticament equivalents. Degut a la funcionalitat de les espècies reactives ($f_{\text{DGEBA}}=4$ i $f_{\gamma\text{-BL}}=2$) i a l'estequiometria utilitzada es pot afirmar que una quarta part dels equivalents epoxi copolimeritzen amb la $\gamma\text{-BL}$ i que com a mínim la meitat dels equivalents epoxi han d'homopolimeritzar. Aquesta quantitat pot ser superior en funció de la quantitat de SOE que reaccioni amb grups epoxi.

En general, la polimerització del SOE succeeix retardada respecte la reacció de l'epòxid i de la $\gamma\text{-BL}$ ja que el SOE primer s'ha de formar en el medi de reacció. Mentre hi hagin grups epoxi sense reaccionar, el SOE copolimeritzarà amb el DGEBA. Quan la proporció de grups epoxi i lactona sigui baixa i quasi no reaccionin, l'homopolimerització del SOE serà el procés majoritari. A temps superiors a 450 segons la conversió del SOE (α_{SOE}) segueix augmentant mentre que la conversió dels grups epoxi gairebé no canvia. En aquesta etapa l'homopolimerització del SOE serà el procés majoritari.

Encara que la forma contínua de la corba de la conversió del grup epoxi respecte el temps no suggereixi l'existència de varis processos reactius, una anàlisi simultània de l'evolució de la conversió dels grups epoxi, γ -BL i SOE ens indica l'existència dels quatre processos descrits anteriorment (figura 3.2).

En la figura 3.20 s'ha representat la variació de la conversió de la γ -BL ($\alpha_{\gamma\text{-BL}}$) front a la conversió de SOE (α_{SOE}) i de l'epoxi (α_{epoxi}) per a la formulació DGEBA/ γ -BL 2:1 curada en el FTIR/ATR a diferents temperatures (símbols plens).

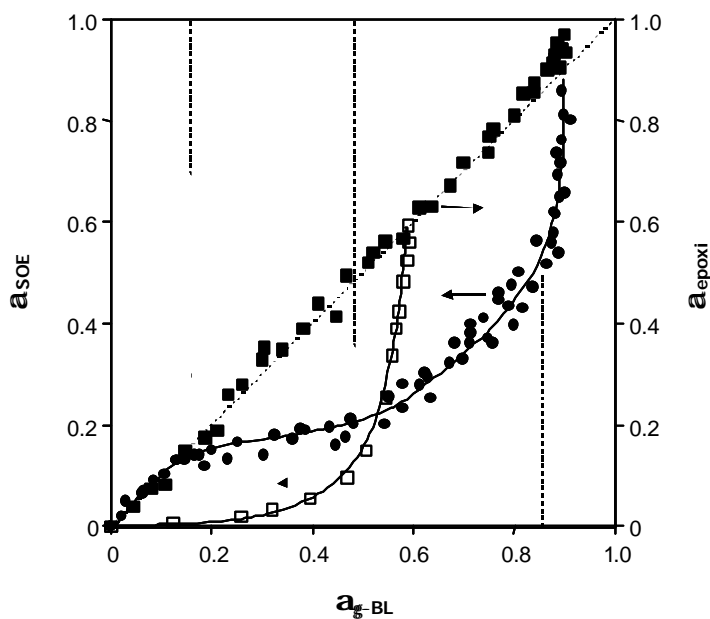


Figura 3.20: Corbes $a_{g\text{-BL}}-a_{\text{SOE}}$ i $a_{g\text{-BL}}-a_{\text{epoxy}}$ per a la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ curada en el FTIR a 100°C, 130°C i 150°C (símbols plens). Corba $a_{g\text{-BL}}-a_{\text{SOE}}$ per a la mescla DGEBA/g-BL 1:2 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ curada en el FTIR a 150°C (símbols buits)

En tots els casos, independentment de la temperatura de curat, totes les dades queden situades en dues corbes. La bisectriu de la gràfica indica que les conversions d'epòxid i γ -butirolactona són idèntiques al llarg de tot el procés de curat. La conversió de la γ -BL representa el SOE que es forma i la conversió del SOE fa referència al SOE que polimeritza. La diferència entre aquestes dues magnituds representa el SOE lliure en el medi de reacció.

Si s'observa l'evolució de la conversió de la γ -BL front a la conversió de SOE es pot veure que existeixen quatre zones clarament diferenciades, les quals es troben

indicades amb línies discontinues. En la primera d'elles, tot el SOE que es forma, per la reacció entre l'epoxi i la lactona, polimeritza de forma instantània de manera que no queda SOE lliure. En la segona regió, el SOE que es forma pràcticament no polimeritza i fins que el contingut de SOE lliure no és elevat aquest no torna a polimeritzar. Això succeeix en la tercera zona on novament el SOE va polimeritzant. Mentre existeixin grups epoxi en el medi de reacció el SOE majoritàriament copolimeritzarà amb el DGEBA per ser aquesta reacció més afavorida que l'homopolimerització del SOE (primera i tercera etapa) com ja s'havia vist en la figura 3.7, on estava representada la conversió respecte la temperatura de diferents mostres estudiades dinàmicament per DSC. En la quarta regió gairebé tot el SOE format que queda lliure en el medi homopolimeritza (al voltant d'un 40%) ja que el DGEBA pràcticament no reacciona degut a que la conversió d'epòxid en aquesta zona ha arribat a valors superiors al 80%. A partir d'aquests resultats mostrats en la figura 3.20 i de l'estequiometria utilitzada DGEBA/ γ -BL 2:1 molar (4:1 equivalents) podem dir, de forma aproximada, que durant el curat les espècies reaccionen en les següents proporcions (expressades en % d'equivalents): a) γ -BL reacciona al 100% amb el DGEBA, és a dir, que la lactona reacciona amb un 25% del DGEBA total i es forma un 25% de SOE; b) del 25 % de SOE que es forma un 40% homopolimeritza i el 60% restant copolimeritza amb el DGEBA, que representa un 15% respecte a l'epòxid total (60% x 25%) i c) el 60% de DGEBA homopolimeritza (ja que un 25% reacciona amb la γ -BL i un 15% copolimeritza amb el SOE).

A la mateixa figura 3.20 també s'ha representat la corba de conversió de γ -BL respecte a la del SOE per el curat de la mescla DGEBA/ γ -BL 1:2 (quadres buits). En aquest cas un postcurat no augmenta ni $\alpha_{\gamma\text{-BL}}$ ni α_{SOE} , quedant un 40% de γ -BL sense reaccionar. Es poden observar dues regions de curat diferents. En la primera d'elles el SOE format pràcticament no polimeritza degut al baix contingut de DGEBA en la mescla de reacció. En la segona regió, el SOE format prèviament homopolimeritza, ja que els grups epoxi, quan arriba aquesta etapa, estan gairebé exhaurits tant per la reacció amb la γ -BL (60%) com per l'homopolimerització. Aquests resultats són coherents amb la baixa Tg observada en aquest material (taula 3.1).

3.2.6. Estudi per FTIR/ATR del curat de la mescla amb diferents proporcions d'iniciador

També es va estudiar la influència de la proporció de l'iniciador en el sistema reactiu per FTIR per veure s'hi havia alguna variació en els diferents processos. A la figura 3.21 es mostra l'evolució de les conversions amb el temps pel sistema DGEBA/ γ -BL/Yb en proporcions 2:1:3 curada a 150°C en l'espectròmetre FTIR/ATR. També, en aquesta mateixa figura, es mostra l'evolució del curat per a la formulació 2:1:1 per tal de poder comparar els dos sistemes. Els símbols plens corresponen a la formulació que conté 3 phr de triflat d'iterbi, mentre que els símbols buits fan referència a la mostra que conté menys catalitzador.

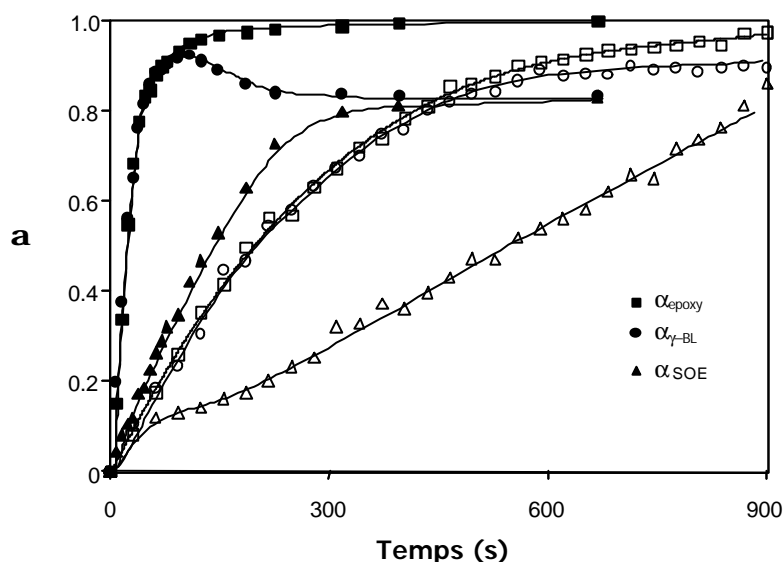


Figura 3.21: Conversions dels grups epoxi, g-BL i SOE front a temps pel curat en el FTIR/ATR a 150°C de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 3 phr (símbols plens) i 1 phr (símbols buits) d'iniciador

Es pot observar que una major proporció de catalitzador produeix una acceleració dels processos reactius. A l'igual que per a la formulació 2:1:1 i fins a una conversió del 90% de la lactona, les conversions de l'epòxid i de la lactona són cinèticament equivalents ja que l'evolució de les conversions de l'homopolimerització del DGEBA i de la seva reacció amb la γ -BL són iguals. Quan s'arriba al 90% de conversió de γ -BL, s'observa que disminueix la seva conversió com a conseqüència de que part del SOE reverteix cap als productes de partida, ja que en l'espectre de FTIR s'observa un

augment de la banda del carbonil de la lactona. La polimerització del SOE també es veu accelerada amb l'increment del catalitzador, però igualment succeeix retardada respecte a la reacció de l'epòxid i de la lactona arribant-se a un 80% de conversió.

Aquest diferent comportament entre els dos sistemes pot ser de nou observat en la figura 3.22 on està representada la variació de la conversió de la γ -BL front a la conversió de SOE i de l'epòxid. Novament s'observa l'evolució simultània de la conversió de la lactona i de l'epòxid fins al voltant del 90% de conversió de la γ -BL. Quan s'arriba en aquest punt el SOE reverteix lleugerament recuperant-se part de la lactona que havia reaccionat, és a dir, que al voltant d'un 17% de la γ -butirolactona queda sense reaccionar. D'aquest 17%, un 8% correspon a la lactona que no ha reaccionat mai i el 9% restant prové del SOE que reverteix cap als productes de partença.

Així doncs, d'aquests resultats es pot extreure que la utilització d'una menor proporció d'iniciador afavoreix la incorporació d'una major proporció de γ -BL. Majors proporcions de catalitzador semblen afavorir l'homopolimerització de l'epòxid.

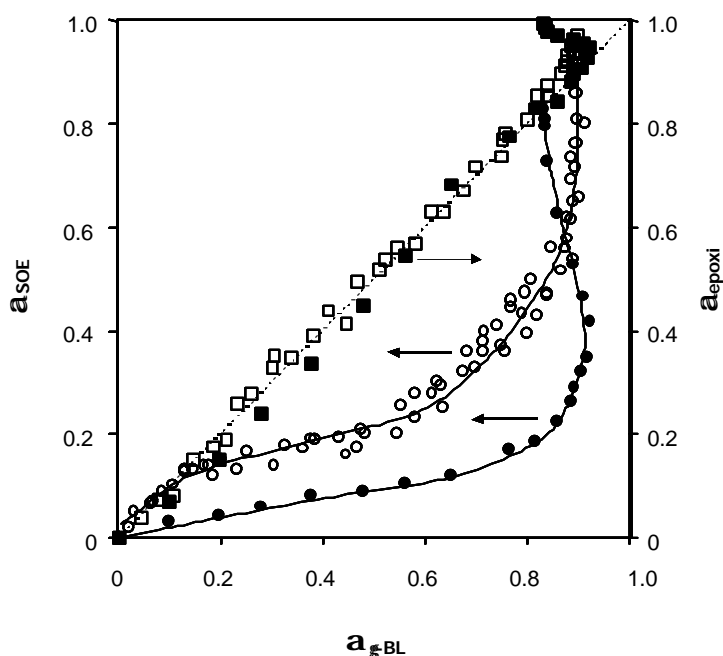


Figura 3.22: Corbes a_{g-BL} - a_{SOE} i a_{g-BL} - a_{epoxi} pel curat en el FTIR/ATR a 150°C de la mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 amb 3 phr (símbols plens) i 1 phr (símbols buits) d'iniciador

3.2.7. Estudi de la contracció durant el procés de curat

Un altre dels objectius plantejats en aquest treball va ser l'estudi de la contracció d'aquests nous materials en el procés de curat. Com ja s'ha comentat en la introducció, l'encongiment és la reducció del volum degut a un increment de la densitat, el qual es produeix durant la polimerització dels monòmers. S'ha de tenir en compte que l'encongiment es produeix en dues etapes diferents. Els canvis de densitat que tenen lloc en l'estat líquid o pregelificació no produeixen tensions internes en el material, ja que la reïna pot fluir. Quan la polimerització avança i passem a l'estat gel, qualsevol canvi de volum que tingui lloc després d'assolir aquest estat provoca tensions en el material polimèric, donant lloc a l'aparició de porus i esquerdes. Així doncs, interessa tenir materials on majoritàriament es produeixin canvis de volum abans del punt de gelificació.¹⁷

Anteriorment s'ha explicat que la polimerització per obertura d'anell és la que produeix menor encongiment respecte als altres tipus de polimerització, ja que durant la formació d'un nou enllaç no es produeix la pèrdua de cap molècula petita i per la variació de distàncies d'enllaç que té lloc durant l'obertura. Els canvis de volum que tenen lloc durant la polimerització per obertura d'anell depenen de la mida de l'anell, del nombre d'anells per unitat monomèrica i de l'efecte de l'obertura de l'anell.¹⁷

L'efecte de la mida de l'anell és degut a les diferents densitats dels monòmers, que augmenten en augmentar la mida del cicle, com queda exemplificat a la taula 3.5 on es recullen els encongiments calculats que experimentarien en polimeritzar cadascun d'ells per donar el mateix polímer, el polietilè. Això es degut a que quan s'obre l'anell dos àtoms que inicialment estaven a distància covalent s'allunyen fins a una distància de Van der Waals, que en promig serà més gran quan més gran sigui el nombre d'àtoms que separin els dos extrems.^{17,18,23}

Taula 3.5: Valors d'encongiment calculats per a l'homopolimerització de hidrocarburs cicloalifàtics líquids per donar un polietilè de densitat mitjana

Hidrocarbur cicloalifàtic	Densitat (g/cm³)	Variació del volum (%)*
ciclobutà	0.682	-25.86
ciclopentà	0.751	-18.36
ciclohexà	0.7791	-15.31
cicloheptà	0.8109	-11.85
ciclooctà	0.8337	-9.38
ciclononà	0.8502	-7.59
ciclodecà	0.8580	-6.74
cicoundecà	0.8591	-6.62

*Aquest càlcul està realitzat a partir de la densitat d'un polietilè mig (0.92 g/cc)

El canvi de volum durant la polimerització per obertura d'anell també està influït pel nombre d'anells per unitat monomèrica. Com més anells reactius contingui el monòmer, menor és l'encongiment. Bailey^{18,19,23,26} va desenvolupar un cas hipotètic utilitzant hidrocarburs, com es mostra en la figura 3.23.

El ciclopentè, si polimeritzés directament per donar el corresponent polímer, portaria a un encongiment d'un 15% i si es convertís en un dímer saturat s'obtindria un 20% d'encongiment. Si aquest pogués ser polimeritzat a polipentè s'observaria una expansió del 5%. Si d'altra banda el ciclopentè passés a adamantà, s'observaria un 27% d'encongiment i, si aquest es pogués convertir en el polímer, comportaria un 17% d'expansió. Aquest exemple hipotètic demostra que monòmers que contenen més d'un cicle i que comparteixen al menys un àtom (principalment monòmers que tinguin els anells fusionats), poden solucionar el problema d'encongiment en la polimerització.

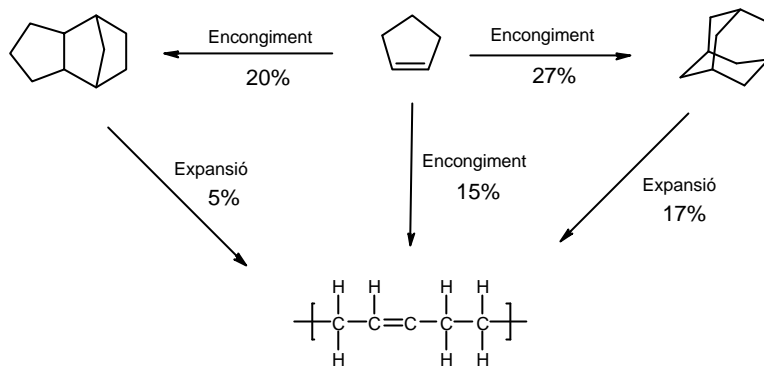


Figura 3.23: Canvis de volum calculats durant la polimerització hipotètica de hidrocarburs cíclics

El tercer factor que influeix en les variacions de volum durant la polimerització per obertura d'anell és el que s'anomena efecte d'obertura d'anell,¹⁷ i és el que fa referència a la variació de les distàncies d'enllaç, com ja s'ha comentat prèviament a la introducció (figura 3.24).

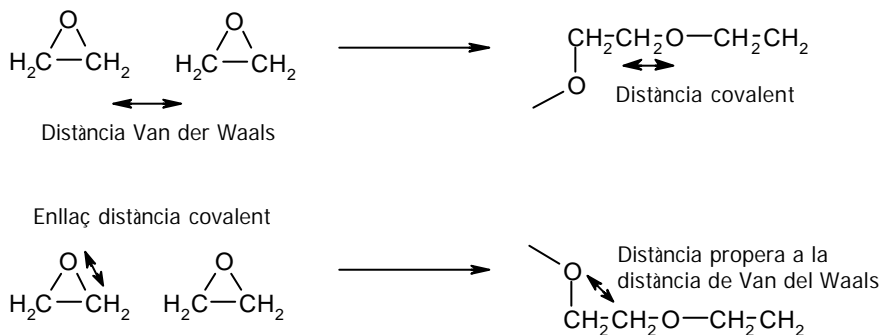


Figura 3.24: Representació de la variació de les distàncies d'enllaç durant la polimerització

Per cada enllaç que va d'una distància de Van der Waals a una distància covalent, hi ha un altre que va d'una distància covalent a una distància de Van der Waals.^{19,26} La taula 3.6 recull els resultats dels encongiments calculats per a la polimerització de diferents èters cíclics. Com es pot observar, quan major és la mida de l'anell menor és l'encongiment. Aquest efecte es pot explicar perquè, a l'obrir-se l'anell per la polimerització, els dos àtoms que inicialment estaven a distància covalent passen a una distància de Van der Waals, que serà en promig més llarga quan més gran sigui

l'anell i per tant s'aproxima més a una veritable distància de Van der Waals (Figura 3.25).

Taula 3.6: Valors d'encongiment calculats per èters cíclics

Monòmer	Polímer	Variació del volum
		(%)
Òxid d'etilè	Poli(oxid d'etilè)	-23
Tetrahidrofurà	Poli(tetrahidrofurà)	-10
Tetrahidropirà	Poli(tetrahidropirà)	-8

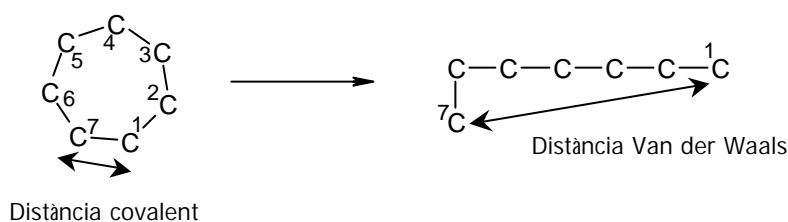


Figura 3.25: Representació de la variació de les distàncies d'enllaç durant la polimerització

En el cas dels espiroortoesters, el fet que polimeritzin amb un encongiment zero o fins i tot amb una lleugera expansió en el seu volum pot ser explicat comparant el monòmer original amb el poli(èter-ester) final, com es mostra en la figura 3.26.^{18,23} Hi ha dos processos on es pot donar contracció. Durant la polimerització, dos monòmers a una distància de Van der Waals formen un enllaç covalent i un enllaç senzill passa a doble (formació del carbonil). Tanmateix, per cada enllaç que es forma (dos àtoms passen d'una distància de Van der Waals a una distància covalent), almenys hi ha dos enllaços que es trenquen (dos àtoms a distància covalent s'allunyen fins a distància de Van der Waals), contrarestant l'encongiment produït en el primer pas.

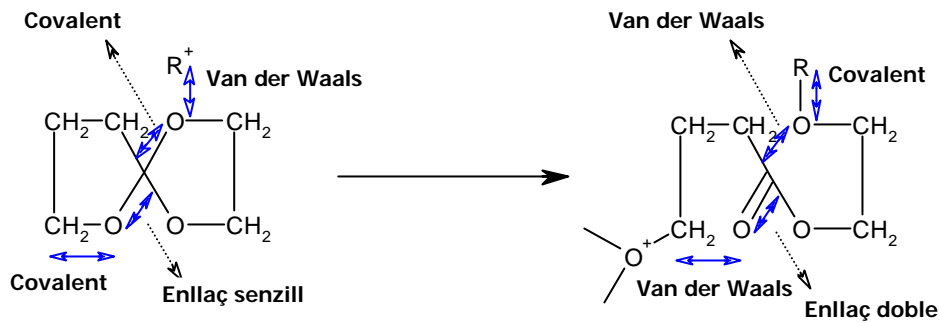


Figura 3.26: Representació de la variació de les distàncies d'enllaç durant l'homopolimerització d'epiroortoesters

La reacció entre epòxids i lactones per l'obtenció de materials entrecruats comporta quatre processos reactius (figura 3.2) que influeixen sobre la variació del volum global del material curat. La contracció ve donada per l'homopolimerització de l'epòxid i per la formació del SOE, ja que dues molècules, γ -BL i epòxid, s'uneixen per donar-ne una sola. Com el SOE es forma en les primeres etapes de la reacció, quan el material presenta baixa viscositat, aquest encongiment no donaria lloc a tensions internes. Quan té lloc l'obertura del SOE, degut a que copolimeritza amb el DGEBA o perquè homopolimeritza, la contracció del volum es veu contrarestatada per la seva expansió. Les extensions relatives en les que es produeix cadascun dels processos determinarà el canvi de volum global en el material curat. Per arribar a contraccions baixes és important assolir una elevada polimerització del SOE format i, per evitar la producció de tensió interna, aquesta polimerització ha de produir-se en l'etapa final del procés de curat després de la gelificació.

A la taula 3.7 es troben recollides les densitats dels materials estudiats abans i després del curat i el percentatge d'encongiment. Aquest ha estat calculat a partir de les densitats de les mescles abans i després de la reacció d'entrecruament. Es pot observar que a mida que augmenta la proporció de la γ -BL (assaigs 2 a 4), l'encongiment s'incrementa lleugerament. Això es degut a que una major proporció de γ -BL produeix una major quantitat de SOE, donant lloc a una major contracció. En sistemes on el SOE és addicionat a la mescla de reacció (assaig 5) s'arriba a contraccions baixes, com a conseqüència de l'obertura del SOE, ja que la seva expansió contraresta part de l'encongiment originat per l'homopolimerització de

l'epòxid. És de destacar la baixa contracció assolida en el curat de la mescla DGEBA/ γ -BL 3:1 (assaig 2).

Taula 3.7: *Valors de les densitats i de l'encongiment durant el curat de les mescles amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$*

Assaig	Formulació ^a	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm ³)	Encongiment (%)
1	DGEBA	1.159	1.197	3.3
2	DGEBA/ γ -BL 3:1	1.162	1.177	1.3
3	DGEBA/ γ -BL 2:1	1.159	1.193	2.8
4	DGEBA/ γ -BL 1:1	1.157	1.199	3.5
5	DGEBA/SOE 2:1	1.163	1.186	1.9

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

Mitjançant anàlisi termomecànica (TMA), es va estudiar el grau de contracció que sofreix la mostra al llarg del procés de curat. L'encongiment ($\Delta L=L_t-L_0$) va ser mesurat aplicant una força de 0.01 N, sota atmosfera de nitrogen. El grau d'encongiment en el TMA va ser calculat segons la següent expressió:¹²⁶

$$\alpha_{\text{TMA}} = \frac{L_t - L_0}{L_\infty - L_0}$$

on L_0 , L_t i L_∞ són, respectivament, els valors del gruix de la mostra abans de curar, a un temps t del procés reactiu i quan la mostra està totalment curada.

A la figura 3.27 es mostra la contracció ΔL que experimenta el sistema DGEBA/ γ -BL 2:1 al ser curat a 150°C en el TMA. Els resultats han estat normalitzats i expressats en forma de grau de contracció, α_{TMA} . Es pot observar una contracció, característica d'aquests sistemes, en dues etapes amb una zona intermèdia sense contracció ($\alpha_{\text{TMA}} \approx 0.7$). Com aquesta zona intermèdia no s'observa en les corbes que representen

¹²⁶ X. Ramis, A. Cadenato, J. M. Morancho, J. M. Salla, *Polymer* **44**, 2067 (2003).

les conversions d'epoxi o de γ -BL respecte el temps (figura 3.19), es pot relacionar amb algun fenomen físic, com pot ser la gelificació. Aquesta hipòtesis va ser confirmada posteriorment mitjançant assaigs de solubilitat i per càlculs teòrics.

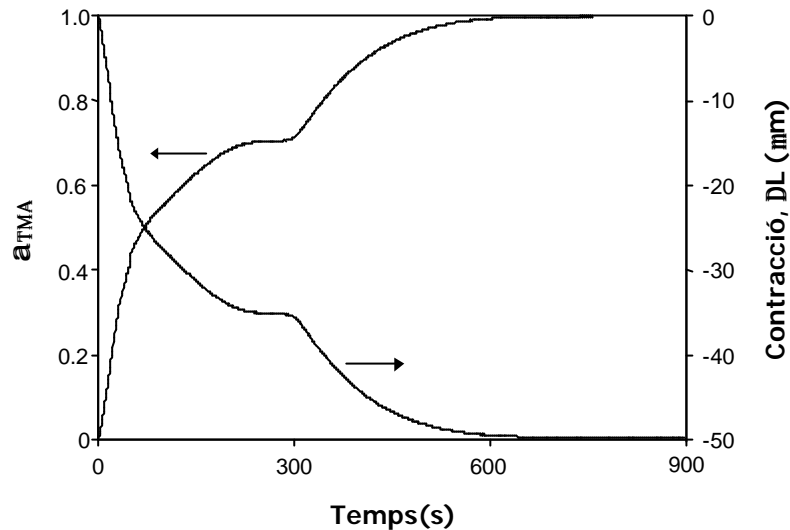


Figura 3.27: Representació de les dades de l'encongiment i a_{TMA} front a temps obtingudes pel curat d'una mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ a $150^\circ C$ en el TMA

A la figura 3.28 es mostra l'evolució de les conversions, calculades per FTIR, de les diferents espècies reactives respecte el grau de contracció, seguit per TMA, per el curat a $150^\circ C$ d'una mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$. Els valors de conversió a cada temps de curat s'han obtingut directament de la figura 3.19. Es pot observar que no existeix una relació senzilla entre la contracció i la conversió química. Això es degut a l'existència de varis processos reactius amb diferents graus de conversió. Inicialment té lloc una forta contracció degut a que els grups epoxi i lactona reaccionen de forma important i l'obertura del SOE és mínima. Aquest resultat està d'acord amb els estudis fets per FTIR on es va veure que l'obertura del SOE estava retardada respecte a la desaparició dels grups epoxi i lactona. Quan la conversió del SOE augmenta, (α_{SOE} entre 0.18 i 0.3 i entre 0.4 i 1) la reacció té lloc pràcticament sense contracció. La polimerització amb contracció (α_{SOE} 0-0.18 i 0.3-0.4) pot ser relacionada amb la reacció entre grups epoxi i lactona, mentre que la polimerització sense contracció pot ser relacionada amb la polimerització dels SOE.

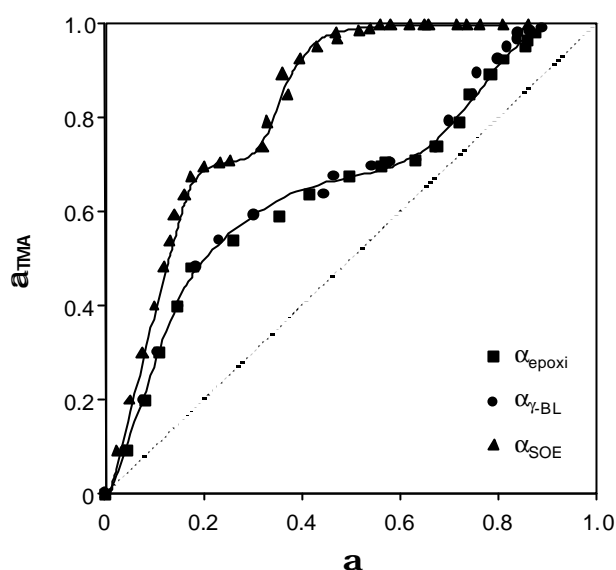


Figura 3.28: Corbes $a_{SOE}-a_{TMA}$, $a_{\gamma-BL}-a_{TMA}$ i $a_{epoxy}-a_{TMA}$ pel curat a 150°C d'una mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

Anteriorment s'ha dit que la conversió en el punt de gelificació havia estat obtinguda mitjançant assaigs de solubilitat i per càlculs teòrics. Per calcular aquesta conversió teòrica es va utilitzar l'equació de Flory:¹²⁷

$$a_{gel} = \left[\frac{1}{(f_A - 1)(f_B - 1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

on f_A i f_B són les funcionalitats de les espècies reactives. La funcionalitat del DGEBA és f_A i la funcionalitat de la γ -BL és f_B . Es va obtenir un valor de 0.57 tant si es considera l'homopolimerització del DGEBA ($f_A=4$) com la copolimerització del DGEBA amb la γ -BL o amb el SOE ($f_A=4$ i $f_B=2$).

A la figura 3.29 es mostra el grau de contracció front al temps de curat per a diferents formulacions.

¹²⁷ P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953; pp 347-398.

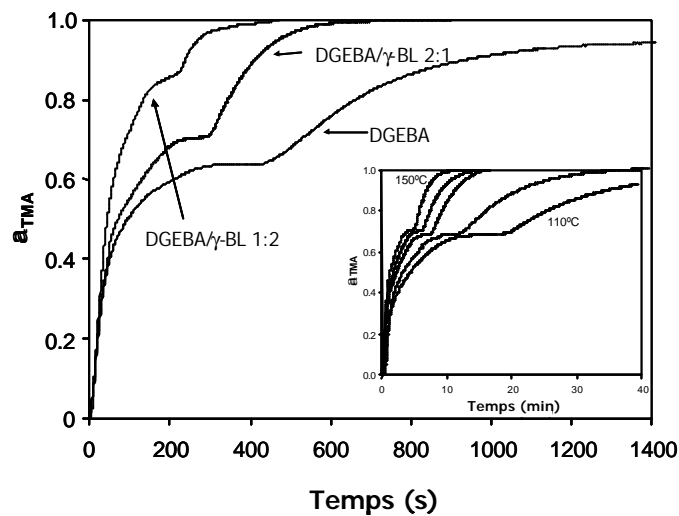


Figura 3.29: Grau de contracció respecte al temps pel curat a 150°C de DGEBA pur i dues mesclures DGEBA/g-BL catalitzats amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ determinat per TMA. Inset: Grau de contracció respecte a temps per el curat del sistema DGEBA/g-BL/Yb 2:1:1 en el TMA a 150, 140, 130, 120 i 110°C

S'han normalitzat totes les conversions de les diferents formulacions a 1. S'observa que en augmentar el contingut de γ -BL en el medi de reacció el material gelifica a graus de contracció més alts. Així doncs, podem dir, que a l'addicionar γ -BL en el medi de reacció es redueix la contracció després de la gelificació i escurça el temps en que s'arriba a la gelificació.

A l'inset de la mateixa figura es mostren les corbes del grau de contracció front al temps de curat pel sistema DGEBA/ γ -BL/Yb 2:1:1 a diferents temperatures de curat. Pot observar-se que la regió intermèdia sense contracció és un fenomen isoconversional, ja que el grau de contracció al qual s'arriba és independent de la temperatura.¹⁴ S'ha estimat que el grau de conversió química global que s'arriba en aquesta regió és aproximadament del 0.5-0.6 (veure a la figura 3.28 α_{epoxi} i $\alpha_{\gamma\text{-BL}}$). Totes aquestes dades, juntament amb el fet de que la conversió química en el punt gel (α_{gel}) va ser avaluada mitjançant proves de solubilitat obtenint-se un valor de 0.55, ens confirmen que el canvi en el pendent de la corba de contracció està associada a la gelificació.

3.2.8. Estudi de l'estabilitat tèrmica

L'anàlisi termogravimètrica és la branca de l'anàlisi tèrmica que estudia el canvi de la massa de la mostra en funció de la temperatura. S'utilitza per caracteritzar la descomposició i l'estabilitat tèrmica dels materials sota una gran varietat de condicions.¹²⁸ A la figura 3.30 es mostren les corbes termogravimètriques d'alguns dels materials obtinguts.

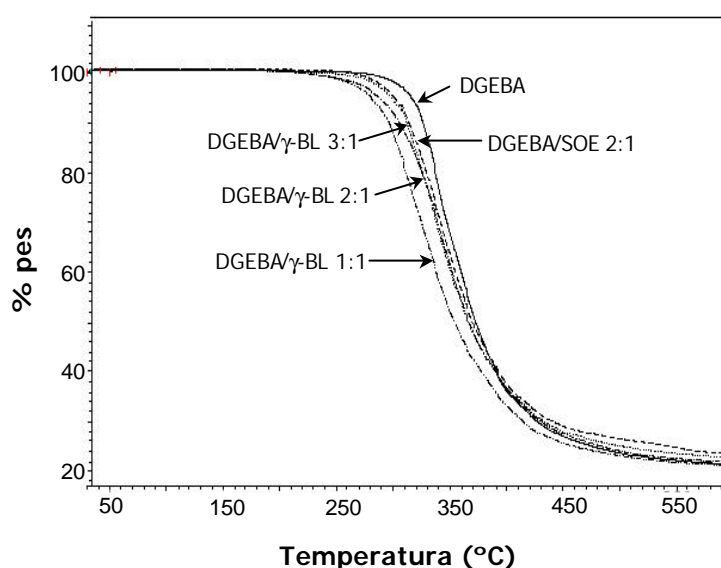


Figura 3.30: Corbes termogravimètriques de diferents materials termoestables obtinguts per curat de mescles de DGEBA/ γ -BL amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ sota atmosfera de N_2

Es pot observar que quan s'incrementa la proporció de lactona hi ha una lleugera disminució de l'estabilitat tèrmica. Aquest fet podria ser degut a una menor densitat d'entrecreuament i/o a una major proporció de grups ester a la xarxa. Cal assenyalar que la copolimerització del DGEBA amb SOE prèviament sintetitzat dona lloc a una cadena lineal més llarga entre punts d'entrecreuament i a una proporció de grups ester/èter de 1/5. La major estabilitat d'aquest material sembla indicar que l'estabilitat tèrmica està influenciada principalment per la menor proporció de grups ester presents a la xarxa polimèrica. També, però, s'ha de tenir en compte que una major proporció de lactona fa disminuir la proporció d'anells aromàtics presents en el polímer, el que

¹²⁸ T. Hatakeyama, F. X. Quinn, "Thermal Analysis" John Wiley & Sons, Chichester, 1994.

també pot contribuir a la disminució de l'estabilitat tèrmica d'aquests materials. Pel que fa a la menor estabilitat tèrmica de la mostra obtinguda amb proporcions molars de DGEBA/ γ -BL 1:1 està relacionada amb la presència de lactona que no ha reaccionat i que queda atrapada a la xarxa actuant com a plastificant, i que s'allibera a altes temperatures en escalfar.

3.2.9. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

Els polímers entrecreuats es caracteritzen per presentar propietats mecàniques molt diferents depenent de la temperatura de l'assaig. Aquests intervals de comportament formen el que es denomina regions viscoelàstiques, com es mostra en la figura 3.31.

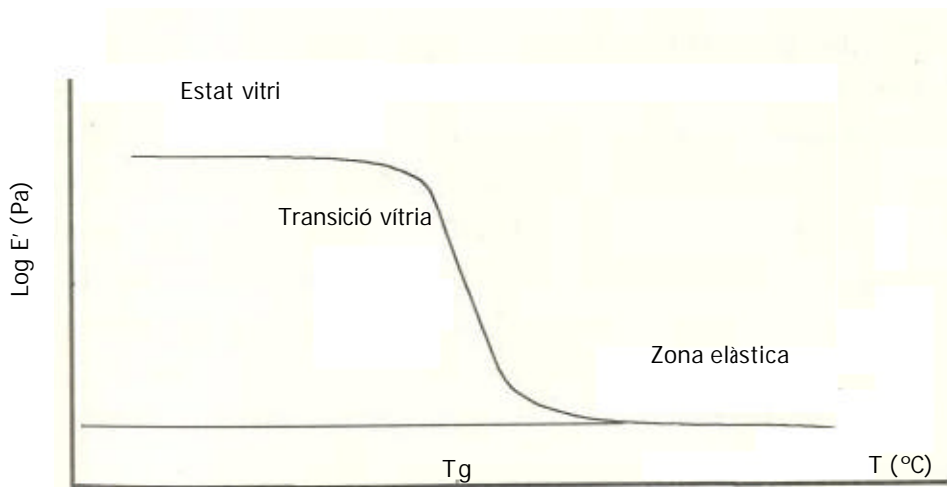


Figura 3.31: Variació del mòdul d'elasticitat amb la temperatura, on s'observa tres regions de comportament viscoelàstic diferent en el cas dels polímers entrecreuats

El comportament en aquestes tres regions és molt diferent. En la regió vítria el polímer es comporta com un sòlid rígid indeformable, de manera que per produir-li una petita deformació es requereix una tensió molt alta. En la regió viscoelàstica o transició vítria el material passa d'un estat vítria a un estat cautxú de manera que la rigidesa del material disminueix ràpidament. Finalment es troba una última regió on el material es fa molt més elàstic amb baixos valors del mòdul. En els polímers entrecreuats aquesta

regió es manté, inclòs a temperatures elevades, fins la degradació, sense que aparegui fluï desà. El mòdul en la zona elàstica depèn de la densitat d'entrecreuat. Si un material està molt entrecreuat, la deformació que experimenta quan se li aplica una força externa serà menor que en el cas d'un polímer menys entrecreuat, per una tensió donada, el que es tradueix en que el mòdul en la zona elàstica és proporcional a la densitat de nusos del material.

L'assaig dinamomecànic consisteix en aplicar a un material una força sinusoidal per estudiar la resposta del material, la qual també serà sinusoidal. Aquesta resposta presenta un cert desfasament respecte a la força aplicada, ja que les cadenes del polímer no tenen temps suficient per relaxar-se. La deformació variable amb el temps, es tradueix en el polímer en moviments moleculars de les seves cadenes, les quals modifiquen la conformació per adaptar-se a la força aplicada.¹²⁹ A partir d'aquests assaigs es pot calcular l'anomenat mòdul d'emmagatzematge (E'), que representa la resposta elàstica del material, és a dir, la part de l'energia que el material absorbeix i que després pot ser recuperada. També es pot calcular el mòdul de pèrdues (E'') que està associat a la part viscosa del material i que representa la dissipació d'energia degut a la fricció interna de les molècules i que no pot ser recuperada. El quocient entre aquests dos mòduls és la tangent de pèrdues o factor de dissipació ($\tan \delta = E''/E'$) i representa el desfasatge entre la força aplicada i la resposta del material.¹³⁰

La tangent de pèrdues és un paràmetre molt sensible als canvis de mobilitat segmental i local que tenen lloc en els polímers. La seva sensibilitat és molt superior a la de les tècniques calorimètriques convencionals com el DSC, ja que a vegades, quan el material està altament entrecreuat, l'increment de la capacitat calorífica que implica el pas de l'estat vítri a l'estat cautxú no és molt important, de manera que la determinació exacta de la temperatura de transició vítria es fa difícil.

La variació del mòdul d'emmagatzematge, E' , en funció de la temperatura ens dona informació sobre les condicions límit en les que es pot utilitzar els materials termoestables. Quan el material està a temperatures properes a les de la T_g , les seves propietats mecàniques disminueixen bruscament. Per això, a nivell tecnològic, és

¹²⁹ I. Katime, C. Cesteros, "Química física macromolecular II. Disoluciones y estado sólido", Servicio Editorial, Bilbao, 2002.

¹³⁰ L. E Nielsen, R. F. Landel, "Mechanical Properties of Copolymer and Composites", 2n ed. New York, 1994.

necessari conèixer la temperatura a la qual el material comença a perdre les propietats requerides en una aplicació determinada.

Una via per la caracterització de la densitat d'entrecreuament que presenten els materials termoestables és a partir de la mesura del mòdul d'emmagatzematge a temperatures superiors a la de la transició vítria, és a dir, en l'estat elàstic, segons la teoria de l'elasticitat del cautxú.¹³¹

En les xarxes polimèriques de pes molecular infinit, es possible calcular la densitat d'entrecreuament a partir del pes molecular promig entre dos punts d'entrecreuament ($\overline{M_c}$) aplicant la teoria de l'elasticitat:¹³¹

$$\overline{M_c} = \frac{3\phi \delta R T}{E'_r}$$

on ϕ és el que s'anomena "front factor" i que s'ha pres com a valor la unitat,^{132,133} δ és la densitat de la mostra; R és la constant universal dels gasos; T la temperatura en Kelvin i E'_r és el mòdul del material relaxat (zona elàstica). Aquesta teoria és la més senzilla si bé se'n han desenvolupat d'altres més elaborades.¹³⁴

A la figura 3.32 es comparen els mòduls d'emmagatzematge en escala logarítmica en funció de la temperatura del DGEBA pur i dels sistemes que contenen diferents proporcions molars de DGEBA/ γ -BL catalitzats amb 1 phr de triflat d'iterbi. Es pot apreciar la diferent evolució del mòdul d'emmagatzematge segons el contingut de lactona en el sistema reactiu. Inicialment sembla que el mòdul sigui menor a mida que augmenta la proporció de lactona. A més s'observa que a mida que disminueix la quantitat de lactona el mòdul es manté fins a temperatures més altes, és a dir, que la zona de transició és produeix a majors temperatures. La mostra amb proporcions molars DGEBA/ γ -BL 1:1 presenta la transició a menors temperatures degut a que és la que està menys entrecreuada i degut també a l'efecte plastificant de la lactona que no s'ha incorporat químicament a la xarxa.

¹³¹ A. V. Tobolsky, D. W. Carslon, N. Indictor, J. Polym. Sci. **54**, 175 (1960).

¹³² A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5927 (1958).

¹³³ W. W. Graessley, Adv. Polym. Sci. **16**, 1 (1974).

¹³⁴ J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, "Thermosetting Polymers", ed. Marcel Dekker, New York, 2002.

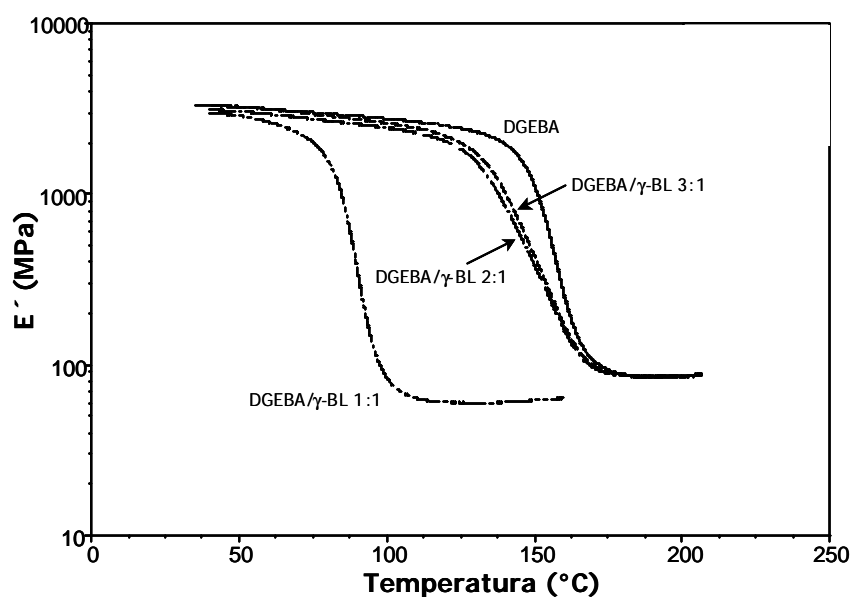


Figura 3.32: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/g-BL en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

També s'ha comparat l'evolució de la tangent de pèrdues front a la temperatura per els sistemes que contenen diferents proporcions molars de DGEBA/g-BL així com per a l'homopolimerització del DGEBA pur catalitzats amb 1 phr de triflat d'iterbi (figura 3.33). Com es pot observar, proporcions molt altes de lactona porten a una disminució de la temperatura del màxim de la $\tan \delta$. L'amplada del senyal i l'aparició d'una espatlla de les proporcions DGEBA/g-BL 2:1 i 3:1 sembla indicar la presència d'alguna inhomogeneïtat de la mostra o bé la formació de copolímers de bloc. Les inhomogeneïtats són processos a l'atzar que són difícils de controlar. En els sistemes no ideals, la desviació més notable respecte de les teories estadístiques ideals és el desplaçament del punt gel a valors de conversió més alts. D'altra banda, mentre que en les polimeritzacions per passos el pes molecular s'incrementa gradualment, les reaccions en cadena produeixen des del principi de la reacció cadenes molt llargues que queden disperses en els monòmers. Així la formació de xarxes per polimerització en cadena és un procés intrínscament inhomogeni. A més, aquest tipus de polimerització dóna lloc a processos de ciclació interna que poden portar a molècules entrecruades de forma molt compacta anomenades micropartícules entrecruades (CMP) al principi de la reacció, el que produeix una separació de fases.¹³⁴ En el nostre sistema reactiu, a més d'una polimerització en cadena, existeix la competició entre les diferents reaccions del procés de curat, el que pot conduir a una major

inhomogeneïtat. Un altre factor que pot influir en la inhomogeneïtat és conseqüència de la transmissió del calor a través de la mostra que podria portar a diferents graus de curat en l'interior de la mateixa.^{130,135} D'altra banda, donat que hi ha un excés d'epòxid, es podria esperar un creixement final de cadena format exclusivament per polieterificació, el que conduiria a la formació d'estructures de bloc. Per últim, l'addició de lactona a la mostra porta a un increment gradual de la conversió en el punt de gelificació (figura 3.29) el que demostra que el sistema s'allunya del comportament ideal predit per Flory,¹²⁷ el que també pot ser l'origen de les inhomogeneïtats.¹³⁴

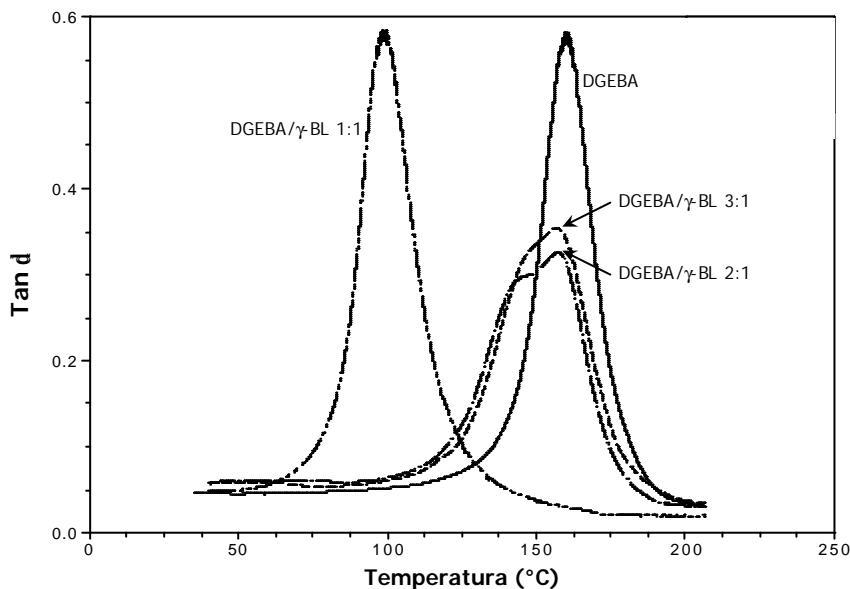


Figura 3.33: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

A la taula 3.8 es mostren els valors de la $\tan \delta$, el mòdul relaxat i el pes molecular promig entre nusos per als diferents sistemes catalitzats amb triflat d'iterbi. Com es pot observar, la $\tan \delta$ i el valor del mòdul relaxat disminueixen en augmentar la proporció de lactona. Els valors del pes molecular promig entre nusos reflecteixen com la lactona produeix una expansió de la xarxa tridimensional en les proporcions que s'incorpora totalment (assaigs 2 i 3).

¹³⁵ B. H. Stuart, "Polymer Analysis", John Wiley & Sons, New York, 2002.

Taula 3.8: Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i pes molecular promig entre nusos pels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/g-BL catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

Assaig	Formulació ^a	Tan δ_{max} (°C)	E_r (MPa)	Γ_{polimer} (g/cm ³)	$\overline{M_c}$ (g/mol)
1	DGEBA	160	86.6	1.197	163
2	DGEBA/ γ -BL 3:1	142/159	82.2	1.177	169
3	DGEBA/ γ -BL 2:1	140/158	80.0	1.193	175
4	DGEBA/ γ -BL 1:1	98	43.8	1.199	280

^a Les composicions estan expressades en relacions molars

També es va estudiar la variació del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les mostres DGEBA/ γ -BL en relació molar 2:1 catalitzades amb diferents proporcions de triflat d'iterbi (figura 3.34).

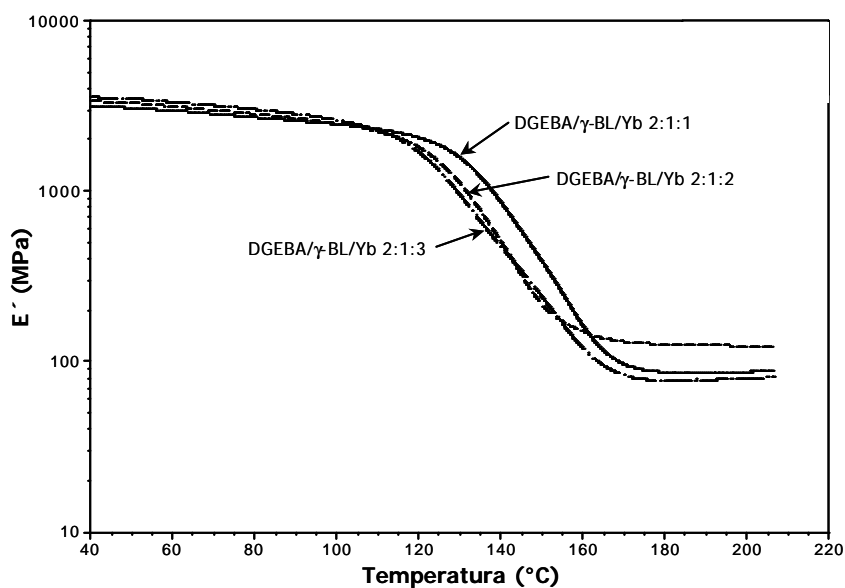


Figura 3.34: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/g-BL 2:1 catalitzats amb diferents proporcions de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

Es pot observar el comportament similar de les tres mostres. Inicialment presenten un mòdul elevat i no presenten grans canvis a mida que augmenta la temperatura. Quan s'arriba a una temperatura al voltant de 120°C s'observa que en

tots tres casos es produeix un canvi brusc del mòdul, sent lleugerament desplaçat a temperatures més altes per a la mostra catalitzada amb 2 phr de catalitzador. Cal recordar que un augment de la proporció de catalitzador afavoreix de manera diferent els processos reactius que tenen lloc durant el curat i el mecanisme de propagació, el que fa que la xarxa obtinguda no sigui la mateixa en tots els casos.

D'altra banda s'han comparat les tangents de pèrdues per aquests sistemes observant-se que la mostra que conté major quantitat de catalitzador és la que té més ben definida els dos màxims de la tangent de pèrdues, mentre que la mostra catalitzada amb 2 phr sembla presentar una major homogeneïtat (figura 3.35).

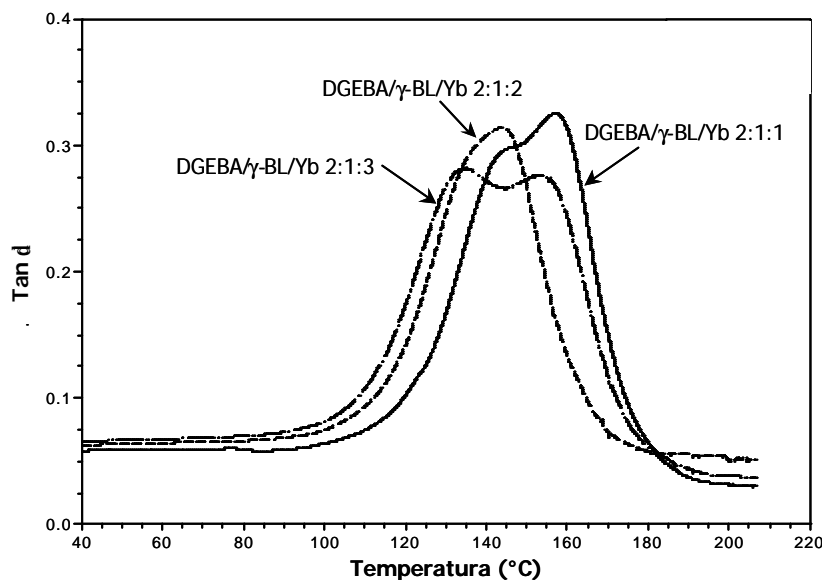


Figura 3.35: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mescles DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb diferents proporcions de $Yb(TfO)_3$

A la taula 3.9 es recullen les dades termodinamomecàniques obtingudes per aquestes mostres. Es pot veure que el valor obtingut per la tangent de pèrdues per a la mostra catalitzada amb 2 phr de triflat d'iterbi és el menor, fet que concorda amb l'observat per calorimetria diferencial. Resulta sorprenent el baix valor obtingut pel pes molecular promig entre nusos per aquesta mostra que no explica el baix valor de la tangent de pèrdues.

Taula 3.9: Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i pes molecular promig entre nusos pels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb diferents proporcions de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

Assaig	Formulació ^a	Tan $d_{\text{màx}}$ (°C)	E'_r (MPa)	$\Gamma_{\text{polímer}}$ (g/cm ³)	$\overline{M_c}$ (g/mol)
1	DGEBA/ γ -BL 2:1:1	140/158	80.0	1.193	175
2	DGEBA/ γ -BL 2:1:2	142	128.4	1.200	106
3	DGEBA/ γ -BL 2:1:3	135/154	78.4	1.203	181

^a Les composicions estan expressades en relacions molars exceptuant el contingut de triflat d'iterbi que està expressat en phr

3.3. Estudi del curat de mescles reï na de DGEBA/g-BL amb triflat de lantà com a iniciador

El següent objectiu que es va plantejar va ser l'estudi de la influència del metall en l'activitat catalítica de diferents triflats de lantànid. Els triflats estudiats foren els de lantà (La), samari (Sm), disprosi (Dy) i erbi (Er) per poder-los comparar amb els resultats obtinguts amb el triflat d'iterbi.

Les principals diferències en el sistema de curat poden ser degudes a l'acidesa del metall, que està relacionada amb les propietats electròniques intrínseques i de la contracció dels lantànids. Aquesta contracció que sofreixen els elements de terres rares fa disminuir el radi iònic a l'incrementar el nombre atòmic (veure figura 3.36). Pel que fa a l'acidesa de Lewis, aquesta augmenta en general amb el nombre atòmic, és a dir, quan disminueix el radi iònic del metall.⁹⁵

Segons la terminologia de Pearson d'àcids i bases durs i tous,¹³⁶ els cations lantànids poden ser considerats com àcids durs, per tant preferiblement interaccionaran amb bases dures. Aquest fet justifica la seva elevada oxofilia com a factor important en la quimioselectivitat en transformacions catalitzades per lantànids. Si observem la figura 3.36, podem veure que el radi disminueix des del catió lantà fins a l'iterbi,⁹⁵ per tant la duresa segons Pearson augmenta del lantà a l'iterbi.¹³⁶

¹³⁶ R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).

Per veure com afecta aquesta diferència d'acidesa de Lewis i d'oxofília en la reactivitat del sistema epoxi/lactona, es va estudiar primerament el triflat de lantà com a catalitzador ja que l'ió lantà és el que presenta una major diferència amb el d'iterbi.

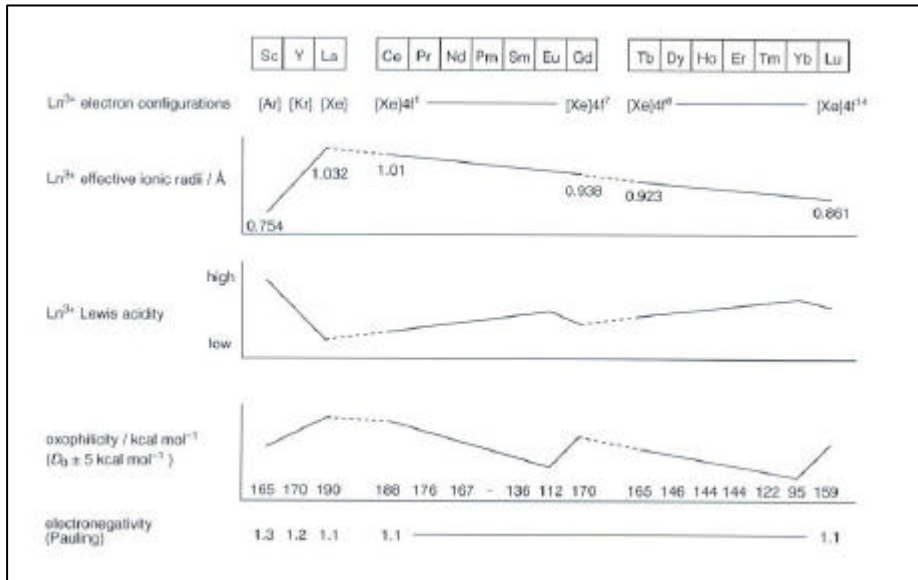


Figura 3.36: Característiques dels lantànids i les terres rares i dels cations corresponents. D_0 = energia de dissociació de l'enllaç metall-oxigen.

3.3.1. Estudi per DSC del procés de curat

A l'igual que amb el triflat d'iterbi es va fer un estudi similar per al DGEBA pur i per a diferents mesclades de DGEBA/ γ -BL amb relacions molars de 1:1, 2:1 i 3:1 utilitzant 1 phr de La(TfO)₃ com a catalitzador.

A la figura 3.37 es poden veure les corbes calorimètriques corresponents als escanaments dinàmics de mostres de DGEBA pur i de les mesclades de DGEBA amb γ -BL utilitzant 1 phr de La(TfO)₃.

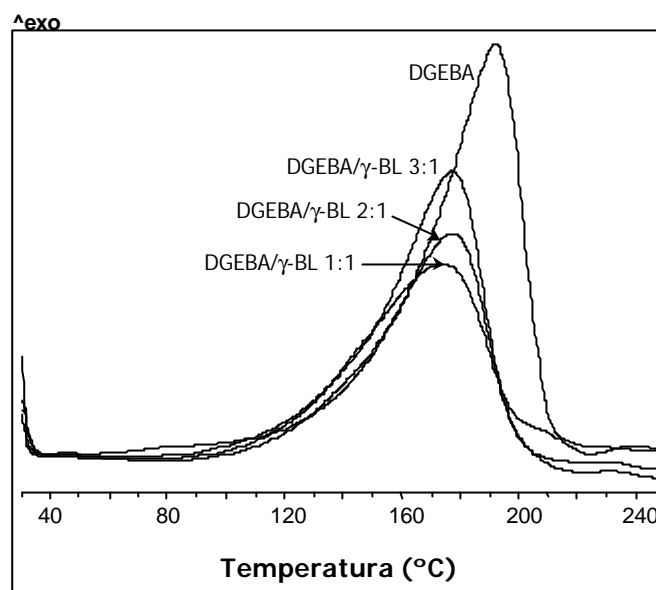


Figura 3.37: Dades calorimètriques obtingudes per DSC de les mescles DGEBA/ γ -BL amb diferents proporcions molars catalitzades per 1 phr dels diferents triflat de lantànid

A la taula 3.10 es troben recollides les dades calorimètriques obtingudes per escalfament a 10°C/min en el DSC dels sistemes anteriorment esmentats.

Taula 3.10: Dades calorimètriques obtingudes per DSC de les diferents composicions de les mescles estudiades catalitzades amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Assaig	Formulació ^a	mols cat./ eq. epoxi	T _g (°C)	T _{max} (°C)	DH (J/g)	DH ^b (kJ/ee)
1	DGEBA	0.0032	127	192	551	104.0
2	DGEBA/ γ -BL 3:1	0.0034	106	177	440	90.1
3	DGEBA/ γ -BL 2:1	0.0035	93	177	409	87.0
4	DGEBA/ γ -BL 1:1	0.0039	72	174	381	90.2

^a Les composicions de les diferents formulacions estan expressades en relació molar

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

Com era d'esperar, quan s'augmenta la proporció de lactona en el sistema reactiu disminueixen els valors de la T_g i de l'entalpia total. La disminució de la

temperatura de transició vítria es pot atribuir a l'allargament de la cadena lineal entre punts d'entrecreuament i/o a l'efecte plastificant de la γ -butirolactona que no ha reaccionat. Els valors de l'entalpia, com s'ha dit anteriorment, es poden relacionar principalment amb l'obertura dels anells epòxids.

Si es comparen els resultats obtinguts amb el triflat de lantà amb els valors obtinguts amb el triflat d'iterbi (taula 3.1) podem veure que els valors de la T_g i els de l'entalpia per equivalent epòxid són lleugerament inferiors pel lantà. Aquest resultat sembla indicar un menor grau d'entrecreuament quan s'utilitza el triflat de lantà com a catalitzador.

L'efecte del triflat de lantà com a catalitzador va ser estudiat dinàmicament per DSC. La figura 3.38 mostra les corbes de grau de conversió respecte a la temperatura per a les diferents formulacions de DGEBA i γ -BL curades dinàmicament.

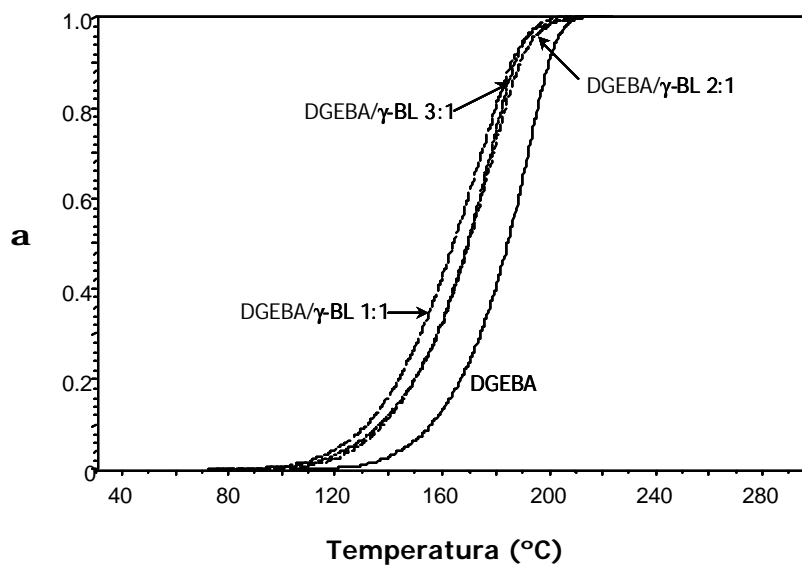


Figura 3.38: Grau de conversió front a temperatura de curat obtinguts dinàmicament per DSC dels diferents sistemes DGEBA/g-BL catalitzats per 1 phr de $La(TfO)_3$

S'observa que l'addició de la γ -butirolactona fa incrementar la velocitat de reacció, com ja es va observar amb el triflat d'iterbi. Es van donar, com a possibles explicacions, que aquest increment de velocitat podia ser causat per tres factors:

l'activació dels monòmers, l'homogeneïtat de la mescla i la baixa viscositat del medi. La gran diferència en l'acceleració de les mescles que contenen γ -BL (molt semblant entre elles) respecte a la del DGEBA pur permet concloure que l'activació dels monòmers és el factor determinant ja que la solubilització del catalitzador requereix molt poca quantitat de lactona i la viscositat del medi sembla no influir d'una mescla a l'altra.

Mitjançant el mètode isoconversional¹¹⁷ es va trobar la dependència de l'energia d'activació front al grau de conversió dels diferents sistemes amb 1 phr de catalitzador (figura 3.39).

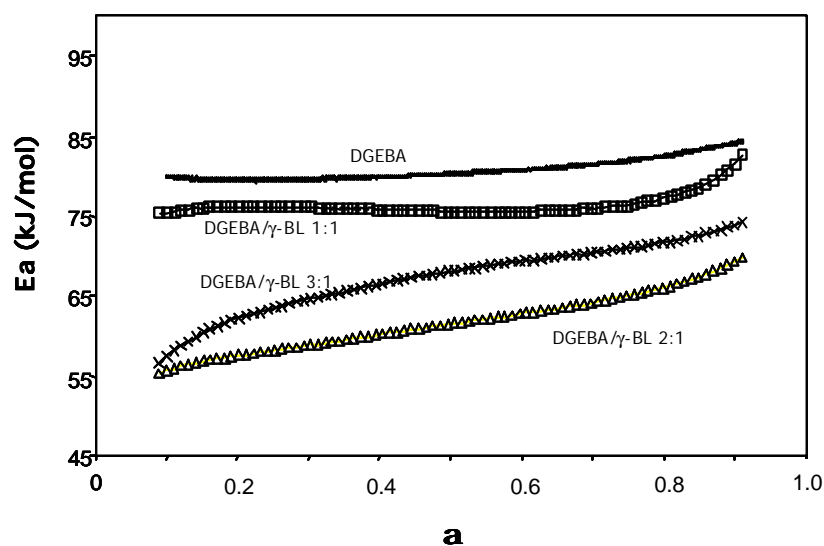


Figura 3.39: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat del DGEBA pur i de mescles DGEBA/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

L'energia d'activació de l'homopolimerització del DGEBA és pràcticament constant entre el 10% i el 90% de conversió i és superior a la dels altres sistemes. Quan s'addiciona la lactona, l'energia d'activació disminueix però no de forma proporcional a la quantitat de lactona. Si observem les energies d'activació per a les formulacions DGEBA/ γ -BL 3:1 i 2:1, podem veure com aquesta augmenta lleugerament durant el procés de curat. Aquest increment podria indicar que al final del curat l'homopolimerització de l'epòxid és el procés predominant.

Utilitzant l'equació de Coats-Redfern¹²¹ i a partir dels màxim del pic de l'exoterma a diferents velocitats de calentament es van calcular els paràmetres cinètics associats a

les corbes calorimètriques del curat per a les diferents formulacions de DGEBA/ γ -BL amb 1 phr de triflat de lantà. Aquesta equació ens permet calcular l'energia d'activació i el factor pre-exponencial aplicant el model cinètic R_3 utilitzat anteriorment. Els resultats es mostren a la taula 3.11.

Taula 3.11: Paràmetres cinètics del curat del DGEBA pur i de mescles DGEBA/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Assaig	Formulació ^a	E_a^b (kJ/mol)	$\ln A^c$ (s ⁻¹)	$K_{150^\circ C} \cdot 10^{3e}$ (s ⁻¹)
1	DGEBA	80.3	14.73	0.30
2	DGEBA/ γ -BL 3:1	68.9	11.99	0.50
3	DGEBA/ γ -BL 2:1	62.8	10.42	0.59
4	DGEBA/ γ -BL 1:1	70.8	12.93	0.75

^a Composicions expressades en relacions molars

^b Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^c Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R_3 per $\alpha=0.5$

^e Constant de velocitat a 150°C calculada mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

L'addició de la lactona disminueix l'energia d'activació, com ja s'ha havia vist amb el triflat d'iterbi, però en aquest cas no és proporcional a la quantitat de γ -BL addicionada. Degut a l'efecte compensatori entre l'energia d'activació i el factor pre-exponencial és necessari calcular la constant de velocitat (k) per poder comparar els paràmetres cinètics. La constant de velocitat s'ha calculat mitjançant l'equació d'Arrhenius a partir de l'energia d'activació i del factor pre-exponencial a una temperatura de 150°C. L'addició de lactona a la mescla augmenta de forma important el valor de la constant de velocitat (assaig 1 i 2). L'addició d'una major proporció de γ -BL segueix incrementant la $k_{150^\circ C}$. Aquest resultat concorda amb els observats en els sistemes catalitzats amb triflat d'iterbi i amb l'observació descrita per Tighzert i col.⁵² per sistemes catalitzats amb complexos de BF_3 /amina.

3.3.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat

De forma similar a l'estudi amb iterbi, per determinar les espècies actives a l'inici de la reacció es va preparar una mostra de PGE/ γ -BL/La(TfO)₃ en relació molar 5:5:1 i es va enregistrar l'espectre d'infraroig per veure la coordinació del lantà. En el cas del triflat d'iterbi s'havia vist que el metall es coordinava tant amb l'epòxid com amb la lactona, de manera que la iniciació tenia lloc a través de dues espècies actives diferents. A la figura 3.40 es comparen els dos espectres d'infraroig de les mescles PGE/ γ -BL/La(TfO)₃ (a) i PGE/ γ -BL/Yb(TfO)₃ (b).

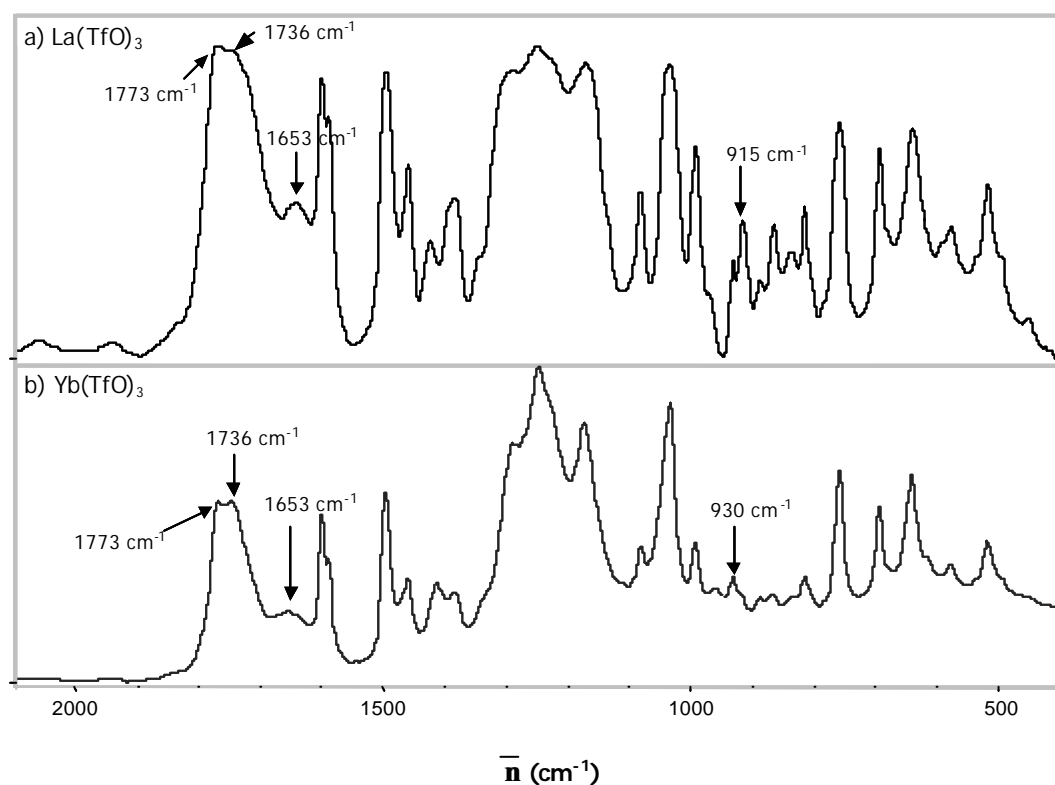


Figura 3.40: Espectres de FTIR de a) mescla de PGE/ γ -BL/La(TfO)₃ i b) mescla de PGE/ γ -BL/Yb(TfO)₃ en relacions molars 5:5:1.

En tots dos casos s'observa que la banda carbonílica de la lactona, a 1773 cm⁻¹, es desplaça a freqüències menors en presència del lantànid, el que indica que els dos metalls es coordinen amb l'oxigen carbonílic. La principal diferència entre els dos es

troba en la banda d'epoxi. Amb el triflat d'iterbi aquesta banda es desplaça a freqüències majors (930 cm^{-1}) mentre que amb el triflat de lantà es manté a 915 cm^{-1} . Aquest resultat indica que el triflat d'iterbi es coordina millor a l'oxigen oxirànic que el triflat de lantà. La preferència en coordinar-se a l'epoxi o a la lactona es pot relacionar amb la teoria de Pearson¹³⁶ d'àcids i bases durs i tous. Segons aquesta teoria, el catió iterbi al ser un àcid dur es coordinarà amb una base dura com és l'oxigen oxirànic, mentre que el catió lantà al ser un àcid més tou es coordinarà amb el grup ester de la lactona per ser una base més tova.

La reacció de curat també va ser seguida per FTIR amb el mateix procediment seguit en el cas de l'iterbi. Amb el lantà es va observar com la banda característica de la lactona a 1773 cm^{-1} disminuïa a mida que tenia lloc la reacció i com anava apareixent la banda a 1736 cm^{-1} atribuïble al grup ester lineal format per la polimerització del SOE. La desaparició total de la banda a 915 cm^{-1} , que correspon a l'epoxi, va demostrar que el DGEBA polimeritza completament.

A la figura 3.41 es troba representada l'evolució de les conversions amb el temps per a la formulació DGEBA/ γ -BL/La 2:1:1 durant el curat a 150°C en l'espectròmetre FTIR. A diferència de la mostra que contenia com a catalitzador el triflat d'iterbi (figura 3.19), en aquest cas la lactona reacciona més ràpidament que els grups epoxi i desapareix completament abans de que hagin reaccionat tot els oxirans. La desaparició de la γ -BL, ja que no homopolimeritza, només pot ser deguda a la formació de SOEs. Si observem la conversió del SOE, a l'igual que amb la mostra DGEBA/ γ -BL/Yb 2:1:1, la seva polimerització succeeix retardada respecte a la conversió de l'epoxi i de la lactona, ja que primer s'ha de formar el SOE en el medi de reacció. Es pot veure que a l'inici del procés de curat el SOE reacciona més ràpidament, fins a una conversió del 0.2 aproximadament. Després d'aquest valor la seva evolució és més lenta, quedant al final de la reacció un 30-40% de SOE sense reaccionar. Aquests resultats són bastant diferents als obtinguts amb el triflat d'iterbi, ja que amb aquest catalitzador la lactona i l'èpoxid reaccionaven de forma similar i el SOE, encara que reaccionés de forma més lenta, arribava a la conversió completa.

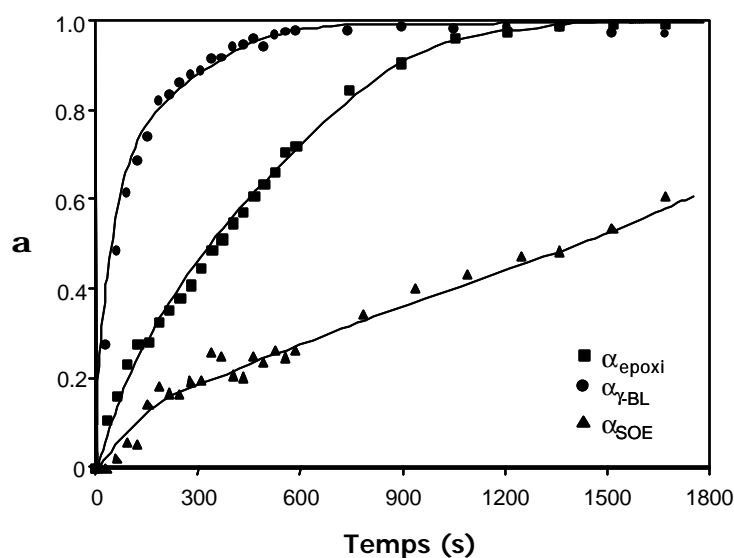


Figura 3.41: Conversions dels grups epoxi, γ -BL i SOE front a temps pel curat en el FTIR/ATR a 150°C de mescles DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

A la figura 3.42 es compara la variació de la conversió de SOE i de l'epòxid front a la conversió de lactona per a les mostres DGEBA/ γ -BL 2:1 utilitzant el triflat de lantà (símbols buits) i el triflat d'iterbi (símbols plens). La comparació de les corbes permet visualitzar la diferent evolució de cadascun dels sistemes quan s'utilitzen ambdós catalitzadors. $\alpha_{\gamma\text{-BL}}$ fa referència al SOE que es forma i α_{SOE} al SOE que polimeritza. La diferència entre ambdues magnituds representa la proporció de SOE present en el medi de reacció. Quan s'utilitza el triflat de lantà, el SOE es forma més ràpidament que quan es treballa amb el triflat d'iterbi, però pràcticament no polimeritza fins que s'arriba a una conversió de lactona de 0.6. Després d'aquest punt, el SOE comença a polimeritzar mentre més SOE es segueix formant. Quan gairebé tota la lactona ha reaccionat i pràcticament ja no n'hi ha en el medi de reacció, el SOE polimeritza ràpidament fins a arribar a una conversió del 60-70%, quedant un 30-40% de grups SOE en el final de la cadena polimèrica que no arriben a reaccionar. Aquest resultat concorda amb l'obtenció d'un valor de T_g i una entalpia de reacció lleugerament més baixes respecte al valor obtingut amb l'iterbi, ja que al quedar SOE sense reaccionar disminueix el grau d'entrecruament. Per tant, podem dir que la polimerització del SOE té lloc més fàcilment quan es treballa amb sals d'iterbi ja que en aquest cas, com es veu a la figura, el SOE polimeritza completament. A partir d'aquests resultats es pot pensar que els dos triflats de lantànid catalitzen de diferent manera les diferents

reaccions elementals que tenen lloc durant el curat, és a dir, que l'extensió en la qual contribueixen els quatre processos elementals és diferent. Si es compara la conversió de l'epòxid front a la conversió de lactona es pot tornar a veure el diferent comportament dels dos iniciadors. Quan s'utilitza el triflat d'iterbi la conversió de la lactona i de l'epòxid són similars, mentre que amb el triflat de lantà la reacció de la lactona amb l'epòxid està més afavorida que l'homopolimerització de l'epòxid. Això indica que l'homopolimerització de l'epòxid tindrà lloc majoritàriament quan la conversió de la lactona sigui superior al 75%. La copolimerització del SOE amb l'epòxid té lloc entre un 0.3 i un 0.7 de conversió d'epoxi.

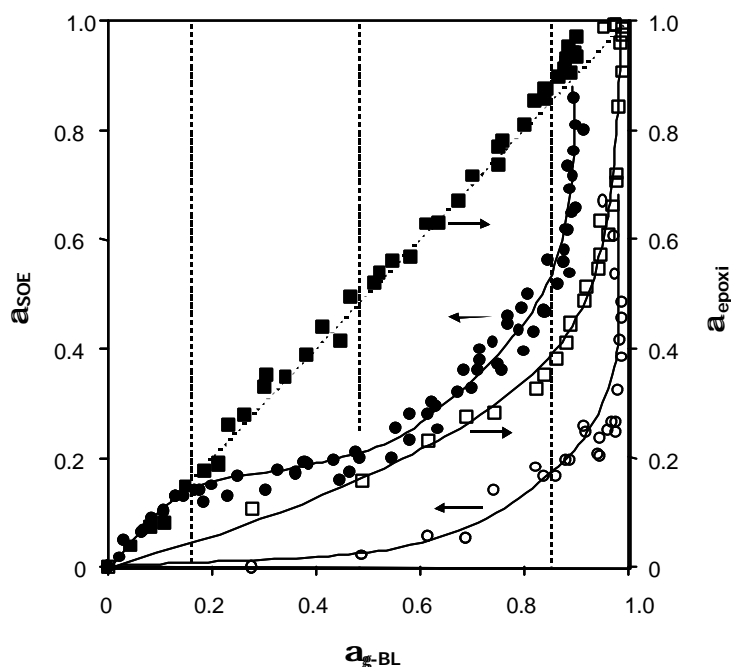


Figura 3.42: Corbes $a_{g-BL}-a_{SOE}$ i $a_{g-BL}-a_{epoxy}$ pel curat en el FTIR/ATR a 150°C de mescles DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ (símbols plens) i amb 1 phr de $La(TfO)_3$ (símbols buits)

3.3.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat

També es va estudiar el grau d'encongiment produït en aquest sistema per veure s'hi havien diferències significatives entre els dos triflats de lantànid. A la taula 3.12 es troben recollides les densitats dels materials abans i després del curat. A l'igual que

amb el triflat d'iterbi, a mida que s'augmenta la proporció de lactona s'incrementa l'encongiment com a conseqüència d'una major formació de SOE en el medi de reacció, sent la proporció DGEBA/ γ -BL 3:1 la que millor resultat dona des d'aquest punt de vista.

Taula 3.12: Valors de les densitats i de l'encongiment durant el curat de les mescles amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Assaig	Formulació ^a	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm ³)	ρ_{polymer} (g/cm ³)	Encongiment (%)
1	DGEBA	1.159	1.194	3.0
2	DGEBA/ γ -BL 3:1	1.162	1.177	1.3
3	DGEBA/ γ -BL 2:1	1.159	1.194	3.0
4	DGEBA/ γ -BL 1:1	1.157	1.204	4.1

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

A la figura 3.43 es mostra el grau d'encongiment normalitzat que té lloc durant el curat del sistema DGEBA/ γ -BL/La 2:1:1 a 150°C mesurat per TMA.

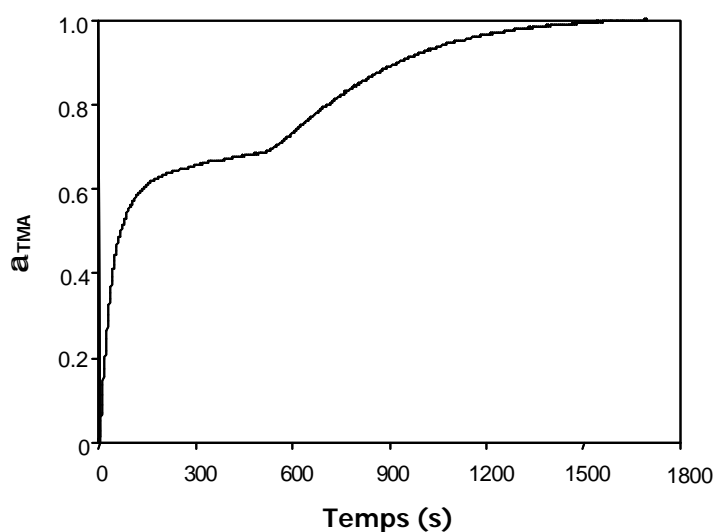


Figura 3.43: Representació de a_{TMA} front al temps pel curat a 150°C en el TMA de la mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

S'observa que l'encongiment té lloc en dues etapes i que hi ha una regió intermèdia sense contracció al voltant de $\alpha_{TMA}=0.75$. Aquesta regió on no es produeix contracció es va relacionar novament amb la gelificació. Quan s'utilitza el triflat de lantà, aquest temps de gelificació és aproximadament de 500 segons, molt més llarg que quan es va treballar amb l'iterbi, ja que en aquell cas era de 300 segons.

A la figura 3.44 es troba representada l'evolució del grau de contracció front a la conversió dels grups reactius del sistema durant el curat a 150°C. Els valors de conversió per a cada temps de curat han estat obtinguts directament de la figura 3.41. Es pot observar que no hi ha una relació simple entre la contracció i el grau de conversió degut a l'existència dels quatre processos elementals amb diferents graus de contracció. En la primera etapa el SOE reacciona molt poc de manera que la forta contracció que s'obté es degut a la reacció entre la lactona i l'epòxid. En la regió intermèdia, on no es produeix encongiment, el procés majoritari és l'homopolimerització de l'epòxid ($\alpha_{epoxi}=0.3-0.8$). En la segona etapa de la contracció la reacció majoritària que té lloc és la reacció entre epòxids i els SOEs que s'han anat formant i finalment, quan ja no hi han epòxids lliures, tindrà lloc l'homopolimerització del SOE sense contracció.

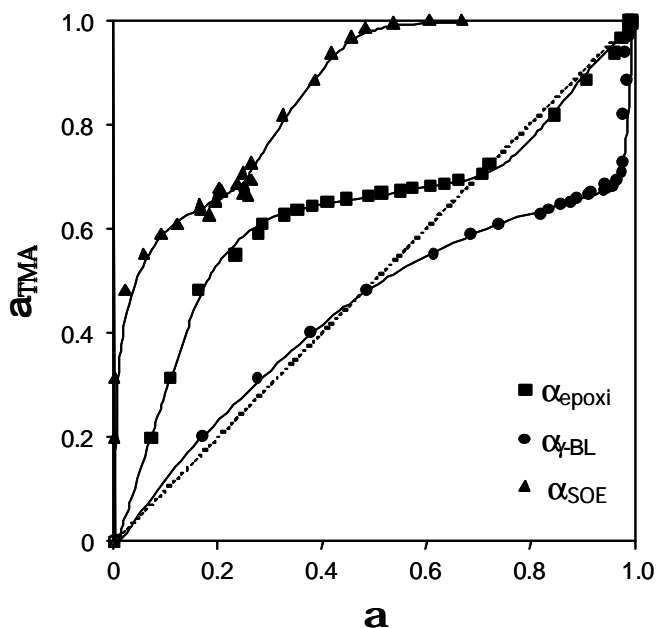


Figura 3.44: $\alpha_{SOE}-\alpha_{TMA}$, $\alpha_{epoxi}-\alpha_{TMA}$ i $\alpha_{g-BL}-\alpha_{TMA}$ del curat a 150°C en el FTIR/ATR de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1 phr de $La(TfO)_3$

3.3.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

Les mostres obtingudes per catalisi amb triflat de lantà van ser estudiades mitjançant DMTA. A la figura 3.45 es representa la variació del mòdul amb la temperatura. Com en el cas de l'iterbi s'observa que en augmentar la proporció de lactona baixa el mòdul inicial i la caiguda té lloc a temperatures inferiors. Aquests fets són especialment notables per a la proporció DGEBA/ γ -BL 1:1, per la presència de lactona lliure.

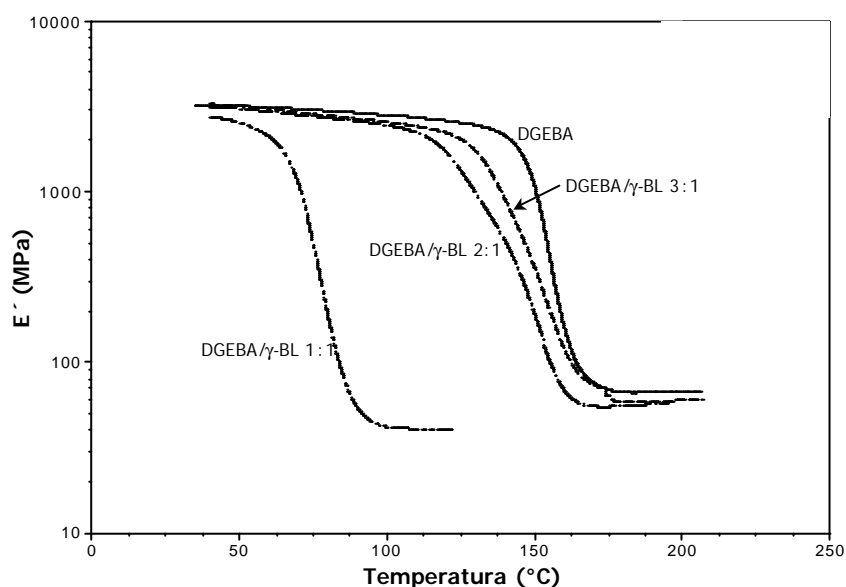


Figura 3.45: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Aquestes mostres presenten a les corbes de $\tan \delta$ front a la temperatura (figura 3.46) un comportament similar a l'observat amb el catalitzador d'iterbi. Així les mostres DGEBA/ γ -BL 2:1 i 3:1 semblen presentar inhomogeneïtat donat que presenten dos màxims i una notable amplada. El fet de que la $\tan \delta$ mostri un únic pic o dos, depenent de la composició de la mescla, sembla indicar que l'origen de la inhomogeneïtat es troba en la competició entre les diferents reaccions i no tant en el mecanisme de propagació en cadena.

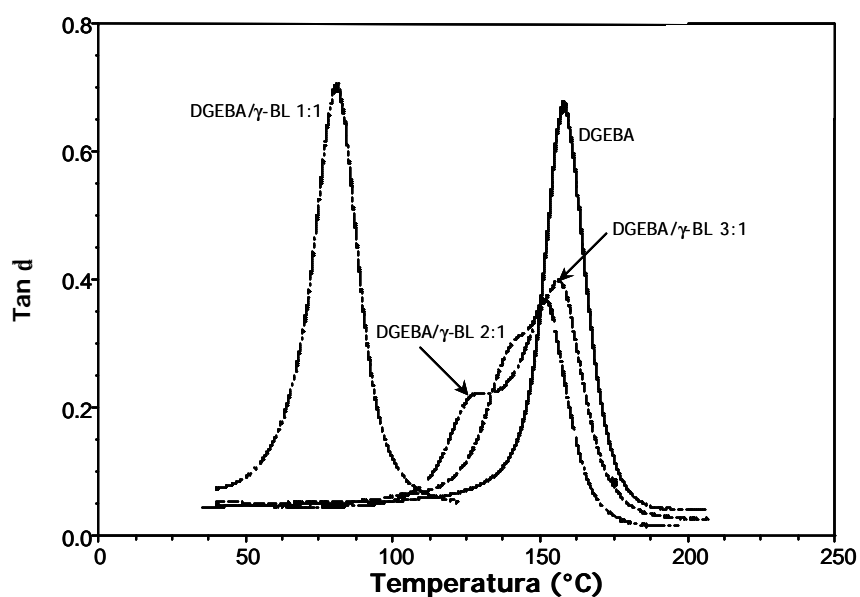


Figura 3.46: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mescles DGEBA/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzats per 1 phr de $La(TfO)_3$

A la taula 3.13 es mostren els valors de la $\tan \delta$, el mòdul relaxat i el pes molecular promig entre nusos per als diferents sistemes catalitzats amb triflat de lantà.

Taula 3.13: Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i pes molecular promig entre nusos pels diferents sistemes DGEBA/ γ -BL catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Assaig	Formulació ^a	Tan δ_{\max} (°C)	E'_r (MPa)	ρ_{polimer} (g/cm ³)	$\overline{M_c}$ (g/mol)
1	DGEBA	158	66.7	1.194	210
2	DGEBA/ γ -BL 3:1	141/157	58.3	1.177	236
3	DGEBA/ γ -BL 2:1	130/152	55.5	1.194	249
4	DGEBA/ γ -BL 1:1	88	40.6	1.204	296

^a Les composicions estan expressades en relacions molars

Dels valors de la taula es pot concloure que l'addició gradual de γ -BL porta a una xarxa més expandida. Si comparem amb els valors obtinguts amb triflat d'iterbi podem observar que la catàlisi amb lantà porta a un grau d'entrecruament inferior, com ja s'havia posat de manifest per DSC.

3.4. Estudi del curat de mescles DGEBA/ γ -BL amb diferents triflats de lantànid

Després d'estudiar detalladament la influència de dos triflats de lantànid, on es va veure que s'obtenien resultats diferents atribuïbles a la diferent acidesa de Lewis, es va estendre aquest estudi a altres lantànids intermedis entre el lantà i l'iterbi. En aquest cas només es va estudiar la proporció molar 2:1 de DGEBA/ γ -BL amb 1 phr de catalitzador ja que aquesta relació conté una proporció elevada de lactona i permet obtenir valors de Tg alts.

3.4.1. Estudi per DSC del procés de curat

El primer estudi realitzat va ser la comparació del curat per DSC de les cinc diferents mostres. A la figura 3.47 es mostren les corbes calorimètriques obtingudes a 10°C/min de totes les mescles estudiades. La forma de les corbes és quelcom diferent quan es varia el catalitzador i en algunes d'elles apareix una espatlla a temperatures menors, que es fa més evident en augmentar l'acidesa de Lewis (del La al Yb).

A partir de l'estudi cinètic sobre la influència de l'increment de la proporció de triflat d'iterbi en la mescla de reacció es va concloure que l'aparició d'una segona exoterma a baixes temperatures era degut a que al incrementar la quantitat de catalitzador el mecanisme de iniciació canviava d'un mecanisme ACE a un mecanisme AM⁵³ (figura 3.14). Dels resultats obtinguts amb els cinc catalitzadors es pot dir que en augmentar l'acidesa de Lewis la contribució del mecanisme AM en la iniciació es fa més important. Aquest resultat es pot explicar perquè en augmentar l'acidesa del catió

metàl·lic, major és el caràcter electròfil del substracte al que està coordinat, el que augmenta la proporció de molècules que reaccionen per el mecanisme AM.

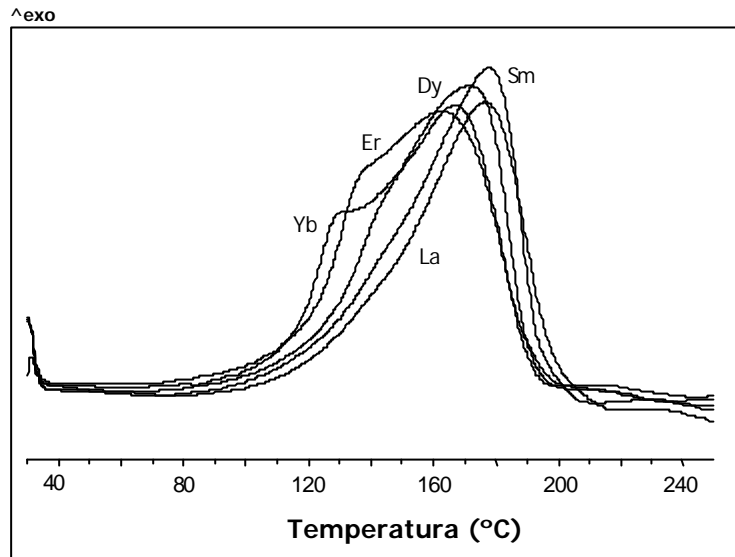


Figura 3.47: Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min de curat de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

Les dades calorimètriques obtingudes a partir dels experiments dinàmics es troben recollides a la taula 3.14. No s'observen diferències significatives en l'entalpia de curat ni en els valors de la Tg, però el triflat de lantà és el que dóna una menor entalpia de reacció i dóna un dels valors més baixos de Tg mentre que el triflat d'iterbi porta als majors valors d'entalpia i de Tg. Aquest resultat podria estar relacionat amb les diferents reaccions competitives que tenen lloc durant el curat i que porten a diferències a la xarxa final. Cal comentar que el mecanisme ACE dóna lloc a processos de *back-biting* que en el cas de materials termoestables podrien portar a un canvi en la morfologia de la xarxa. Així doncs, la diferent extensió en que es donen els mecanismes AM i ACE poden conduir a materials amb diferents característiques.

Taula 3.14: Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat d'una mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflat de lantànid

Assaig	Lantànid	mols cat./ eq. epoxi	T _g (°C)	T _{max} (°C)	DH (J/g)	DH ^a (kJ/ee)
1	La	0.0035	93	177	409	87.0
2	Sm	0.0035	92	178	422	89.8
3	Dy	0.0034	96	172	420	89.4
4	Er	0.0034	94	163	427	90.8
5	Yb	0.0034	98	167	445	94.1

^a Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

També es pot observar a la figura 3.47 que les exotermes de curat es desplacen a temperatures més altes al disminuir l'acidesa de Lewis. Aquest resultat es pot observar millor quan es representa el grau de conversió front a temperatura (figura 3.48).

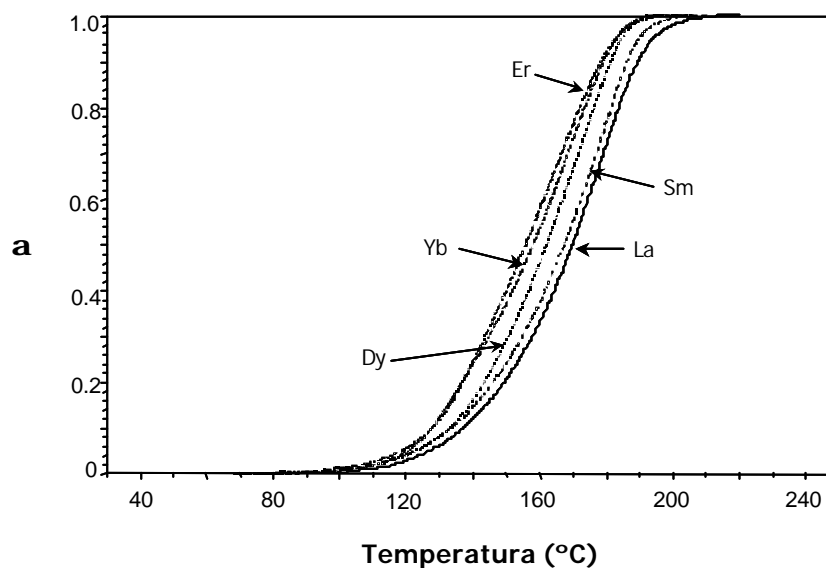


Figura 3.48: Grau de conversió front a temperatura del curat d'una mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

De forma general s'observa que en augmentar l'acidesa de Lewis major és la conversió global a una temperatura seleccionada i, per tant, més ràpid és el procés de curat. S'ha de tenir en compte, però, que l'evolució dels quatre processos reactius és diferent per els diferents catalitzadors, com s'ha vist en l'estudi de les bandes d'absorció per FTIR del curat amb triflat d'iterbi i de lantà. Aquesta tendència general de que a major acidesa major és la velocitat del curat presenta una excepció. L'erbi, malgrat posseeixi una acidesa de Lewis inferior a la de l'iterbi, porta a una conversió lleugerament superior que l'iterbi a una temperatura donada.

Les energies d'activació i els factors pre-exponencials associats al curat de les diferents mostres en relació molar 2:1 de DGEBA/ γ -BL amb 1 phr de triflat de lantànid es mostren a la taula 3.15. Aquests valors van ser obtinguts a partir del màxim del pic de l'exoterma a diferents velocitats de calentament mitjançant l'equació de Coats-Redfern¹²¹ i el model cinètic R_3 utilitzat anteriorment.

Taula 3.15: Paràmetres cinètics del curat de mescles DGEBA/ γ -BL 2:1 amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

Assaig	Lantànid	Ea ^a (kJ/mol)	ln A ^b (s ⁻¹)	K _{150°C} · 10 ³ ^c (s ⁻¹)
1	La	62.8	10.42	0.59
2	Sm	66.2	11.52	0.68
3	Dy	71.5	13.20	0.79
4	Er	75.9	14.81	1.22
5	Yb	64.9	11.75	1.19

^a Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^b Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R_3 per $\alpha=0.5$

^c Constant de velocitat a 150°C calculat mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

Amb excepció de la sal d'iterbi l'energia d'activació s'incrementa amb l'acidesa de Lewis. Aquest resultat no reflecteix que la velocitat de curat augmenti amb l'acidesa de Lewis. Com s'ha comentat anteriorment, l'efecte compensatori entre E i A significa que E no pot ser l'únic paràmetre cinètic considerat sinó que es necessari fer ús del factor

pre-exponencial per obtenir un bon ajust cinètic. Si els processos segueixen el mateix model cinètic, la constant de velocitat (k) obtinguda a partir de E i A mitjançant l'equació d'Arrhenius, serveix per comparar els paràmetres cinètics.

En augmentar l'acidesa de Lewis (de lantà a iterbi) la constant de velocitat a 150°C s'incrementa, exceptuant el cas de l'iterbi en que disminueix lleugerament. Aquests resultats concorden amb els reflectits a la figura 3.48. Aquest comportament anòmal dels triflats d'erbi i d'iterbi pot ser degut a les diferents contribucions dels mecanismes AM a baixes temperatures i ACE a altes. Com s'ha explicat, una major acidesa de Lewis afavoreix el mecanisme AM (figura 3.47). Així doncs, podem esperar que el triflat d'iterbi sigui un millor catalitzador a baixes temperatures i el triflat d'erbi a altes.

3.4.2. Estudi de la contracció durant el procés de curat

La propietat més interessant que s'espera d'aquests sistemes és la baixa contracció en el curat. Com ja s'ha demostrat, la contracció té lloc principalment abans de la gelificació, quan el sistema és líquid i per tant no es produeixen tensions internes en el material. A la taula 3.16 es mostren les dades de les densitats abans i després del curat per a les diferents mostres.

Taula 3.16: *Valors de les densitats i de l'encongiment durant el curat de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid*

Lantànid	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm^3)	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm^3)	Encongiment (%)
La	1.159	1.194	3.0
Sm	1.159	1.204	3.9
Dy	1.159	1.200	3.5
Er	1.159	1.200	3.5
Yb	1.159	1.193	2.8

No s'observa cap relació entre l'encongiment i les característiques del metall, obtenint el menor encongiment per a la sal d'iterbi.

L'evolució de la contracció durant el curat també va ser estudiat per TMA. En la figura 3.49 es mostra el grau de contracció normalitzat front al temps de curat per a tots els sistemes estudiats. Tots ells mostren dues etapes en la contracció amb una zona intermèdia associada a la gelificació on no es produeix contracció. També es mostra el temps de gelificació (t_{gel}) i el grau de contracció en la gelificació ($\alpha_{TMA, gel}$). En general, el temps de gelificació disminueix en augmentar l'acidesa de Lewis del catió lantànid. Er i Yb són els que porten a menors temps de gelificació mentre que el La condueix al més elevat. Malgrat no hi hagin diferències significatives en $\alpha_{TMA, gel}$, des del punt de vista tècnic, els sistemes DGEBA/ γ -BL catalitzats amb els triflats de samari i disprossi són els més apropiats ja que després de la gelificació la contracció és menor i són els que presenten una major reactivitat. Això permetria disminuir les tensions internes que es produeixen durant el curat i, per tant, incrementar la durabilitat del material.

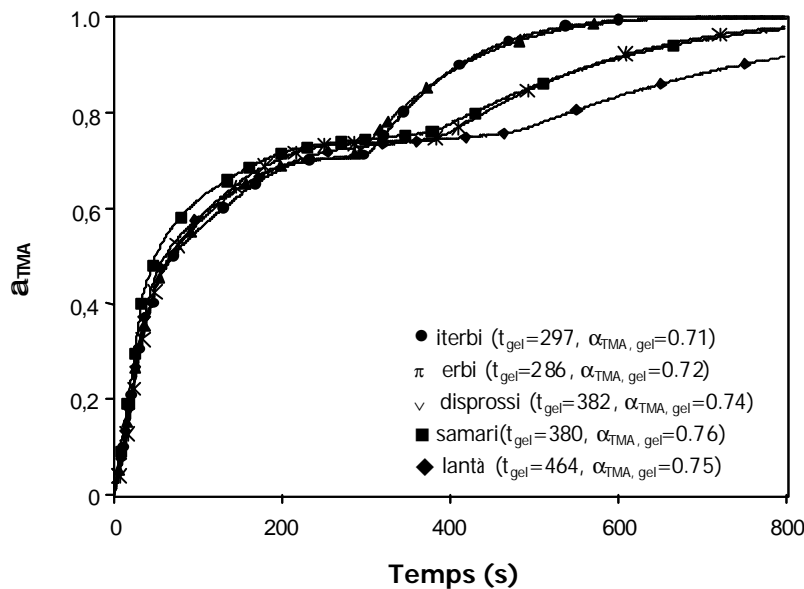


Figura 3.49: Grau d'encongiment front al temps de curat de les mescles DGEBA/ γ -BL amb relació molar 2:1 catalitzades amb 1 phr dels diferents triflat de lantànid curades al TMA a 150°C

3.4.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Les corbes termogravimètriques obtingudes per TGA pels diferents iniciadors es representen a la figura 3.50. No s'observen diferències significatives el que indicaria una similitud de les estructures químiques dels materials curats. La degradació es produeix en una sola etapa amb temperatures d'inici al voltant de 300°C i amb temperatures de màxima velocitat de degradació d'aproximadament 350°C.

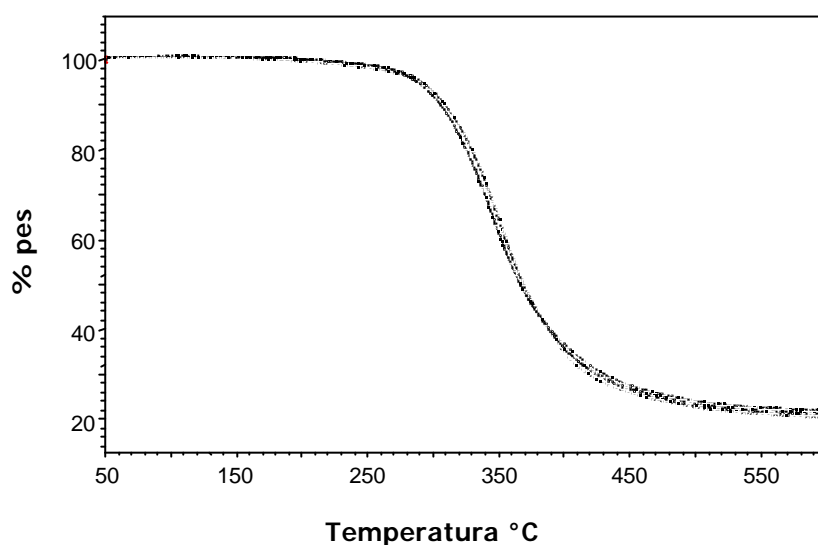


Figura 3.50: Corbes termogravimètriques dels sistemes DGEBA/g-BL en relació molar 2:1 catalitzats amb 1 phr dels diferents triflat de lantànid sota atmosfera de N_2

3.4.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

A la figura 3.51 es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura, pels sistemes DGEBA/ γ -BL 2:1 molar catalitzats amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid. Podem observar que inicialment totes les mostres presenten un mòdul similar, amb l'excepció de la de samari, i bastant elevat, indicant que són materials molt rígids. El pas de la regió vítria a l'estat relaxat també és similar per a totes les mostres estudiades, però en el sistema catalitzat amb triflat d'iterbi té lloc a temperatures lleugerament superiors a la resta dels altres sistemes. En quant el mòdul

relaxat, l'iterbi dona lloc a un valor clarament més elevat mentre que el lantà porta al més baix.

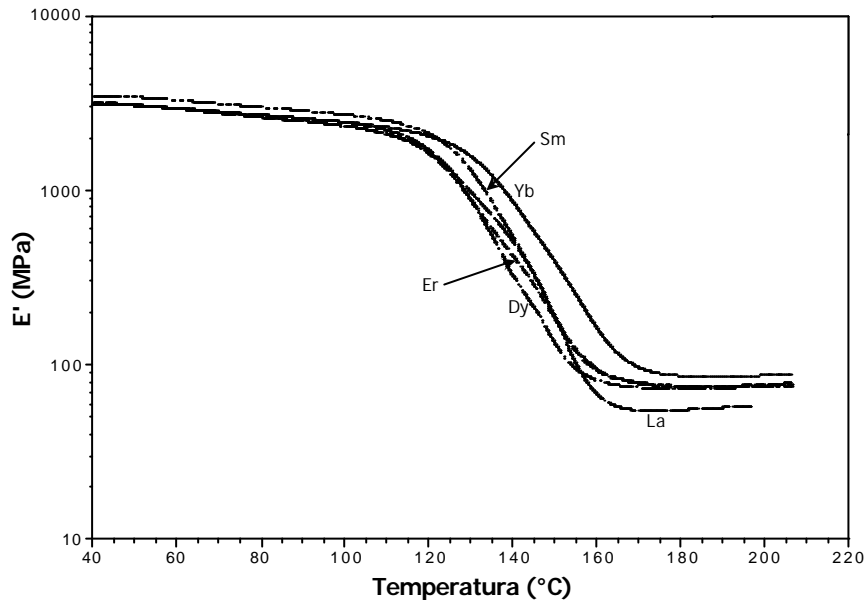


Figura 3.51: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura del material obtingut per curat DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

La figura 3.52 mostra l'evolució de la tangent de pèrdues front a la temperatura per a la mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 molar catalitzada amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid. S'observa per a tots els sistemes una gran amplada del pic i l'aparició de dos màxims en la relaxació corresponent a la $\tan \delta$. Pel que fa a la gran amplada dels pics es atribueix, de forma general, a l'existència d'una distribució de pesos moleculars entre els punts d'entrecruament o també a l'heterogeneïtat de l'estructura.^{130,135} A la taula 3.17 es mostren les temperatures del màxim del pic de les tangents de pèrdues per a tots els sistemes obtinguts. Es pot veure que els valors de la $\tan \delta$ són similars en tots els sistemes, sent el més alt el del sistema catalitzat amb triflat d'iterbi. Dels valors del pes molecular promig entre nusos es pot concloure que el grau més alt d'entrecruament s'assoleix amb el catalitzador d'iterbi i el més baix amb el de lantà, sent els altres intermedis.

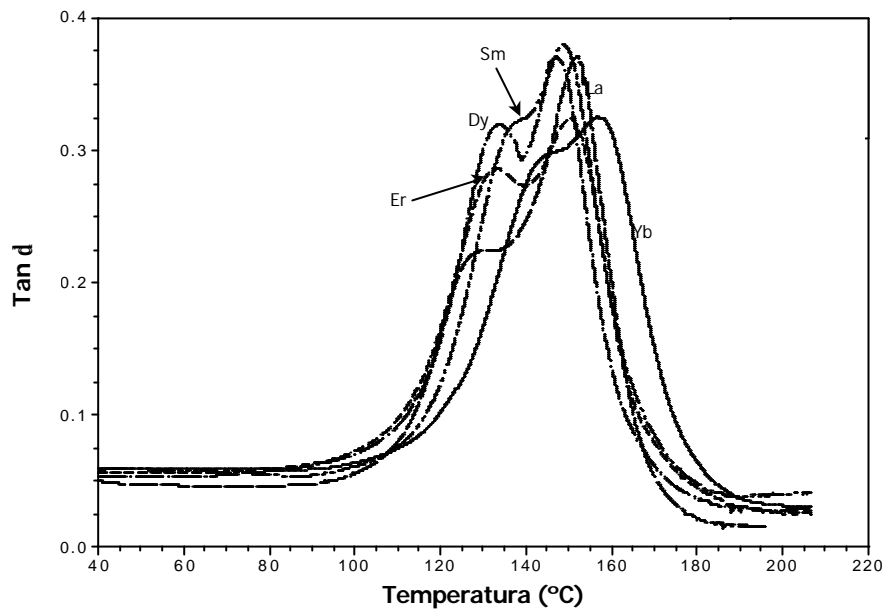


Figura 3.52: Comparació de la tangente de pèrdues del material obtingut per curat DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat per 1 phr dels diferents triflats de lantànid

Taula 3.17: Tangente de pèrdues, mòdul relaxat i pes molecular promig entre nusos pel sistema DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

Assaig	Lantànid	Tan δ_{\max} (°C)	E'_r (MPa)	ρ_{polimer} (g/cm ³)	$\overline{M_c}$ (g/mol)
1	La	130/152	55.5	1.194	249
2	Sm	134/150	76.1	1.204	183
3	Dy	131/148	73.0	1.200	189
4	Er	131/151	77.8	1.200	178
5	Yb	140/158	80.0	1.193	175

4.1. Introducció

Després d'establir i estudiar els quatre processos elementals que tenen lloc durant la reacció de curat entre el DGEBA i la γ -BL catalitzada per triflats de lantànid es va creure interessant estendre aquest estudi a altres lactones de cinc membres amb diferent estructura per veure com pot influir tant en la pròpia copolimerització com en les propietats del material final. Per tal d'aconseguir materials amb una Tg més elevada que les dels materials obtinguts amb γ -BL, s'han estudiat dues lactones aromàtiques, la ftalida (FT) i la 3,3'-difthalida (DFT) (figura 4.1). La presència d'anells aromàtics en la lactona pot produir variacions en la reactivitat del sistema i en les característiques finals del termoestable ja que la introducció de grups aromàtics permet augmentar l'estabilitat tèrmica i la temperatura de transició vítria.¹³⁷ A més, aquestes dues lactones tenen funcionalitats diferents, dos per a la ftalida i quatre per a la difthalida, per tant s'ha d'esperar que la xarxa que s'obtingui amb aquesta última presenti major estabilitat tèrmica i majors valors de Tg, així com diferències en les propietats mecàniques.

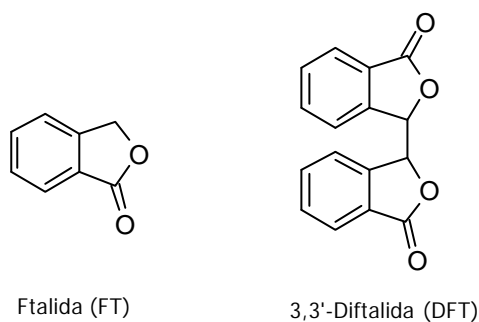


Figura 4.1: Estructures de les lactones aromàtiques utilitzades

¹³⁷ M. P, Stevens, "Polymer Chemistry. An Introduction" Oxford University Press. 3a ed, New York, 1999.

A diferència de l'estudi anterior amb γ -BL no s'ha trobat a la literatura cap treball que fes referència a la copolimerització d'epòxids amb aquestes dues lactones. L'única referència que s'ha trobat¹⁷ ha estat la síntesi i l'homopolimerització de l'espiroortoester que s'obté per reacció entre l'òxid d'etilè i la ftalida.

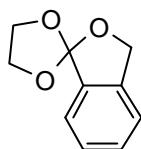
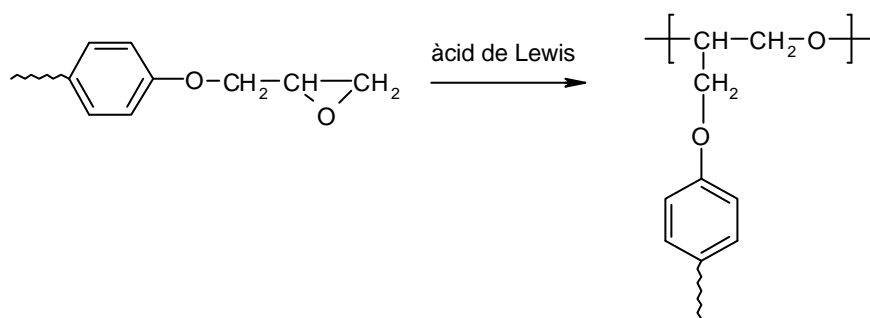


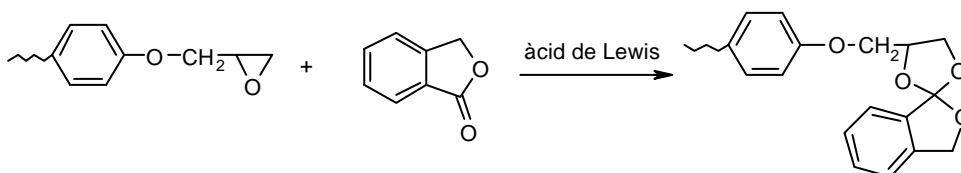
Figura 4.2: Estructura de l'espiroortoester obtingut per reacció de l'òxid d'etilè i la ftalida

De forma similar a la copolimerització de la reïna de DGEBA amb γ -BL, la copolimerització amb ftalida és d'esperar que doni lloc a una xarxa entrecreuada amb grups èter i ester a la cadena principal, seguint els processos reactius que es mostren a la següent figura.

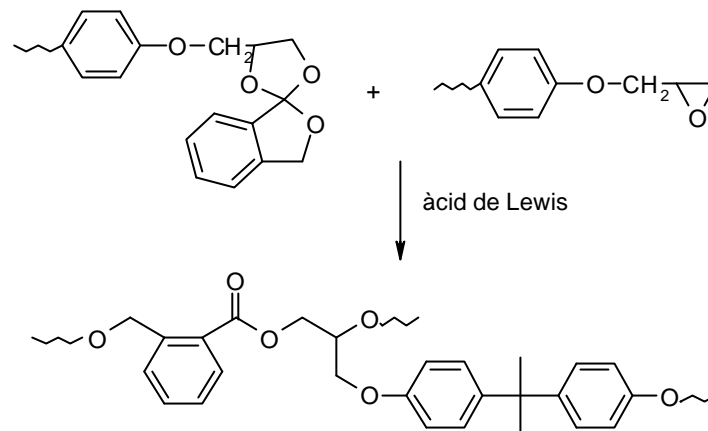
1. Homopolimerització de l'epòxid



2. Reacció de l'epòxid amb ftalida



3. Copolimerització de l'epòxid amb el SOE



4. Homopolimerització del SOE

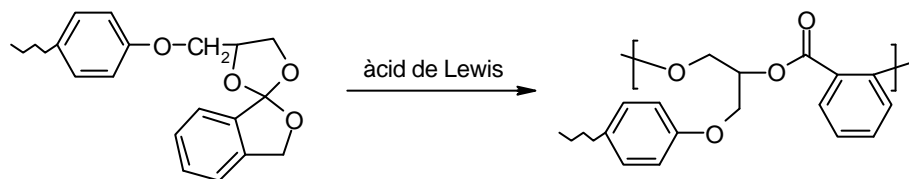


Figura 4.3: Reaccions que tenen lloc durant el curat en medi catiònic de la reï na de DGEBA amb ftalida

4.2. Estudi del curat de mescles reï na de DGEBA/ftalida amb diferents triflats de lantànid

En el present treball s'ha estudiat el curat de diferents mescles de DGEBA i ftalida i s'ha escollit com a catalitzador el triflat de lantà per iniciar aquest estudi, treballant amb diferents relacions molars de DGEBA/FT, concretament amb relacions molars 1:1, 2:1 i 3:1, afegint 1 phr d'iniciador i s'ha comparat amb l'estudi anterior amb γ -BL.

4.2.1. Estudi per DSC del procés de curat amb triflat de lantà

A la figura 4.4 es mostren les corbes calorimètriques per a les formulacions abans esmentades i s'ha afegit la corba corresponent al curat de la resina de DGEBA pura.

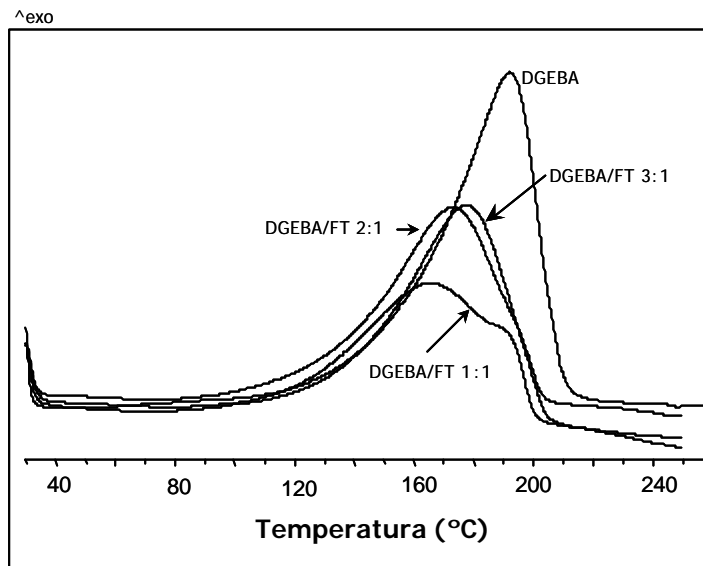


Figura 4.4: Corbes calorimètriques del curat de DGEBA pur i mescles de DGEBA/FT en diferents relacions molars catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$ obtingudes a una velocitat d'escalfament de $10^\circ C/min$

Com es pot veure, en afegir ftalida les corbes s'eixamplen, el que indicaria una major complexitat del procés. D'altra banda, en augmentar la proporció de ftalida les corbes es desplacen lleugerament a temperatures inferiors, el que indicaria una acceleració del curat. També es pot veure que va apareixent una espatlla, ja clarament visible a la corba corresponent a la proporció 1:1. A la taula 4.1 es mostren les dades obtingudes per calorimetria diferencial d'escombrat a $10^\circ C/min$ de les mostres DGEBA/FT en les relacions molars abans esmentades.

Taula 4.1: Dades calorimètriques obtingudes pel curat de les mescles estudiades catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Assaig	Formulacions ^a	mols cat./eq. epoxi	T _g (°C)	T _{màx} (°C)	DH (J/g)	DH ^b (KJ/ee)
1	DGEBA	0.0032	127	192	551	104.0
2	DGEBA/FT 3:1	0.0036	93	178	445	95.1
3	DGEBA/FT 2:1	0.0037	75	173	423	95.6
4	DGEBA/FT 1:1	0.0043	47	166	327	86.1

^a Les composicions de les formulacions estan expressades en relació molar

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

Pel que fa als valors de la T_g, s'observa la mateixa tendència que quan es va treballar amb la γ -BL, és a dir, que la T_g disminueix en augmentar la proporció de lactona, però en aquest cas els valors que s'obtenen són més baixos malgrat la introducció d'una estructura aromàtica (veure taula 3.10). Una possible explicació a aquests valors de la T_g tan baixos, podria ser l'escassa incorporació de lactona a la xarxa o bé un baix grau d'entrecreuament del material. Si observem les entalpies, expressades tant en grams de mescla de reacció com per equivalent d'epòxid, són lleugerament superiors en els assaigs 2 i 3 a les obtingudes a l'estudi amb γ -BL, el que indicaria que el grau d'entrecreuament assolit quan es treballa amb ftalida és similar o inclòs lleugerament superior i que per tant els valors de T_g inferiors no poden ésser atribuïts a un baix grau d'entrecreuament. Tanmateix, l'entalpia per equivalent epòxid determinada en l'assaig 4 és inferior a l'observada en la γ -BL.

En la taula 4.1 s'observa que la calor de reacció per equivalent epoxi de les mostres DGEBA/FT en relacions molars 3:1 (assaig 2) i 2:1 (assaig 3) són molt similars, mentre que la mostra en relació molar 1:1 (assaig 4) presenta un valor sensiblement inferior a les altres formulacions. Una possible explicació podria ser que la baixa incorporació de la lactona donés lloc a la seva pèrdua per sublimació, el que faria disminuir l'entalpia global de curat.

A la figura 4.5 es mostra la representació del grau de conversió front a la temperatura pels curats del DGEBA pur i dels diferents sistemes catalitzats amb 1 phr

de triflat de lantà. Com s'ha esmentat anteriorment, la introducció de la lactona produeix un augment en la velocitat de la reacció i, a l'igual que amb el sistema DGEBA/ γ -BL, aquest augment està relacionat amb la quantitat de lactona. Aquest estudi torna a demostrar que l'activació dels monòmers produeix l'acceleració del sistema i no es tracta solament d'un fenomen físic, ja que la ftalida és una lactona sòlida i per tant no ajuda a la disminució de la viscositat de la reacció de DGEBA ni tampoc a la dissolució de la sal de lantànid utilitzada com a iniciador.

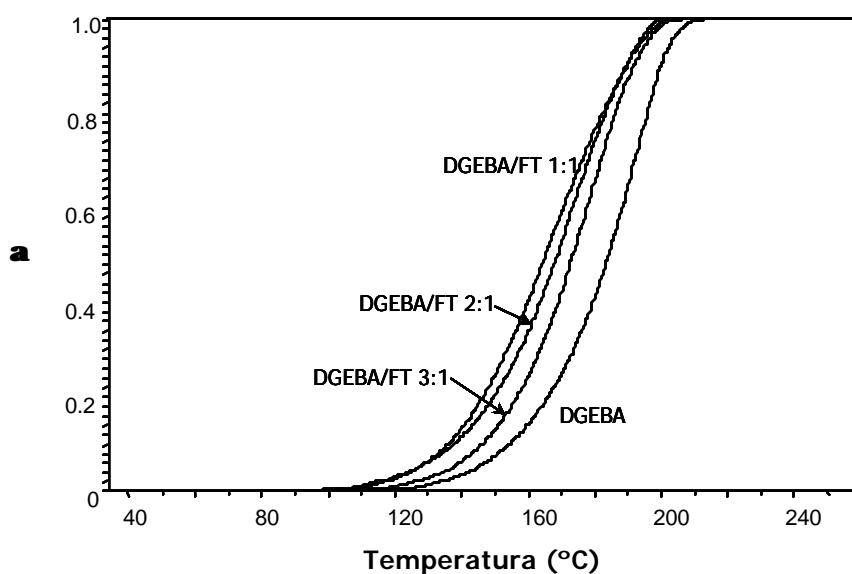


Figura 4.5: Grau de conversió front a temperatura de curat obtinguts per DSC dels diferents sistemes DGEBA/FT catalitzats amb 1 phr de $La(TFO)_3$

A la figura 4.6 es representa la variació de les energies d'activació front al grau de conversió, obtinguda mitjançant el mètode isoconversional,¹¹⁷ en l'interval de conversió 10-90% dels diferents sistemes amb 1 phr de catalitzador. Les mostres que contenen FT mostren en l'interval de 40 a 80% de conversió una menor energia d'activació respecte a l'homopolimerització del DGEBA, però les seves energies d'activació no disminueixen de forma proporcional a la quantitat de ftalida. El que sí que presenten les mescles DGEBA/FT en proporció 2:1 i 3:1 és el mateix comportament al llarg de la reacció. A l'inici presenten un alt valor d'energia d'activació, però a mida que té lloc la reacció disminueix fins arribar a un mínim per després tornar a augmentar degut a que la reacció passa a ser controlada per difusió.

A diferència d'aquestes, la mescla en proporció superior de ftalida comença amb menor energia d'activació, però a altes conversions augmenta molt, comportant-se com les altres dues mescles.

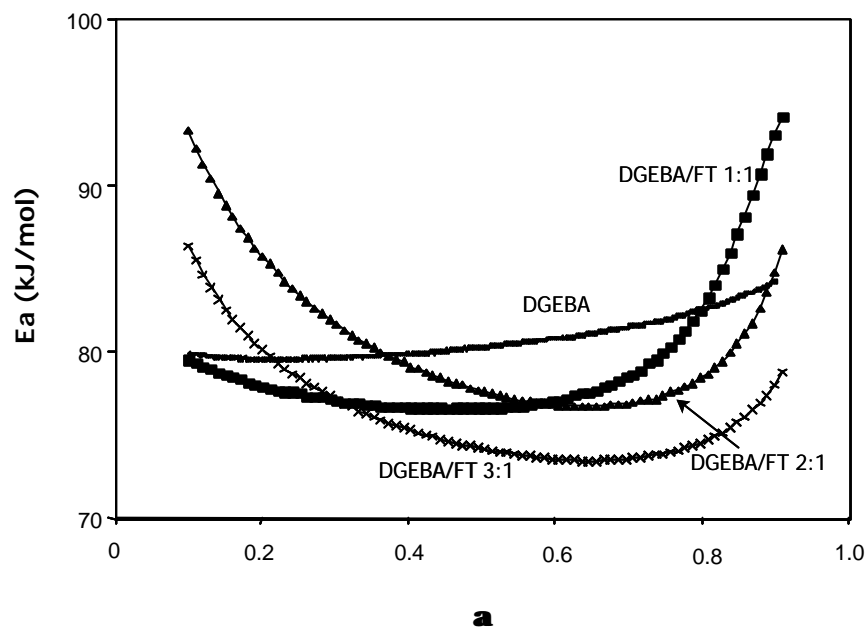


Figura 4.6: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de mescles DGEBA/FT i de la DGEBA pura amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Per entendre la cinètica del procés s'han calculat, a part de l'energia d'activació, el factor pre-exponencial i la constant de velocitat. El factor pre-exponencial ha estat calculat mitjançant l'equació de Coats-Redfern¹²¹ a partir del màxim de les exotermes a diferents velocitats de calentament i utilitzant la funció R_3 com a model cinètic. La constant de velocitat s'ha calculat a partir dels dos paràmetres anteriors i mitjançant l'equació d'Arrhenius a una temperatura de 150°C. Els resultats es mostren a la taula 4.2. L'addició de FT augmenta el valor de la constant de velocitat, passant d'un valor de $0.30 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ per a l'homopolimerització del DGEBA pur (assaig 1) a $0.86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ quan hi ha una major proporció de FT en la mescla (assaig 4).

Taula 4.2: Paràmetres cinètics pel curat del DGEBA pur i per mescles DGEBA/FT catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Assaig	Formulació ^a	E_a^b (kJ/mol)	$\ln A^c$ (s ⁻¹)	$K_{150^\circ C} \cdot 10^3^d$ (s ⁻¹)
1	DGEBA	80.3	14.73	0.30
2	DGEBA/FT 3:1	74.1	13.67	0.60
3	DGEBA/FT 2:1	77.6	14.79	0.70
4	DGEBA/FT 1:1	76.6	14.73	0.86

^a Composicions expressades en relacions molars

^b Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^c Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R_3 per $\alpha=0.5$

^d Constant de velocitat a 150°C calculat mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

Si comparem aquests resultats amb els obtinguts pels sistemes DGEBA/ γ -BL en les mateixes proporcions i catalitzats amb 1 phr del mateix iniciador podem dir que, a la mateixa temperatura, la ftalida dona energies d'activació i factors pre-exponencials superiors que porten a constants de velocitat també superiors (veure taula 3.11).

4.2.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat amb triflat de lantà

Per seguir l'evolució i comprovar l'extensió a que arriben els processos elementals que tenen lloc durant el curat es va seguir la reacció d'entrecreuament per FTIR/ATR amb el mateix procediment descrit anteriorment.

A la figura 4.7 es mostren els espectres d'IR a diferents temps de curat. Inicialment s'observen les bandes característiques dels grups reactius: l'estirament del carbonil de la ftalida a 1766 cm^{-1} i la deformació de l'anell de l'epòxid a 915 cm^{-1} . A mida que té lloc la reacció s'observa la disminució d'ambdues bandes, però a temps de reacció superiors a 600 segons s'observa que la banda de la ftalida torna a créixer, és a dir, que part de la ftalida que ha reaccionat amb l'epòxid, formant el corresponent SOE, es recupera. Quant a la polimerització de SOE, que produeix la banda d'ester

lineal a 1720 cm^{-1} , té lloc en poca extensió, ja que pràcticament no s'observa aquesta banda un cop finalitzat el curat. Tanmateix, s'arriba a aconseguir la reacció total de l'epòxid ja que la banda a 915 cm^{-1} desapareix completament.

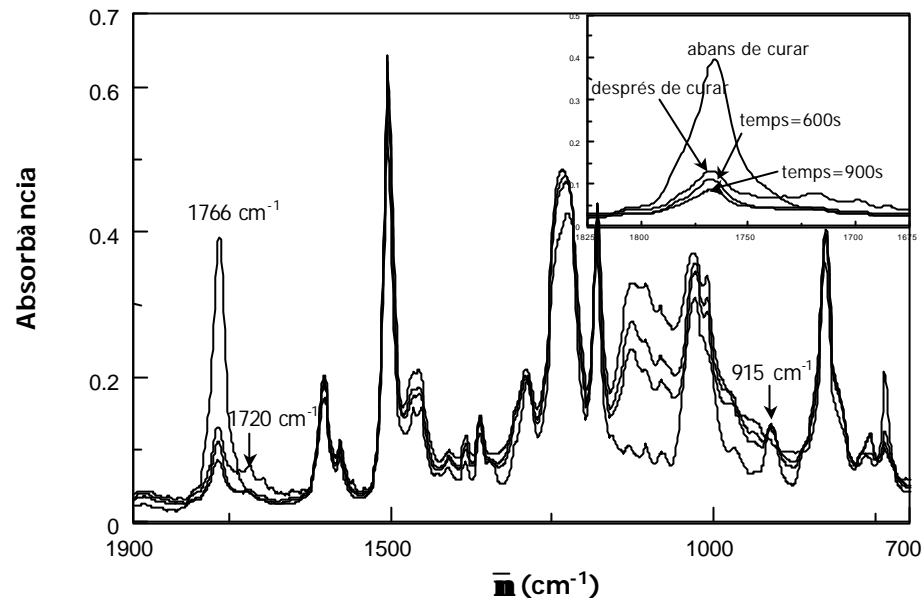


Figura 4.7: Espectres de FTIR a diferents temps de curat a 150°C d'una mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

La disminució de la banda a 1766 cm^{-1} , per reacció de la ftalida i formació del SOE, i el seu posterior augment es podrien explicar mitjançant els mecanismes que es recullen a la figura 4.8 on es mostra la coordinació del lantà amb cadascun dels tres oxígens del SOE format. A partir d'aquestes coordinacions l'evolució posterior pot ésser diferent, produint els mecanismes de creixement de cadena que es mostren en la mateixa figura.

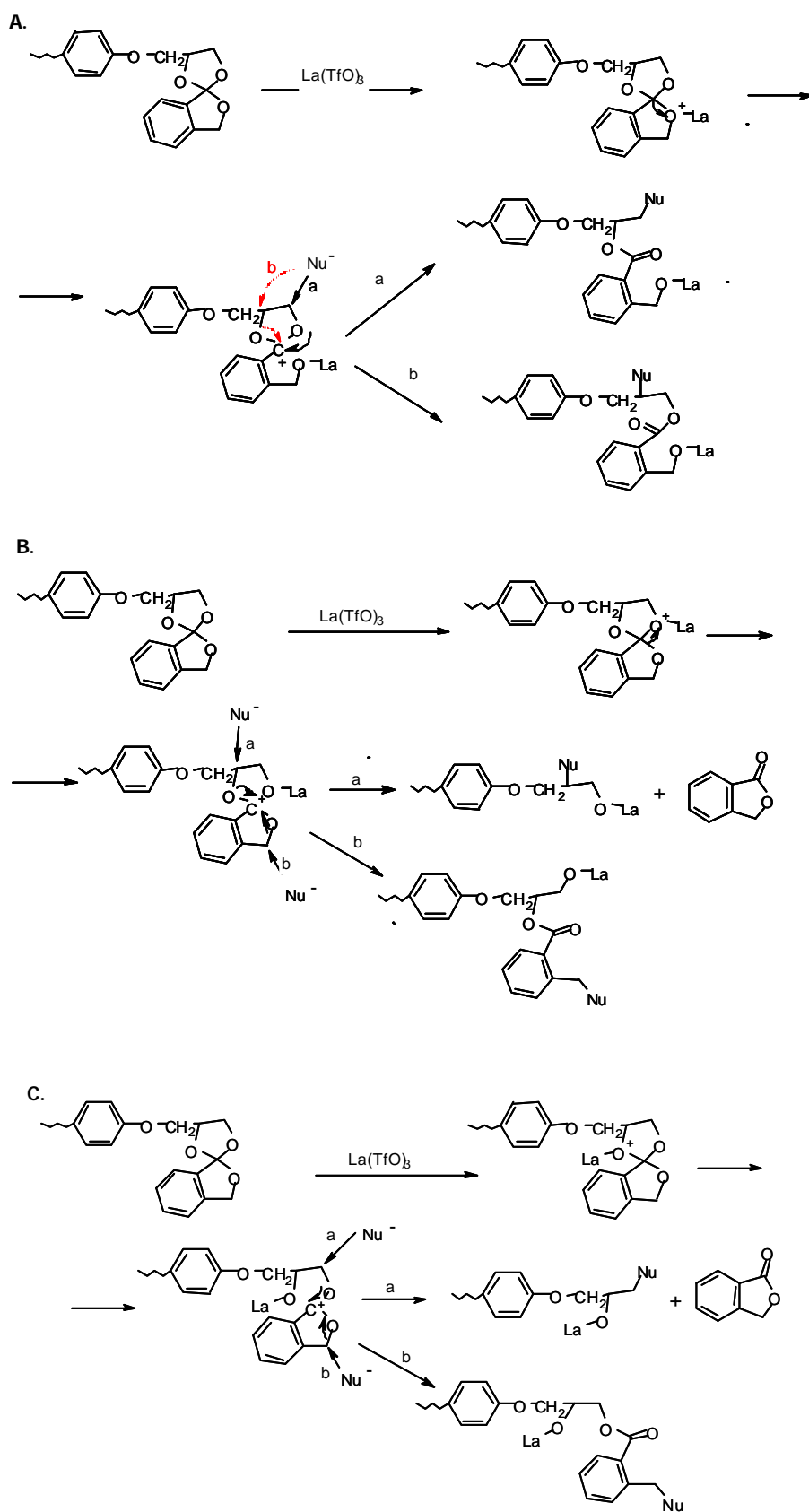


Figura 4.8: Evolució de la polimerització del SOE segons l'oxigen al que es coordini el lantà

A l'apartat A de l'esquema, després de la coordinació del lantà, el nucleòfil té dues posicions d'atac per obrir l'anell cetàlic, donant en els dos casos el poli(ester-èter) esperat. Si pel contrari es coordina amb els altres dos oxígens (figura 4.8, B i C) en tots dos casos existeix, a més de la copolimerització esperada, la possibilitat de que es produeixi la recuperació de la lactona de partença produint-se xarxes amb unitats èter. Per aquestes dues últimes vies, la lactona queda lliure però retinguda dins la xarxa i sols una petita proporció de ftalida queda químicament incorporada a l'esquelet. Així doncs, mitjançant l'estudi per FTIR/ATR s'ha pogut observar l'existència d'un procés reversible entre el SOE intermedi que es forma i els reactius de partença (l'epòxid i la ftalida) i que podria ser atribuït als processos esquematitzats a la figura 4.8.

La baixa incorporació de lactona fa que tinguem polímers amb baixos valors de T_g , ja que la ftalida lliure actua com a plastificant. A més, s'ha de tenir en compte que una petita part de ftalida es perd per sublimació, com es va poder observar per anàlisi termogravimètrica.

A partir de les dades obtingudes per FTIR s'ha representat l'evolució de les conversions respecte al temps per el curat d'una mescla DGEBA/FT 2:1 (figura 4.9).

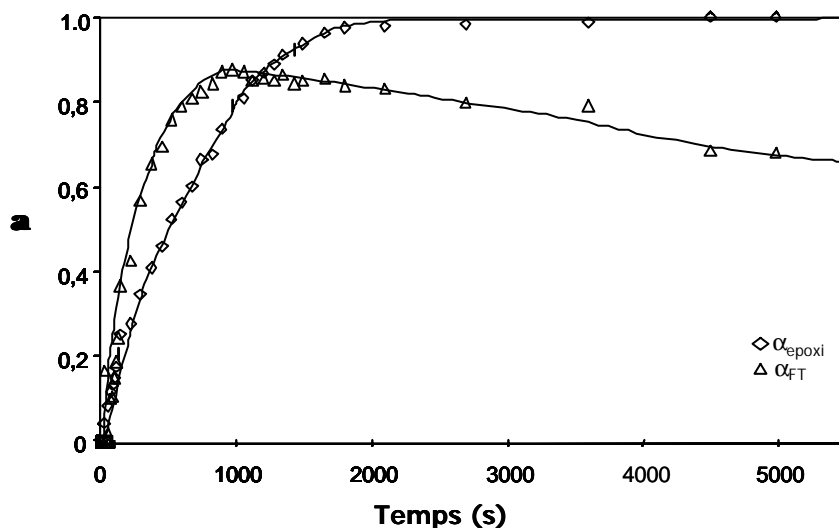


Figura 4.9: Conversions de l'epòxid i de la ftalida front a temps pel curat en el FTIR/ATR a 150°C d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Degut a l'escassa resolució de la zona corresponent al carbonil d'ester lineal, la baixa intensitat i la gran amplitud d'aquesta banda dificulta la integració i no permet estudiar l'evolució del SOE intermedi ni quantificar l'extensió en que s'incorpora a la xarxa.

El càlcul de les conversions es basa en la desaparició dels pics a 1766 cm^{-1} i a 915 cm^{-1} que corresponen al carbonil de la ftalida i a l'epòxid respectivament. Les absorbàncies van ser calculades en termes d'àrees i es va utilitzar com a patró intern la banda a 1509 cm^{-1} deguda al grup fenil. Per calcular la conversió de la ftalida s'ha assumit que la disminució de la banda a 1766 cm^{-1} es deu exclusivament a la reacció amb l'epòxid i no a la sublimació. A l'igual que la mostra DGEBA/ γ -BL/La 2:1:1, la lactona desapareix més ràpidament que els grups epoxi però en aquest cas no completament sinó que, quan arriba a un 90% de conversió, aquesta reverteix fins a un 60% on finalment es manté. La velocitat de conversió de l'epòxid és menor però arriba a reaccionar completament.

A la figura 4.10 està representada la variació de l'epòxid front a la conversió de la ftalida per a la mateixa mostra.

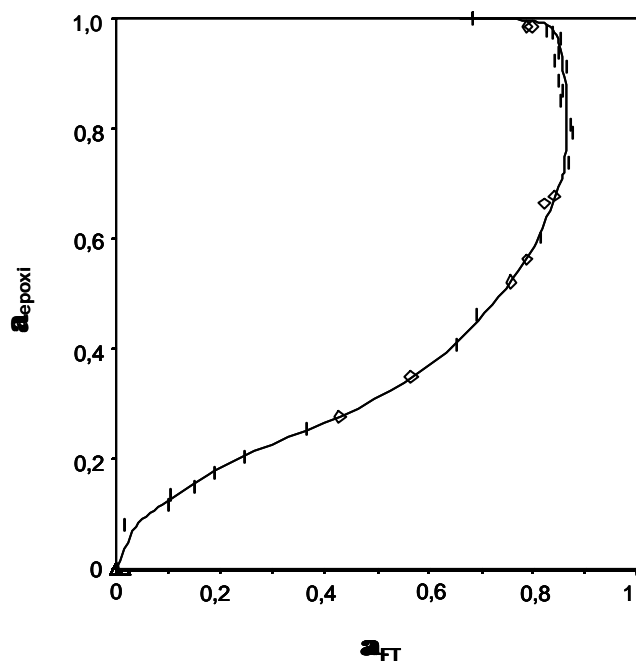


Figura 4.10: Corba a_{FT} - a_{epoxi} pel curat en el FTIR/ATR a 150°C d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

La forma de la corba indica la complexitat del procés reactiu, en el que coexisteixen varies reaccions amb velocitats diferents que varien amb les conversions de les diferents espècies presents en el medi reactiu. A la gràfica s'observa que la lactona reacciona amb l'epòxid fins arribar a una conversió màxima del 80%. Després d'assolir aquest valor es produeix una recuperació de la ftalida fins a una conversió final d'aproximadament el 60%. Aquest resultat també ens indica que la reacció entre l'epòxid i la lactona està al principi més afavorida que l'homopolimerització de l'epòxid i que aquest últim procés serà majoritari quan hi hagin pocs grups lactona en la mescla de reacció (quan la ftalida assoleix un 75-80% de conversió). Al final del procés l'epòxid homopolimeritza.

4.2.3. Estudi per DSC del procés de curat amb triflat d'iterbi

Per comparar els resultats obtinguts i veure si en aquest sistema també es veu la influència del metall de l'iniciador, es va treballar amb el triflat d'iterbi que, com s'ha vist anteriorment, és el que presenta majors diferències amb el lantà en quan a l'acidesa de Lewis i duresa de Pearson.¹³⁶ En aquest cas s'han comparat dues mostres amb proporcions DGEBA/FT 2:1 catalitzades amb 1 phr d'iniciador, sal de lantà i d'iterbi.

A la taula 4.3 es mostren les dades obtingudes per calorimetria diferencial d'escombrat a 10°C/min d'aquestes mostres. Com es pot veure, la temperatura del màxim de l'exoterma de curat és més baixa en el sistema iniciat per iterbi, el que indica un major poder catalític d'aquest, a l'igual que succeï a en la copolimerització de DGEBA amb γ -BL. D'altra banda, els valors de l'entalpia i de la Tg que s'obtenen amb triflat d'iterbi són lleugerament superiors als que s'obtenen amb el lantà, el que indicaria que quan es treballa amb iterbi s'assoleix un major grau de curat. Si es comparen els valors de Tg amb els obtinguts amb la γ -BL (taula 3.14) es pot comprovar que són lleugerament inferiors, el que indica un menor grau d'entrecreuament quan s'empra ftalida.

Taula 4.3: Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat d'una mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de triflat de lantànid

Assaig	Lantànid	mols cat./eq. epoxi	T _g (°C)	T _{màx} (°C)	DH (J/g)	DH ^a (kJ/ee)
1	La	0.0037	75	173	423	95.6
2	Yb	0.0036	80	158	431	97.4

^a Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

Si es representa el grau de conversió front a la temperatura dels dos sistemes anteriorment esmentats (figura 4.11) s'observa que la conversió global a cada temperatura és major, en general, per a l'iterbi, és a dir, el procés reactiu és més ràpid quan augmenta l'acidesa de Lewis del lantànid com ja va ser observat anteriorment.

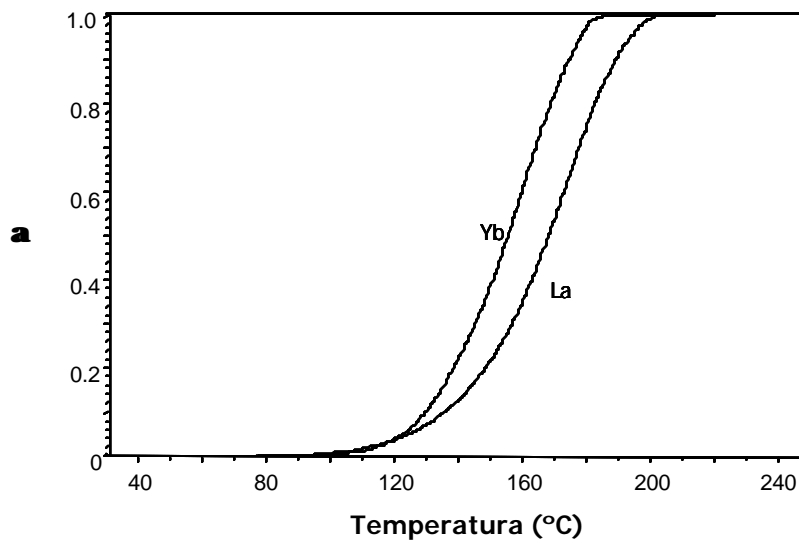


Figura 4.11: Graus de conversió front a temperatura de curat obtinguts per DSC de la mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de triflat de lantànid

Si es comparen les energies d'activació al llarg del curat dels dos sistemes (figura 4.12) s'observa que amb iterbi l'energia d'activació és pràcticament constant en tot l'interval de conversió i inferior que amb lantà.

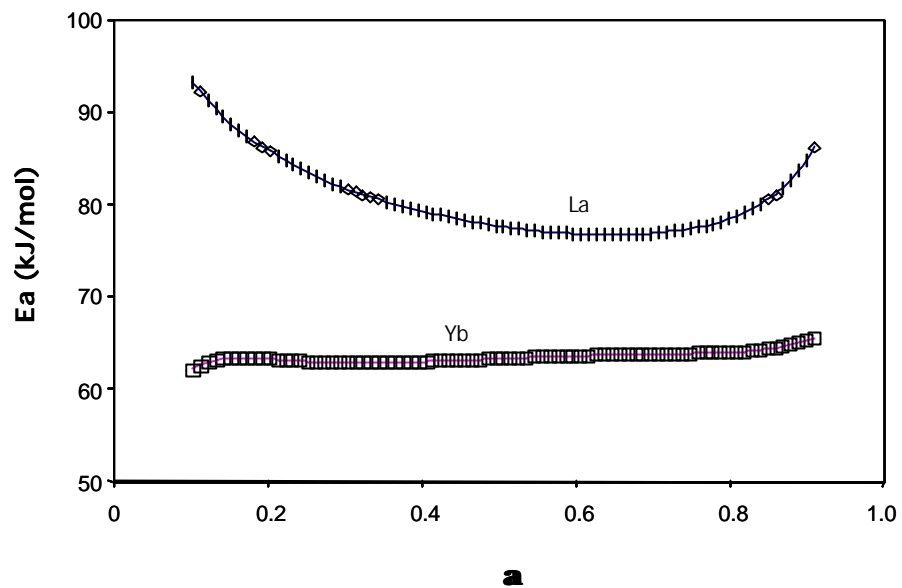


Figura 4.12: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió per a la mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de triflat de lantànid

Els paràmetres cinètics calculats associats al procés de curat a 150°C estan recollits a la taula 4.4.

Taula 4.4: Paràmetres cinètics del curat de mescles DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de triflat de lantànid

Assaig	Lantànid	Ea ^b (kJ/mol)	ln A ^b (s ⁻¹)	K _{150°C} · 10 ^{3c} (s ⁻¹)
1	La	74.1	13.67	0.60
2	Yb	63.3	11.31	1.22

^a Energia d'activació per α=0.5

^b Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R₃ per α=0.5

^c Constant de velocitat a 150°C calculat mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

Dels valors calculats es desprèn novament que la constant de velocitat s'incrementa amb l'acidesa de Lewis del lantànid ja que el sistema catalitzat amb iterbi dóna una constant de velocitat doble que amb lantà. Resultats molt similars a aquests van ser calculats amb mescla DGEBA/γ-BL 2:1 amb els mateixos iniciadors (taula 3.15).

Per comprovar s'hi havia diferències significatives en l'evolució dels diferents processos i en l'estructura química de la xarxa final es va seguir la reacció per FTIR/ATR. A la figura 4.13 es mostra l'evolució de la reacció d'entrecruament de la mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzada amb 1 phr de triflat d'iterbi. Inicialment s'observa la banda característica de la ftalida a 1766 cm^{-1} i la de l'epòxid a 915 cm^{-1} . A l'igual que per el triflat de lantà, a mida que té lloc la reacció s'observa la disminució d'ambdues bandes, però a temps de reacció superiors a 615 segons s'observa que la banda de la lactona torna a créixer, és a dir, que la reacció reverteix. Tampoc s'aprecia massa amb aquest iniciador la polimerització de SOE, que porta a una banda ampla a 1720 cm^{-1} que correspon al grup ester lineal produït per l'obertura d'aquest intermedi. Tanmateix, s'arriba a aconseguir la reacció total de l'epòxid ja que la banda a 915 cm^{-1} desapareix completament.

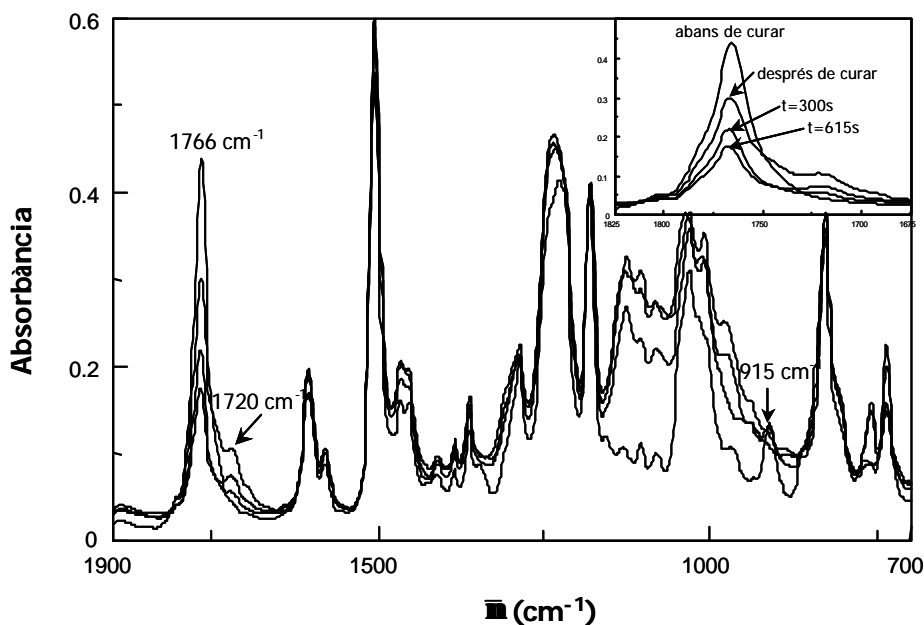


Figura 4.13: Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ durant el procés de curat a 150°C

Es va observar que aquesta reacció d'equilibri es veu més desplaçada cap a la recuperació de la ftalida quan es treballa amb iterbi. Aquest fet pot ser atribuït a la diferent capacitat de coordinació de l'iterbi i el lantà amb cadascun dels tres àtoms d'oxigen del SOE, basada principalment amb els seus volums relatius. L'iterbi, més petit, tindria més facilitat que el lantà per a coordinar-se amb els oxígens de l'anell

catàlic. Com s'ha descrit a la figura 4.8 la coordinació amb aquests dos oxígens dona lloc a la recuperació de la ftalida, mentre que la coordinació amb el tercer oxigen dona lloc a la formació del poli(ester-èter). Així, amb iterbi l'homopolimerització del DGEBA és més important que quan es treballa amb lantà, el que explicaria l'obtenció d'una major Tg.

A partir de les dades obtingudes per FTIR s'ha representat l'evolució de les conversions de la lactona i l'epòxid respecte al temps (figura 4.14).

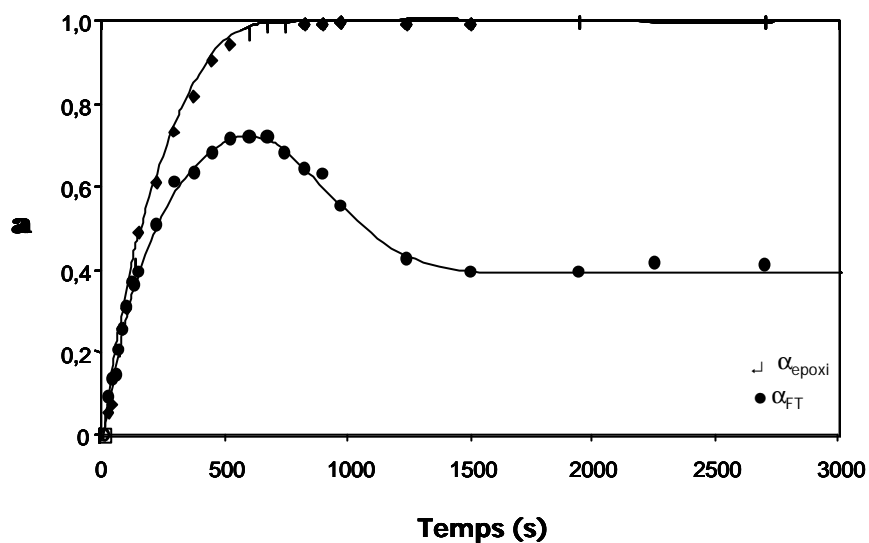


Figura 4.14: Conversions d'epoxi i ftalida front al temps de curat en el FTIR/ATR a 150°C d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

A l'inici de la reacció, i fins arribar a una conversió del 40%, l'epòxid i la lactona reaccionen de forma similar. Després d'aquest punt la velocitat de reacció de la lactona disminueix fins arribar a una conversió màxima del 70% per a després tornar a decreixer com a conseqüència de la recuperació a partir del SOE intermedi, fins a arribar a un 40% d'incorporació de lactona a la xarxa. L'epòxid reacciona ràpidament fins que als 600 segons de reacció està pràcticament exhaurit.

La comparació d'aquests resultats amb els obtinguts amb lantà (figura 4.9) permet concloure que, quan el sistema és catalitzat amb iterbi, l'epòxid reacciona més ràpidament (600 s amb Yb front a 1800 s amb La) i que la incorporació de la ftalida a la xarxa és un 20% menor quan el sistema està catalitzat amb iterbi.

A la figura 4.15 es mostra la variació de la conversió d'epòxid front a la conversió de ftalida per a les mostres DGEBA/FT 2:1 utilitzant el triflat d'iterbi (símbols plens) i el de lantà (símbols buits). La comparació de les corbes permet visualitzar la diferent evolució d'ambdós sistemes. Quan el sistema està catalitzat per triflat d'iterbi, la lactona i l'epòxid reaccionen de forma similar fins a una conversió del 40%. A partir d'aquest punt, la lactona reacciona més lentament i quan arriba a una conversió del 70% aquesta reverteix i disminueix fins a una conversió del 40%. En aquest cas s'observa que l'homopolimerització de l'epòxid està més afavorida que en el cas del lantà, ja que amb iterbi queda una major proporció de ftalida que no reacciona. Com es pot veure a la corba, la iniciació amb lantà condueix a menors proporcions de ftalida lliure en el material final. En els dos sistemes l'epòxid reacciona totalment.

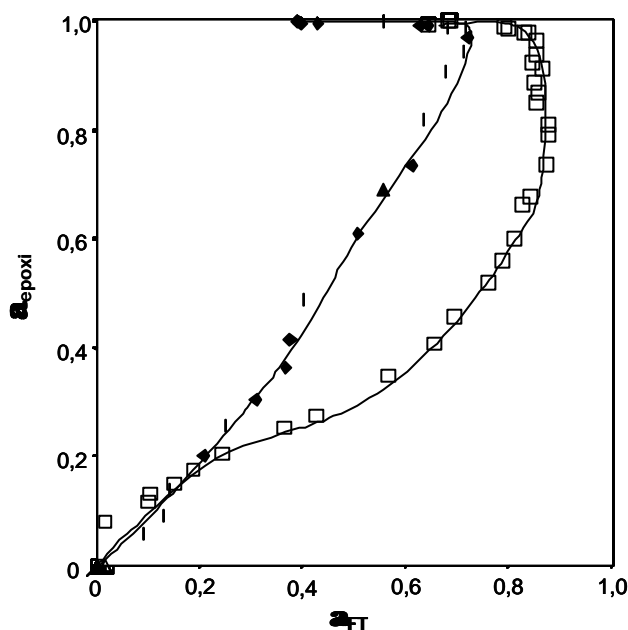


Figura 4.15: Corbes a_{epoxi} - a_{FT} pels curats de la mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ (símbols plens) i $La(TfO)_3$ (símbols buits) en el FTIR a 150°C

4.2.4. Estudi de la contracció durant el procés de curat

Un dels principals objectius d'aquest treball és l'estudi de la contracció d'aquests materials per veure si per copolimerització amb lactones, i formant-se com a producte intermedi un SOE, s'aconsegueixen graus de contracció inferiors als de les resines epoxi

no modificades, sobretot després de la gelificació. A la taula 4.5 es mostren les densitats abans i després de la reacció de curat i l'encongiment global que s'obté. A l'igual que amb les mostres que contenen γ -BL (taula 3.16), a mida que augmenta la proporció de lactona augmenta la contracció com a conseqüència d'una major formació de SOE en el medi de reacció. En general, l'encongiment que s'obté quan es treballa amb la ftalida és menor que quan es treballa amb la γ -BL, possiblement degut a la menor formació de SOE. La contracció menor sembla produir-se en utilitzar Yb com a iniciador, però la diferència no és prou significativa encara que podria estar relacionada amb la menor proporció de SOE que es forma amb aquest iniciador. De forma similar al resultat obtingut amb γ -BL, la menor contracció s'obté per a mescles DGEBA/FT 3:1.

Taula 4.5: Valors de les densitats i de l'encongiment durant el curat de les mescles amb 1 phr d'iniciador

Assaig	Formulacions ^a	Lantànid	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm ³)	Encongiment (%)
1	DGEBA	La	1.159	1.194	3.0
2	DGEBA/FT 3:1	La	1.166	1.181	1.3
3	DGEBA/FT 2:1	La	1.170	1.199	2.5
4	DGEBA/FT 1:1	La	1.183	1.215	2.7
5	DGEBA	Yb	1.159	1.197	3.3
5	DGEBA/FT 2:1	Yb	1.170	1.197	2.3

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

A la figura 4.16 es compara el grau d'encongiment normalitzat que té lloc durant els curats a 150°C de la mescla DGEBA/FT 2:1 i del DGEBA pur catalitzats amb 1 phr de triflat de lantà, mesurats per TMA. Novament s'observa que l'encongiment té lloc en dues etapes i que hi ha una regió intermèdia o gelificació sense contracció al voltant de $\alpha_{\text{TMA}}=0.80$ pels dos sistemes. El temps que es tarda en arribar a la gelificació és aproximadament de 450 segons per a la mescla i uns 600 segons pel DGEBA pur. Quan

el sistema conté ftalida la gelificació té lloc a graus de contracció quelcom més alts i, per tant, la contracció després de la gelificació és menor.

Resultats similars es van obtenir amb els sistemes DGEBA/ γ -BL/iniciador 2:1:1 però els valors de α_{TMA} que es van obtenir en aquests sistemes quan s'arriba a la gelificació van ser lleugerament més baixos que el que s'obté amb ftalida.

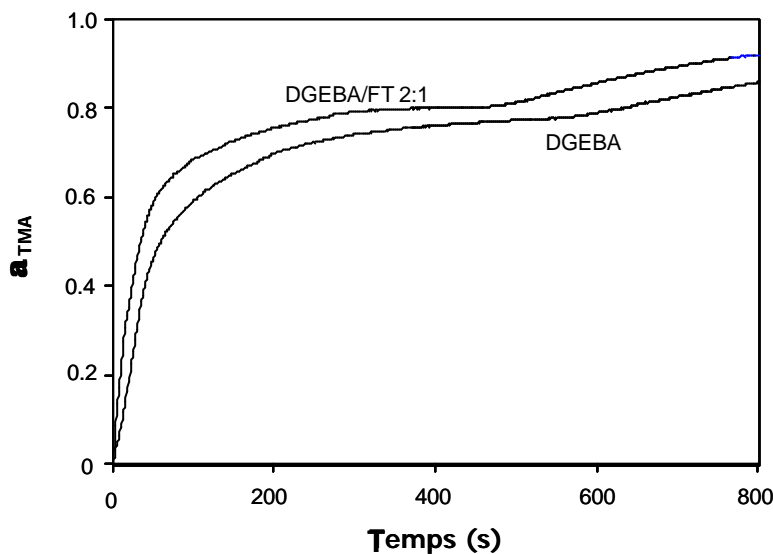


Figura 4.16: Representació de α_{TMA} front a temps pels curats a 150°C en el TMA del DGEBA pur i de la mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

4.2.5. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Es van estudiar les estabilitats tèrmiques d'aquests materials mitjançant anàlisi termogravimètrica. Si s'observen les seves corbes de degradació de les mostres que contenen ftalida (figura 4.17) es pot veure que la descomposició té lloc principalment en dues etapes, més acusades a mesura que augmenta la proporció de lactona. A temperatures al voltant de 160°C s'inicia una primera pèrdua de pes, que pot ser atribuïda a la sublimació de la ftalida que està present a la mostra i que no ha reaccionat. A la mateixa figura està representada la corba termogravimètrica de la ftalida pura, que permet confirmar aquesta hipòtesi. En referència a la segona i principal pèrdua de pes es pot observar com en augmentar la quantitat de ftalida

disminueix la temperatura de descomposició, el que ens indica que la introducció de grups ester a la xarxa polimèrica facilita la degradació tèrmica del material entrecruat i en conseqüència la facilitat de recuperació dels materials protegits amb aquest tipus de reï nes.

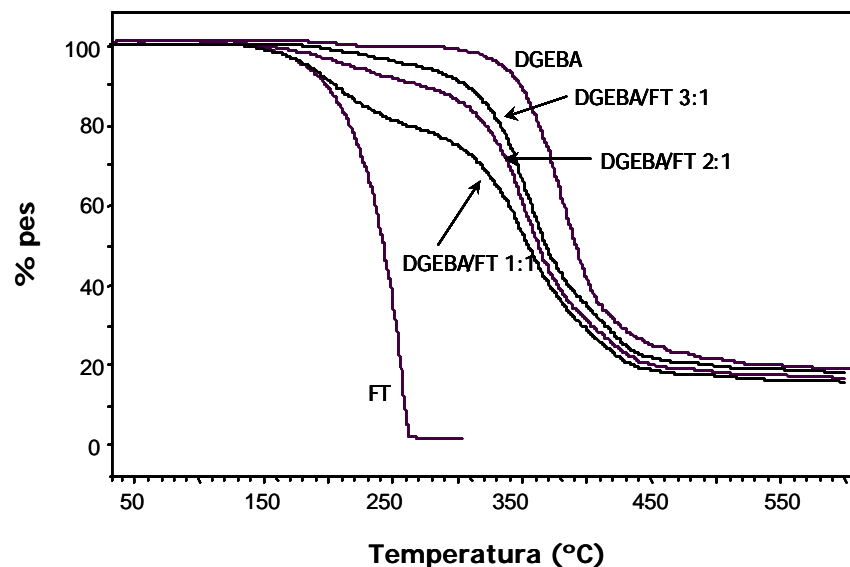


Figura 4.17: Corbes termogravimètriques dels materials curats amb 1 phr de $La(TfO)_3$ obtinguts a partir de DGEBA pur i DGEBA/FT en diferents relacions molars

4.2.6. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

Les mostres preparades van ser sotmeses a estudis termodinamomecànics. A la figura 4.18 es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura pels sistemes DGEBA/FT en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de triflat de lantà així com el mòdul d'emmagatzematge per a la reï na pura. Inicialment les mostres DGEBA/FT en proporcions 3:1 i 2:1 presenten un mòdul lleugerament superior a la de la mostra pura mentre que la mostra DGEBA/FT 1:1 presenta un mòdul similar a la de la mostra de DGEBA. En augmentar la temperatura, les mostres que contenen lactona perden el mòdul a temperatura més baixa mentre que el DGEBA pur manté el seu mòdul fins a una temperatura de pràcticament 150°C. La pèrdua del mòdul a temperatures per sota dels 100°C de les mostres que contenen ftalida pot ser deguda

a la baixa incorporació de la lactona a la xarxa polimèrica. Pel que fa al mòdul relaxat o zona elàstica s'observa una clara relació amb el contingut de ftalida.

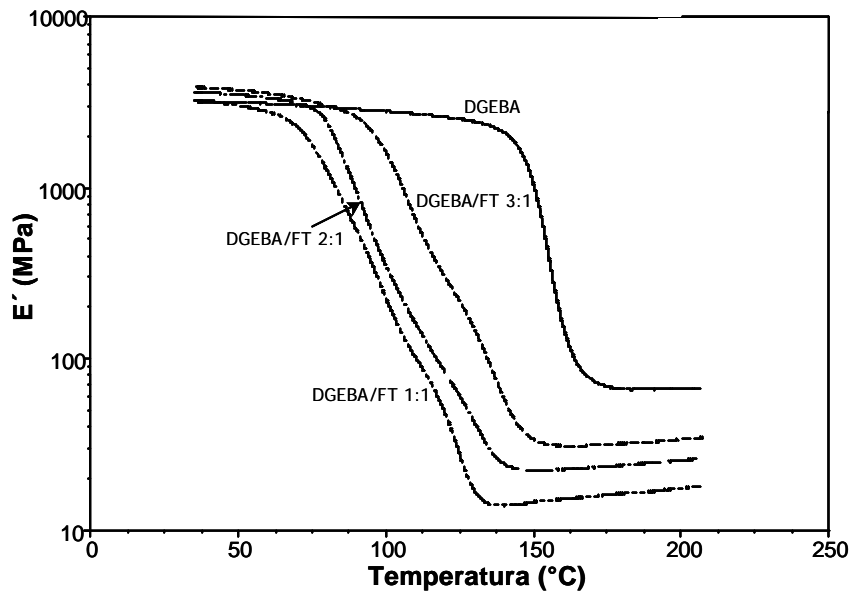


Figura 4.18: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/FT en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

També es va comparar la variació del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les mostres DGEBA/FT en relació molar 2:1 catalitzades amb 1 phr de triflat de lantà i d'iterbi (figura 4.19).

Es pot observar que les dues mostres presenten un mòdul similar i bastant elevat a temperatures baixes, però el pas de la regió vítria a l'estat relaxat és quelcom diferent. Per a la mostra catalitzada amb iterbi aquesta transició té lloc a temperatures lleugerament superiors. En quant al mòdul relaxat, el catalitzador d'iterbi dóna lloc a un valor clarament més elevat que el de lantà, el que mostra que l'iterbi porta a un material més entrecruat de forma similar a l'observat en el curat de mescles DGEBA/ γ -BL.

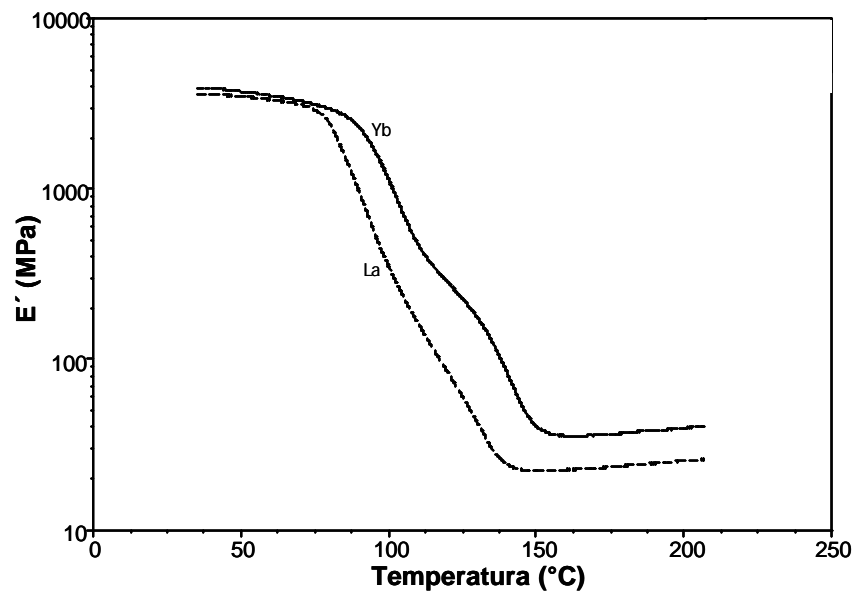


Figura 4.19: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$ o $Yb(TfO)_3$

Al comparar la variació del mòdul amb la temperatura pels materials obtinguts per copolimerització de DGEBA amb ftalida i γ -BL utilitzant el mateix iniciador es va observar que el mòdul inicial per el primer era més alt. A la figura 4.20 es representa aquest comportament pels materials obtinguts per catàlisi amb lantà.

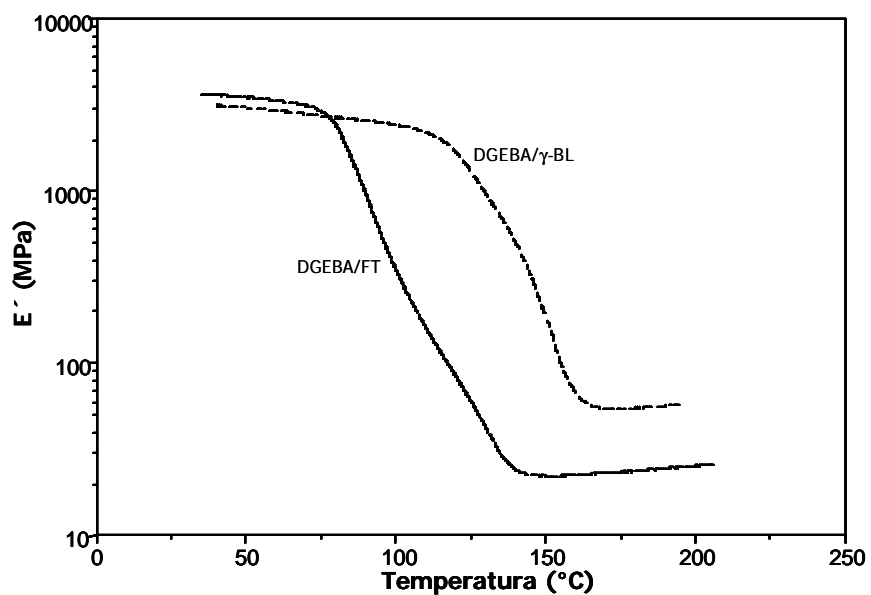


Figura 4.20: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mesclades DGEBA/FT 2:1 i DGEBA/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Aquest fet es pot explicar per la rigidesa que introdueix l'estructura aromàtica de la ftalida, que fa augmentar el mòdul inicial. A més, s'observa que el mòdul cau a temperatures molt més baixes, el que indica un efecte plastificant de la ftalida,¹³⁴ ja que com es va observar per FTIR/ATR gran part de la ftalida quedava sense reaccionar. Pel que fa al mòdul relaxat, el major valor per a les mostres amb γ -BL sembla indicar que s'arriba a un major grau d'entrecruament, el que també es reflexa en els valors de T_g i $\tan \delta$.

La figura 4.21 mostra l'evolució de la tangent de pèrdues front a la temperatura pel sistema DGEBA/FT amb diferents proporcions molars catalitzat amb 1 phr de triflat de lantà i es compara amb la de la mostra de DGEBA pur. A l'igual que en les mostres DGEBA/ γ -BL s'observa que les que contenen ftalida presenten dos màxims en la $\tan \delta$, sent en aquest cas molt més ben definits, i que aquests es van desplaçant a temperatures més altes quan disminueix la proporció de lactona. També, a l'igual que amb les mostres DGEBA/ γ -BL, s'observa que l'amplada dels pics és gran, possiblement degut a l'existència d'una ampla distribució de pesos moleculars entre els punts d'entrecruament o també a l'heterogeneïtat de l'estructura.^{130,135} Els valors de la $\tan \delta$ estan recollits a la taula 4.6.

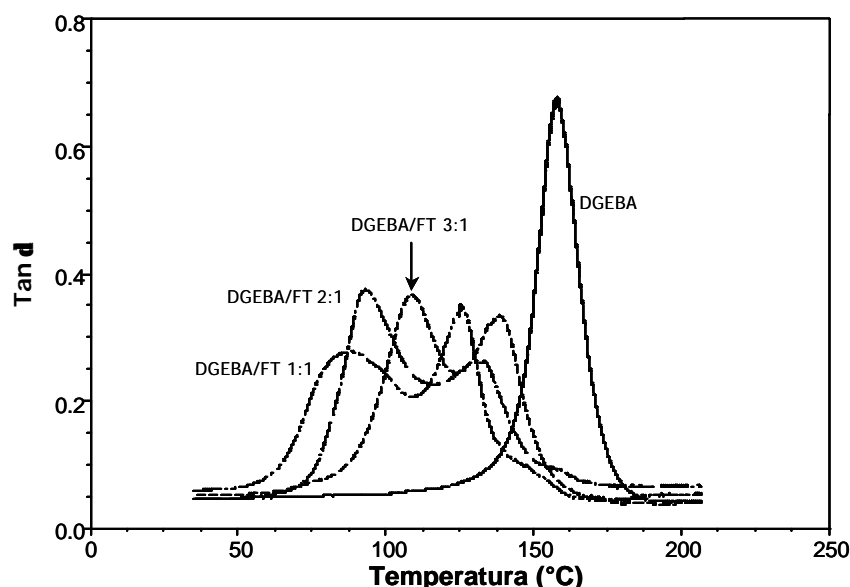


Figura 4.21: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mesclures DGEBA/FT en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Taula 4.6: Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i pes molecular promig entre nusos pels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/FT catalitzat amb 1 phr d'iniciador

Assaig	Formulació ^a	Lantànid	Tan δ_{\max} (°C)	E' _r (MPa)	ρ_{polimer} (g/cm ³)	$\overline{M_c}$ (g/mol)
1	DGEBA	La	158	55.5	1.194	249
2	DGEBA/FT 3:1	La	109/139	31.9	1.195	420
3	DGEBA/FT 2:1	La	93/133	23.3	1.207	583
4	DGEBA/FT 1:1	La	88/125	16.0	1.224	835
5	DGEBA/FT 2:1	Yb	104/142	37.3	1.205	369

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

La comparació de les tangents de pèrdues pels materials obtinguts a partir de DGEBA/FT en proporció molar 2:1 catalitzat amb 1 phr de triflat d'iterbi i de lantà es mostra a la figura 4.22. Les dues transicions de la mostra catalitzada amb lantà apareixen a temperatures lleugerament inferiors respecte a la mostra catalitzada amb iterbi. Els valors de la tan δ estan recollits a la taula 4.6.

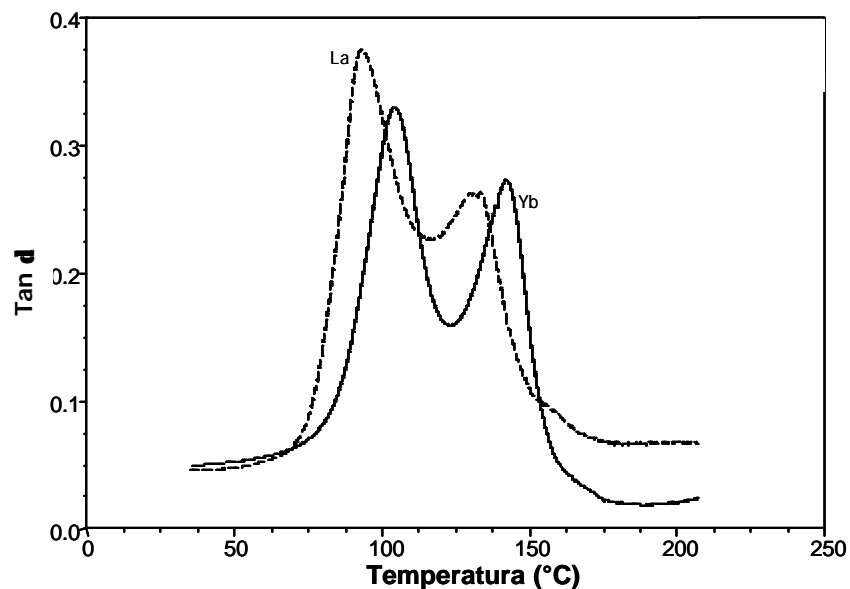


Figura 4.22: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$ o $Yb(TfO)_3$

Els valors dels pesos moleculars promig entre nusos, calculats a partir del mòdul relaxat, permeten concloure que a mida que s'augmenta la proporció de ftalida la xarxa es fa més oberta. D'altra banda, si es comparen els materials obtinguts amb iterbi i lantà, es pot veure que la xarxa obtinguda amb iterbi és més compacta.

4.3. Estudi del curat de mescles reïna de DGEBA/3,3'-diftalida amb diferents triflats de lantànid

Amb la finalitat d'obtenir materials termoestables amb Tg superiors a les obtingudes anteriorment es va estudiar la copolimerització de les reïnes de DGEBA amb 3,3'-diftalida, que té una funcionalitat quatre, en presència dels triflats de lantà i d'iterbi. Així doncs, per mantenir la mateixa relació de grups funcionals que anteriorment es va treballar amb proporcions molars DGEBA/DFT 1:0.5, 2:0.5 i 3:0.5.

4.3.1. Estudi per DSC del procés de curat amb triflats de lantà i d'iterbi

A la taula 4.7 es troben recollides les dades calorimètriques obtingudes en un curat dinàmic a 10°C/min en el DSC dels sistemes estudiats. Per establir comparacions es mostren també les dades calorimètriques del curat del DGEBA pur. S'observa que, malgrat la funcionalitat de la diftalida i la seva estructura rígida, quan s'augmenta la proporció de lactona en el sistema reactiu disminueixen els valors de la Tg. Aquests valors són majors que els obtinguts amb la γ -BL i amb la ftalida, sent tots ells per damunt dels 100°C. Quant a les entalpies per equivalent epòxid, l'addició de diftalida porta a una disminució d'aquest valor, el que faria pensar que s'arriba a un grau d'entrecruament lleugerament menor.

Els valors de Tg i d'entalpia per equivalent epòxid obtinguts en sistemes catalitzats amb iterbi són lleugerament superiors que amb lantà i la reacció de curat té lloc a temperatures quelcom més baixes.

Taula 4.7: Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat amb 1 phr d'iniciador de les diferents mescles estudiades i de la rei na pura

Assaig	Formulacions ^a	Lantànid	mols cat./eq. epoxi	T _g (°C)	T _{màx.} (°C)	DH (J/g)	DH ^b (kJ/ee)
1	DGEBA	La	0.0032	127	192	551	104.0
2	DGEBA/DFT 3:0.5	La	0.0036	113	189	398	84.9
3	DGEBA/DFT 2:0.5	La	0.0038	110	189	381	86.0
4	DGEBA/DFT 1:0.5	La	0.0043	107	182	316	83.0
5	DGEBA	Yb	0.0030	129	183	545	102.9
6	DGEBA/DFT 2:0.5	Yb	0.0034	113	176	405	91.4

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

^b Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

La representació del grau de conversió respecte la temperatura per a les diferents mostres catalitzades amb triflat de lantà (figura 4.23) torna a demostrar que l'addició d'una lactona incrementa la velocitat de la reacció, però en aquest cas la diferència amb el DGEBA pur és menor que en utilitzar γ -BL o ftalida.

L'efecte del canvi d'iniciador ve representat a la figura 4.24 per a una mescla DGEBA/DFT 2:0.5. Com es pot veure, la conversió quan s'utilitza el triflat d'iterbi és més gran per a una temperatura donada, mostrant un efecte catalític superior d'acord amb la seva superior acidesa de Lewis, com ja s'ha vist en les experiències comentades anteriorment.

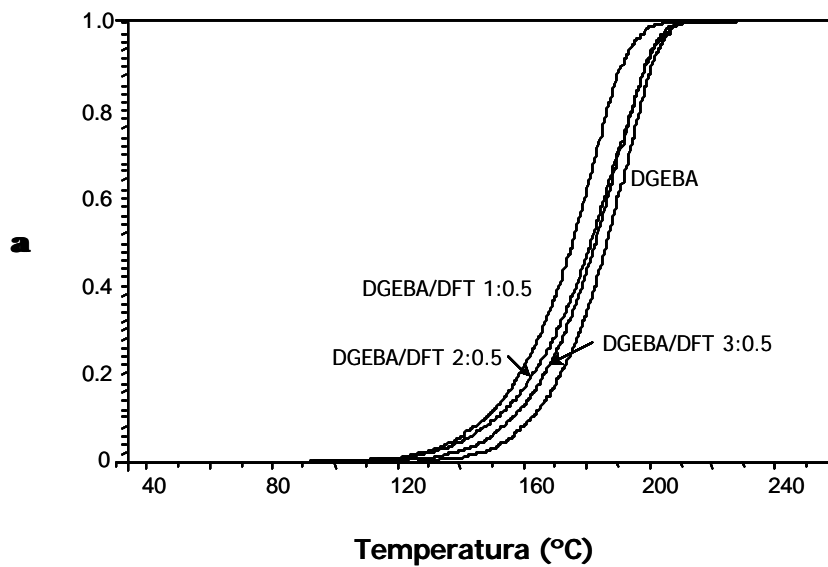


Figura 4.23: Graus de conversió front a temperatura de curat obtinguts per DSC dels diferents sistemes DGEBA/DFT catalitzats amb 1 phr $La(TfO)_3$

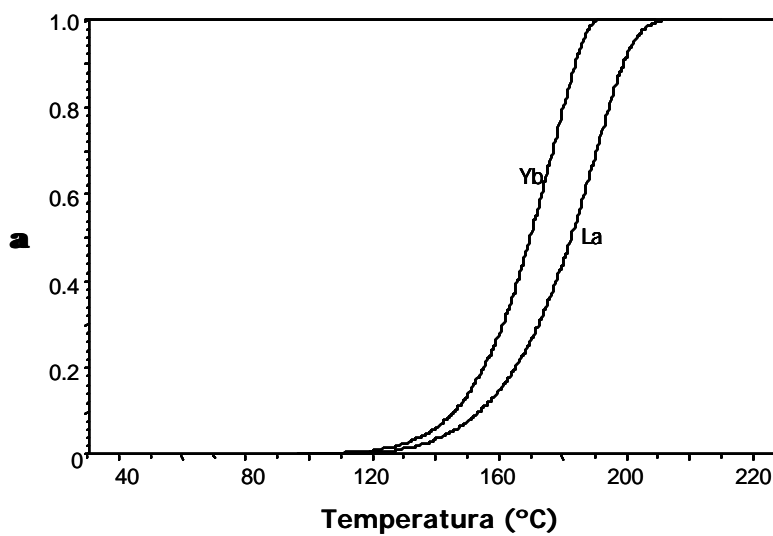


Figura 4.24: Graus de conversió front a temperatura de curat obtinguts per DSC de la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ i $La(TfO)_3$

A la figura 4.25 es troba representada l'energia d'activació respecte al grau de conversió en l'interval de 10 a 90% obtinguda mitjançant el mètode isoconversional¹¹⁷ de les diferents mostres catalitzades amb 1 phr de triflat de lantà. Es pot veure que les

mostres que contenen DFT presenten un comportament similar en quan a l'evolució de l'energia d'activació, augmentant a mida que té lloc la reacció. Al llarg del procés els valors són sempre inferiors als de l'homopolimerització del DGEBA. Al final del procés augmenta el valor de l'energia d'activació degut a que la reacció passa a ser controlada per difusió. Com es pot veure, no hi ha una dependència directa entre l'energia d'activació i el contingut de diftalida.

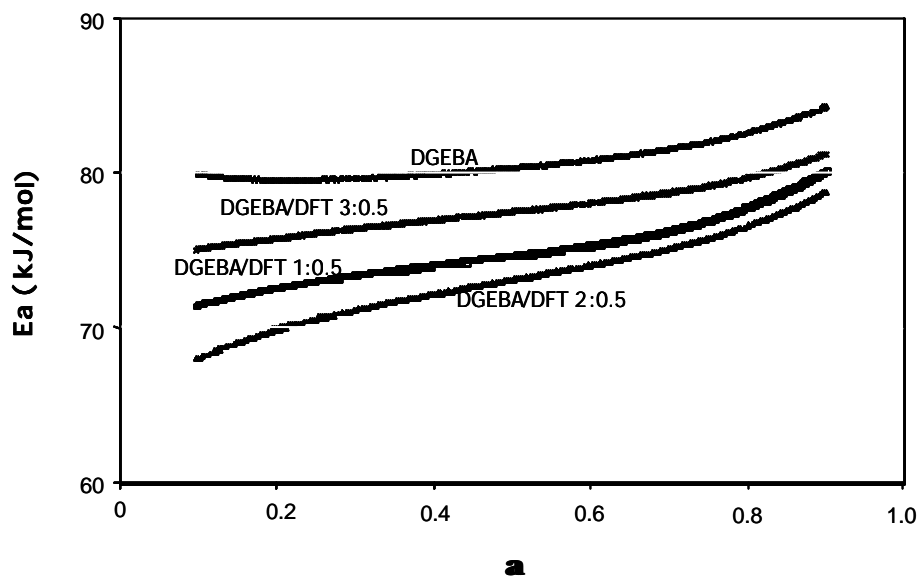


Figura 4.25: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió per a les diferents formulacions molars DGEBA/DFT catalitzades amb 1 phr de $La(TfO)_3$

L'efecte catalític del triflat d'iterbi i lantà també va ser comparat mitjançant anàlisi isoconversional. A la figura 4.26 es mostra l'evolució de l'energia d'activació al llarg del procés reactiu. Com es pot veure l'energia d'activació és més alta per l'iniciador d'iterbi malgrat que, com hem vist abans, el triflat d'iterbi porta a majors conversions que el de lantà a una temperatura donada. Així doncs, és necessari conèixer tots el paràmetres cinètics per entendre l'efecte catalític dels diferents iniciadors. A la taula 4.8 venen recollits tots aquests paràmetres calculats per aquests sistemes.

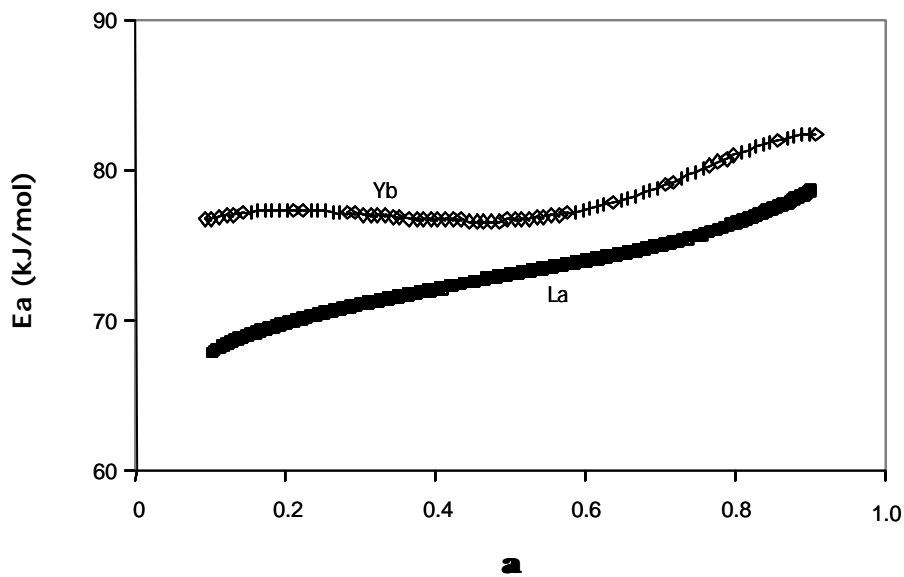


Figura 4.26: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió per a la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzada amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$ i de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

Taula 4.8: Paràmetres cinètics del curat de les diferents composicions de les mescles estudiades catalitzades per 1 phr d'iniciador

Assaig	Formulació ^a	Lantànid	Ea ^b (kJ/mol)	ln A ^c (s ⁻¹)	K _{150°C} · 10 ^{3d} (s ⁻¹)
1	DGEBA	La	80.3	14.73	0.30
2	DGEBA/DFT3:0.5	La	77.5	14.10	0.35
3	DGEBA/DFT 2:0.5	La	73.1	12.90	0.37
4	DGEBA/DFT 1:0.5	La	74.6	13.63	0.50
5	DGEBA	Yb	81.7	15.51	0.51
6	DGEBA/DFT 2:0.5	Yb	76.7	14.49	0.66

^a Composicions de comonòmers expressades en relacions molars

^b Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^c Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R₃ per $\alpha=0.5$

^d Constant de velocitat a 150°C calculat mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

Com es pot veure a la taula, la constant de velocitat augmenta quan la proporció de lactona creix en la mescla de reacció. La constant de velocitat calculada per el triflat

d'iterbi és també major que per el de lantà, seguint la tendència observada de que a major acidesa de Lewis major efecte catalític.

Si es comparen aquests resultats amb els obtinguts amb els altres sistemes (taules 3.11 i 4.2) es pot veure que quan es treballa amb DFT les constants de velocitat són menors i que l'increment en la constant de velocitat que provoca la seva addició no és tan significatiu com en els altres sistemes. Aquesta tendència podria estar relacionada tant amb l'augment de viscositat del sistema, degut a la rigidesa de la diftalida (p. fus. 262°C), com a la dificultat de formació d'una espècie activa que acceleri el procés en el qual hi ha de prendre part la lactona.

4.3.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat

Per comprovar si la DFT s'incorpora químicament a la xarxa o si té un comportament similar a la FT es va seguir la reacció per FTIR/ATR a una temperatura de 150°C (figura 4.27).

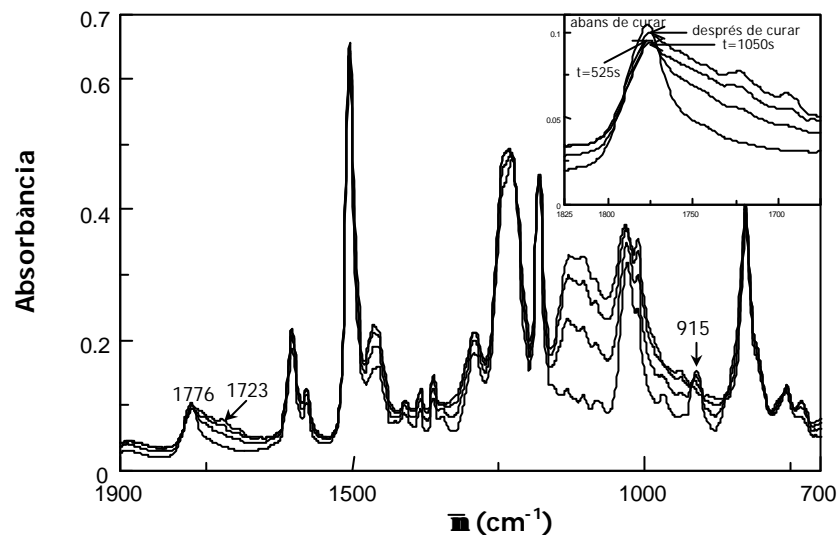


Figura 4.27: Espectres de FTIR de DGEBA/DFT 2:0.5 durant el procés de curat a 150°C catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

A la figura es pot veure com abans d'iniciar-se la reacció hi ha una banda a 915 cm^{-1} característica d'epòxid i a 1776 cm^{-1} una banda poc intensa del carbonil de DFT. A mida que té lloc la reacció totes dues bandes disminueixen, però a temps de reacció superiors a 1050 segons s'observa que la banda de la lactona torna a augmentar, és a dir, que a l'igual que amb la FT part de lactona que ha reaccionat es recupera. També, a mida que té lloc la reacció, la banda de la diftalida s'eixampla i apareix un pic a 1723 cm^{-1} de poca intensitat però molt ample que correspondria al grup ester lineal com a conseqüència de la polimerització del SOE prèviament format. En aquest cas però, no s'ha pogut quantificar ni la DFT lliure ni la incorporada químicament a la xarxa degut a l'amplada i baixa resolució de les bandes. Cal esmentar, que la presència de dos grups lactona a la diftalida podria conduir a la seva incorporació química a la xarxa per un dels dos grups quedant l'altre grup lactona com a final de cadena assolint, per tant, un grau d'entrecruament i una disminució de la banda de carbonil de lactona menors dels esperats.

A més, cal tenir en compte l'impediment a l'atac nucleòfil a la posició benzílica (c), que era la més reactiva en la ftalida, i que en aquest cas, com ve representat a la figura 4.28, presenta forts impediments estèrics que afavoreixen els atacs en posicions a i b, que porten en part a la recuperació de grups lactona sense reaccionar (veure figura 4.8).

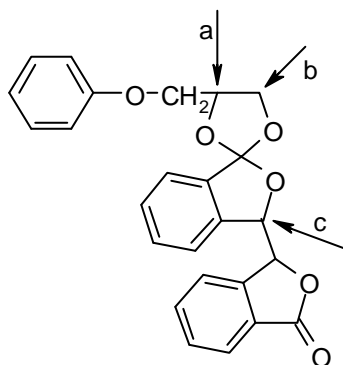


Figura 4.28: Posicions d'atac d'un nucleòfil al SOE procedent de la DFT

En els espectres es pot veure també que l'epòxid reacciona completament i a 2000 segons està pràcticament exhaurit. A partir d'aquests resultats podem dir que la reacció majoritària és l'homopolimerització de l'epòxid i que una proporció no

quantificable de diftalida s'incorpora químicament a la xarxa. El fet de que part de la diftalida pugui quedar com a plastificant o que la que reaccioni no participi amb el grau de funcionalitat esperat explicaria que no s'obtinguin polímers amb majors valors de Tg. Assaigs duts a terme emprant triflat d'iterbi com a catalitzador no van mostrar diferències significatives en quan a la incorporació de la diftalida.

A la figura 4.29 es mostra l'evolució respecte el temps de la conversió del grup epòxid per els dos catalitzadors estudiats. S'observa que mentre l'epòxid està pràcticament exhaurit a 1000 segons en utilitzar l'iniciador d'iterbi, es necessiten quelcom més de 2000 segons per el de lantà.

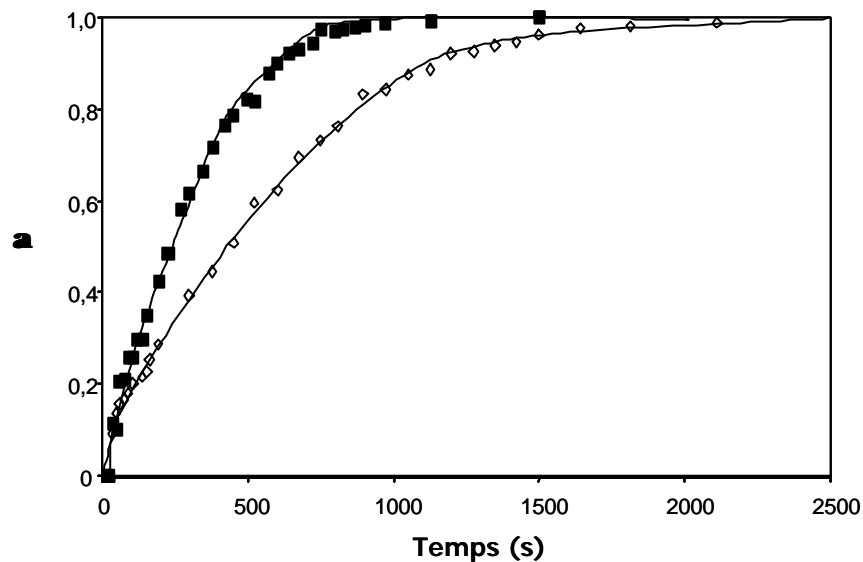


Figura 4.29: Conversió del grup epoxi front a temps pel curat de la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzada amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ (símbols plens) i amb 1 phr de $La(TfO)_3$ (símbols buits)

4.3.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat

La contracció experimentada per aquests materials s'ha determinat per el procediment anteriorment descrit i l'evolució durant el curat s'ha seguit per TMA. A la taula 4.9 es mostren les dades de les densitats i l'engorgiment global de les diferents mostres amb diferents proporcions de DFT i els dos catalitzadors assajats. A diferència

de la resta de sistemes estudiats, a mida que augmenta la quantitat de lactona disminueix la contracció, si bé aquests resultats podrien ser justificats per una baixa reactivitat de la diftalida amb la reïna epoxi i un menor grau d'entrecruament assolit. Ara bé, segons descriu Bailey,^{18,19} el canvi de volum durant la polimerització per obertura d'anell també ve influït pel nombre d'anells per unitat monomèrica, que en el cas de la diftalida són dos, i per tant seria d'esperar un encongiment menor en el material curat.

Taula 4.9: Valors de les densitats i de l'encongiment dels diferents sistemes estudiats amb 1 phr d'iniciador

Assaig	Formulacions ^a	Lantànid	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm ³)	Encongiment (%)
1	DGEBA	La	1.159	1.194	3.0
2	DGEBA/DFT 3:0.5	La	1.178	1.196	1.5
3	DGEBA/DFT 2:0.5	La	1.191	1.204	1.1
4	DGEBA/DFT 1:0.5	La	1.226	1.230	0.3
5	DGEBA	Yb	1.159	1.197	3.3
6	DGEBA/DFT 2:0.5	Yb	1.191	1.206	1.2

^a Composicions de comonòmers expressades en relacions molars

L'evolució de la contracció estudiada per TMA es representa a la figura 4.30 per a l'entrecruament a 150°C de la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 i del DGEBA pur catalitzats amb 1 phr de La(TfO)₃.

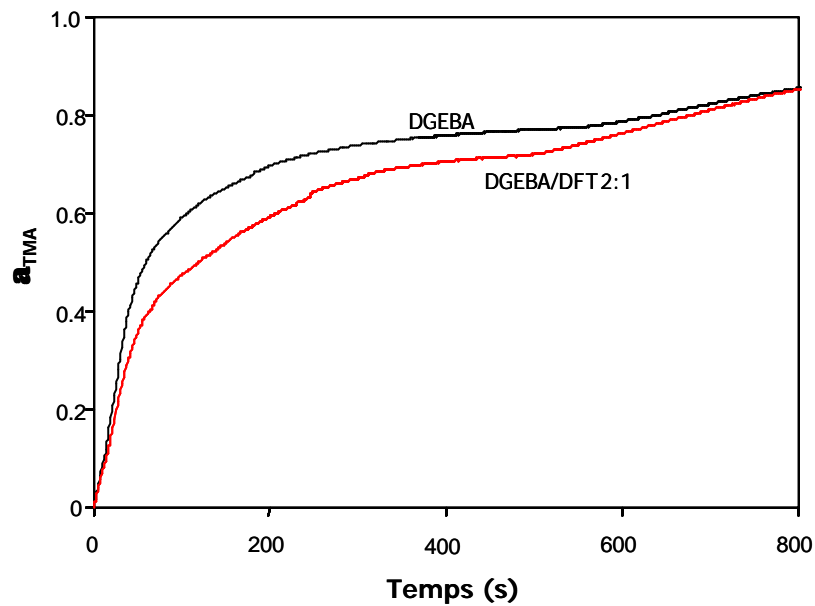


Figura 4.30: Representació de α_{TMA} front a temps pel curat a 150°C en el TMA del DGEBA i de la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 amb 1 phr de $La(TfO)_3$

En aquest cas, quan el sistema conté diftalida s'arriba a la gelificació a un α_{TMA} inferior i el temps necessari per assolir-ho és també quelcom més baix. Si comparem les dues corbes es veu que la contracció que té lloc després de la gelificació és més gran en el curat de la mescla. Com s'ha discutit anteriorment la baixa contracció després de la gelificació ve relacionada amb la polimerització del SOE format. Donat que en aquest cas la formació del SOE és molt baixa, l'expansió en la seva polimerització també ho ha d'ésser.

4.3.4. Estudi de l'estabilitat tèrmica

L'estabilitat tèrmica dels materials entrecreuat va ser estudiada mitjançant l'anàlisi termogravimètrica i alguns dels resultats es mostren a la figura 4.31. Aquests materials van mostrar una única etapa de degradació, la qual comença a temperatures per damunt dels 250°C. Es pot observar que en augmentar la proporció de diftalida baixa la temperatura de màxima degradació i la pèrdua de pes a l'inici té lloc amb més

facilitat. La introducció de les restes aromàtiques de la lactona fa que el residu carbonós final sigui més gran que l'obtingut per materials que contenen γ -BL.

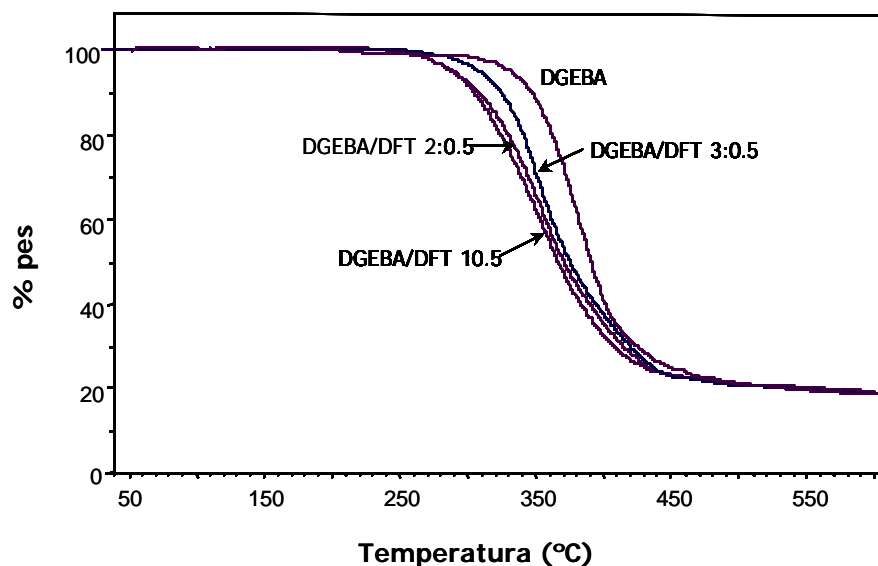


Figura 4.31: Corbes termogravimètriques en atmosfera de N_2 de les mostres curades DGEBA/DFT amb diferents relacions molars catalitzades amb 1 phr de $La(OTf)_3$

4.3.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

L'estudi dels mòduls dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/DFT en diferents proporcions va permetre observar que a major proporció de DFT més alt era el mòdul inicial (figura 4.32). S'observa un cert efecte plastificant de la DFT en les mostres que la contenen, així com una pujada del mòdul relaxat que implica un major grau d'entrecruament. És difícil atribuir a un sol efecte els canvis observats en el mòdul relaxat i en els valors del pes molecular promig entre nusos, calculats a partir del mòdul, donada la rigidesa de la molècula de DFT i la seva alta funcionalitat, si a més es té en compte que la incorporació a la xarxa, observada per FTIR/ATR, no és completa.

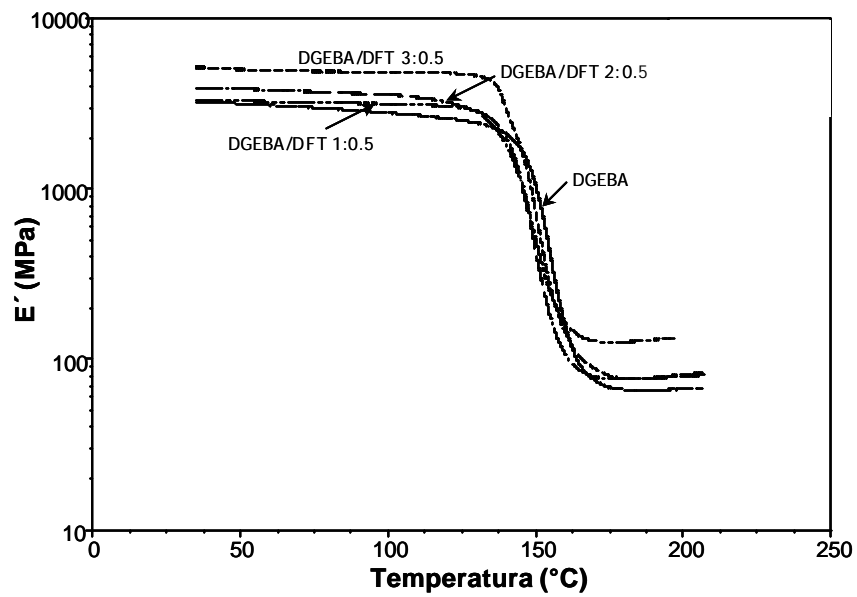


Figura 4.32: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/DFT en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Com en casos precedents, la utilització de l'iniciador d'iterbi condueix a un grau d'entrecruament més alt com es reflecteix en el seu mòdul relaxat (figura 4.33).

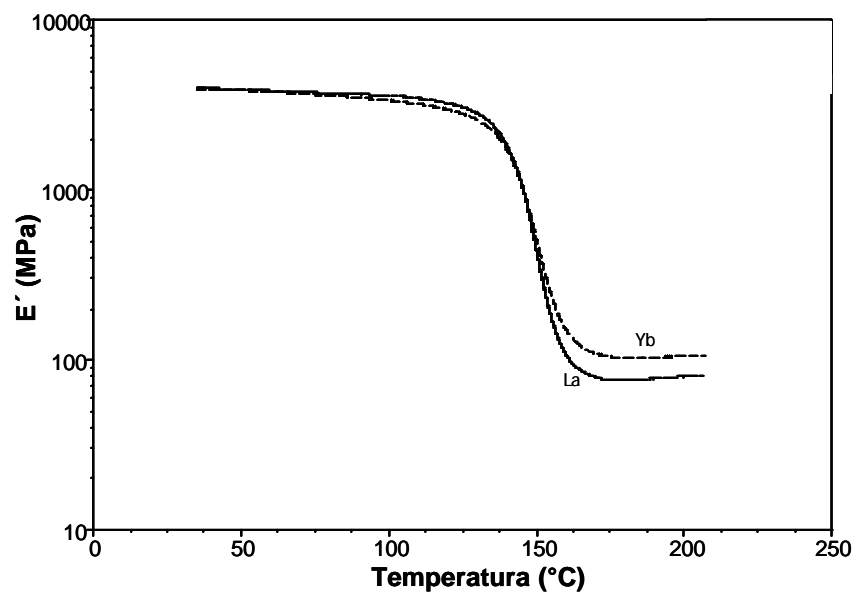


Figura 4.33: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$ o $Yb(TfO)_3$

La copolimerització amb FT o DFT comporta un canvi notable tant en la temperatura a la qual té lloc la caiguda del mòdul com en la magnitud del mòdul relaxat (figura 4.34).

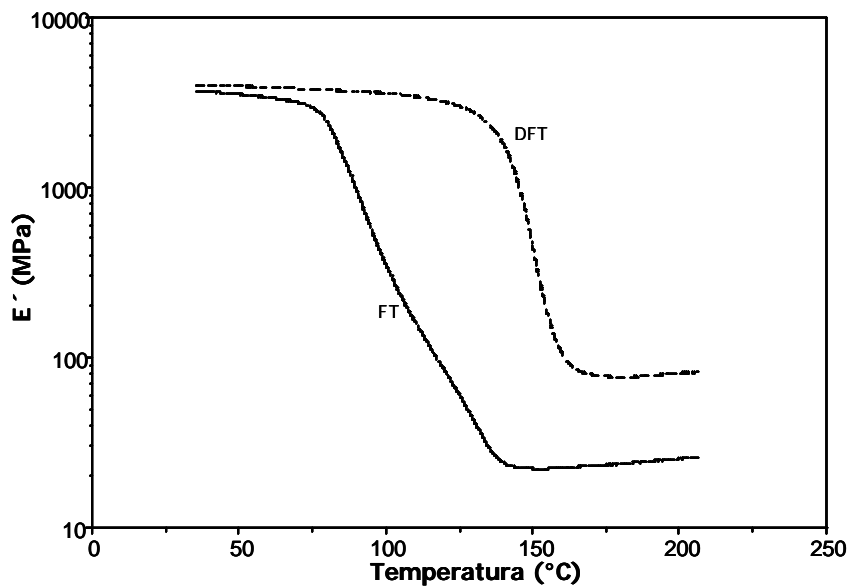


Figura 4.34: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/FT 2:1 i DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

L'estudi de les $\tan \delta$ d'aquests materials (figura 4.35) mostra que tots ells presenten pics unimodals, el que seria atribuïble a una major homogeneïtat. No s'observen diferències significatives en la temperatura del màxim ni en l'amplada del pic al canviar la composició de la mescla.

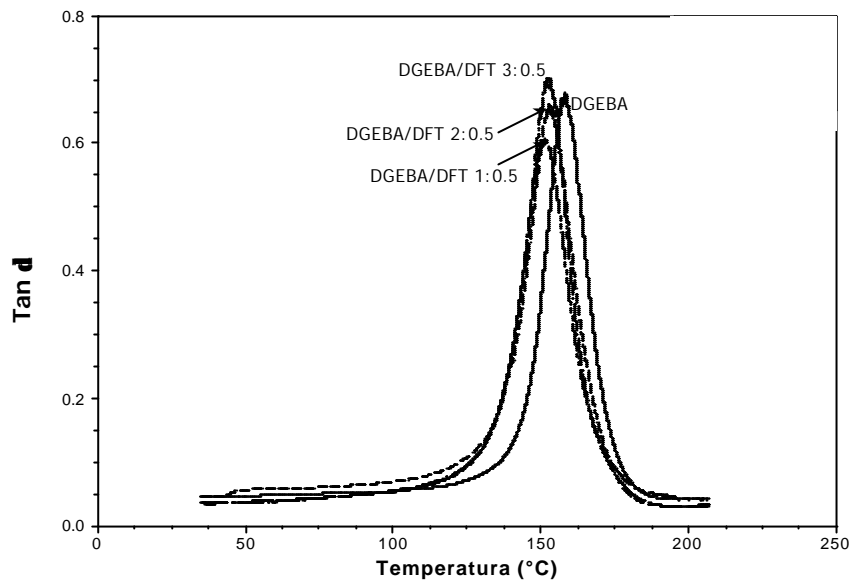


Figura 4.35: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mescles DGEBA/DFT en diferents proporcions molars catalitzats per 1 phr de La(TfO)₃

La comparació de les tangents de pèrdues pels materials obtinguts a partir de DGEBA/DFT en proporció molar 2:0.5 catalitzat amb 1 phr de triflat d'iterbi i lantà es mostra a la figura 4.36. Amb tots dos catalitzadors s'obté el mateix valor de tan δ. Tanmateix, la major intensitat del pic del lantà indica un menor grau d'entrecreuament pels materials obtinguts per catàlisi amb aquest lantànid.

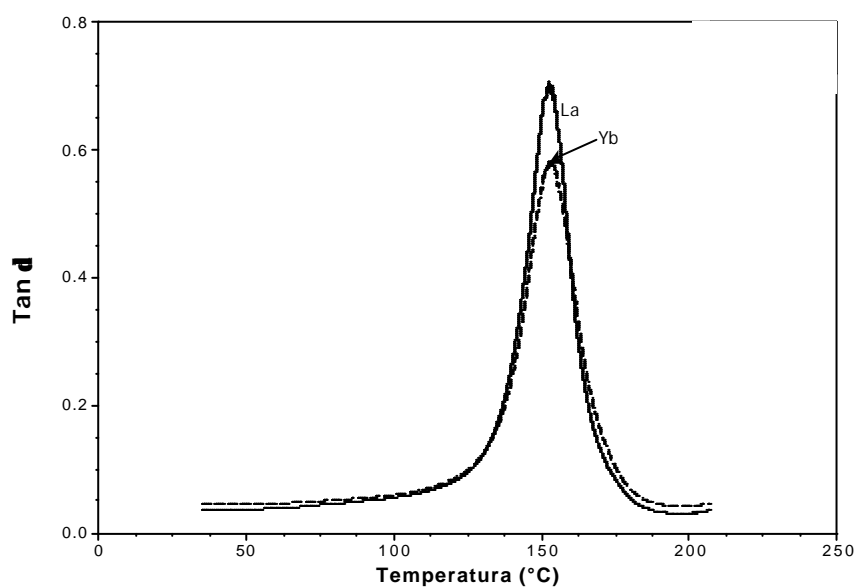


Figura 4.36: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mescles DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzats amb 1 phr de triflat d'iterbi i de lantà

A la taula 4.10 es recullen els valors obtinguts per anàlisi termodinamomecànica de les mostres amb DFT. Cal comentar que els valors de \overline{M}_c són més baixos que amb DGEBA pur i que, en general, disminueixen en augmentar la proporció de lactona. D'altra banda, la iniciació amb iterbi sembla portar a una xarxa més compacta com ha estat vist en els casos anteriors.

Taula 4.10: Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i pes molecular promig entre nusos pel sistema DGEBA/DFT catalitzat per 1 phr d'iniciador

Assaig	Formulació ^a	Lantànid	Tan δ_{\max} (°C)	E' _r (MPa)	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm ³)	\overline{M}_c (g/mol)
1	DGEBA	La	158	55.5	1.194	249
2	DGEBA/DFT 3:0.5	La	153	79.4	1.204	177
3	DGEBA/DFT 2:0.5	La	152	78.1	1.223	182
4	DGEBA/DFT 1:0.5	La	151	130.5	1.268	113
5	DGEBA/DFT 2:0.5	Yb	153	103.9	1.225	137

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

5.1. Introducció

Les resines epoxi cicloalifàtiques són un dels dos tipus de resines epoxi més importants utilitzades en la indústria. Han demostrat tenir diferents propietats que les resines epoxi glicídiques. Aquestes propietats que les caracteritzen són una baixa viscositat, una excel·lent adhesió a una ampla varietat de substrats, una bona estabilitat del color, excel·lent brillantor, baix encongiment, una elevada resistència a la compressió i bones propietats elèctriques a temperatures elevades. A més, són àmpliament utilitzades degut al seu ràpid curat.^{2,9,138} Una altra avantatge que presenten és que al no contenir anells aromàtics en la seva estructura no absorbeixen radiacions ultraviolades, el que augmenta la durabilitat i l'estabilitat del color, per la qual cosa són adequades per exteriors. També, degut a que la seva síntesi té lloc mitjançant epoxidació d'olefines amb peràcids en lloc de per reacció de l'epiclorohidrina amb fenols, les resines epoxi cicloalifàtiques estan lliures de clorurs. Per aquesta raó han estat àmpliament utilitzades en aplicacions electròniques.^{8,57,139}

Les resines epoxi cicloalifàtiques, a diferència de les glicídiques, presenten dificultats per ser entrecruades amb amines^{4,7} i el curat s'ha de dur a terme generalment amb àcids carboxílics^{7,140} o sistemes catalítics catiònics com el $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$,⁷¹ les sals d'amoni quaternari,¹⁴¹ de fosfoni i sulfoni.¹⁴²

¹³⁸ J. Chen, M. D. Soucek, *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 2485 (2003).

¹³⁹ Z. Wang, M. Xie, Y. Zhao, Y. Yu, S. Fang, *Polymer* **44**, 923 (2003).

¹⁴⁰ S. Wu, M. D. Soucek, *Polymer* **39**, 5747 (1998).

¹⁴¹ S. Nakano, T. Endo, *Prog. Org. Coat.* **28**, 143 (1996).

¹⁴² R-H. Lin, C-L. Chen, L-H. Kao, P-R. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 3539 (2001).

La presència d'estructures cicloalifàtiques a l'esquelet de les reines permet obtenir estructures més compactes i rígides al no haver cadenes lineals alifàtiques. Aquestes estructures junt amb l'alta densitat d'entrecruament assolida quan s'utilitzen agents catalítics porten a una elevada rigidesa i fragilitat del termoestable, que redueix la seva utilitat com a recobriments. Per millorar la tenacitat i la resistència a l'impacte d'aquests materials, Crivello¹⁴³ va addicionar a la mescla de reacció agents entrecruants flexibles com són els polialcohols di o trifuncionals. Les propietats mecàniques, la resistència química i les propietats elèctriques varien amb la natura de la reacció d'entrecruament, la qual depèn del tipus d'agent utilitzat.

Els triflats de lantànid són àcids de Lewis amb una alta oxofilia i estables a la humitat. En un estudi anterior⁷⁵ es va demostrar l'efectivitat d'aquests iniciadors en l'obtenció de xarxes tridimensionals a partir de reines epoxi cicloalifàtiques. Així doncs, el següent objectiu plantejat en aquest treball fou l'estudi de la copolimerització de la γ -butirolactona amb una reina epoxi cicloalifàtica, concretament el 3,4-epoxiciclohexancarboxilat de 3,4-epoxiciclohexilmetil (ECH) (figura 5.1).

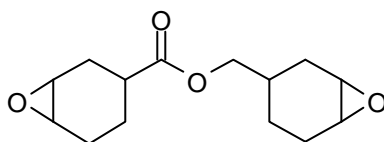


Figura 5.1: 3,4-epoxiciclohexancarboxilat de 3,4-epoxiciclohexilmetil (ECH)

La reacció de la lactona amb l'epòxid, mitjançant la formació del SOE com a producte intermedi, augmenta la distància entre punts d'entrecruament, donant flexibilitat al termoestable i, per tant, millorant les propietats mecàniques del material. A més, es pretén baixar la contracció durant el procés de curat, especialment durant les últimes etapes. Finalment, la introducció de grups ester a la xarxa polimèrica que provenen de la reina cicloalifàtica i de la copolimerització amb la γ -butirolactona fa que aquests materials pugin ser materials termoestables més fàcilment degradables tèrmicament i química.

¹⁴³ J. V. Crivello, R. Narayan, *Macromolecules* **29**, 339 (1996).

Com a iniciadors s'han emprat en aquest estudi tres triflats de lantànid, concretament els d'iterbi, samari i lantà, els quals presenten, com s'ha vist anteriorment, diferents característiques en quant a l'acidesa i l'oxofilia.

5.2. Estudi de procés de curat de mescles rei na cicloalifàtica/ γ -BL amb triflat de lantà

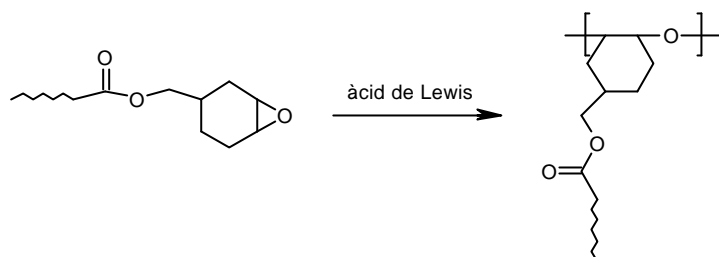
Per analogia amb la rei na de DGEBA, les reaccions esperades entre la rei na epoxi cicloalifàtica i la γ -butirolactona són: l'homopolimerització de l'epòxid, la reacció de l'epòxid amb la lactona, la copolimerització de l'epòxid amb el SOE generat en el medi de reacció i l'homopolimerització del SOE. Aquestes reaccions estan representades en la figura 5.2.

Inicialment es va treballar amb mescles de reina ECH/ γ -BL amb diferents relacions molars: 1:1, 2:1 i 3:1 amb 1 phr de triflat de lantà. En aquest procés, la rei na cicloalifàtica actua com a monòmer tetrafuncional i la lactona com a difuncional.

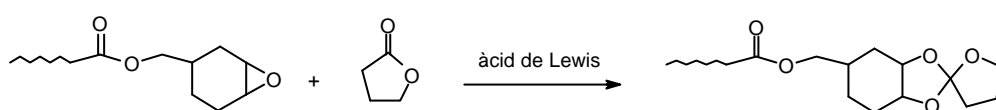
5.2.1. Estudi per DSC del procés de curat

El curat dels diferents sistemes s'ha estudiat per calorimetria diferencial d'escombrat. A la taula 5.1 es troben recollides les dades calorimètriques, obtingudes per escalfament dinàmic a 10°C/min, de totes les mostres curades amb 1 phr de triflat de lantà. A l'igual que amb la rei na de DGEBA, quan s'augmenta la proporció de γ -BL en la mescla de reacció disminueix el valor de la Tg. La disminució de la temperatura de transició vítria es pot atribuir a l'allargament de la cadena lineal entre punts d'entrecruament i/o a l'efecte plastificant de la γ -BL que no ha reaccionat. A l'assaig 4, amb una elevada proporció de lactona, la forta disminució de la Tg sembla indicar que no tota la lactona s'incorpora químicament i actua com a plastificant.

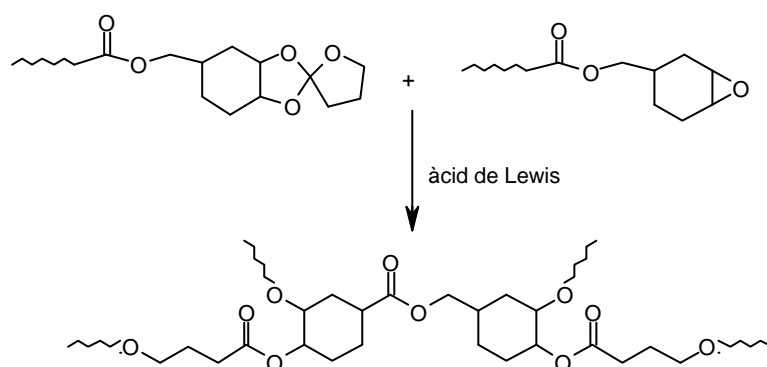
1. Homopolimerització de l'epòxid



2. Reacció de l'epòxid amb la γ -butirolactona



3. Copolimerització de l'epòxid amb el SOE



4. Homopolimerització del SOE

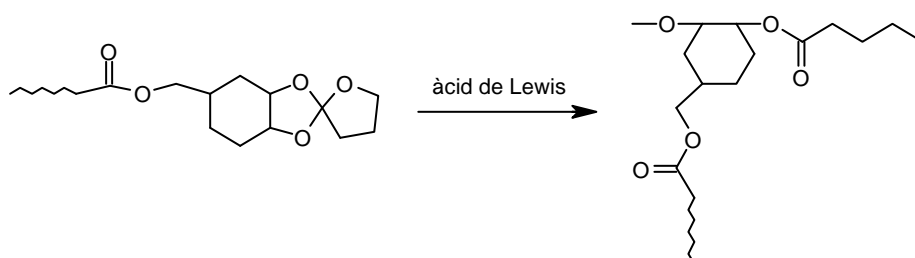


Figura 5.2: Reaccions que poden tenir lloc durant el curat catiònic d'una reina epoxi cicloalifàtica amb γ -butirolactona

Taula 5.1: Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat de les mescles ECH/ γ -BL amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Assaig	Formulacions ^a	mols cat./eq. epoxi	T _g (°C)	T _{màx} (°C)	DH (J/g)	DH ^b (kJ/ee)
1	ECH	0.0021	170	148	570	72.5
2	ECH/ γ -BL 3:1	0.0024	169	133	551	78.0
3	ECH/ γ -BL 2:1	0.0025	153	120	537	80.0
4	ECH/ γ -BL 1:1	0.0028	98	108	438	74.7

^a Les composicions de les diferents formulacions estan expressades en relació molar

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

En aquesta mateixa taula es troben recollits els valors de la calor de reacció. Quan l'entalpia està expressada per grams de mostra, s'observa que la calor de reacció disminueix quan augmenta la proporció de lactona. Quan està expressada per equivalent epoxi les mostres que contenen lactona presenten una entalpia lleugerament superior que la reïna cicloalifàtica pura. El fet de que la reïna cicloalifàtica no contingui en la seva estructura una cadena lineal que li doni flexibilitat al polímer fa que els grups epoxi no puguin reaccionar completament, degut a la rigidesa de la xarxa formada en el procés d'entrecruament. La introducció de la γ -butirolactona, dóna flexibilitat a la xarxa el que comporta una major mobilitat i, per tant, permet que una major proporció de grups epoxi puguin reaccionar. La mostra ECH/ γ -BL amb relació molar 1:1 (assaig 4) presenta un valor lleugerament inferior a les altres formulacions (assaigs 2 i 3). Això podria ser degut a que el procés d'entrecruament, que és més ràpid, comença abans d'enregistrar la corba calorimètrica. A més, el fet de que no reaccionï tota la lactona present pot donar lloc a una pèrdua per vaporització, el que faria disminuir l'entalpia global. A la figura 5.3 estan representades les corbes calorimètriques per les mostres recollides a la taula 5.1.

Com era d'esperar, la presència de la lactona accelera el procés reactiu desplaçant l'exoterma a temperatures més baixes. En les corbes de les mostres que contenen γ -BL s'observa l'aparició d'una segona exoterma a baixes temperatures que

es fa més evident en augmentar la proporció de lactona. Aquestes dues exotermes podrien indicar que el procés de curat segueix dos tipus de mecanismes, sent un més important que l'altre. L'aparició de dos pics ja va ser observat en les corbes calorimètriques del DGEBA amb els diferents catalitzadors i amb diferents proporcions, i es va associar a la coexistència de dos mecanismes d'iniciació, AM i ACE. La primera exoterma es va associar al mecanisme AM mentre que la segona amb el mecanisme ACE. Al ser el lantà un àcid més tou la coordinació amb la lactona es dona en major extensió que amb itèrbi, com s'ha demostrat anteriorment. Donat que la γ -BL forma part de l'espècie activa, un increment de la seva proporció afavoreix el mecanisme AM. Ja que l'addició de lactona en els sistemes estudiats en el present treball sempre porta a una acceleració del procés es podria pensar que en tots els casos l'addició de lactona incrementa la participació del mecanisme AM en la propagació, malgrat aquest efecte no sempre es fa pales en l'aparició de màxims diferenciats en les corbes calorimètriques.

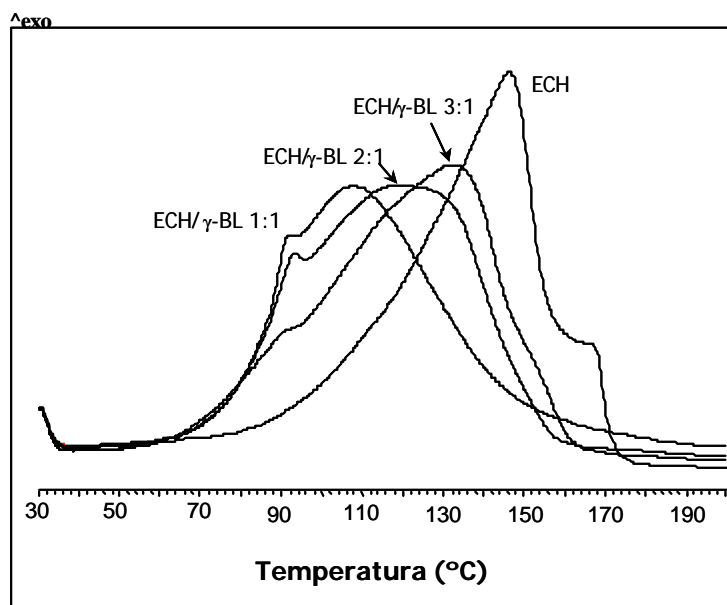


Figura 5.3: Corbes calorimètriques obtingudes a una velocitat d'escalfament de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pel curat de la ECH pura i de mesclures ECH/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

La figura 5.4 mostra les corbes del grau de conversió respecte a la temperatura per a les diferents formulacions de la resina cicloalifàtica i γ -BL curades dinàmicament

amb 1 phr de triflat de lantà. A l'igual que amb les mostres de DGEBA, l'addició de γ -BL augmenta la conversió a una temperatura donada. Aquest augment pot ésser atribuït a la formació d'una espècie activa en la primera etapa de la polimerització en la que hi intervé la lactona, com s'ha esmentat anteriorment.

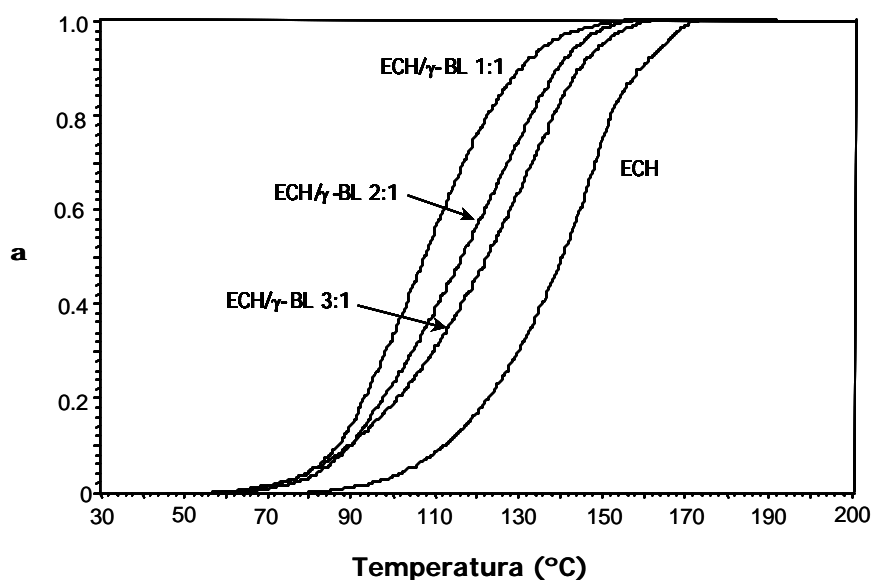


Figura 5.4: Graus de conversió front a temperatura de curat pel curat de la ECH pura i de mesclures ECH/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Per determinar quines eren les espècies actives a l'inici de la reacció es va fer un estudi mitjançant l'espectroscòpia d'infraroig de manera anàloga al DGEBA. Donat que la reïna epoxi cicloalifàtica té un grup carbonil i volíem veure la coordinació amb l'oxigen oxirànic i no amb el grup carbonílic, es va utilitzar l'òxid de ciclohexè com a compost model de la reïna cicloalifàtica. Per poder observar la coordinació del lantà es va utilitzar una proporció molar 5:1 òxid de ciclohexè/triflat de lantà. La gran reactivitat del sistema no va permetre enregistrar cap espectre d'infraroig abans de la polimerització de la mostra. Malgrat aquests resultats, es va fer aquest estudi amb una mescla ECH/ γ -BL/ $\text{La}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:5:1 per observar s'hi havia una coordinació selectiva del grup ester de la lactona o la coordinació efectiva als altres grups. Degut a l'elevada reactivitat del sistema tampoc es van obtenir resultats concloents.

Mitjançant el mètode isoconversional¹¹⁷ es va trobar la dependència de l'energia d'activació front al grau de conversió pels diferents sistemes estudiats. A la figura 5.5 es comparen les energies d'activació front al grau de conversió en l'interval 10-90%. A diferència de les mostres que contenen DGEBA, no s'observa en aquest cas una disminució de l'energia d'activació amb l'addició de lactona. L'energia d'activació per a l'homopolimerització de l'epòxid és més baixa que les energies d'activació de les mostres ECH/ γ -BL en proporcions 1:1 i 2:1. La mostra amb menor contingut de lactona (3:1), en l'interval 10-40%, té una energia d'activació menor però després augmenta igualant-se a la de l'homopolimerització de l'epòxid. El factor pre-exponencial i l'energia d'activació han estat calculats mitjançant l'equació de Coats-Redfern¹²¹ utilitzant la funció R_3 com a model cinètic i la constant de velocitat s'ha calculat a partir de l'equació d'Arrhenius a una temperatura de 120°C. Els resultats es mostren a la taula 5.2. L'addició de lactona augmenta de forma important el valor de la constant de velocitat, passant d'un valor de $0.72 \cdot 10^{-3}$ per a l'homopolimerització de la ECH pura (assaig 1) a $4.56 \cdot 10^{-3}$ quan hi ha una major proporció de γ -BL en la mescla (assaig 4).

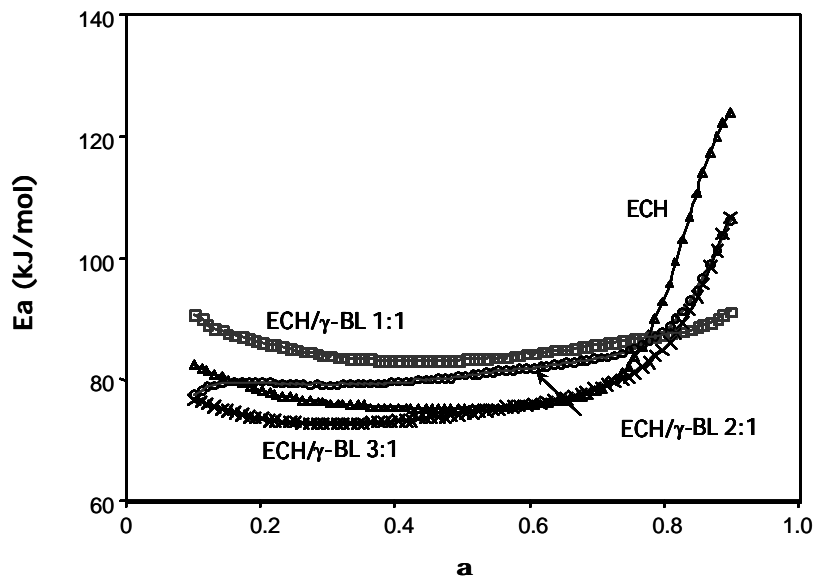


Figura 5.5: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de la ECH pura i de mescles ECH/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Taula 5.2: Paràmetres cinètics del curat determinats per calorimetria de les diferents mescles estudiades catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Assaig	Formulació ^a	E_a^b (kJ/mol)	$\ln A^c$ (s ⁻¹)	$K_{120^\circ\text{C}} \cdot 10^{3d}$ (s ⁻¹)
1	ECH	75.3	15.81	0.72
2	ECH / γ -BL 3:1	74.6	16.16	1.24
3	ECH / γ -BL 2:1	80.8	18.53	2.65
4	ECH/ γ -BL 1:1	83.3	20.10	4.56

^a Composicions expressades en relacions molars

^b Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^c Factor pre-exponencial calculat considerant el model cinètic R_3 per $\alpha=0.5$

^d Constant de velocitat a 120°C calculada mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

Degut a l'elevada reactivitat observada en el sistema ECH/ γ -BL catalitzat amb triflat de lantà, es va disminuir la quantitat d'iniciador a la meitat per veure com aquest afectava a la velocitat del sistema. Així, es van estudiar les mescles ECH/ γ -BL 1:1 i 3:1 catalitzades amb 0.5 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$ per calorimetria diferencial d'escombrat.

A la figura 5.6 es comparen les corbes calorimètriques de les mescles abans esmentades catalitzades amb 0.5 i 1 phr de triflat de lantà. Com es pot veure, la disminució de la proporció de catalitzador redueix la velocitat del procés de curat ja que les exotermes es desplacen a temperatures més altes, però la forma dels pics no canvia amb el contingut d'iniciador en aquestes proporcions.

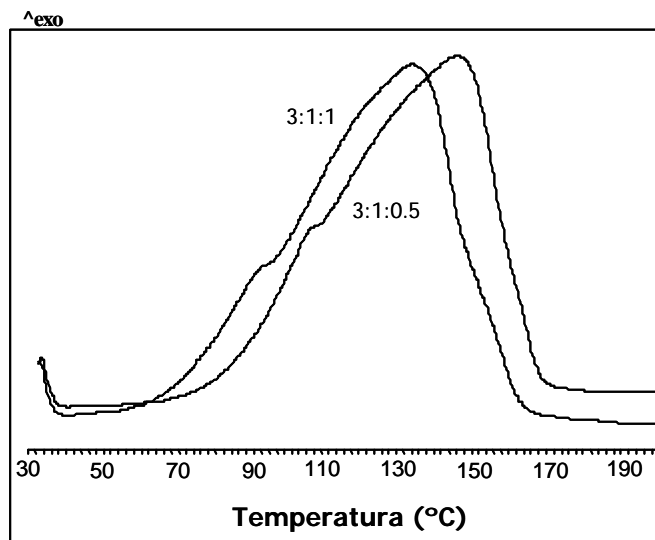
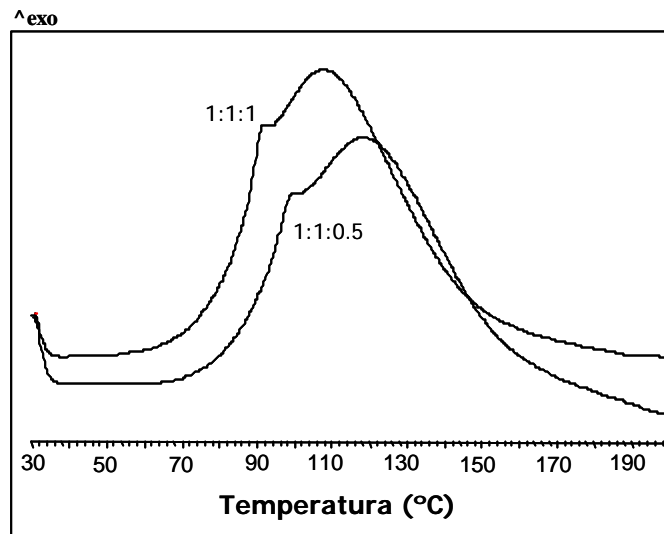


Figura 5.6: Corbes calorimètriques obtingudes a una velocitat d'escalfament de 10°C/min de les mescles ECH/ γ -BL 1:1 i 3:1 catalitzades amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

A la figura 5.7 s'aprecia com, a una temperatura prefixada, la conversió assolida és superior quan la mostra a curar té una major proporció d'iniciador.

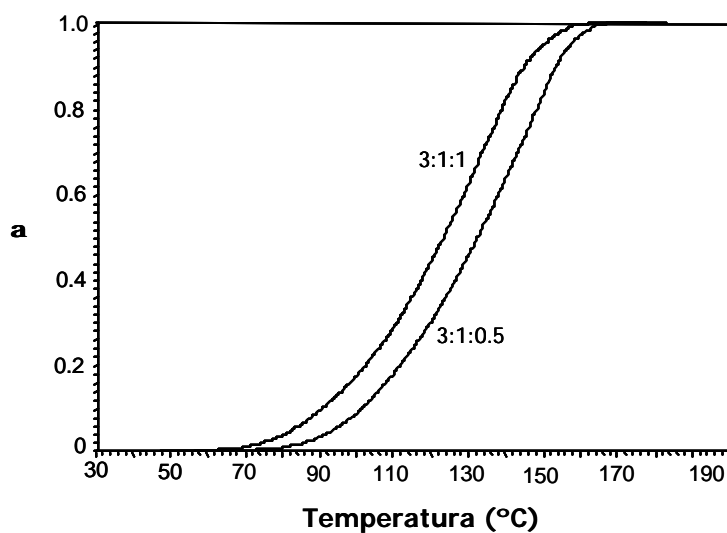
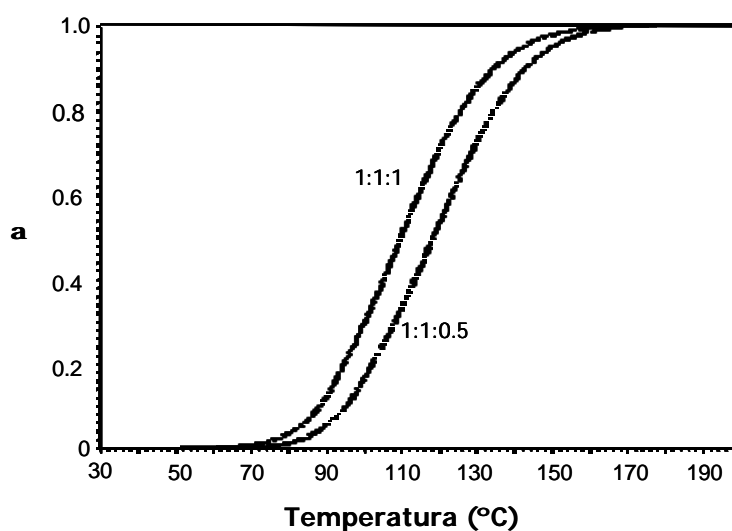


Figura 5.7: Grau de conversió front a la temperatura de curat de les mesclures ECH/γ-BL 1:1 i 3:1 catalitzades amb 0.5 i 1 phr de $La(TfO)_3$

A la taula 5.3 es troben recollides les dades calorimètriques de les mostres curades amb 1 i 0.5 phr de triflat de lantà obtingudes per escalfament dinàmic a 10°C/min en el DSC.

Taula 5.3: Dades calorimètriques obtingudes per DSC de les diferents composicions de les mescles estudiades catalitzades amb $\text{La}(\text{TfO})_3$

Assaig	Formulacions ^a	Proporció de $\text{La}(\text{TfO})_3$ (phr)	mols cat./eq. epoxi	T_g (°C)	$T_{\text{màx}}$ (°C)	DH (J/g)	DH ^b (kJ/ee)
1	ECH/ γ -BL 3:1	1	0.0024	169	133	551	78.0
2	ECH/ γ -BL 3:1	0.5	0.0012	168	145	549	77.4
3	ECH/ γ -BL 1:1	1	0.0028	98	108	438	74.7
4	ECH/ γ -BL 1:1	0.5	0.0014	93	119	428	72.7

^a Les composicions de les diferents formulacions estan expressades en relació molar

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

Les T_g no mostren diferències significatives amb la proporció de catalitzador, especialment quan tota la lactona s'incorpora a la xarxa polimèrica (relació 3:1). Com era d'esperar la $T_{\text{màx}}$ de la corba de curat disminueix en augmentar la proporció de catalitzador. Finalment, les entalpies dels sistemes curats amb 1 i 0.5 phr d'iniciador, són pràcticament iguals per els assaigs 1 i 2, tant si són expressades per grams de mescla com per equivalent epòxid, mentre que es pot apreciar una lleugera diferència en els assaigs 3 i 4. El valor menor de l'entalpia a proporció 0.5 de catalitzador podria ser explicat per una major volatilització de la lactona, donades les més altes temperatures a les que es produeix el curat, el que explicaria també la diferència de valors de T_g en aquests materials.

Mitjançant l'anàlisi isoconversional¹⁷ es va trobar la dependència de l'energia d'activació front el grau de conversió per aquests sistemes. A la figura 5.8 es representa aquesta dependència en l'interval 10-90%. Els sistemes catalitzats amb 0.5 phr presenten energies d'activació inferiors als sistemes catalitzats amb 1 phr en tot l'interval, especialment en la relació molar ECH/ γ -BL 1:1.

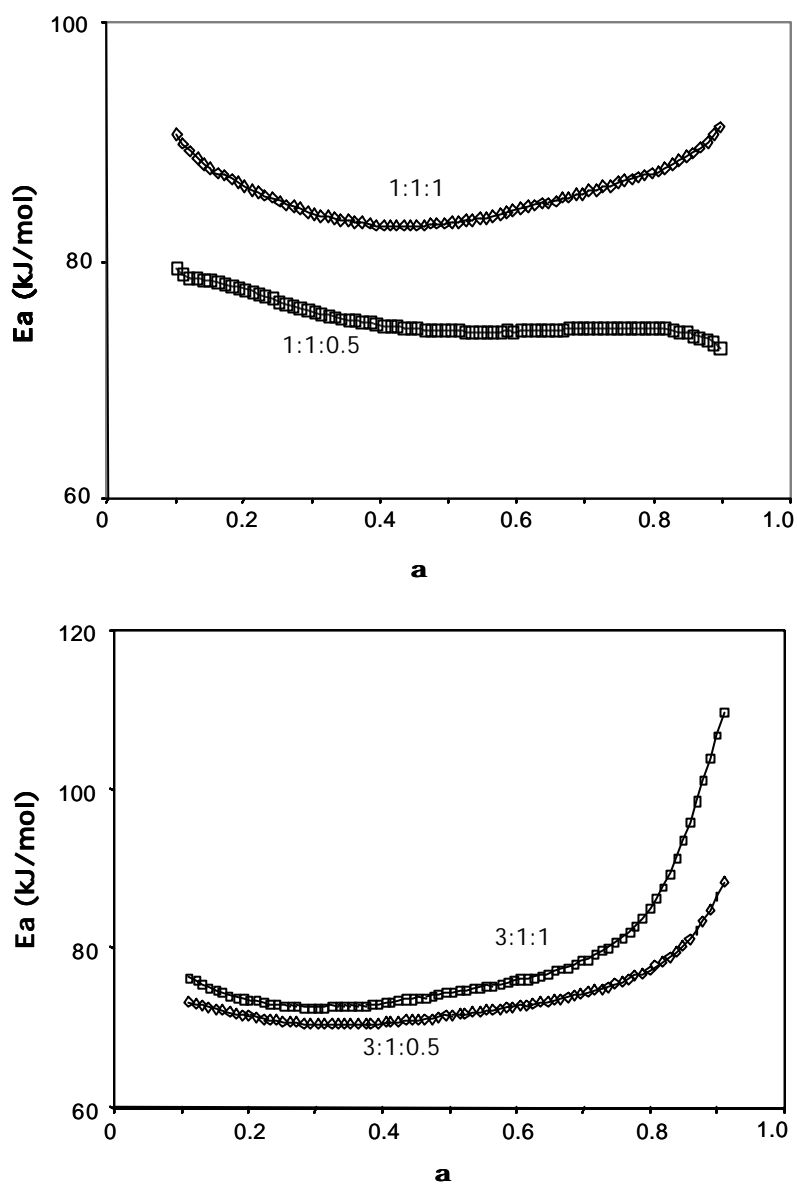


Figura 5.8: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió de les mescles ECH/ γ -BL 1:1 i 3:1 catalitzades amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Seguint el procediment anterior han estat calculats els paràmetres cinètics que es mostren a la taula 5.4.

Taula 5.4: Paràmetres cinètics del curat de les mescles catalitzat amb $\text{La}(\text{TfO})_3$

Assaig	Formulació ^a	Proporció de $\text{La}(\text{TfO})_3$ (phr)	E_a^b (kJ/mol)	$\ln A^c$ (s^{-1})	$K_{120^\circ\text{C}} \cdot 10^{3d}$ (s^{-1})
1	ECH/ γ -BL 3:1	1	74.6	16.16	1.24
2	ECH/ γ -BL 3:1	0.5	71.7	15.04	1.00
3	ECH/ γ -BL 1:1	1	83.3	20.10	4.56
4	ECH/ γ -BL 1:1	0.5	74.0	16.54	2.2

^a Les composicions de les diferents formulacions estan expressades en relació molar

^b Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^c Factor pre-exponencial calculat considerant el model cinètic R_3 per $\alpha=0.5$

^d Constant de velocitat a 120°C calculada mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

Com era d'esperar, una major proporció de catalitzador porta a una major reactivitat del sistema. Aquest increment de velocitat és més important en el sistema ECH/ γ -BL 1:1 (assaigs 1 i 2) que en el sistema amb menor proporció de lactona ECH/ γ -BL 3:1 (assaigs 3 i 4).

5.2.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat

Per espectroscòpia d'IR es va seguir l'evolució dels quatre processos elementals mitjançant la disminució de les bandes de lactona a 1774 cm^{-1} i d'epòxid¹³⁸ a 788 i 745 cm^{-1} i l'augment de la banda a 1726 cm^{-1} que correspon al grup ester lineal format en la polimerització del SOE. A la figura 5.9 es mostra l'espectre de FTIR per a la mescla ECH/ γ -BL en relació molar 2:1 amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$, abans i després del curat a 80°C . A l'espectre inicial (línia contínua) apareixen les bandes característiques de la lactona i de l'epòxid i la banda a 1726 cm^{-1} que correspon a l'ester que conté la reï na de partida. A mida que avança la reacció d'entrecruament, la banda de lactona va disminuint, el que indica que té lloc la formació del SOE, i augmenta la banda a 1726 cm^{-1} degut a la polimerització per obertura d'anell del SOE i que solapa amb la banda de l'ester de la reï na de partida. A l'inset de la mateixa figura es mostra l'evolució de

les bandes d'absorció a 1774 i 1726 cm^{-1} . La banda del grup carbonil de lactona no arriba a desaparèixer completament el que indica la presència de γ -BL sense reaccionar en la mostra final, que pot actuar com a plastificant. Es va obtenir un resultat similar fent el curat a 120°C. A l'espectre del material curat s'observa l'aparició d'una gran absorció centrada a 1100 cm^{-1} atribuïble a l'èter lineal produït tant en l'homopolimerització de l'epòxid i de l'espiroortoester com en la copolimerització d'ambdós. És de destacar que la major reactivitat de la reïna cicloalifàtica permet seguir per FTIR el curat isotèrmic a temperatures molt més baixes que en el cas de la reïna de DGEBA, que va ser dut a terme a 150°C.

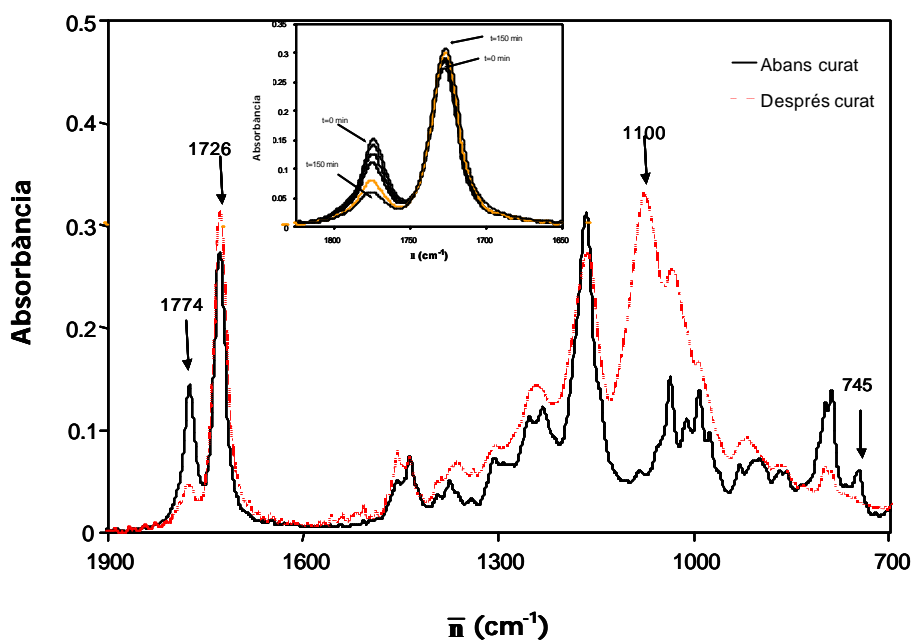


Figura 5.9: Espectres de FTIR de la mescla ECH/ γ -BL en proporció 2:1 catalitzada amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$ abans i després del curat a 80°C. Inset: Evolució de les bandes de carbonil amb el temps pel mateix sistema

A la figura 5.10 està representada, l'evolució de les conversions amb el temps pel curat de la formulació ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$ com a catalitzador realitzat al FTIR a 80°C. El càlcul de les conversions es basa en la desaparició dels pics, epoxi a 745 cm^{-1} i lactona a 1774 cm^{-1} . La desaparició de la banda de lactona indica la formació del SOE, ja que la lactona no homopolimeritza. Per seguir la polimerització del SOE format es va utilitzar la banda a 1726 cm^{-1} , que correspon a l'èster lineal. Donat que a aquesta mateixa freqüència apareix la banda d'èster de la reïna, es va haver de

restar l'absorbància de la banda d'ester inicial. Les absorbàncies van ser calculades en termes d'àrees però no van poder ser normalitzades degut a que no es va trobar una banda de referència que es mantingués constant al llarg del procés. En la figura s'observa que la conversió de lactona està per sota de la conversió de l'epòxid, el que indica que la reacció d'homopolimerització de l'epòxid està afavorida respecte a la reacció amb la γ -butirolactona. Si observem la conversió del SOE, a mida que es forma, polimeritza ràpidament. Temps superiors als recollits a la figura van mostrar que ni la lactona ni el SOE arriben a una conversió del 100%.

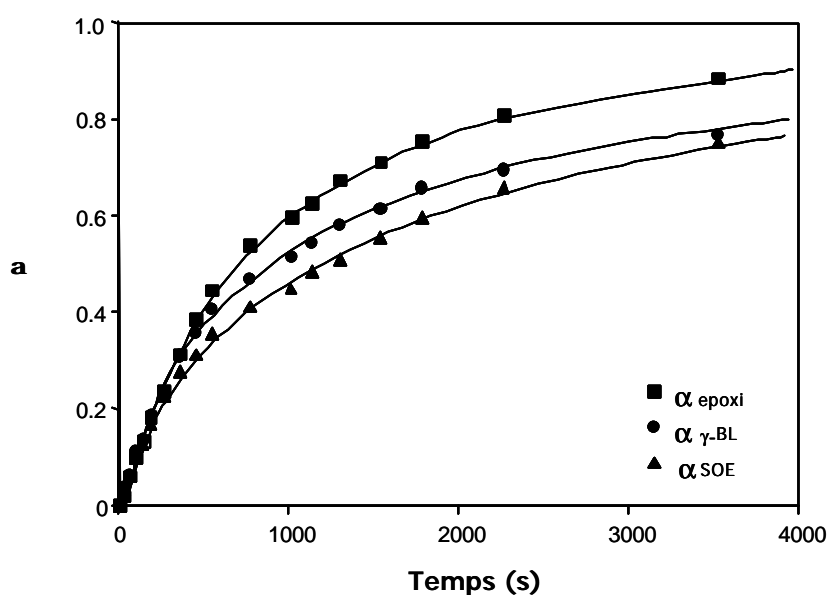


Figura 5.10: Conversions dels grups epoxi, γ -BL i SOE front al temps pel curat a 80°C en el FTIR de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

A la figura 5.11 està representada la variació de la conversió de SOE i de l'epòxid front a la conversió de lactona per a la mateixa mostra. La conversió de γ -BL ($\alpha_{\gamma\text{-BL}}$) representa el SOE que es forma i la conversió del SOE (α_{SOE}) fa referència al SOE que polimeritza. Es poden considerar tres regions de curat. A la primera d'elles, s'observa que l'epòxid, la lactona i el SOE que es va formant reaccionen en proporcions similars ($\alpha_{\gamma\text{-BL}}$ entre 0 i 0.2). A la segona regió, la polimerització del SOE es fa més lenta i augmenta l'homopolimerització de l'epòxid ($\alpha_{\gamma\text{-BL}}$ entre 0.2 i 0.6). A la tercera, la conversió de la lactona es retarda i s'atura quan arriba a una conversió al voltant de 0.85, quedant un 0.15 present en la mescla. En aquesta tercera regió la reacció del

SOE torna a augmentar fins que s'atura, quan queda un 20% aproximadament sense reaccionar. Tanmateix, s'arriba a la conversió total de l'epòxid. Una vegada que ja no hi han grups epoxi el SOE deixa de polimeritzar, el que indica que la copolimerització de l'epòxid i el SOE està afavorida en front a l'homopolimerització del SOE.

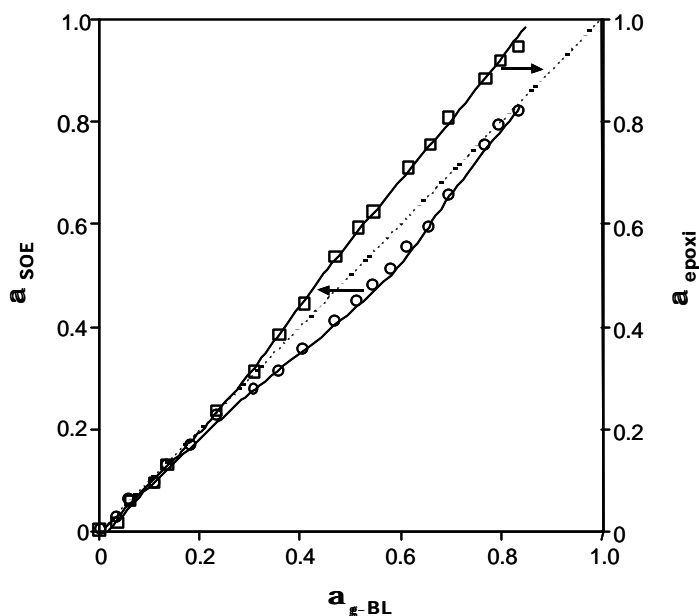


Figura 5.11: Corbes $\alpha_{\gamma\text{-BL}}-\alpha_{\text{SOE}}$ i $\alpha_{\gamma\text{-BL}}-\alpha_{\text{epoxy}}$ pel curat a 80°C en el FTIR de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Si es comparen els estudis realitzats per FTIR de les copolimeritzacions de γ -BL amb reïnes glicidiliques i cicloalifàtiques es pot concloure que la lactona reacciona amb el DGEBA en major proporció quan es treballa amb mescles reïna/ γ -BL 2:1 amb 1 phr de catalitzador. Aquest fet podria ésser degut a dos factors diferents. D'una banda a la major reactivitat de la reïna cicloalifàtica degut a la major tensió interna de l'anell epoxídic¹⁴⁴ que afavoreix la seva homopolimerització front als altres processos. D'altra banda, com es pot veure a la figura 5.12, el SOE format a partir de la reïna cicloalifàtica i la γ -BL té dues posicions menys actives enfront a l'atac nucleòfil, degut al caràcter terciari del carboni veïns a l'oxigen activat per el catalitzador. Així dels tres possibles atacs dos d'ells estan estèricament impeditos per donar el poliester lineal.

¹⁴⁴ M. D. Soucek, J. Chen, J. Coat. Techn. **75**, 49 (2003).

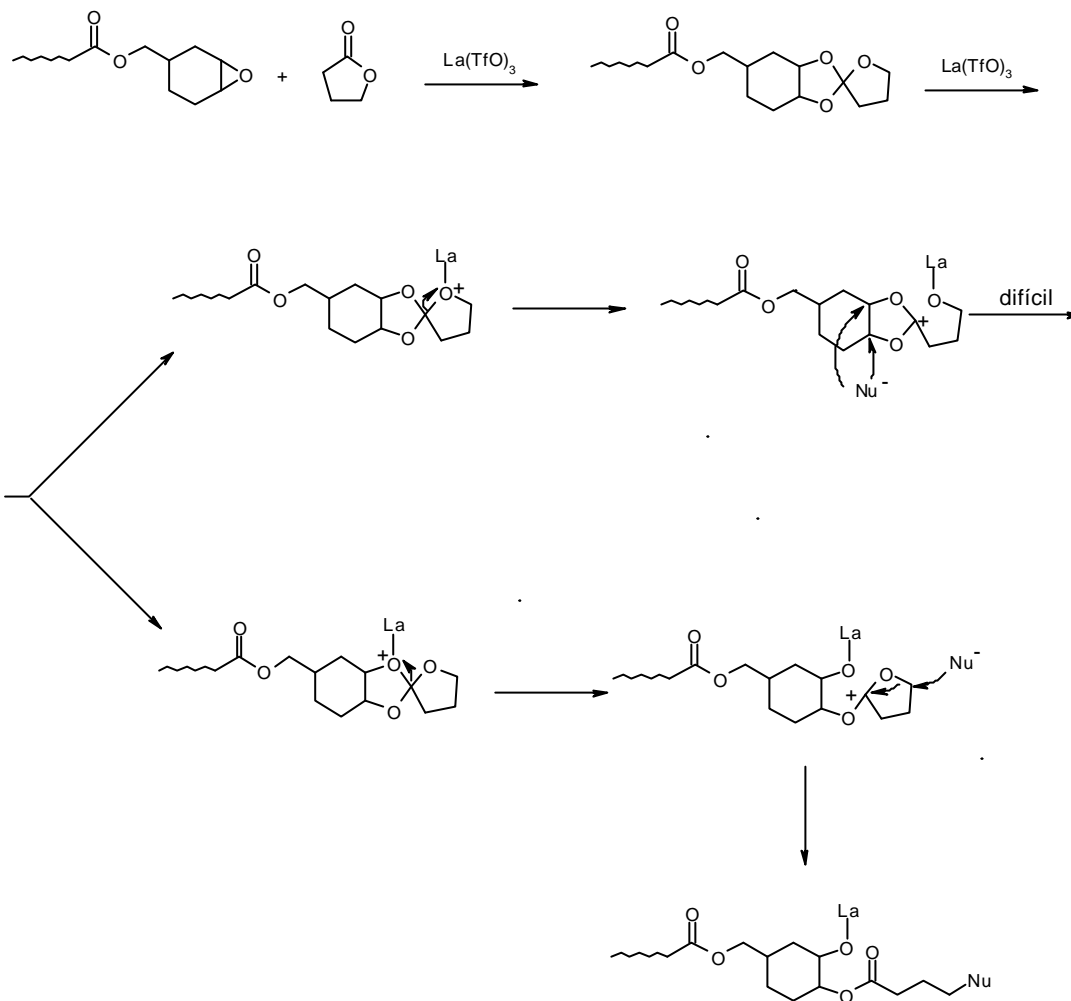


Figura 5.12: Mecanisme catiònic d'obertura de l'espiroortoester format a partir de la reina cicloalifàtica amb γ -BL

5.2.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat

En el capítol anterior s'ha demostrat que a partir de reïnes de DGEBA s'ha aconseguit una millora en l'encongiment després de la gelificació, la qual cosa té una gran importància tecnològica. A la taula 5.5 es mostren les dades de les densitats abans i després del curat per a les diferents mostres i l'encongiment global calculat.

Taula 5.5: Valors de les densitats i de l'encongiment global de les diferents formulacions curades amb 1 phr de $La(TfO)_3$

Assaig	Formulacions ^a	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm ³)	Encongiment (%)
1	ECH	1.163	1.184	1.8
2	ECH/ γ -BL 3:1	1.171	1.188	1.4
3	ECH/ γ -BL 2:1	1.164	1.191	2.3
4	ECH/ γ -BL 1:1	1.160	1.197	3.2

^a Les composicions de les diferents formulacions estan expressades en relació molar

Com havíem vist en el cas de la reïna glicidílica, un augment de la proporció de lactona en la mescla produeix un augment de l'encongiment degut a que es forma una major proporció de SOE. S'ha de destacar que proporcions baixes de lactona en la mescla redueixen l'encongiment global, respecte a la reïna pura, comportament ja observat en el cas de la reïna de DGEBA. Aquest resultat pot ser explicat si es té en compte que l'encongiment inicial que comporta la formació del SOE és en aquest cas més petit i que d'altra banda l'excés d'epòxid en front el SOE incrementa l'obertura del SOE, ja que la copolimerització SOE-epòxid està més afavorida que l'homopolimerització del SOE. El menor encongiment que experimenta la reïna cicloalifàtica en comparació a la reïna de DGEBA estudiada anteriorment pot atribuir-se a que la reïna d'ECH és molt compacta amb poca llibertat conformacional, inclòs després de l'homopolimerització.

L'estudi per TMA de l'evolució de la contracció durant el curat de les mostres de reïna cicloalifàtica pura i mescla de reïna cicloalifàtica/ γ -BL 2:1 catalitzades amb 1 phr de triflat de lantà es mostra a la figura 5.13. Podem veure que en ambdós casos l'encongiment transcorre en dues etapes i que hi ha una regió intermèdia, sense contracció, atribuïda a la gelificació. Aquesta té lloc a la mateixa conversió per a les dues mostres ($\alpha_{TMA}=0.65$), si bé s'hi arriba abans en la mostra que conté γ -BL.

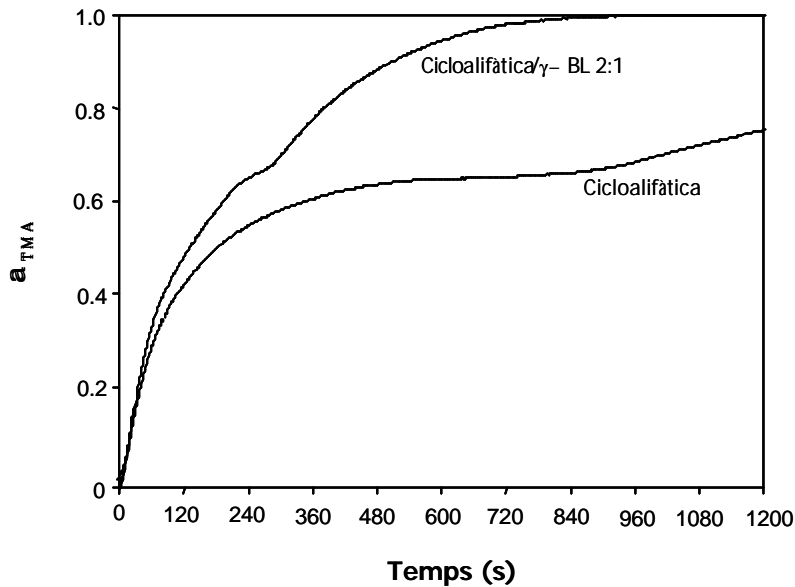


Figura 5.13: Grau de contracció respecte al temps pels sistemes ECH i ECH/ γ -BL curats a 80°C en el TMA amb 1 phr de $La(TfO)_3$

S'ha estimat, comparant els resultats obtinguts per TMA i FTIR a 80°C, que el grau de conversió química global de grups epoxi al que s'arriba en aquesta regió és del 55%, similar al valor calculat mitjançant l'equació de Flory.¹²⁷ D'aquestes dades es pot concloure que després de la gelificació, l'homopolimerització del SOE és poc significativa, ja que quan s'esgoten els grups epoxi el SOE ja no polimeritza més. Per tant, aquests sistemes porten a una contracció inicial forta, deguda a la formació del SOE, però al final no té lloc la seva polimerització completa el que comporta la pèrdua d'expansió d'aquest procés. Així doncs, amb la introducció d'una gran proporció de lactona no s'obté l'efecte desitjat, la disminució de la contracció després de la gelificació, si no que tan sols s'assoleix una acceleració del procés.

5.2.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

A l'igual que amb les mostres de DGEBA, els sistemes ECH/ γ -BL/triflat de lantànid també van ser estudiats per DMTA per veure la influència dels diferents continguts de γ -butirolactona.

S'ha de dir que l'obtenció d'aquestes mostres ha estat complicada degut a la alta degradabilitat causada per una major presència de grups esters a la xarxa. Per arribar al curat complet sense que s'iniciï la degradació ha estat necessari ajustar el temps i la temperatura de curat. Les condicions de curat han estat una temperatura de 180°C i un temps de 30 minuts. Un cop preparada la mostra es va comprovar per DSC que el curat fos complet.

A la figura 5.14 es comparen els mòduls d'emmagatzematge dels sistemes amb diferents proporcions molars ECH/ γ -BL i el de la resina cicloalifàtica pura catalitzats amb 1 phr de triflat de lantà. Com era d'esperar, la disminució de la proporció de lactona a la mescla fa que el mòdul es mantingui fins a temperatures més elevades. De la mateixa manera que amb les mostres DGEBA/ γ -BL, majors proporcions de lactona porten a una disminució del mòdul inicial, sent en la cicloalifàtica molt més pronunciades les diferències. Cal comentar que en aquestes mostres no s'han pogut determinar els mòduls relaxats donat que a partir de 200°C comença una degradació notable de la mostra.

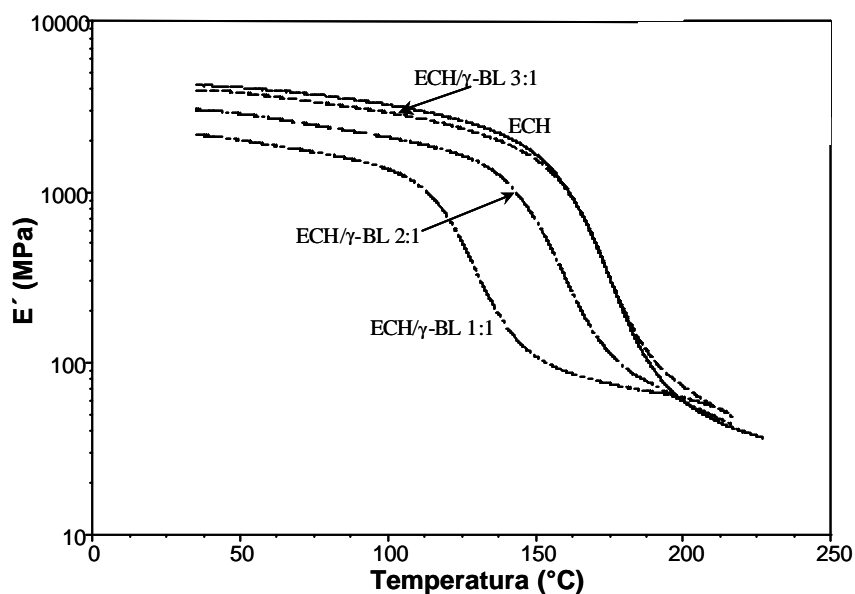


Figura 5.14: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

També es va comparar la variació del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les mostres ECH/ γ -BL amb relació molar 1:1 i 3:1 catalitzades amb 0.5 i 1 phr de triflat de lantà (figures 5.15 i 5.16).

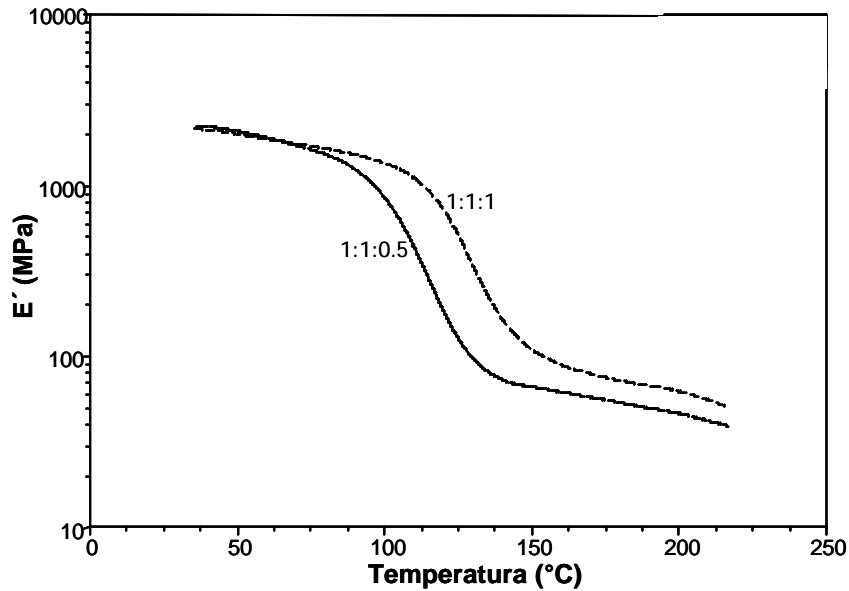


Figura 5.15: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 1:1 catalitzats amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

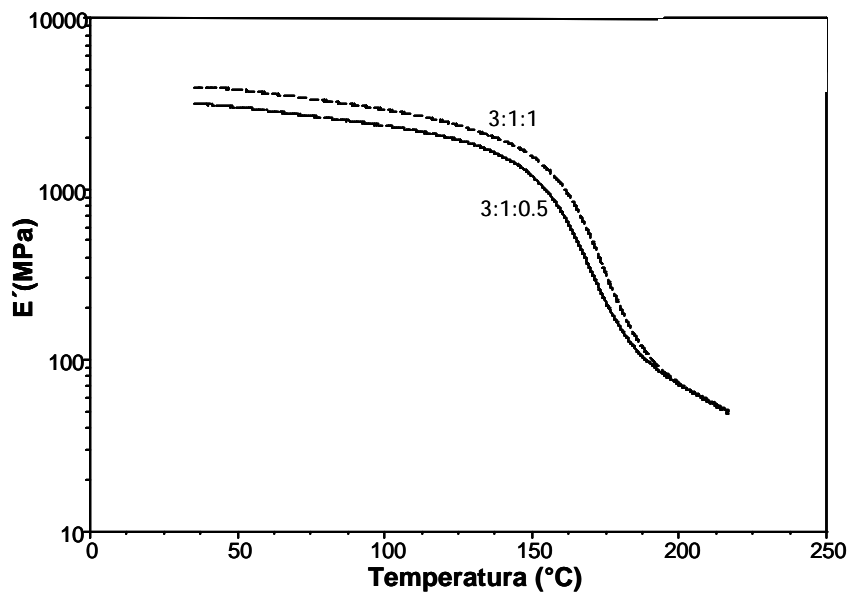


Figura 5.16: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 3:1 catalitzats amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

En tots dos casos s'observa que les mostres catalitzades amb 1 phr de triflat de lantà mantenen el mòdul a temperatures lleugerament més altes, el que indicaria un major grau d'entrecreuament, sent aquesta diferència menor per a les mostres amb relació molar ECH/ γ -BL 3:1.

Per finalitzar es va comparar l'evolució de la tangent de pèrdues front a la temperatura pels diferents materials amb diferents proporcions molars de ECH/ γ -BL catalitzats amb 1 phr triflat de lantà (figura 5.17).

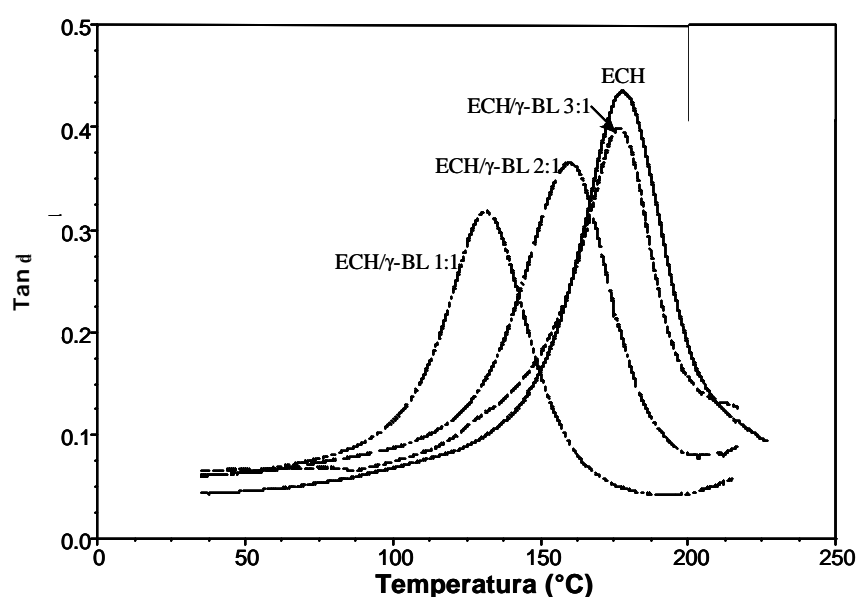


Figura 5.17: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzat per 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Com s'ha vist anteriorment, existeix una relació entre les temperatures dels pics de la tangent de pèrdues i el contingut de γ -butirolactona en el polímer. A mida que disminueix la quantitat de lactona en el sistema de reacció, el pic es desplaça a temperatures més altes. La mostra amb proporció molar ECH/ γ -BL 1:1 presenta una menor tan δ com a conseqüència de que una gran part de lactona no reacciona i, per tant, actua com a plastificant. A la taula 5.6 es mostren els valors de la tan δ per als diferents sistemes catalitzats amb triflat de lantà.

Taula 5.6: Tangent de pèrdues pels materials obtinguts per curat de mescles ECH/ γ -BL catalitzat per $\text{La}(\text{TfO})_3$

Assaig	Formulació ^a	Proporció de $\text{La}(\text{TfO})_3$ (phr)	Tan $d_{\text{màx}}$ (°C)
1	ECH	1	178
2	ECH/ γ -BL 3:1	1	176
3	ECH/ γ -BL 3:1	0.5	171
4	ECH/ γ -BL 2:1	1	159
5	ECH/ γ -BL 1:1	1	132
6	ECH/ γ -BL 1:1	0.5	116

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

A les figures 5.18 i 5.19 es representa la variació de la tangent de pèrdues front a la temperatura pels materials obtinguts per curat de mescles ECH/ γ -BL 1:1 i 3:1 catalitzats amb 1 i 0.5 phr de triflat de lantà.

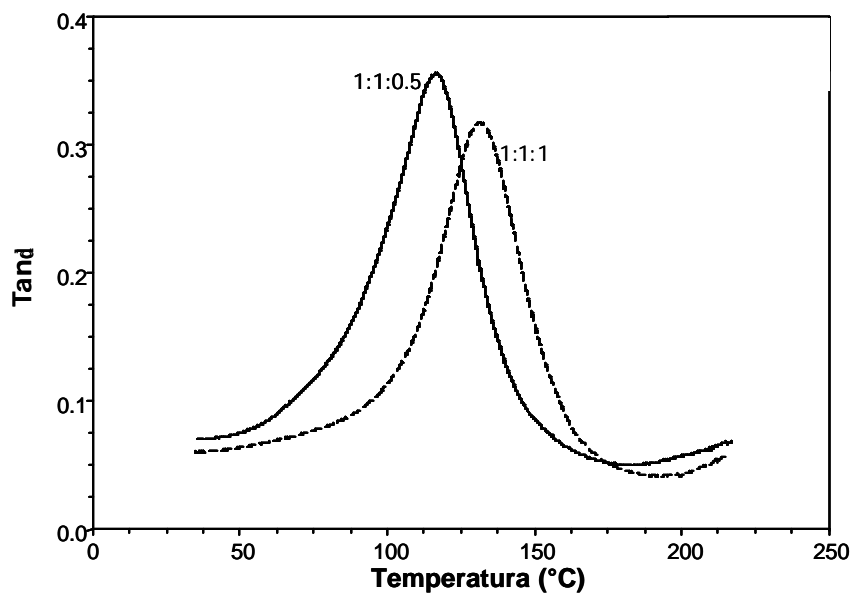


Figura 5.18: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 1:1 catalitzats amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

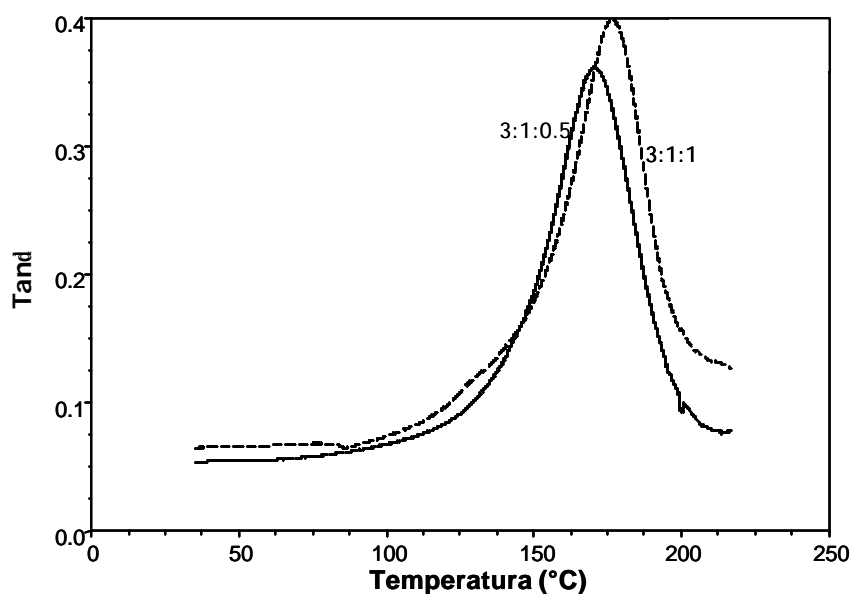


Figura 5.19: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 3:1 catalitzat amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Com es pot veure, a més altes proporcions d'iniciador majors valors de $\tan \delta$, el que indicaria un material més entrecreuat. Els valors dels màxims de la $\tan \delta$ es mostren a la mateixa taula.

És de destacar l'alta homogeneïtat d'aquestes mostres, ja que totes elles presenten un sol pic en l'evolució de la $\tan \delta$ amb la temperatura el que contrasta amb el comportament observat per a la majoria dels materials de DGEBA i lactona que presentaven una distribució bimodal.

5.3. Estudi del procés de curat de mesclades reïna cicloalifàtica/ γ -BL amb triflat de samari

Després d'estudiar el curat dels diferents sistemes catalitzats amb triflat de lantà, es va fer un estudi similar, però utilitzant triflat de samari, ja que quan es va estudiar l'homopolimerització de la reïna cicloalifàtica⁷⁵ amb diferents triflats de lantànid, el de

samari és el que va presentar major velocitat de reacció. Es van estudiar diferents mescles de ECH/ γ -BL en relació molar 1:1, 2:1 i 3:1 utilitzant 1 phr de catalitzador.

5.3.1. Estudi per DSC del procés de curat

A la taula 5.7 es mostren les dades calorimètriques dels diferents sistemes, obtingudes per escalfament dinàmic a 10°C/min.

Taula 5.7: Dades calorimètriques del curat de les diferents mescles catalitzat amb 1 phr de $Sm(TfO)_3$

Assaig	Formulacions ^a	mols cat./eq. epoxi	T _g (°C)	T _{max} (°C)	DH (J/g)	DH ^b (KJ/ee)
1	ECH	0.0021	154	140	540	68.7
2	ECH/ γ -BL 3:1	0.0024	152	146	489	72.8
3	ECH/ γ -BL 2:1	0.0025	146	130	524	74.2
4	ECH/ γ -BL 1:1	0.0028	87	103	445	75.9

^a Les composicions de les diferents formulacions estan expressades en relació molar

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

Si es comparen els valors d'aquesta taula amb el recollits a la taula 5.1 pel curat amb triflat de lantà es pot veure que les T_g són lleugerament inferiors pel triflat de samari, el que indicaria un menor grau d'entrecreuament quan s'utilitza aquest catalitzador, el que ve també confirmat, en general, per una menor entalpia de reacció per equivalent epòxid.

A la figura 5.20 es mostren les corbes calorimètriques de curat per a la reïna cicloalifàtica pura i per mescles ECH/ γ -BL en diferents relacions molars amb 1 phr de triflat de samari. Es pot veure que, en augmentar la proporció de lactona en la mescla de reacció, disminueix el valor de la temperatura de transició vítria, sent molt baix a

altes proporcions de lactona. D'altra banda, un augment en la proporció de lactona porta a una disminució de la temperatura del màxim de l'exoterma de curat alhora que canvia la forma de les corbes. La incorporació de lactona a la mescla porta a una major entalpia per equivalent d'epòxid el que pot significar una major extensió de la reacció d'aquest, degut a la major mobilitat introduïda al sistema.

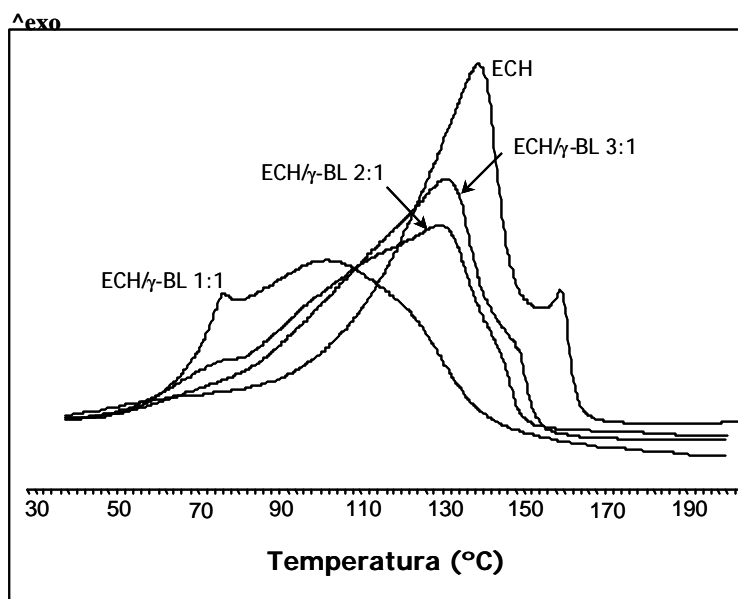


Figura 5.20: Corbes calorimètriques de curat obtingudes a una velocitat d'escalfament de 10°C/min per a diferents mescles ECH/γ-BL i per a la resina cicloalifàtica pura amb 1 phr de $Sm(TfO)_3$

S'observa com la lactona accelera el procés reactiu desplaçant l'exoterma a menors temperatures, malgrat aquesta acceleració no es fa tan palesa pels sistemes ECH/γ-BL 3:1 i 2:1. També, com es va veure en els sistemes catalitzats per triflat de lantà, a mida que augmenta la proporció de γ-BL apareix una nova exoterma a baixes temperatures. Aquesta nova exoterma pot estar relacionada amb la diferent evolució dels processos reactius i en particular amb una acceleració de la conversió de l'epòxid, relacionada amb un afavoriment del mecanisme de propagació AM. Per sobre del màxim apareix una exoterma clarament diferenciada en la resina pura i que disminueix en augmentar la proporció de lactona. Una situació similar s'observa en les corbes de l'estudi amb la sal de lantà (figura 5.3). En un treball sobre homopolimerització catiònica d'aquesta resina cicloalifàtica, Lin i col.¹⁴² relacionen els processos a alta temperatura amb reaccions de transesterificació.

A la figura 5.21 es representa el grau de conversió respecte a la temperatura per el curat de les diferents mescles de la reïna cicloalifàtica/ γ -BL i de l'homopolimerització de la reïna pura amb 1 phr de triflat de samari. En aquesta figura es pot observar més clarament com a una temperatura donada la conversió augmenta amb l'addició de la γ -butirolactona.

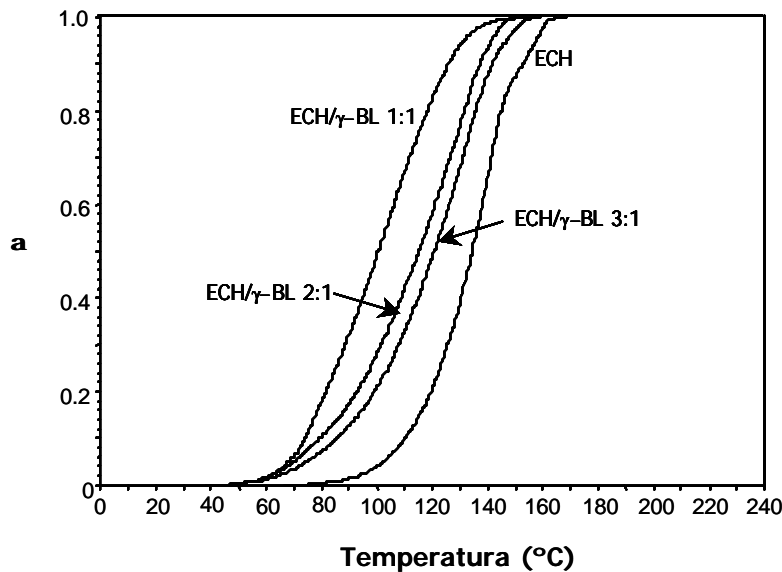


Figura 5.21: Graus de conversió front a temperatura de curat de ECH pura i de mescles ECH/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $\text{Sm}(\text{TfO})_3$

Mitjançant l'anàlisi isoconversional¹⁷ es va trobar la dependència de l'energia d'activació front al grau de conversió per tots aquest sistemes. A la figura 5.22 es comparen les energies d'activació front al grau de conversió en l'interval comprés entre el 10 i el 90% de conversió.

A l'igual que en les mostres catalitzades amb 1 phr de triflat de lantà, l'energia d'activació no disminueix gradualment amb l'addició de lactona. En general s'observa, amb l'excepció de la mescla amb major proporció de lactona, un gran increment de l'energia d'activació quan s'assoleix un 70% de conversió, la qual cosa podria relacionar-se amb el fenomen de la gelificació, on la reacció passa a ser controlada per difusió.

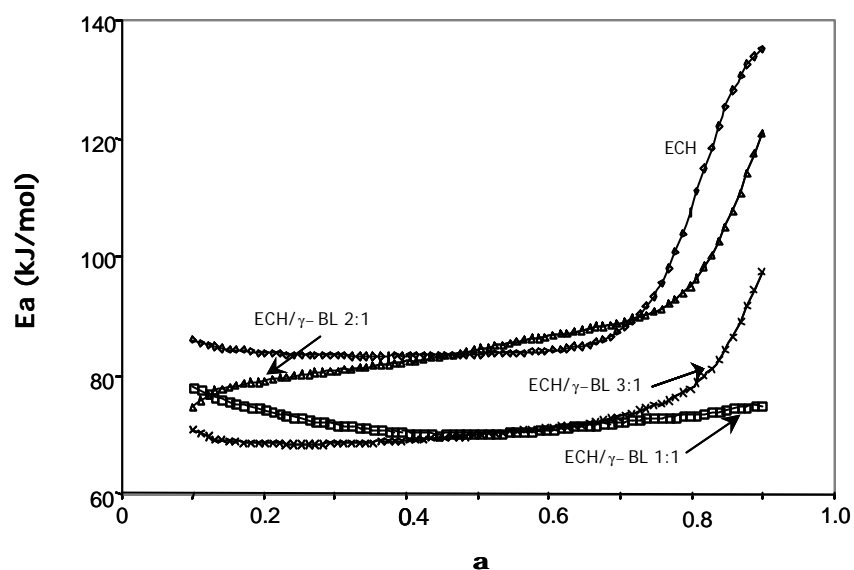


Figura 5.22: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de la reina cicloalifàtica pura i les diferents mescles ECH/ γ -BL amb 1 phr de $Sm(TfO)_3$

Per entendre la cinètica dels diferents processos s'ha calculat l'energia d'activació a una conversió del 50%, el factor pre-exponencial i la constant de velocitat per a tots els sistemes. Els resultats es mostren a la taula 5.8.

Taula 5.8: Paràmetres cinètics del curat de les diferents composicions de les mescles estudiades catalitzat amb 1 phr de $Sm(TfO)_3$

Assaig	Formulació ^a	Ea ^b (kJ/mol)	ln A ^c (s ⁻¹)	K _{120°C} · 10 ³ ^d (s ⁻¹)
1	ECH	83.5	18.6	0.93
2	ECH / γ -BL 3:1	70.0	15.20	1.97
3	ECH / γ -BL 2:1	84.5	20.19	3.45
4	ECH / γ -BL 1:1	70.1	16.49	6.8

^a Composicions expressades en relacions molars

^b Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^c Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R₃ per $\alpha=0.5$

^d Constant de velocitat a 120°C calculat mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

S'observa clarament que l'addició de lactona incrementa la velocitat de reacció de forma important passant d'un valor de $0.93 \cdot 10^{-3}$, per a la mostra de reïna pura (assaig 1) a $6.8 \cdot 10^{-3}$ per a la mostra que conté una major proporció de lactona (assaig 4). Aquests resultats són comparables amb els resultats obtinguts amb triflat de lantà, malgrat el samari té un efecte catalític quelcom superior.

5.3.2. Estudi de la contracció durant el procés de curat

Es van calcular les densitats abans i després del curat per a les diferents mostres per veure s'hi havien diferències significatives entre l'efecte dels dos catalitzadors en l'encongiment, donat el canvi relatiu en l'extensió dels diferents processos reactius que comporta un canvi de catalitzador. A la taula 5.9 es troben recollits els valors de la densitat inicial de les diferents mescles i els dels materials finals. A l'igual que amb el lantà, a mida que augmenta la proporció de lactona s'incrementa l'encongiment global. Novament s'observa que proporcions 3:1 ECH/ γ -BL es contrauen menys que la reïna pura. En general, les contraccions obtingudes en utilitzar triflat de samari com a iniciador són més baixes que amb triflat de lantà. Això podria estar relacionat amb el grau d'entrecruament assolit en utilitzar ambdós catalitzadors, més gran en el cas del lantà com ho demostren els valors de les Tg i de les entalpies de curat.

En aquest punt caldria recordar la dificultat que comporta l'obtenció de mostres macroscòpiques curades per determinar els graus d'encongiment. Així el material ha d'estar completament curat però no ha d'haver-se degradat si volem que reflecteixi fidelment la contracció en el curat. Per tant els cicles de curat utilitzats es van optimitzar per obtenir materials amb Tg màximes sense que mostressin exotermes de curat en un escalfament posterior en DSC.

Taula 5.9: *Valors de les densitats i de l'encongiment dels diferents sistemes estudiats catalitzats amb 1 phr de Sm(TfO)₃*

Assaig	Formulacions ^a	$\Gamma_{\text{monòmer}}$ (g/cm ³)	Γ_{polymer} (g/cm ³)	Encongiment (%)
1	ECH	1.163	1.181	1.6
2	ECH/ γ -BL 3:1	1.171	1.184	1.1
3	ECH/ γ -BL 2:1	1.164	1.190	2.2
4	ECH/ γ -BL 1:1	1.160	1.193	2.8

^a Les composicions de les diferents formulacions estan expressades en relació molar

5.3.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

La representació del mòdul d'emmagatzematge i la tangent de pèrdues front a la temperatura es mostra a les figures 5.23 i 5.24, on es pot veure que en utilitzar el triflat de samari també s'obtenen materials estructuralment homogenis. Com es pot veure, la tendència respecte a la proporció de γ -BL és la mateixa que l'observada anteriorment amb lantà. Així quan la proporció de lactona augmenta baixa el mòdul inicial i es manté fins a menors temperatures. El màxim de les $\tan \delta$ baixa en augmentar la proporció de lactona. Els valors de les tangents de pèrdues per a l'iniciador de samari (taula 5.10) són similars, encara que uns 5-10 graus més baixes, que les obtingudes amb lantà (taula 5.6), el que indicaria un lleuger menor grau d'entrecruament per a l'iniciador de samari.

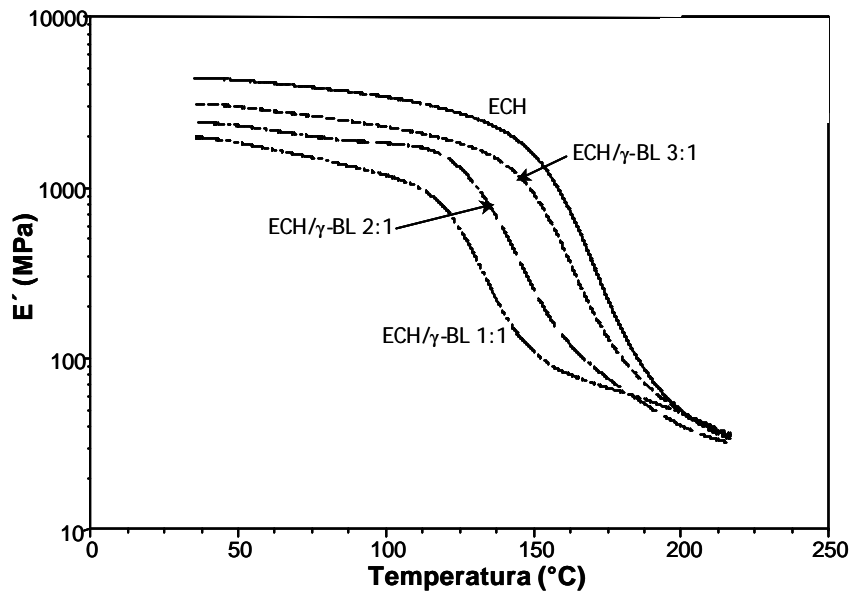


Figura 5.23: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles ECH/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzat amb 1 phr de $\text{Sm}(\text{TfO})_3$

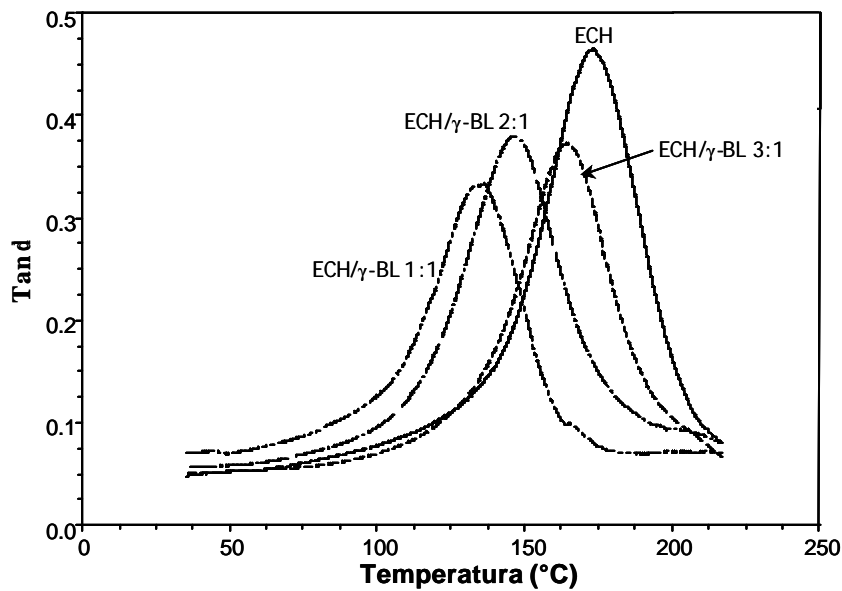


Figura 5.24: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat de mescles ECH/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzat per 1 phr de $\text{Sm}(\text{TfO})_3$

Taula 5.10: Tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat de mescles ECH/ γ -BL en diferents proporcions catalitzat per 1 phr de $\text{Sm}(\text{TfO})_3$

Assaig	Formulació ^a	Tan $d_{\text{màx}}$ (°C)
1	ECH	173
2	ECH/ γ -BL 3:1	165
3	ECH/ γ -BL 2:1	154
4	ECH/ γ -BL 1:1	128

^a La composició de les formulacions està donada en relació molar

5.4. Estudi del procés de curat de mescles reïna cicloalifàtica/ γ -BL amb els triflats de lantà, samari i iterbi

Donada l'elevada capacitat catalítica mostrada pel triflat d'iterbi en els sistemes reactius basats en la reïna de DGEBA i la seva major acidesa de Lewis, es va voler estudiar aquest iniciador en sistemes cicloalifàtics i comparar-lo amb les sals de lantà i samari. Per dur a terme aquesta comparació es va utilitzar la barreja amb proporció molar 2:1 ECH/ γ -BL amb 1 phr de catalitzador.

5.4.1. Estudi per DSC del procés de curat

A la figura 5.25 es mostren les corbes calorimètriques obtingudes a 10°C/min de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid.

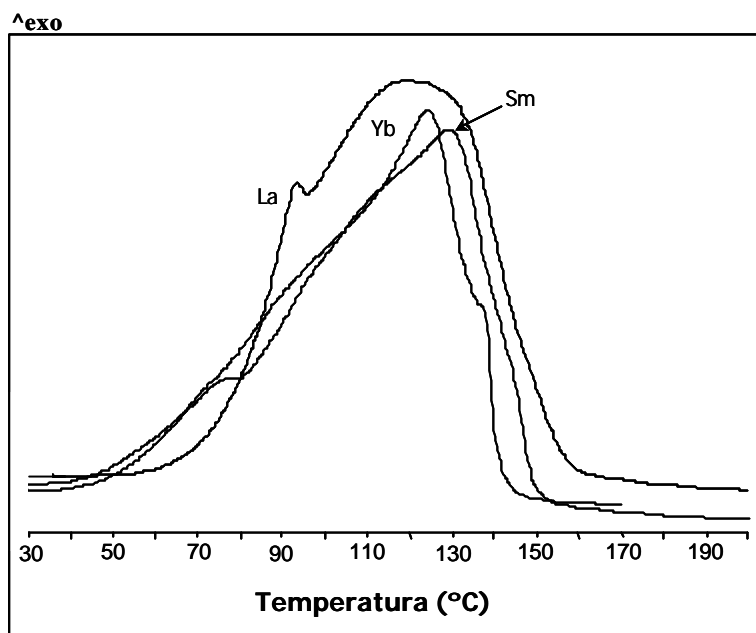


Figura 5.25: Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de la mescla ECH/γ-BL en relació molar 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

La forma de les corbes és diferent per els tres sistemes, sent molt més ampla la corresponent al curat catalitzat amb triflat de lantà. En totes les corbes es pot veure que hi apareix al menys una espatlla per sobre o per sota del màxim. De les que estan per sota del màxim la més definida correspon al sistema amb triflat de lantà i per sobre del màxim a la catalitzada amb la sal d'íterbi. Els estudis sobre el curat del sistema DGEBA/γ-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid ens havia permès concloure que existia una relació entre l'aparició d'una espatlla, més o menys definida, a baixes temperatures amb l'acidesa de Lewis del lantànid i que s'havia relacionat amb el mecanisme AM. Tanmateix, en aquest cas no es fa palesa aquesta relació.

S'ha de dir que quan s'homopolimeritza la reïna cicloalifàtica amb aquests agents de curat també s'observa l'aparició d'una espatlla a altes temperatures més ben definida, com es pot apreciar a la figura 5.26. En la literatura¹⁴² s'ha descrit que a altes temperatures poden tenir lloc altres reaccions en sistemes de reïna epoxi cicloalifàtica catalitzada catiònicament, com la transesterificació, la formació de 1,4-dioxans i l'acetilització del carbonil de l'ester amb l'epòxid. En el nostre cas no s'ha dut a terme

la identificació d'aquests processos però podrien explicar l'aparició d'espalles a temperatures altes en les exotermes de curat.

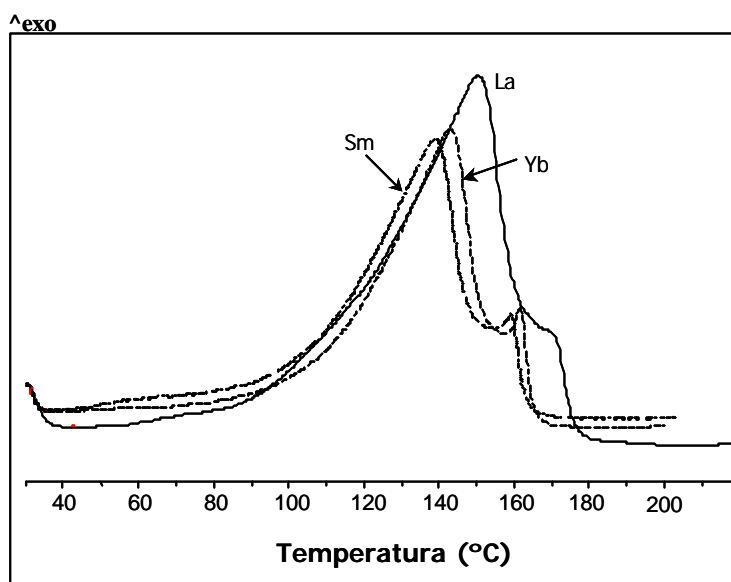


Figura 5.26: Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de la reina ECH pura catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

Les dades calorimètriques obtingudes a partir dels experiments dinàmics es troben recollides a la taula 5.11.

Taula 5.11: Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat de mescles ECH/ γ -BL en relació molar 2:1 i 1 phr dels diferents triflats de lantànid

Lantànid	mols cat./eq. epoxi	T _g (°C)	T _{màx} (°C)	DH (J/g)	DH ^a (KJ/ee)
La	0.0025	153	120	537	80.0
Sm	0.0025	146	130	489	72.8
Yb	0.0024	134	125	442	65.8

^a Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

A la taula s'observa certa diferència en els valors de la T_g , el que indicaria que els tres sistemes porten a xarxes amb diferent grau d'entrecreuament o amb lleugera diferència en l'estructura química. Donat que l'entalpia de reacció per equivalent epòxid disminueix en el mateix sentit que la T_g , es pot pensar que el factor principal és el menor grau d'entrecreuament assolit al passar del lantà a l'iterbi, si bé no es pot descartar que la competència entre els diferents processos reactius, que venen catalitzats de forma diferent pels iniciadors utilitzats, pugui portar a diferències en l'estructura química de la xarxa. Les reaccions associades a les espatlles de les corbes calorimètriques poden també influir en l'entalpia del procés de curat i a més sobre la T_g .

Si es representa el grau de curat front a la temperatura (figura 5.27) es pot observar, a l'igual que es va veure pel sistema DGEBA/ γ -BL, que en augmentar l'acidesa de Lewis (de La a Yb) major és la conversió global per a una temperatura seleccionada i, per tant, més ràpid és el procés de curat.

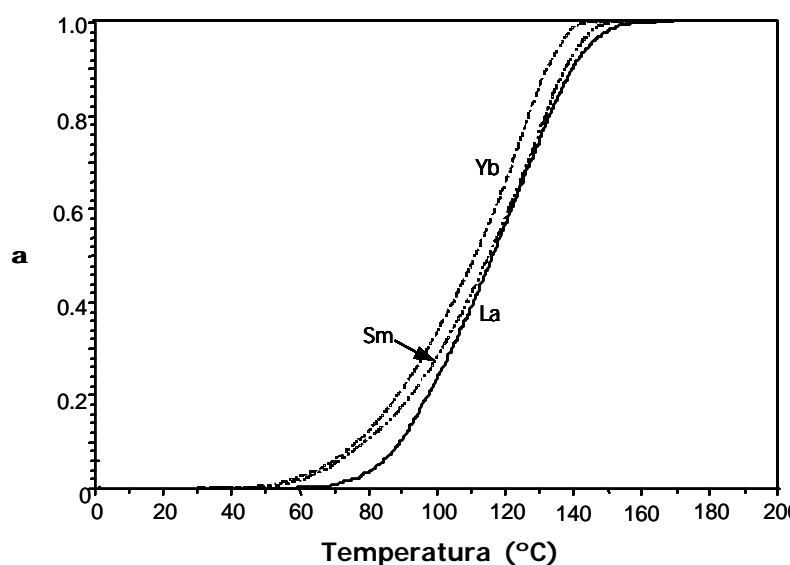


Figura 5.27: Graus de conversió front a temperatura pel curat per DSC de mescles ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

A partir de l'anàlisi isoconversional¹⁷ es va trobar la dependència de l'energia d'activació front el grau de conversió dels diferents sistemes catalitzats amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid (figura 5.28). Pels sistemes catalitzats amb triflat de

samari i d'iterbi es pot observar com l'energia d'activació va augmentant lleugerament a mida que augmenta el grau de conversió, mentre que pel sistema catalitzat per lantà l'energia d'activació es manté pràcticament constant fins una conversió del 70%. A conversions superiors al 70% s'observa per a tots els sistemes un augment important de l'energia d'activació degut a que la reacció en les últimes etapes està controlada per difusió.

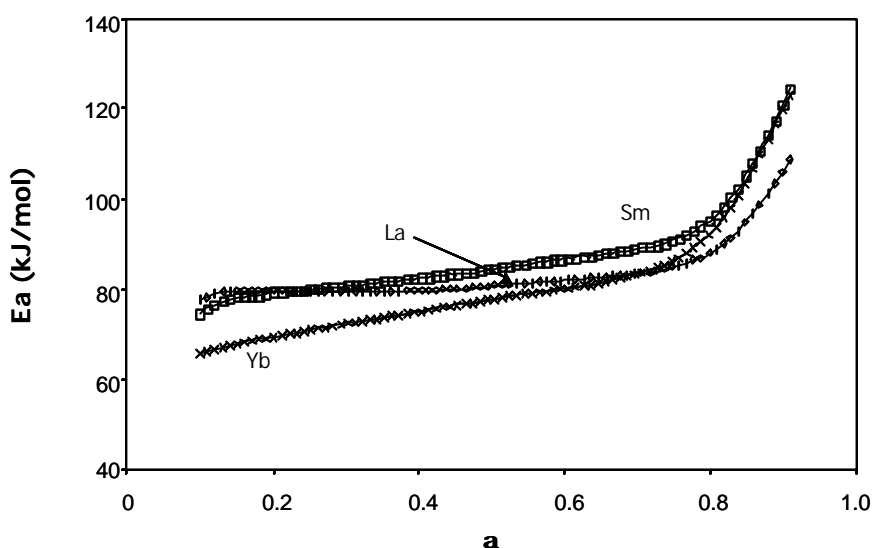


Figura 5.28: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

Les energies d'activació per a una conversió del 50%, els factors pre-exponencials i les constants de velocitat per a tots els sistemes estudiats estan recollits a la taula 5.12.

La constant de velocitat, calculada mitjançant l'equació d'Arrhenius a partir dels valors de l'energia d'activació i del factor pre-exponencial aparents, s'incrementa en augmentar l'acidesa del lantànid. Aquest resultat contrasta amb els obtinguts en el curat de la resina cicloalifàtica pura catalitzat per a les diferents sals de lantànid, d'entre les quals el samari donava una major velocitat, com queda reflectit en les constants de velocitat a 120°C determinades pels tres iniciadors, que són $0.72 \cdot 10^{-3}$, $0.93 \cdot 10^{-3}$ i $0.75 \cdot 10^{-3}$ per a les sals de La, Sm i Yb respectivament. Aquests resultats podrien indicar que l'addició de lactona afavoreix més la iniciació amb iterbi.

Taula 5.12: Paràmetres cinètics del curat de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

Lantànid	Ea ^a (kJ/mol)	ln A ^b (s ⁻¹)	K _{120°C} · 10 ³ ^c (s ⁻¹)
La	80.8	18.53	2.65
Sm	84.5	20.19	3.45
Yb	77.8	18.27	3.89

^a Energia d'activació per $\alpha=0.5$

^b Factor pre-exponencial calculat considerant el model cinètic R₃ per $\alpha=0.5$

^c Constant de velocitat a 120°C calculada mitjançant l'equació d'Arrhenius $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

L'estudi cinètic del sistema que contenen lactona, tant amb la reïna de DGEBA com amb la cicloalifàtica permet concloure que la velocitat de curat està governada per l'acidesa del lantànid utilitzat, com correspondria a un mecanisme catiònic.

5.4.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat amb triflat d'iterbi

El procés de curat del sistema ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de triflat d'iterbi (figura 5.29) va ser seguit per FTIR a l'igual que s'havia fet amb el triflat de lantà.

Amb iterbi es va observar que a mida que tenia lloc la reacció la banda carbonílica de la lactona a 1774 cm⁻¹ disminuïa, la banda de l'epòxid desapareixia mentre que la banda a 1726 cm⁻¹ produïda per l'obertura del SOE anava augmentant.

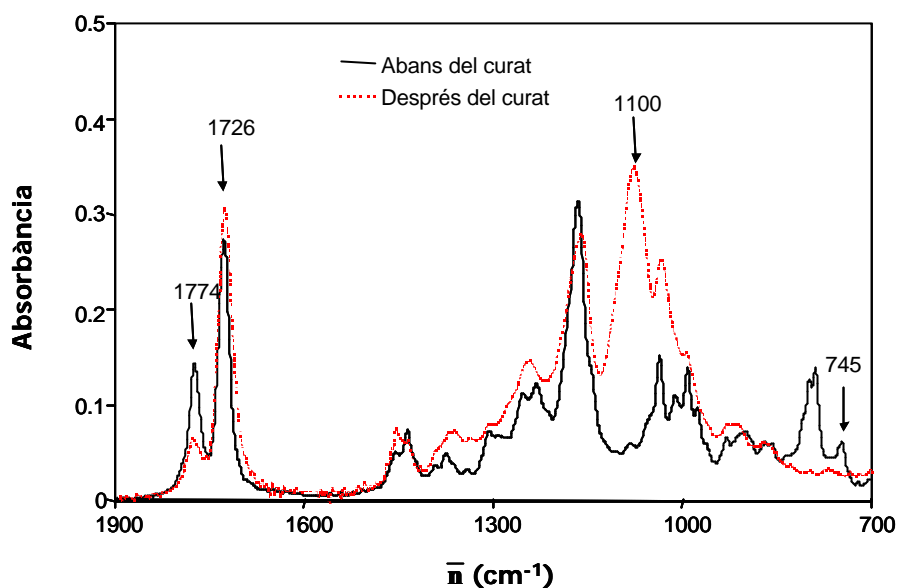


Figura 5.29: Espectres de FTIR abans i després de curat a 80°C de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

En aquest cas, en comparació del que passava amb lantà, es va observar una menor disminució de la banda de lactona, el que indica que l'homopolimerització de l'epòxid és el procés més afavorit. L'evolució de les conversions amb el temps per a ambdues formulacions curades a 80°C es mostren a la figura 5.30. La representació amb símbols plens correspon al sistema catalitzat amb triflat d'iterbi i amb símbols buits al sistema catalitzat amb triflat de lantà.

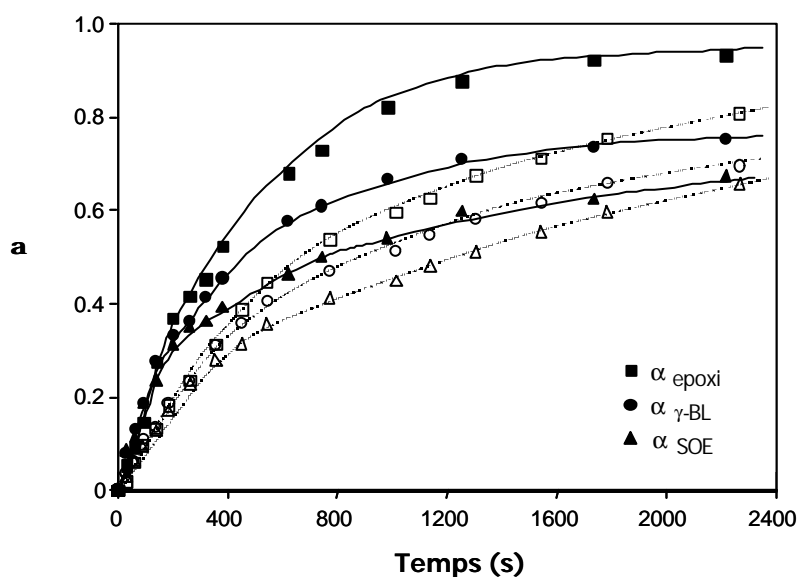


Figura 5.30: Conversions dels grups epoxi, γ -BL i SOE front al temps pel curat de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ (símbols plens) i de $\text{La}(\text{TfO})_3$ (símbols buits)

Novament s'observa que el sistema catalitzat amb iterbi reacciona més ràpidament i molt especialment en l'inici del curat. En tots dos sistemes els grups epoxi reaccionen més ràpidament que la lactona, sobretot quan l'iniciador emprat és l'iterbi. A temps superiors del que es mostren a la figura els epòxids reaccionen totalment mentre que part de la lactona queda sense reaccionar, el que ens confirma que la reacció d'homopolimerització de l'epòxid està afavorida respecte a la reacció amb la lactona. Si observem la conversió del SOE en tots dos sistemes la seva polimerització succeeix retardada respecte a la conversió de l'epòxid i de la lactona, però a mida que es va formant va polimeritzant. En tots dos casos l'epiroortoester no arriba a reaccionar completament. Es va observar, que la conversió final de la lactona en el sistema catalitzat amb lantà era superior a la de l'iterbi, quedant amb lantà un 15% en el medi de reacció, mentre que amb iterbi en quedava un 22 %. Aquest resultat es pot explicar per la gran diferència de velocitats dels diferents processos reactius, de forma que a l'anar consumint-se l'epòxid, que és el més ràpid, la lactona i el SOE van reaccionant molt lentament, especialment en el cas de l'iterbi.

Els resultats obtinguts anteriorment es visualitzen de forma diferent en la figura 5.31 on està representada la conversió de SOE (α_{SOE}) i d'epòxid (α_{epoxi}) front a la conversió de lactona ($\alpha_{\gamma\text{-BL}}$) pel sistema ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de triflat d'iterbi (símbols plens) i de lantà (símbols buits).

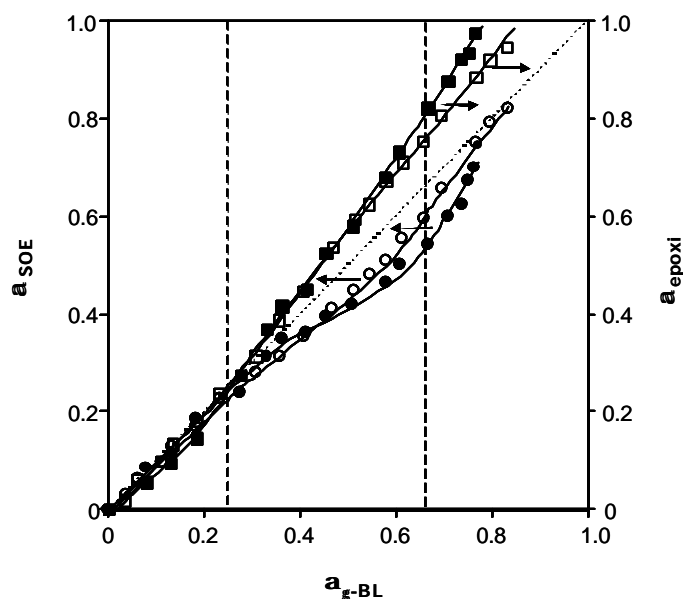


Figura 5.31: Corbes $\alpha_{\gamma\text{-BL}}-\alpha_{\text{SOE}}$ i $\alpha_{\gamma\text{-BL}}-\alpha_{\text{epoxy}}$ pel curat de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ (símbols plens) i de $\text{La}(\text{TfO})_3$ (símbols buits)

Les diferents corbes permeten comparar el comportament similar dels dos catalitzadors. A la figura es pot considerar l'existència de tres regions de curat. En la primera d'elles l'epòxid, la lactona i el SOE que es va formant reaccionen en proporcions similars i de la mateixa forma amb els dos catalitzadors. En la segona etapa, la polimerització del SOE es fa més lenta mentre augmenta la conversió de l'epòxid. En la tercera regió, la conversió de la lactona es fa més lenta i s'atura quan arriba a una conversió del 78% en el cas de l'iterbi i a un 85% en el del lantà, mentre que la velocitat de reacció del SOE torna a augmentar, especialment per l'iterbi fins que s'esgoten els epòxids. Una vegada desapareguts aquests, el SOE deixa de polimeritzar obtenint-se una conversió del 70% en el cas de l'iterbi i un 80% en el cas del lantà. La diferència entre tots dos sistemes, a més de la velocitat superior per l'iterbi, és que amb lantà s'aconsegueixen conversions de lactona i de SOE lleugerament superiors que amb iterbi, degut a que l'homopolimerització de l'epòxid està més afavorida amb iterbi que amb lantà. Aquests resultats expliquen la major Tg observada pel material obtingut en el curat d'una mescla ECH/ γ -BL catalitzat amb la sal de lantà (Tg = 153°C) front el obtingut amb la sal d'iterbi (Tg = 134°C).

A partir d'aquests resultats, també es pot concloure que en el sistema rei na ECH/ γ -BL no es produeixen tantes diferències en l'evolució dels quatre processos reactius quan es canvia de catalitzador, a diferència del que té lloc en el sistema DGEBA/ γ -BL. El fet de que quedi lactona sense reaccionar i que la seva conversió estigui per sota de la de l'epòxid sembla indicar que els triflats de lantànid prefereixin coordinar-se a l'anell oxirànic i que d'entre ells ho faci més fàcilment el d'iterbi.

5.4.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat

Mitjançant la determinació de les densitats i l'anàlisi termomecànica es van estudiar el grau d'encongiment i la seva evolució durant el curat pels sistemes catalitzats amb diferents triflats de lantànid, per determinar-ne les diferències. A la taula 5.13 es mostren les densitats abans i després de l'entrecruament per a la mescla ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr d'iniciador afegit. Podem observar que en tots els casos s'obté pràcticament el mateix grau de contracció global i aquest grau de

contracció global no pot ésser relacionat amb l'extensió de les reaccions en les quals té lloc contracció o expansió, el que reflexa la complexitat dels processos de curat i contracció.

Taula 5.13: *Valors de les densitats i de l'encongiment durant el curat de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid*

Lantànid	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm ³)	Encongiment (%)
La	1.164	1.191	2.3
Sm	1.164	1.190	2.2
Yb	1.164	1.188	2.1

Per TMA es va estudiar la contracció durant el curat del sistema catalitzat amb triflat d'iterbi i es va comparar amb la del lantà. A la figura 5.32 es mostra el grau de contracció normalitzat front el temps de curat per a la reïna cicloalifàtica pura catalitzat amb iterbi i per a les mescles amb γ -BL catalitzades per les sals de lantà i d'iterbi. La contracció té lloc en dues etapes amb una regió intermèdia sense encongiment que correspon a la gelificació. Si comparem els sistemes ECH/ γ -BL i reïna cicloalifàtica pura s'observa que en tots els sistemes s'arriba a la gelificació a aproximadament el mateix grau de contracció ($\alpha_{\text{TMA}} \approx 0.70$) però les mostres que contenen lactona ho aconsegueixen amb menys temps, especialment quan la catàlisi s'ha dut a terme amb la sal d'iterbi.

Per FTIR s'havia pogut demostrar que en les últimes etapes de la reacció quedava SOE sense reaccionar en proporcions del 30% en utilitzar l'iterbi i el 22% amb el lantà, que correspon a una lleugera diferència de contracció en el punt de gelificació d'ambdós. Degut a que el SOE és el responsable de l'expansió, el fet de que no polimeritzi totalment implica que la contracció associada a l'homopolimerització de l'epòxid predomini després de la gelificació. Per tant, amb la reïna cicloalifàtica la lactona només accelera el sistema i no aconsegueix reduir la contracció després de la gelificació. D'altra banda en quant a la contracció global, l'addició de lactona produeix un increment en la contracció, excepte quan es treballa en proporcions baixes de

lactona (ECH/ γ -BL 3:1) en que s'arriba a una contracció menor que amb la reïna cicloalifàtica pura.

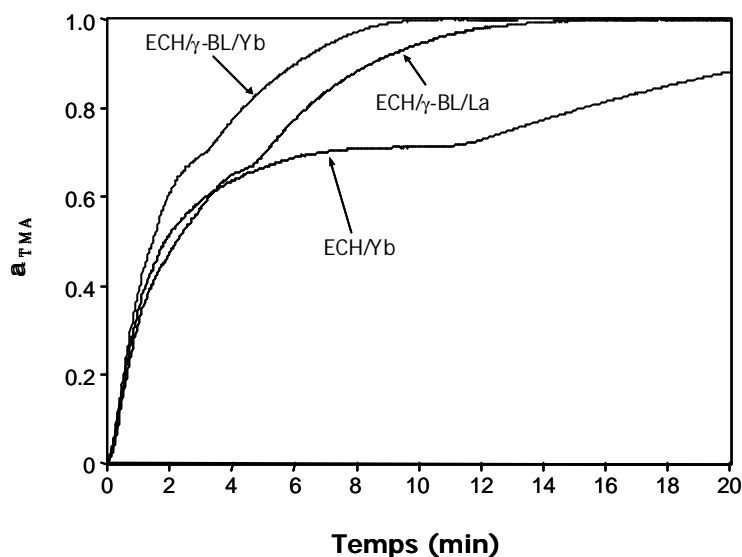


Figura 5.32: Grau de contracció respecte al temps pel curat en el TMA a 80°C de la reïna ECH pura catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ i de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ o $La(TfO)_3$

5.4.4. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Com s'ha anat dient al llarg d'aquest treball, la importància dels materials epoxi i la seva ampla utilitat rau en les seves propietats, lligades a la densitat d'entrecreuament, que s'obtenen una vegada que el material està completament curat. Així doncs, canvis en la densitat d'entrecreuament produeixen canvis en les propietats del material, especialment en les mecàniques.^{58,145}

La importància tecnològica d'aquests materials es fa palesa en la indústria microelectrònica que utilitza aquestes resines en un gran nombre de materials de recobriments en la producció de dispositius electrònics.¹⁴⁶ Moltes aplicacions han utilitzat adhesius epoxi per augmentar la resistència mecànica i elèctrica de components en els circuits. Les resines epoxi són utilitzades perquè quan no estan curades flueixen

¹⁴⁵ J-S. Chen, C. K. Ober, M. D. Poliks, Polymer **43**, 131 (2002).

¹⁴⁶ <http://w.w.w.loctite.com>

fàcilment però una vegada que estan curades presenten bones propietats tèrmiques i mecàniques. Com a resultat s'obtenen xarxes entrecruades que estan fixades permanentment als components i mentre que la intractabilitat d'aquests materials és desitjable des d'un punt de vista de la fiabilitat també és indesitjable des d'un punt de vista de la recuperació o reciclatge d'aquests materials. L'estructura tridimensional d'una xarxa entrecruada d'una resina epoxi significa que no es poden utilitzar ni dissolvents ni calor per eliminar aquests materials. Per que aquests materials puguin ser considerats com a reciclables han de tenir propietats similars als materials convencionals però s'han de poder eliminar en condicions controlades quan els dispositius electrònics acabin la seva vida útil o hagin de ser reparats.¹⁴⁵

Com s'ha dit en la introducció, s'han seguit diverses estratègies per aconseguir materials termoestables reciclables. Centrant-nos en les resines epoxi, una estratègia és la seguida per el grup d'Ober^{59,60,145,147} que consisteix en la introducció de grups ester terciaris que són lables front el calor i permeten la degradació tèrmica de forma controlada mitjançant l'eliminació pirolítica d'esters (figura 5.33).¹⁴⁸

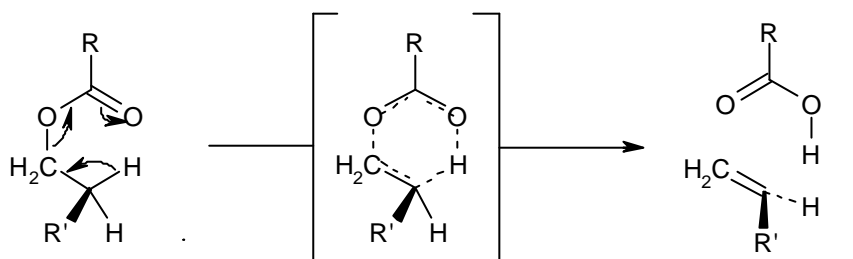


Figura 5.33: Mecanisme de piròlisi d'esters

Quan aquests grups ester estan a la xarxa, la seva piròlisi porta a reduir la densitat d'entrecruament, amb la qual cosa es pot arribar a un material suficientment degradat per que pugui ser eliminat mitjançant un dissolvent.

Ober i col·laboradors^{59,60,145,147} utilitzen una resina cicloalifàtica amb grups ester terciaris com s'observa a continuació:

¹⁴⁷ K. Ogino, J. S. Chen, C. K. Ober, Chem. Mater. **10**, 3833 (1998).

¹⁴⁸ K. Peter, C. Vollhardt, "Química Orgánica" Ed. Omega. Barcelona, 1992.

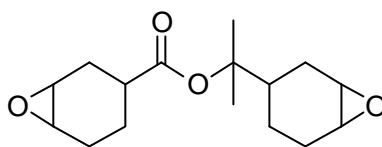


Figura 5.34: *Reina cicloalifàtica amb grups ester terciaris*

Amb aquesta reïna entrecreuada amb anhídrids cíclics obtenen materials tèrmicament degradables però amb una xarxa molt compacta, el que implica una elevada fragilitat.

L'estratègia seguida en el present treball contempla la copolimerització d'una reïna cicloalifàtica convencional (ECH) amb lactones. Amb aquesta via es pretén un triple objectiu: la introducció d'un major nombre de grups ester a la xarxa per facilitar la degradabilitat, l'obtenció d'una xarxa més expandida el que porta a un material d'una major tenacitat i, mitjançant l'obertura del SOE intermedi que es forma, es pretén disminuir la contracció del material, especialment després de la gelificació.

Una manera de seguir la degradació del material és mitjançant l'estudi de l'evolució de la densitat d'entrecreuament. Hi ha varis mètodes que poden ser utilitzats per mesurar aquest paràmetre com per exemple mitjançant l'estudi de les propietats mecàniques, per comparació de les temperatures de transició vítria per DSC o per estudis d'inflament de les mostres amb solvents. De les tres tècniques la menys utilitzada és la última degut a l'alt grau d'entrecreuament dels termoestables i el baix grau d'inflament que s'aconsegueix, el que dificulta aquest estudi.^{59,60,145}

En el nostre cas es va intentar seguir la degradació mitjançant la determinació de la Tg per DSC, però no es van poder determinar els valors amb fiabilitat degut al gran interval de la transició. Així doncs, es va recórrer a la determinació de la variació de la tangent de pèrdues amb el temps d'escalfament. A la figura 5.35 es mostra aquesta variació per a les mostres ECH pura i ECH/ γ -BL 2:1 curades amb 1 phr de triflat de lantà. Les mostres, que havien estat curades a 180°C durant 30 min, van ser sotmeses a 180°C a temps més llargs i després a 200°C durant un temps també variable.

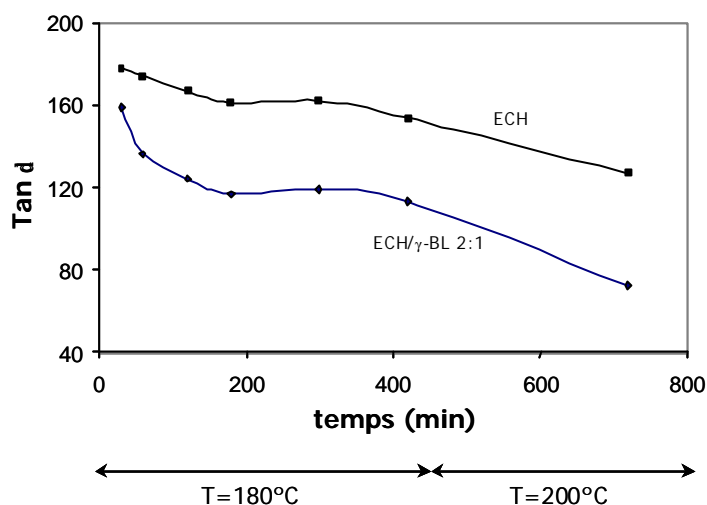


Figura 5.35: Variació de la temperatura del màxim de $\tan \delta$ front a temps dels materials obtinguts per curat a 180°C de ECH i de mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

La disminució de la temperatura del màxim de la $\tan \delta$ es deguda a l'increment de la mobilitat de la cadena principal com a conseqüència de la ruptura dels enllaços ester que provoca la disminució de la densitat d'entrecruament.¹⁴⁷ Com es pot veure, durant el primer cicle tèrmic a 180°C s'observa una davallada important del valor de $\tan \delta$ fins que s'arriba a un *plateau*. Quan s'augmenta la temperatura fins a 200°C es torna a observa una nova etapa de degradació. Es nota una davallada més important en el material que conté lactona el que confirma que la nostra estratègia d'introduir grups ester a la xarxa per copolimerització amb lactona és vàlida per augmentar la degradabilitat dels materials termoestables. Caldria assenyalar que la degradació seria més alta si els grups esters introduïts fossin ramificats, ja que en la piròlisi hi intervenen els hidrògens en posició β .

L'estabilitat tèrmica dels materials termoestables s'ha estudiat de forma convencional mitjançant termogravimetria. A la figura 5.36 es mostren les corbes termogravimètriques dels materials obtinguts amb diferents proporcions de lactona. S'observa, a l'igual que amb les mostres de DGEBA, que en augmentar la proporció de lactona hi ha una lleugera disminució de l'estabilitat tèrmica. Aquest fet es pot atribuir a una major proporció de grups ester a la xarxa, el trencament dels quals facilita la pèrdua de volàtils. Tanmateix, en aquest cas la incompleta incorporació química de la lactona a la xarxa també pot contribuir a la pèrdua de pes. La presència de grups ester

secundaris a la reïna cicloalifàtica fa que la descomposició tèrmica es produeixi a temperatures inferiors a les obtingudes amb DGEBA.¹⁴⁷

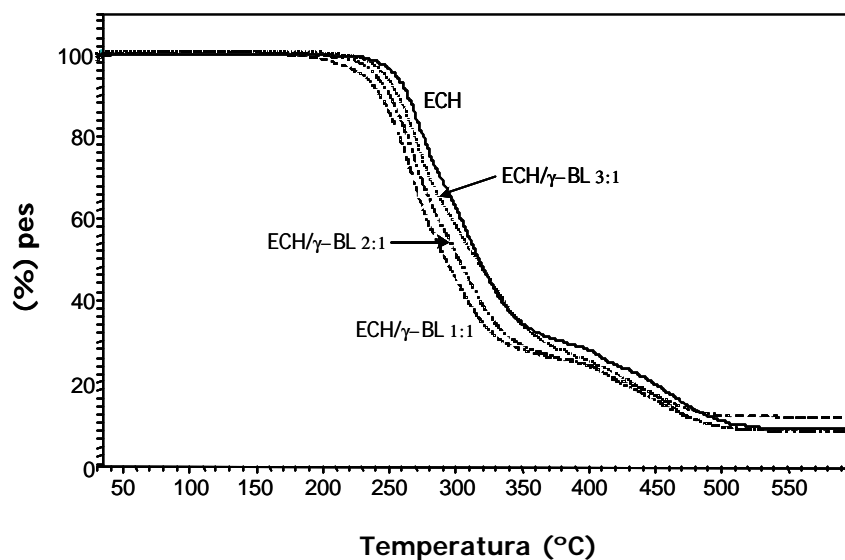


Figura 5.36: Corbes termogravimètriques dels materials obtinguts per curat de mescles en diferents relacions molars ECH/γ-BL catalitzat amb 1 phr de $La(OTf)_3$

No es van observar diferències en l'estabilitat tèrmica dels materials obtinguts per iniciació amb les diferents sals de lantànid.

5.4.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

Finalment es va fer un estudi comparatiu per veure el comportament dels materials obtinguts amb diferents iniciadors. A la figura 5.37 es representa la variació del mòdul d'emmagatzematge front a la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/γ-BL en proporció 2:1 catalitzat amb 1 phr d'iniciador. Es pot observar que amb lantà la transició de la zona vítria a la zona elastomèrica té lloc a la temperatura més alta i amb iterbi a la més baixa. Això concorda amb els valors de la taula 5.11 en la qual els valors de T_g i d'entalpia segueixen aquest mateix ordre.

En l'estudi per FTIR es va observar que la conversió final de la lactona en el sistema catalitzat amb lantà era superior a la de l'iterbi, quedant amb lantà un 15% en el medi de reacció, mentre que amb iterbi en quedava un 22%. Aquest resultat explica l'efecte plastificant de la lactona sense reaccionar observat en el cas de l'iterbi i el comportament intermedi dels materials obtinguts amb samari.

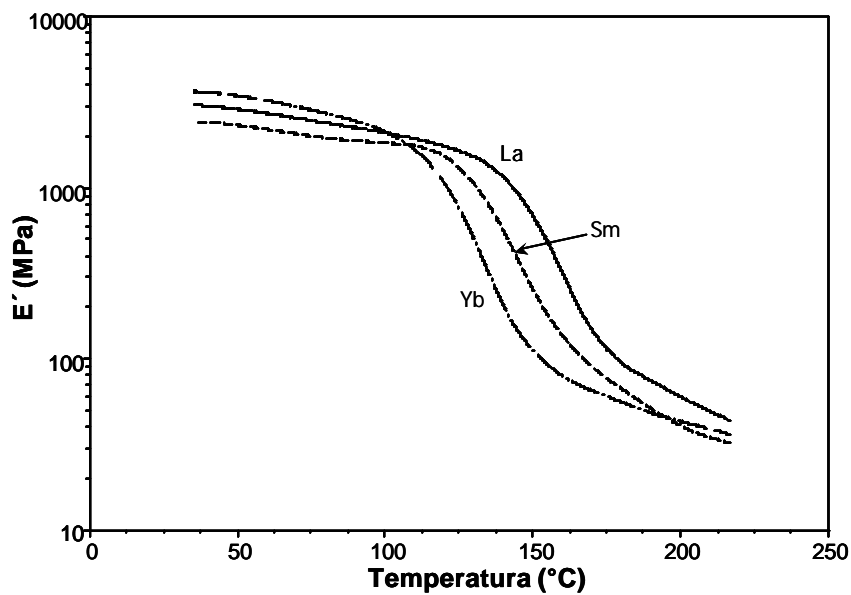


Figura 5.37: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 2:1 molar catalitzats amb 1 phr de triflat de lantànid

A la figura 5.38 es mostra l'evolució de la tangent de pèrdues front a la temperatura per a aquests mateixos materials. Els resultats obtinguts reflecteixen el major grau de curat pel lantà i el menor per l'iterbi, el que contrasta amb els resultats obtinguts quan la reïna de partença era el DGEBA. A més les corbes mostren l'homogeneïtat d'aquests materials. Els valors numèrics de la temperatura del màxim de la $\tan \delta$ dels materials obtinguts amb els diferents iniciadors estudiats es recullen a la taula 5.14.

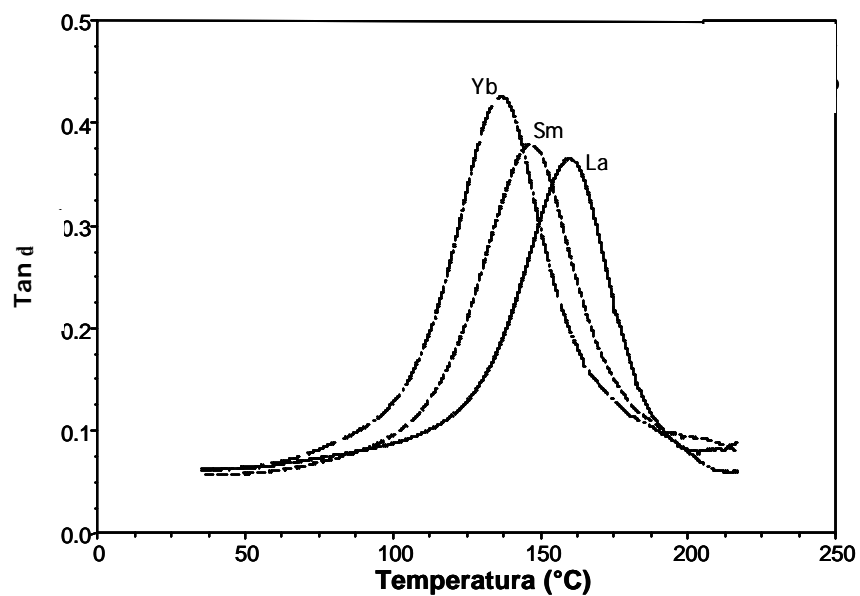


Figura 5.38: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 2:1 molar catalitzats amb 1 phr de triflat de lantànid

Taula 5.14: Tangent de pèrdues pels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL en proporció molar 2:1 catalitzat amb 1 phr de triflat de lantànid

Assaig	Lantànid	Tan $\delta_{\text{màx}}$ (°C)
1	La	159
2	Sm	154
3	Yb	137

Capítol 1. Introducció i Objectius

1.1. Introducció	3
1.2. Objectius	20

Capítol 2. Part experimental

2.1. Reactius i dissolvents	25
2.2. Tècniques de caracterització	25
2.2.1. Espectroscòpia d'infrarroig (FTIR)	25
2.2.2. Ressonància magnètica nuclear (RMN)	26
2.2.3. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)	26
2.2.4. Anàlisi termogravimètrica (TGA)	26
2.2.5. Anàlisi termodinamomecànica (DMTA)	27
2.2.6. Anàlisi termomecànica (TMA)	27
2.2.7. Punts de fusió	27
2.2.8. Mesura de densitats i contracció global	27
2.3. Síntesi del 2-fenoximetil- 1,4,6-trioxaspiro [4.4] nonà	28
2.4. Preparació de les mostres	29
2.4.1. Mescla reina epoxi/iniciador	29
2.4.2. Mescla reina epoxi/lactona/iniciador	29
2.4.3. Preparació de les mostres per l'anàlisi termodinamomecànica	29

Capítol 3. Copolimerització de DGEBA i γ -butirolactona

3.1. Introducció	33
3.2. Estudi del curat de la mescla reïna de DGEBA/ γ -BL amb triflat d'iterbi com a iniciador	35
3.2.1. Estudi per DSC del procés de curat	39
3.2.2. Estudi per FTIR de l'etapa d'iniciació del procés de curat	43
3.2.3. Estudi de la cinètica de curat	47
3.2.4. Estudi per DSC de la influència de la proporció de triflat d'iterbi	52
3.2.5. Estudi per FTIR/ATR del curat de la mescla amb 1 phr de triflat d'iterbi	58
3.2.6. Estudi per FTIR/ATR del curat de la mescla amb diferents proporcions d'iniciador	64
3.2.7. Estudi de la contracció durant el procés de curat	66
3.2.8. Estudi de l'estabilitat tèrmica	75
3.2.9. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	76
3.3. Estudi del curat de mescles reïna de DGEBA/ γ -BL amb triflat de lantà com a iniciador	83
3.3.1. Estudi per DSC del procés de curat	84
3.3.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat	89

3.3.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat	92
3.3.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	95
3.4. Estudi del curat de mescles de DGEBA/ γ -BL amb diferents triflats de lantànid	97
3.4.1. Estudi per DSC del procés de curat	97
3.4.2. Estudi de la contracció durant el procés de curat	101
3.4.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	103
3.4.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	103

Capítol 4. Copolimerització de DGEBA i ftalida o diftalida

4.1. Introducció	109
4.2. Estudi del curat de mescles reina de DGEBA/ftalida amb diferents triflats de lantànid	111
4.2.1. Estudi per DSC del procés de curat amb triflat de lantà	112
4.2.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat amb triflat de lantà	116
4.2.3. Estudi per DSC del procés de curat amb triflat d'iterbi	121
4.2.4. Estudi de la contracció durant el procés de curat	126
4.2.5. Estudi de l'estabilitat tèrmica	128
4.2.6. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	129
4.3. Estudi del curat de mescles reina de DGEBA/3,3'-diftalida amb diferents triflats de lantànid	134
4.3.1. Estudi per DSC del procés de curat amb triflats de lantà i d'iterbi	134

4.3.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat	139
4.3.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat	141
4.3.4. Estudi de l'estabilitat tèrmica	143
4.3.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	144

Capítol 5. Copolimerització de reïna cicloalifàtica i γ -butirolactona

5.1. Introducció	151
5.2. Estudi del procés de curat de mesclures reïna cicloalifàtica/ γ -BL amb triflat de lantà	153
5.2.1. Estudi per DSC del procés de curat	153
5.2.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat	164
5.2.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat	168
5.2.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	170
5.3. Estudi del procés de curat de mesclures reïna cicloalifàtica/ γ -BL amb triflat de samari	175
5.3.1. Estudi per DSC del procés de curat	176
5.3.2. Estudi de la contracció durant el procés de curat	180
5.3.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	181
5.4. Estudi del procés de curat de mesclures reïna cicloalifàtica/ γ -BL amb els triflats de lantà, samari i itèrbi	183
5.4.1. Estudi per DSC del procés de curat	183
5.4.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat amb triflat d'itèrbi	188

5.4.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat	191
5.4.4. Estudi de l'estabilitat tèrmica	193
5.4.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	197
Capítol 6. Conclusions	203
Capítol 7. Bibliografia	207

1.1. Introducció

Els primers productes que poden rebre el nom de resines epoxi van ser sintetitzats en l'any 1891, però no va ser fins l'any 1940 quan es van començar a comercialitzar.¹ El terme de resina s'utilitza per designar tant els prepolímers com l'estructura tridimensional entrecreuada. El seu nom prové dels grups epoxi que conté en la seva estructura i que són reactius davant de grups hidroxil, carboxil i amino, entre d'altres, donant lloc a l'obertura de l'anell oxirànic per formar xarxes tridimensionals.^{1,2} Les propietats de la resina curada venen determinades pel prepolímer i per l'agent de curat.¹

La major aplicació de les resines epoxi és en recobriments de superfícies. Les seves aplicacions poden ser atribuïdes al fet de que els epòxids poden ser entrecreuats amb una àmplia varietat de compostos funcionalitzats, obtenint materials de recobriments amb una excel·lent adhesió, resistència química, estabilitat tèrmica i bones propietats mecàniques.¹⁻⁴

En els recobriments s'han utilitzat majoritàriament dos tipus de resines epoxi: les epoxi glicidíliques i les epoxi cicloalifàtiques,¹⁻⁵ les quals es diferencien per la posició de l'anell oxirànic i per la seva reactivitat, ja que aquesta ve determinada per l'accessibilitat del grup epoxi i la riquesa electrònica de l'oxigen oxirànic.⁶

¹ B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins" Blackie Academic & Professional, New York, 1993.

² S. Wu, M. D. Soucek, J. Coat. Techn. **69**, 43 (1997).

³ S. Wu, M. D. Soucek, Polymer **39**, 23 (1998).

⁴ M. D. Soucek, O. L. Abu-Shanab, C. D. Anderson, S. Wu, Macromol. Chem. Phys. **199**, 1035 (1998).

⁵ H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins" McGraw-Hill, New York, 1967.

⁶ C. A. May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology" Marcel Dekker, New York, 1988.

El nom d'epoxi glicidílic fa referència a l'òxid de propilè el qual es enllaçat a una resta orgànica a través d'un grup funcional, generalment èter o ester, com es mostra a la figura 1.1.

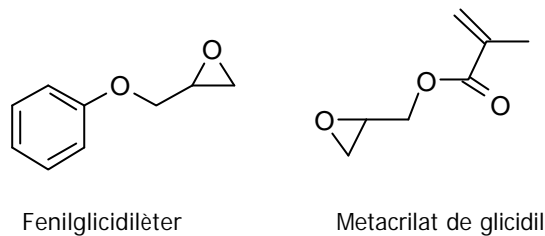


Figura 1.1: Estructures d'epòxids glicidílics

La gran majoria del mercat de resines epoxi glicidíliques és ocupat per les derivades del diglicidilèter del bisfenol A (DGEBA) les quals s'obtenen a partir del mateix bisfenol A i de l'epiclorohidrina sent, encara, una de les rutes més utilitzades en la manufactura de les resines epoxi¹ (figura 1.2).

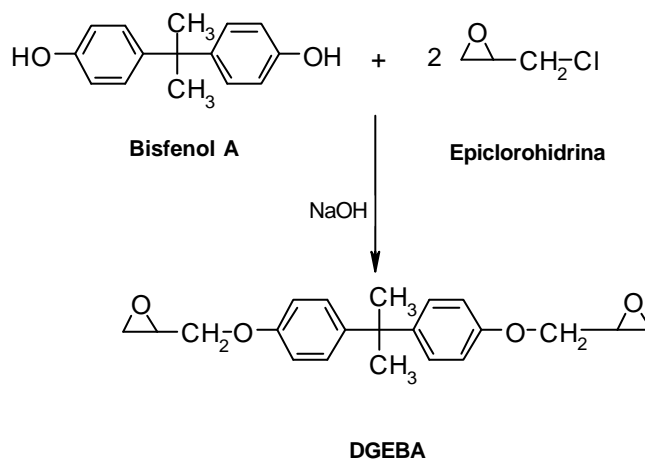


Figura 1.2: Síntesi del diglicidilèter del bisfenol A

El pes molecular de la resina resultant depèn de la relació epiclorohidrina/bisfenol A utilitzada. Un gran excés d'epiclorohidrina dona lloc a resines de baix pes molecular, mentre que un petit excés produeix resines de major pes molecular.⁵

Pel que fa a les seves aplicacions, la majoria de les resines tipus bisfenol A són utilitzades per a impregnació i encapsulació degut a les seves propietats d'adhesió, duresa i resistència química.

Les resines epoxi cicloalifàtiques van ser patentades en els anys 50 als EEUU i posseeixen estructures similars a les que es mostren a continuació:^{7,8}

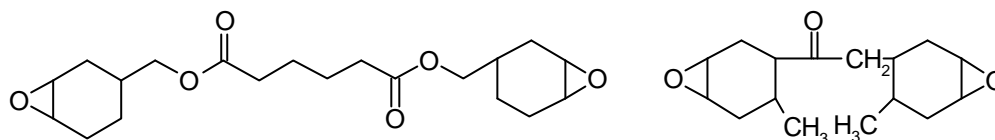


Figura 1.3: Estructures d'epòxids cicloalifàtics

La presència de restes cicloalifàtiques dona lloc a molècules més fàcilment empaquetables, proporcionant una major estabilitat tèrmica i rigidesa a les resines que les contenen. A més, presenten una sèrie d'avantatges respecte a les glicidíliques com és la gran resistència a la compressió, a la tensió i a l'impacte, retenen millor les propietats elèctriques en termes de resistència als arcs elèctrics a altes temperatures degut a l'absència d'estructures aromàtiques. A més, l'absència d'anells aromàtics redueix l'absorció de radiacions UV que solen donar lloc a processos de degradació. També presenten una menor contracció durant el procés de curat. Tots aquests factors fan que les resines cicloalifàtiques tinguin utilitat com a recobriments en la indústria elèctrica i electrònica i en pintures d'exterior degut a que no engrogueixen.⁵⁻¹⁰

Les resines epoxi cicloalifàtiques presenten dos grups epoxi per molècula que generalment s'obtenen per epoxidació de la corresponent olefina. Malgrat que hi ha pocs estudis sobre la cinètica i el mecanisme de reacció d'entrecruament, en els últims anys s'ha produït un increment en la seva aplicació.^{11,12}

La utilització de resines epoxi requereix la formació d'una estructura tridimensional entrecruada lligada per enllaços covalents. Aquest procés és el que es denomina curat d'una resina. L'estructura química, la densitat d'entrecruament i la morfologia de l'estructura tridimensional de les resines ve determinada per l'agent de curat, pel mecanisme d'entrecruament i la cinètica de les reaccions.^{2,3,13} Aquest procés és complex a conseqüència de la interacció entre la cinètica química i els canvis en les

⁷ W. G. Potter, "Epoxy Resins" Plastic Institute, New York, (1970).

⁸ S. Wu, M. D. Soucek, J. Coat. Techn. **70**, 53 (1998).

⁹ D. Monte, M. Galà, V. Cádiz, A. Mantecón, A. Serra, Macromol. Chem. Phys. **196**, 1051 (1995).

¹⁰ M. Tokizawa, H. Okada, N. Wakabayashi, T. Kimura, J. Appl. Polym. Sci. **50**, 627 (1993).

¹¹ J. V. Crivello, R. A. Ortiz, J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem. **39**, 2385 (2001).

¹² J. V. Crivello, R. A. Ortiz, J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem. **39**, 3578 (2001).

propietats físiques. Els canvis més importants durant el curat són la gelificació i la vitrificació. La gelificació correspon a la formació de la primera fracció insoluble del polímer de pes molecular infinit i el punt de vitrificació és el pas a l'estat en el qual el material no flueix.

Un paràmetre important a tenir en compte és la temperatura de transició vítria (T_g). Durant el procés de curat la T_g s'incrementa des d'un valor inicial T_{g_0} , quan el material no està entrecreuat, fins a T_{g_∞} , quan el material està completament entrecreuat, informant sobre l'extensió de curat del material.^{1,14-16} La T_g del material final presenta una importància tecnològica degut a que les propietats, sobretot les mecàniques, abans i després de la T_g canvien.

Un factor a tenir en compte i que influeix molt en les propietats del material final és el canvi de volum que té lloc durant el procés de polimerització. Aquest canvi de volum, que en tots els casos té un valor negatiu o encongiment, és present a pràcticament tots els processos de polimerització.¹⁷ Aquest encongiment és degut a diversos factors, però un dels més importants és el que fa referència a les distàncies d'enllaç i a les distàncies entre molècules. Les molècules del monòmer es troben separades les unes de les altres per una distància de Van der Waals però quan aquestes reaccionen per donar lloc al polímer les unitats monomèriques es troben separades per una distància covalent, fent que estiguin més properes en el polímer.¹⁸⁻
²⁰ Això comporta l'aparició d'algunes deficiències en el material final com són tensions internes en el polímer, pèrdua d'adhesió, formació d'esquerdes, porus, etc, obtenint com a resultat final un empitjorament de les propietats mecàniques en el polímer. Per tant, l'eliminació o el control del percentatge d'encongiment en la polimerització i en el curat és un dels problemes a ser solventats en aplicacions industrials dels materials polimèrics i en el camp de la ciència dels materials.^{21,22}

¹³ L. Matejka, S. Podzimek, K. Dusek, J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem. **33**, 473 (1995).

¹⁴ X. Ramis, J. M. Salla, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **35**, 371 (1997).

¹⁵ L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, J. Appl. Polym. Sci. **61**, 1553 (1996).

¹⁶ L. Barral, J. Cano, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, J. Abad, Polymer International **42**, 301 (1997).

¹⁷ R. K. Sathir, M. R. Luck, Ed. "Expanding Monomers. Synthesis, Characterization and Applications" CRC Press, Boca Raton, 1992.

¹⁸ W. J. Bailey, H. Iwama, R. Tsushima, J. Polym. Sci.: Polym. Symp. **56**, 117 (1976).

¹⁹ W. J. Bailey, T. Endo, J. Polym. Sci. Polym. Symp. **64**, 17 (1978).

²⁰ H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **37**, 4502 (1999).

²¹ K. Chung, T. Takata, T. Endo, Macromolecules **28**, 3048 (1995).

²² A. M. Sikes, R. F. Brady, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **28**, 2533 (1990).

Un dels mètodes per reduir l'encongiment és a través de l'ús de càrregues inerts com la silica o el quars i d'altres tipus de càrregues polimèriques com les escumes de poliuretà, però aquest mètode presenta alguns inconvenients. En moltes aplicacions no és poden utilitzar degut a un increment significatiu de la viscositat de la mescla, que disminueix la seva fluïdesa i dificulta l'aplicació. Aquesta via porta a un material més rígid i més fràgil. Un altre problema inherent a l'ús de les càrregues és la seva tendència a la separació de fases donant lloc a sistemes no homogenis.⁵

Per a un gran nombre d'aplicacions industrials, com són materials compostos no tensionats i recobriments d'alta brillantor, és desitjable tenir monòmers que durant la polimerització presentin un encongiment nul o fins i tot una lleugera expansió en el seu volum, i per altres aplicacions com pols de moldejat per a peces de precisió, adhesius d'alta resistència i obturadors dentals, és desitjable tenir monòmers que tinguin una expansió positiva.^{17-23,24}

La polimerització per obertura d'anell normalment produeix un menor encongiment en el volum respecte a les polimeritzacions per addició o per condensació. En la polimerització per condensació, l'encongiment és degut principalment a la pèrdua de petites molècules durant la formació d'un nou enllaç. Aquest encongiment és funció de la mida de la molècula eliminada, sent més gran quant més gran és la mida d'aquesta molècula, sense oblidar el pas de les distàncies de Van der Waals entre monòmers a distàncies covalents. En una polimerització per addició, malgrat no hi hagi pèrdues de molècules durant la polimerització, també hi ha un encongiment bastant important, per la raó abans esmentada de canvis de distàncies entre monòmers.

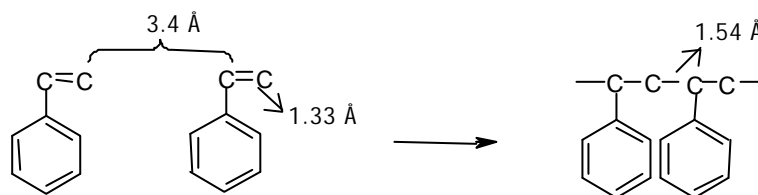


Figura 1.4: Variació de les distàncies d'enllaç en la polimerització per addició de l'estirè, els quals produeixen l'encongiment

²³ W. J. Bailey, J. Macromol. Sci- Chem **A9 (5)**, 849 (1975).

²⁴ F. Fukuda, M. Hirota, T. Endo, M. Okawa, W. Bailey J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **20**, 2935 (1982).

En la polimerització per obertura d'anell, l'encongiment és menor respecte als altres dos casos comentats anteriorment. No només no té lloc la pèrdua de petites molècules, sinó que per cada enllaç que va d'una distància de Van der Waals a una distància covalent, hi ha un altre que va d'una distància covalent a una distància de Van der Waals.^{17,18,23,24}

En les taules 1.1, 1.2 i 1.3 es mostren els valors d'encongiment calculats per la polimerització de diferents monòmers,¹⁷ els quals es troben diferenciats pel tipus de polimerització que segueixen.

Taula 1.1: *Valors d'encongiment en la polimerització per condensació*

Monòmer A	Monòmer B	Encongiment (%)
Adipat de dioctil	Hexametilendiamina	66
Adipat de dimetil	Hexametilendiamina	31
Àcid adípic	Hexametilendiamina	22

Taula 1.2: *Valors d'encongiment en la polimerització per addició*

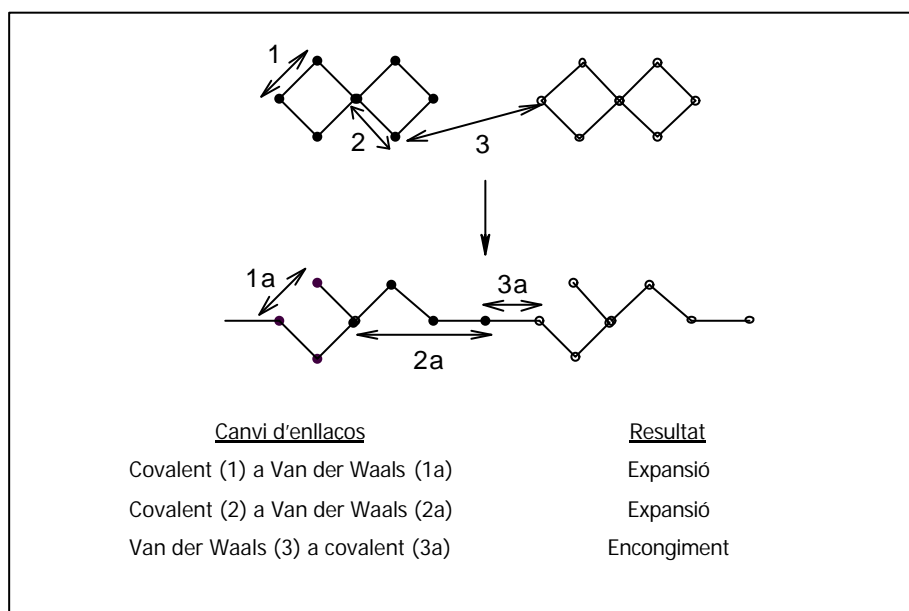
Monòmer	Encongiment (%)
Etilè	66
Acetat de vinil	21.68
Estirè	14.31

Taula 1.3: *Valors d'encongiment en la polimerització per obertura d'anell*

Monòmer	Encongiment (%)
Ciclopentè	15.16
Ciclooctè	4.61
5-Oxa-1,2-ditiocicloheptà	3.05

Si tenim en compte que els monòmers cíclics tenen un menor encongiment degut als canvis de longitud dels enllaços i de les distàncies entre molècules en la polimerització, podem esperar que monòmers que puguin polimeritzar per una doble obertura d'anell tinguin un menor encongiment o fins i tot que presentin una lleugera expansió en el seu volum.^{18,23,25}

En l'any 1973, William J. Bailey^{26,27} va introduir el terme de "monòmer expandible", el qual fa referència a monòmers que durant la seva polimerització o procés de curat no sofreixen cap contracció o que fins i tot porten a una lleugera expansió en el seu volum i va proposar diverses estructures que podien ser candidates a actuar com a monòmers expandibles. Aquestes estructures són generalment compostos espirànics que obren els seus cicles amb una conversió d'enllaços covalents a distàncies de Van der Waals. És a dir, per cada enllaç que va d'una distància Van der Waals a una distància covalent, al menys hi ha dos enllaços que van d'una distància covalent a una distància de Van der Waals, donant com a resultat final una lleugera expansió en el volum.^{19,20,28}



²⁵ T. Endo, F. Sanda, *Angew. Makromol. Chem.* **240**, 171 (1996).

²⁶ W. J. Bailey, *J. Elastoplast* **5**, 142 (1973).

²⁷ W. Bailey, R. L.- J. Sun, H. Katsuki, T. Endo, H. Iwama, R. Tsushima, K. Saigou, M. M. Bitritto, "Ring-Opening Polymerization" ACS Symp. Ser. 59, Saegusa. T.; Goethals, E. Eds. ACS, Washington, 1977.

²⁸ F. Sanda, M. Hitomi, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **39**, 3159 (2001).

Figura 1.5: Esquema del canvi de distàncies d'enllaç en compostos espirànics que expliquen l'expansió segons el concepte de Bailey

Segons Bailey, hi ha tres característiques principals que han de complir els monòmers bicíclics per a que puguin actuar com a monòmers que s'expandeixen durant la polimerització: (1) Els anells han d'estar fusionats, és a dir, cada anell del monòmer bicíclic ha de tenir com a mínim un àtom en comú, (2) cada anell ha de tenir com a mínim un heteroàtom i (3) els anells no es poden obrir simètricament. Per exemple, un àtom d'oxigen d'un anell pot donar un grup carbonil, mentre que l'altre àtom d'oxigen de l'altre anell pot donar un grup èter.¹⁷

Alguns dels compostos que compleixen aquestes tres característiques són els espiroortoesters (SOEs), els espiroortocarbonats (SOCs) i els bicicloortoesters (BOEs).^{17,21,25,29,30,31} La polimerització de monòmers amb aquestes estructures dóna lloc a cadenes que incorporen grups èter i esters en el primer i tercer cas i èter i carbonats en el segon, com es pot observar en la figura 1.6. D'aquests tres monòmers, en aquest treball ens centrarem amb els SOEs.

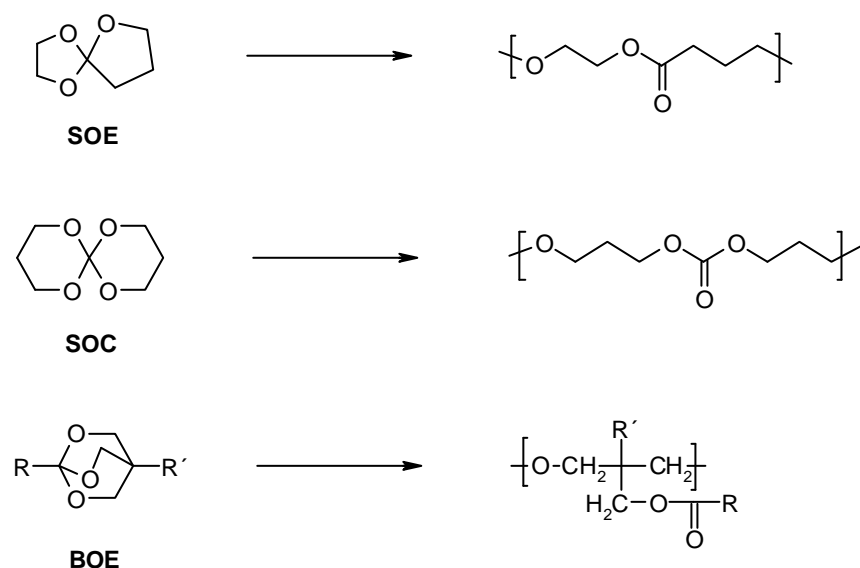


Figura 1.6: Monòmers bicíclics que s'expandeixen durant la polimerització

²⁹ K. Saigo, W. J. Bailey, T. Endo, M. Okawara, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **21**, 1435 (1983).

³⁰ K. Chung, T. Takata, T. Endo, Macromolecules **28**, 1711 (1995).

Els SOEs s'obtenen mitjançant la reacció directa d'una lactona amb un epòxid en presència d'un catalitzador àcid de Lewis.³²⁻³⁵ Bodenbenner³² va sintetitzar a l'any 1959 el primer espiroortoester, el 1,4,6-trioxaespiro [4.4] nonà (figura 1.7) mitjançant la condensació de l'òxid d'etilè amb la γ -butirolactona en presència del trifluorur de bor (BF_3) amb un 33% de rendiment.

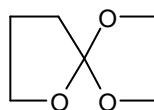


Figura 1.7: 1,4,6-trioxaespiro [4.4] nonà

La síntesi de SOEs amb diferents mides d'anell èter es du a terme a partir de les lactones corresponents. En aquest treball ens hem centrat amb les lactones de cinc membres ja que per raons termodinàmiques no homopolimeritzen en condicions catióniques.²⁷ Aquest camí ens permet copolimeritzar epòxids amb lactones de cinc membres a través de la formació de SOEs com a intermedis sintètics.

Els SOEs són bastant estables a les condicions alcalines,³⁶ però molt sensibles a espècies catióniques i a la humitat.³⁷ La seva polimerització catiónica ve acompanyada d'un encongiment zero o d'una lleugera expansió en el seu volum.^{21,32,38} Per exemple, a 25°C i utilitzant el trifluorur de bor eterat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) com a catalitzador, es va obtenir un poli(ester-èter) amb un 95% de rendiment i amb una expansió de volum del 0.1% a partir de l'espiroortoester 1,4,6-trioxaespiro [4.4] nonà.^{23,25}

Matyjaszewski³⁹ va estudiar la polimerització catiónica dels SOEs utilitzant la tècnica espectroscòpica de RMN i va suggerir que hi havia una primera etapa ràpida on

³¹ N. Kitamura, T. Takata, T. Endo, T. Nishikubo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **29**, 1151 (1991).

³² K. Bodenbenner, Ann. **625**, 183 (1959).

³³ L. Matejka, K. Dusek, P. Chabanne, J. P. Pascault, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **35**, 665 (1997).

³⁴ M. Igarashi, T. Takata, T. Endo, Macromolecules **27**, 2628 (1994).

³⁵ H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **38**, 68 (2000).

³⁶ H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, Macromol. Chem. Phys. **200**, 745 (1999).

³⁷ K. Tanigaki, K. Saigo, Y. Ohnishi, H. Kato, K. Mizutani, T. Ogasawara, T. Endo, J. Appl. Polym. Sci. **30**, 1419 (1985).

³⁸ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, Macromolecules **24**, 6557 (1991).

³⁹ K. Matyjaszewski, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **22**, 29 (1984).

tenia lloc l'obertura d'un dels anells, seguida d'una lenta isomerització per donar un poli(ester-èter). Estudis posteriors^{38,40} van demostrar que la temperatura de polimerització és el factor més important en la reacció de polimerització, ja que en funció d'aquesta es poden obtenir dos tipus de polímers (figura 1.8). A temperatures elevades (>100°C) el SOE polimeritza per donar un poli(ester-èter) mitjançant una doble obertura d'anell, mentre que a baixes temperatures (<40°C) només té lloc l'obertura de l'anell èter per donar un poli(cicloortoester). Aquesta última reacció només la donen els SOEs que tinguin en la seva estructura un anell èter de set membres (n=5). La diferent polimeritzabilitat dels SOEs pot ser explicada per les diferents energies de tensió dels anells èters.^{38,41-43}

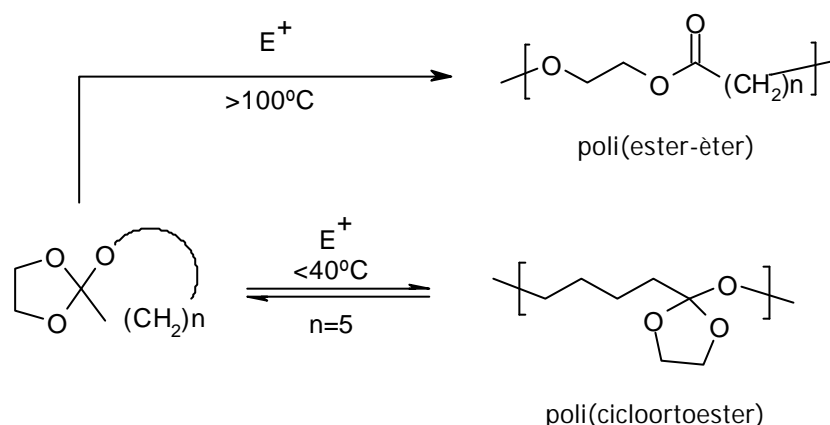


Figura 1.8: Reaccions dels SOEs que evolucionen de forma diferent en funció de la temperatura

El procés que té lloc a baixes temperatures és una reacció d'equilibri^{38,41,44-46} de manera que quan el poli(cicloortoester) és tractat amb àcids forts es pot recuperar el monòmer de pertença per desplaçament de l'equilibri cap a l'esquerra. Així doncs, el polímer així format es pot considerar com un polímer degradable que permet recuperar el monòmer inicial mitjançant el mètode de reciclatge químic.^{45,47-49}

⁴⁰ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **25**, 625 (1992).

⁴¹ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **24**, 6563 (1991).

⁴² S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **28**, 3101 (1990).

⁴³ J. C. Salomone, "Polymeric Materials Encyclopedia" Boca Raton CRC Press, vol.10, p. 7554, 1996.

⁴⁴ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **24**, 331 (1991).

⁴⁵ S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **27**, 2380 (1994).

⁴⁶ T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Macromolecules* **29**, 4819 (1996).

⁴⁷ M. Hitomi, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **36**, 2823 (1998).

La preparació de bisSOEs es pot dur a terme per el mètode descrit per Bodenbenner³² mitjançant una reacció entre un compost diglicidílic i la corresponent lactona segons es mostra a continuació:

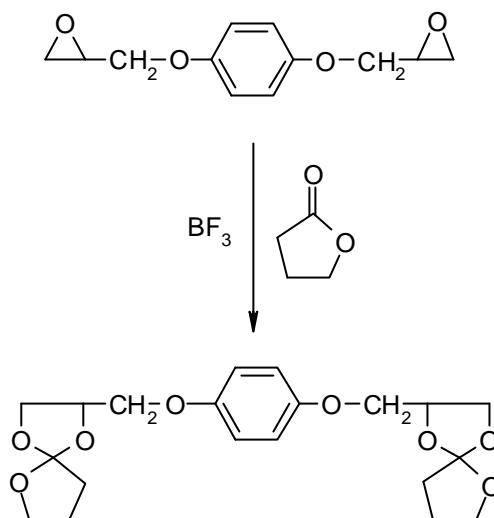


Figura 1.9: Reacció entre el diglicidilèter de la hidroquinona i la *g*-butirolactona

La funcionalitat dels bisSOEs porta a un polímer altament entrecruat mitjançant polimerització. Si bé aquesta via es va creure en un primer moment que seria una solució tecnològica vàlida per a resoldre el problema de l'encongiment de materials termoestables, degut al gran cost i al baix rendiment que s'obté en la reacció entre diepòxids i lactones en presència d'un catalitzador àcid fa que el seu ús no tingui en l'actualitat importància industrial.^{17-19,22,25,50}

Shimbo i col.⁵¹ van estudiar la tensió interna i l'encongiment d'una mescla de reïna epoxi de bisfenol A amb un SOE bifuncional. Van observar que a l'incrementar la proporció del bisSOE en la mescla de reacció la tensió interna, l'encongiment i la temperatura de transició vítria del producte final disminuï en.

⁴⁸ M. Hitomi, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1268 (1999).

⁴⁹ T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **153**, 227 (2000).

⁵⁰ B. Trathnigg, G. Hippman, *Angew. Makromol. Chem.* **105**, 9 (1982).

⁵¹ M. Shimbo, M. Ochi, T. Inamura, M. Inoue, *J. Mater. Sci.* **20**, 2965 (1985).

Pascault i col.^{52,53} van estudiar la influència de la γ -butirolactona en la polimerització del fenilglicidilèter (PGE) i del DGEBA i van proposar que tenien lloc diferents reaccions competitives: l'homopolimerització de l'epòxid, l'homopolimerització del SOE que es va formant en el medi de reacció i la copolimerització de l'epòxid amb el SOE. Posteriorment, Fedtke i col.⁵⁴ van estudiar la influència de dos catalitzadors, el trifluorur de bor/p-metoxianilina ($\text{BF}_3\cdot\text{MA}$) i el trifluorur de bor eterat ($\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$), en la copolimerització del fenilglicidilèter amb dues lactones, la γ -butirolactona i la ϵ -caprolactona. Van observar que quan treballaven amb el $\text{BF}_3\cdot\text{MA}$ l'epòxid preferentment reaccionava amb la lactona per donar el SOE i que aquest, a mida que s'anava formant en el medi de reacció, principalment copolimeritzava amb l'epoxi. En al cas del $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, la reacció d'homopolimerització de l'epòxid competia fortament amb la formació del SOE, obtenint com a producte una mescla d'homopolímers d'epoxi (i d'homopolímers de lactona en el cas de la ϵ -caprolactona) i de copolímers amb baix contingut de lactona incorporada.

L'estructura típica d'un material termoestable implica que un cop aquests materials han estat aplicats no poden ser eliminats ni mitjançant dissolvents ni per escalfament. Així per exemple, si un dels diferents components d'un sistema electrònic es defectuós o es fa malbé és necessari canviar tot el circuit ja que és impossible substituir un sol component. S'ha estimat que el 95% de les parts electròniques d'un ordinador podrien ser reciclades. Aquest fet permet comprendre la importància des d'un punt de vista econòmic i mediambiental que té la reutilització de circuits i peces de microelectrònica.

En la passada dècada s'han dissenyat termoestables amb capacitat de ser degradats utilitzant diferents vies. Tesoro i col.^{55,56} van sintetitzar xarxes que contenien enllaços disulfur els quals podien ser trencats mitjançant reducció química a tiols. Buchwalter i col.^{57,58} van incorporar enllaços cetal i acetal en monòmers diepòxids cicloalifàtiques per obtenir xarxes que podien ser fàcilment degradables mitjançant dissolucions àcides. Una tercera classe de materials degradables és els que poden ser escindits mitjançant calor. Aquest mètode té l'avantatge de que es ràpid, net i que el

⁵² P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, J. Appl. Polym. Sci. **53**, 787 (1994).

⁵³ L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. **32**, 1447 (1994).

⁵⁴ M. Fedtke, J. Haufe, E. Kahlert, G. Müller, Angew. Makromol. Chem. **255**, 53 (1998).

⁵⁵ V. R. Sastri, G. C. Tesoro, J. Appl. Polym. Sci. **39**, 1439 (1990).

⁵⁶ G. C. Tesoro, V. R. Sastri, J. Appl. Polym. Sci. **39**, 1425 (1990).

⁵⁷ S. L. Buchwalter, L. L. Kosbar, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **34**, 249 (1996).

⁵⁸ S. L. Buchwalter, L. L. Kosbar, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **34**, 1439 (1996).

procés de reciclatge es pot localitzar i per tant permet un control més precís del que es vol recuperar i del que no. Ober i col.^{59,60} van sintetitzar un sèrie de monòmers epoxi que contenen grups ester secundaris i terciaris el que permetia que les xarxes termoestables poguessin ser trencades a temperatures entre 200-300°C. Wang i col.⁶¹ també van sintetitzar materials degradables introduint grups carbamats en els epoxi per tal de que les xarxes poguessin ser trencades tèrmicament en el mateix interval.

Endo^{25,62-65} aprofita la reacció d'equilibri entre bisespiroortoesters i el polímer que s'obté per obertura d'un dels anells, com està representat a la figura 1.8. En aquest cas el tractament del material format amb àcid trifluoracètic diluït permet la recuperació del monòmer i la seva reutilització. La polimerització per obertura d'un sol anell de l'espiroortoester té lloc únicament a baixa temperatura la qual cosa impedeix que sigui aplicable aquest procediment en el camp de materials termoestables per aplicacions en microelectrònica ja que per a l'obtenció de termoestables es requereix el curat a temperatures elevades per superar la vitrificació del material. Tanmateix, la utilització de temperatures altes porta a grups ester i èter a la cadena principal que podrien ser escindits químicament o tèrmica.^{25,49}

Per tot l'esmentat fins aquest punt, la copolimerització de resines epoxi amb lactones o amb SOEs permet obtenir polímers que contenen en la seva estructura diferents unitats repetitives de poli(ester-èter) i de polièter, és a dir, que la copolimerització permet la introducció de grups ester en la xarxa, els quals podrien ser hidrolitzats a diols i a diàcids.^{49,64,66}

Com s'ha comentat anteriorment, un altre dels factors que afecten a les propietats finals del polímer és l'agent de curat. Els catalitzadors són importants en els processos de polimerització perquè disminueixen l'energia d'activació i acceleren la reacció. Aquests catalitzadors poden ser estimulats amb calor o per fotoirradiació, però des d'un punt de vista pràctic és millor aplicar una font de calor perquè és més fàcil

⁵⁹ J-S. Chen, C. K. Ober, M. D. Poliks, Y. Zhang, U. Wiesner, C. Cohen, *Polymer* **45**, 1939 (2004).

⁶⁰ S. Yang, J-S. Chen, H. Körner, T. Breiner, C. K. Ober, *Chem. Mater.* **10**, 1475 (1998).

⁶¹ L. Wang, C. P. Wong, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 2991 (1999).

⁶² T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Macromolecules* **29**, 3315 (1996).

⁶³ T. Endo, F. Sanda, *Reactive & Functional Polymers* **33**, 241 (1997).

⁶⁴ Y. Yoshida, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 2551 (1999).

⁶⁵ T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Bull. Chem. Jpn.* **70**, 1205 (1997).

⁶⁶ I. Fukuchi, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **34**, 4296 (2001).

obtenir una temperatura homogènia en la mescla de reacció,⁶⁷ especialment quan els materials a curar tenen un cert gruix.

Actualment, els processos industrials necessiten disminuir el temps de polimerització i la temperatura de curat per a assolir un estalvi energètic. Alguns estudis han demostrat que la polimerització catiònica és una bona via en el procés industrial.⁶⁸ L'inconvenient d'aquest tipus de polimeritzacions és l'existència de processos paral·lels com reaccions de transferència de cadena o despolimerització per "back-biting". Quan aquest procés és intramolecular dóna lloc a macrocicles⁶⁹ (figura 1.10). Ara bé, cal comentar que els processos de despolimerització no són tan importants en l'obtenció de materials termoestables ja que porten únicament a canvis estructurals.

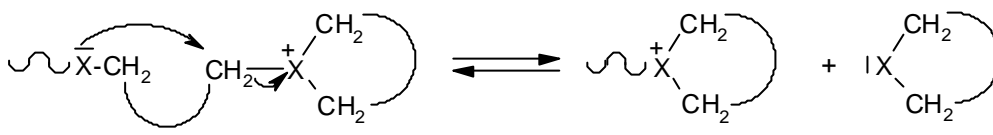


Figura 1.10: Mecanisme del procés de "back-biting"

Rokicki i col.⁷⁰ van estudiar el procés de curat d'una resina epoxi en presència de carbonats cíclics utilitzant complexes de BF_3 com a iniciadors i van estudiar les reaccions competitives que tenien lloc durant la propagació. Van observar que en el procés hi havia una petita contribució del mecanisme típic de la polimerització catiònica dels oxirans, que consisteix en l'atac nucleòfil de l'oxirà o de l'èter lineal a l'ió oxoni cíclic (figura 1.11, equacions 1 i 2 respectivament) i la principal reacció que tenia lloc era la que es donava entre el carbonat i els ions oxoni, donant lloc als ions trioxocarboni (III) (equació 3). Aquests ions trioxocarboni estan menys tensionats que els ions oxoni, i des del punt de vista termodinàmic estan més afavorits degut a que la càrrega positiva està estabilitzada pels tres oxígens adjacents. A més, la densitat de càrrega negativa localitzada en l'oxigen del grup carbonílic del carbonat és més gran

⁶⁷ T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **107**, 237 (1996).

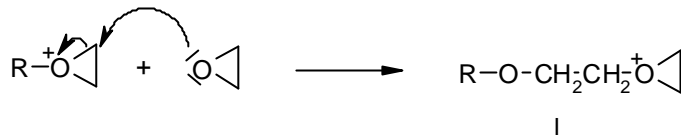
⁶⁸ P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.* **53**, 769 (1994).

⁶⁹ D. J. Brunelle, "Ring Opening Polymerization" Hanser Publisher, Passau, 1993.

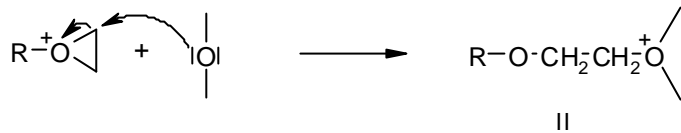
⁷⁰ G. Rokicki, T. X. Nguyen, *Polym. & Polym. Composites* **4**, 45 (1996).

que la càrrega localitzada en l'àtom d'oxigen oxirànic, per tant la reacció amb el carbonat serà més probable que amb l'oxirà o amb l'èter lineal.

1. Reacció d'homopolimerització



2. Reacció d'atac de l'èter de la cadena polimèrica



3. Formació del SOC

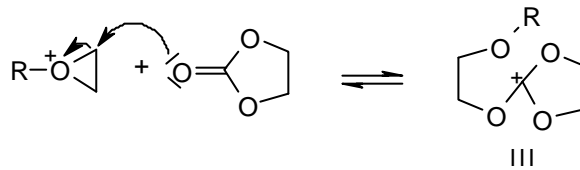


Figura 1.11: Reaccions competitives a la reacció de propagació que tenen lloc durant la reacció de polimerització

En el nostre cas, malgrat la lactona només tingui dos oxígens, l'ió dioxocarboni que es generi estarà igualment estabilitzat pels dos àtoms d'oxigen adjacents. Per tant, hem d'esperar que la reacció entre la lactona i l'epòxid sigui més favorable.

Fins ara, el catalitzador més àmpliament utilitzat en les polimeritzacions catióniques en el camp de la tecnologia dels epòxids ha estat el sistema BF_3 /amina. Les mescles d'epòxids amb aquests compostos utilitzats com a catalitzadors són estables a temperatura ambient i curen ràpidament quan són exposades a altes temperatures. L'inconvenient d'aquests sistemes és que són altament higroscòpics i, pel que fa a les

propietats elèctriques de les reï nes curades, es van deteriorant a temperatures elevades i amb la humitat.^{6,71,72}

També s'han desenvolupat nous catalitzadors latents com les sals de sulfoni, fosfoni i hidrazini, que han demostrat ser uns bons catalitzadors tèrmics per la polimerització de monòmers cíclics, com els epòxids, a través d'un mecanisme catiònic. L'ordre de reactivitat de les sals catiòniques també depèn de les característiques nucleòfiles del contraïó (Cl^- , BF_4^- , SbF_6^- , PF_6^-) sent el més actiu el catalitzador amb l'anió menys nucleòfil perquè és minimitzen o s'eliminen les reaccions de terminació de cadena per formació d'un enllaç covalent amb l'anió.^{67,73}

Una de les línies de recerca en el nostre laboratori va dirigida a l'estudi d'una nova classe d'iniciadors per a l'obtenció de termoestables, els triflats de lantànid com agents de curat en l'entrecruament de reï nes epoxi mitjançant polimerització catiònica. Aquests nous catalitzadors han estat estudiats al nostre grup de recerca en el curat del diglicidilèter del bisfenol A (DGEBA),⁷⁴ demostrant la seva capacitat d'entrecruar reï nes epoxi glicidíliques a temperatures moderades per donar materials amb bones propietats mecàniques. A més, en assaigs realitzats als nostres laboratoris s'ha pogut demostrar que aquests catalitzadors permeten obtenir bons recobriments que presenten una adhesió a metall molt superior al que s'obté amb $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ amb millors propietats mecàniques i amb una important reducció del cost energètic respecte a d'altres sistemes no convencionals. També s'ha demostrat en un treball previ⁷⁵ l'efectivitat dels triflats de lantànid en l'entrecruament de reï nes epoxi cicloalifàtiques i les millores en les propietats mecàniques que s'obtenen.

A l'any 1954 va ser descrit per primera vegada l'àcid trifluorometansulfònic, comunament anomenat àcid triflic (TfOH), per Haszeldine i Kidd.⁷⁶ Des de llavors, s'ha produït un creixement en la química dels triflats i dels seus derivats i s'han sintetitzat una gran varietat de complexos metàl·lics coordinats als àcids trifluorometansulfònics.⁷⁷⁻⁸¹

⁷¹ M. Tokizawa, H. Okada, N. Wakabayashi, J. Appl. Polym. Sci. **50**, 875 (1993).

⁷² K. Morio, H. Murase, H. Tsuchiya, J. Appl. Polym. Sci. **32**, 5727 (1986).

⁷³ I. Ideisan, A. Abdoun, A. Ali, Eur. Polym. J. **28**, 73 (1992).

⁷⁴ P. Castell, M. Galià, A. Serra, J. M. Salla, X. Ramis, Polymer **41**, 8465 (2000).

⁷⁵ C. Mas, A. Serra, A. Mantecón, J. M. Salla, X. Ramis, Macromol. Chem. Phys. **202**, 2554 (2001).

⁷⁶ R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, J. Chem. Soc. 4228 (1954).

⁷⁷ N. Yanagihara, S. Nakamura, M. Nakayama, Polyhedron **17**, 3625 (1998).

⁷⁸ G. A. Molander, Chem. Rev. **92**, 29 (1992).

⁷⁹ J. E. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1087 (1961).

⁸⁰ G. A. Olah, O. Farooq, C. X. Li, A. M. Farnia, J. J. Aklonis, J. Appl. Polym. Sci. **45**, 1355 (1992).

Els triflats de lantànid han mostrat ser uns excel·lents catalitzadors en l'obertura d'anells oxirànics en presència d'agents nucleòfils com amines,⁸² indoles⁸³ o alcohols.⁸⁴ També s'ha publicat el seu ús en la polimerització del p-metoxiestirè,⁸⁵⁻⁸⁷ ciclosiloxans⁸⁸ i vinilèters.⁸⁹

Els triflats de lantànid són àcids de Lewis forts que venen potenciats pel caràcter electroattractor del grup trifluorometansulfonil (TfO)⁹⁰ i tenen un gran radi. Els cations lantànids (Ln(III)) són durs i tenen una elevada capacitat de coordinació.^{85,91} Degut a la gran afinitat cap a l'oxigen del grup epoxi afebleixen l'enllaç C-O de l'anell^{90,92,93} afavorint mecanismes catiònics. Les sals de lantànid que han estat estudiades en aquest treball, presenten un anió amb una pobra nucleofilia, una baixa basicitat i una pobra habilitat coordinativa.⁹⁴ Així doncs, cal esperar una baixa proporció de processos de finalització de cadena.

La seva fórmula general és: Ln(OSO₂CF₃)_n, on Ln és el catió derivat d'un lantànid i n és la seva valència, que generalment és tres, ja que és l'estat d'oxidació més estable.⁹⁵

Aquests nous agents de curat presenten una sèrie d'avantatges respecte a altres àcids de Lewis com el AlCl₃, BF₃ i TiCl₄:

- Són tolerants a l'aigua. Els àcids de Lewis en presència de petites quantitats d'aigua es descomponen o es desactiven perquè reaccionen amb ella, mentre que els triflats de lantànid poden ser utilitzats en medis aquosos.^{85,86,92,96}
- Són estables a temperatura ambient.
- No cal emmagatzemar-los en atmosfera inert.⁹³

⁸¹ H. C. Aspinall, N. Greeves, E. G. McIver, *J. Alloys and Compounds* **275**, 773 (1998).

⁸² M. Chini, P. Crotti, L. Favero, F. Macchia, M. Pineshi, *Tetrahedron Lett.* **35**, 433 (1994).

⁸³ H. Kotsuki, M. Teraguchi, N. Shimomoto, M. Ochi, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3727 (1996).

⁸⁴ N. Iranpoor, M. Shekarriz, F. Shiriny, *Synth. Commun.* **28**, 347 (1998).

⁸⁵ K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **32**, 3827 (1999).

⁸⁶ K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 4660 (2000).

⁸⁷ K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 5836 (2000).

⁸⁸ G. Richard, A.F. Mongotaud, D. Cardinaud, A. Soum, *Polym. Bull.* **39**, 581 (1997).

⁸⁹ K. Satoh, H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, "Cationic Polymerization" ACS. Symp. Ser **665**, 106 (1997).

⁹⁰ V. K. Aggarwal, G. P. Vennall, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3745 (1996).

⁹¹ S. Kobayashi, I. Hachiya, *J. Org. Chem.* **59**, 3590 (1994).

⁹² S. Kobayashi, *Synlett*, 689 (1994).

⁹³ T. Imamoto, "Lanthanides in Organic Synthesis" Academic Press, London, 1994.

⁹⁴ H. C. Aspinall, J. L. Dwyer, N. Greeves, E. G. McIver, J. C. Woolley, *Organometallics*, **17**, 1884 (1998).

⁹⁵ S. Kobayashi, "Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis", Springer, Berlin, 1999.

⁹⁶ S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama, H. Oyama, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 26 (1997).

- Són bastant solubles en compostos orgànics. En aquest sentit cal comentar que la solubilitat del catalitzador en la reï na epoxi és un factor molt important per obtenir una mescla homogènia.
- Pel que fa a la toxicitat, la dels lantànids és menor que la toxicitat dels metalls de transició i similar a la dels metalls alcalins.⁹³

Un altre avantatge que presenten els triflats de lantànid, des del punt de vista mediambiental, és que poden eliminar alguns dels problemes que provoca l'ús d'àcids de Lewis en la indústria química, ja que una vegada ha finalitzat la reacció poden ser recuperats mitjançant una extracció amb aigua i ser de nou utilitzats. Per tant, els triflats de lantànid es presenten com uns nous catalitzadors que tenen una elevada acidesa de Lewis i que poden solucionar alguns d'aquests problemes relacionats amb el medi ambient.^{91,92,97}

1.2. Objectius

L'objectiu d'aquest treball és doble. D'una banda consisteix en l'obtenció i estudi de materials termoestables amb baix encongiment mitjançant reacció directa entre epòxids i lactones a través de la formació de l'espироortoester com a producte intermedi de reacció. La incorporació d'esters a la xarxa per aquesta via obre la possibilitat de degradació controlada per via tèrmica o química. D'altra banda es pretén el desenvolupament dels triflats de lantànid com a catalitzadors catiònics per a la preparació de materials termoestables.

La copolimerització de reï nes epoxi amb lactones de diferent estructura permet l'obtenció de materials termoestables amb diferents propietats. El present treball inicia una nova línia de recerca que té com a finalitat la millora de les propietats dels materials termoestables, tant en quant a reducció d'encongiment i tensions internes com a aconseguir un augment de la degradabilitat.

La tesi està estructurada en cinc capítols. Els dos primers corresponen a la introducció i objectius i part experimental. Els tres capítols següents estan organitzats segons els comonòmers utilitzats. Així, l'exposició i discussió dels resultats s'inicia amb

⁹⁷ S. Kobayashi, Eur. J. Org. Chem. 15 (1999).

la copolimerització de la reïna de DGEBA amb γ -butirolactona en diferents proporcions i diferents triflats de lantànid. A continuació, de manera similar, s'exposen els resultats de la copolimerització d'aquesta mateixa reïna amb ftalida i diftalida. L'últim d'aquests capítols es dedica a l'estudi de la copolimerització d'una reïna cicloalifàtica amb γ -butirolactona.

En tots els sistemes es van realitzar estudis cinètics mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat i es van aplicar mètodes isoconversionals per estudiar els seus comportaments i poder determinar les energies d'activació, els factors pre-exponencials i les constants de velocitat. Per espectroscòpia d'infraroig (FTIR/ATR) es va fer un seguiment de la reacció en els sistemes reïna/lactona/iniciador que va permetre seguir l'evolució dels diferents grups funcionals que intervenen en el procés.

Els materials obtinguts es van caracteritzar mitjançant l'anàlisi termogravimètrica (TGA) per determinar l'interval d'estabilitat tèrmica i l'anàlisi termodinamomecànica (DMTA) per avaluar els mòduls d'emmagatzematge i les tangents de pèrdues. També, es van calcular els pesos moleculars promig entre nusos de la xarxa ($\overline{M_c}$) quan els materials presentaven suficient estabilitat tèrmica. La contracció del material va ser avaluada a partir de les densitats abans i després del curat i l'evolució de la contracció durant el curat mitjançant l'anàlisi termomecànica (TMA). Dels materials que van mostrar una major degradabilitat, que van ser els obtinguts a partir de la reïna cicloalifàtica, es va estudiar com evolucionava la $\tan \delta$ durant un cicle tèrmic de degradació per tal de confirmar la millora aconseguida per la incorporació de grups ester a la xarxa.

2.1. Reactius i dissolvents

El diglicidilèter del bisfenol A, (DGEBA, Epikote 828; eq. ep. 187) i la reïna cicloalifàtica 3,4-epoxiclohexancarboxilat de 3,4-epoxiclohexilmetil (ECH, Araldite CY 179; eq. ep. 126) han estat subministrats per les empreses *Shell* i *Vantico* respectivament.

El fenilglicidilèter (PGE), l'òxid de ciclohexè, la γ -butirolactona (γ -BL) i la 3,3'-diftalida (DFT) són de la casa *Aldrich* i la ftalida (FT) de *Merck*.

Com a catalitzadors es van utilitzar el trifluorur de bor eterat de *Fluka* i diferents triflats de lantànid (lantà, iterbi, samari, erbi i disprossi) tots ells d'*Aldrich*.

Els reactius emprats en aquest treball han estat utilitzats sense purificació prèvia.

Els únics dissolvents utilitzats han estat l'acetona, el butanol, èter etílic i el metanol prèviament destil·lats segons els procediments habituals.

2.2. Tècniques de caracterització

2.2.1. Espectroscòpia d'infrarroig (FTIR)

Els espectres foren enregistrats en un espectrofotòmetre *Bruker Equinox 55* amb transformada de Fourier que cobreix la regió entre 4000 i 400 cm^{-1} . Les mostres es van preparar en forma de films sobre pastilles de KBr.

El seguiment de les reaccions, mitjançant un procés de curat isoterm, va ser dut a terme entre 80°C i 150°C utilitzant un espectrofotòmetre FTIR *Bomem Michelson MB 100* amb una resolució de 4 cm⁻¹ en el mode d'absorbància, acoblat a un *ATR Specac-Teknokroma* amb control de temperatura i un cristall de diamant on es col·locava la mostra.

2.2.2. Ressonància magnètica nuclear (RMN)

Els espectres de ¹³C i ¹H es van enregistrar en un espectrofotòmetre *Varian Gemini 300* o *400* amb transformada de Fourier que opera a 300 MHz o 400MHz pel ¹H i a 75.4 MHz o 100.6 MHz pel ¹³C. Com a dissolvent es va utilitzar cloroform deuterat (CDCl₃) i com a referència interna el tetrametilsilà (TMS). Les dades s'expressen en parts per milió respecte al TMS.

2.2.3. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Els estudis calorimètrics van ser duts a terme en un aparell *Mettler DSC-821e* o *Mettler DSC-822e* amb un software *Mettler Toledo Start^e System*. Les mostres (de l'ordre de miligrams) es van introduir en càpsules d'alumini estàndard perforades i es va utilitzar com a referència una càpsula buida. L'estudi es va fer sota atmosfera de nitrogen amb un flux de 100 ml/min a velocitats d'escalfament entre 2-15°C/min.

La calibració de temperatura es va dur a terme utilitzant mostres estàndard d'indi (p.f.=156.6°C) i zinc (p.f.=419.5°C). El flux de calor es va calibrar amb una mostra d'indi.

2.2.4. Anàlisi termogravimètrica (TGA)

Les anàlisis termogravimètriques van ser realitzades en una termobalança *Mettler Toledo TGA/SDTA851^e*. Les dades foren analitzades per mitjà del programa *Mettler STAR*.

El pes de les mostres oscil·lava entre 5 i 10 mg. L'interval de treball es trobava entre 50 i 600°C, sent la velocitat d'escalfament de 10°C/min en atmosfera de nitrogen amb un flux de 100ml/min.

La calibració de temperatura es va realitzar emprant dos estàndards d'indi i alumini.

2.2.5. Anàlisi termodinamomecànica (DMTA)

Els assatjos termodinamomecànics van ser duts a terme en un aparell *TA DMTA 2980* per mesurar les diferents transicions tèrmiques: mòdul d'emmagatzematge (E'), mòdul de pèrdua (E'') i tangent de pèrdues ($\tan \delta$) de les mostres curades. Es va utilitzar la mordassa *three point bending* de 10 cm amb una freqüència de 1 Hz. Les mostres, tallades en forma prismàtica, presentaven una amplada entre 3 i 5 mm, un gruix de 1.3 i 1.4 mm i una llargària aproximada de 2.5 cm. Els escombrats dinàmics es van realitzar en l'interval de temperatures de 35 fins a 210°C a una velocitat d'escalfament de 5°C/min.

Les dades obtingudes foren analitzades mitjançant el programa *Universal Analysis* subministrat per *TA Instruments*.

2.2.6. Anàlisi termomecànica (TMA)

Les anàlisis termomecàniques van ser realitzades sota atmosfera de nitrogen utilitzant un aparell *Mettler-Toledo TMA40*. L'encongiment, que pateix la mostra durant el curat, va ser mesurada aplicant una força de 0.01 N. Les mostres, impregnades en un suport de fibra de vidre silanitzada, van ser col·locades entre dos discs de Al_2O_3 . El curat isoterm es va realitzar a diferents temps i a temperatures entre 110 i 150°C.

2.2.7. Punts de fusió

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell *Büchi 510 Melting Point*, utilitzant capil·lars oberts.

2.2.8. Mesura de densitats i contracció global

Les densitats de les mostres líquides van ser mesurades en un bany termostatitzat a 30°C amb un picnòmetre de 10 ml. Primer es va determinar el seu volum utilitzant aigua, aprofitant la correlació densitat-temperatura que es troba a la

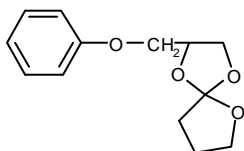
literatura.⁹⁸ Després es va omplir el picnòmetre amb el material abans de curar i mitjançant diferències de pes es van determinar les seves densitats.

Les densitats dels materials curats també van ser mesurades a 30°C però en aquest cas amb un picnòmetre de boca ampla de 25 ml. El volum del picnòmetre es va mesurar també utilitzant aigua. Després es va introduir la mostra dins del picnòmetre i es va mesurar el volum d'aigua que desplaça. A partir del pes de la mostra i del volum mesurat amb el picnòmetre es va calcular la densitat de la mostra.

La contracció global o encongiment experimentat durant el procés de curat es va calcular mitjançant la següent expressió:

$$\text{Encongiment} = \frac{\mathbf{I}_{\text{final}} - \mathbf{I}_{\text{inicial}}}{\mathbf{I}_{\text{inicial}}} \times 100$$

2.3. Síntesi del 2-fenoximetil-1,4,6- trioxaspiro [4. 4] nonà³²



En un matràs de tres boques de 50 ml i sota atmosfera d'argó, es van introduir 25 grams (0.3 mols) de γ -butirolactona amb 0.2 cm³ (0.0016 mols) de trifluorur de bor eterat sota agitació magnètica. Refredant la mescla en un bany d'aigua i mantenint aquesta a una temperatura d'entre 24 i 32°C s'afegeix gota a gota, mitjançant un embut d'addició, 7.5 grams (0.05 mols) de fenilglicidilèter durant 20 minuts. Després d'addicionar-lo tot, la mescla de reacció es va deixar a la mateixa temperatura durant aproximadament 50 minuts. La solució groga resultant es va tractar amb 5 cm³ de hidròxid sòdic al 40% per descompondre el catalitzador àcid i es va destil·lar a buit. Entre 83 i 90°C a 14 mm de Hg es va eliminar la γ -butirolactona en excés. Després, a 125-131°C a 0.3 mm de Hg van destil·lar 7.9 grams de l'ortoester cru. L'ortoester obtingut es va tractar amb 10 grams d'hidròxid sòdic al 10% sota agitació magnètica, es va afegir èter i es va extreure. La fase etèria es va assecar sobre sulfat magnesi anhidre, es va rotavaporar i s'obtingué una massa cristal·lina

⁹⁸ R. C. Weast, Ed., "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, INC. 1977- 1978, F-5. New York.

blanca amb un punt de fusió de 54-66°C. Es va recristal·litzar dues vegades amb n-butanol i dues vegades amb metanol:acetona 8:2. El producte resultant tenia un punt de fusió de 80-81°C i es va obtenir amb un rendiment del 21%.

La mateixa reacció es va repetir utilitzant el triflat de lantà obtenint un resultat similar.

^1H -RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 2.02 (1H, m), 2.19 (1H, m), 3.95 (3H, m), 4.06 (1H, m), 4.24 (1H, t), 4.63 (1H, m), 6.91 (1H, m), 6.95 (1H, m) i 7.28 (1H, m)

^{13}C -RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 24.17 (t), 32.65 (t), 66.36 (t), 67.27 (t), 67.86 (t), 73.60 (d), 114.43 (d), 121.09 (d), 129.39 (d), 129.59 (s), 158.35 (s).

2.4. Preparació de les mostres

2.4.1. Mescla reïna epoxi/iniciador

En un vial es va addicionar la quantitat requerida de DGEBA o 3,4-epoxiciclohexancarboxilat de 3,4-epoxiciclohexilmetil i 1 phr d'agent de curat (1 gram per 100 grams de reïna). La mescla va ser agitada manualment amb una espàtula amb l'objectiu d'obtenir una mescla homogènia.

2.4.2. Mescla reïna epoxi/lactona/iniciador

Les mescles van ser preparades dissolvent prèviament l'iniciador amb la corresponent quantitat de lactona i després sobre aquesta mescla es va addicionar la reïna sota agitació magnètica per obtenir una mescla homogènia.

Per a les mescles que contenen lactones sòlides o SOEs prèviament es van barrejar en un morter les corresponents quantitats de lactona i d'iniciador i després es va addicionar la reïna amb agitació manual per obtenir una mescla homogènia.

Les proporcions de les mescles són: reïna epoxi/lactona o SOE en relació molar i l'iniciador es troba en phr respecte el total dels dos primers components.

2.4.3. Preparació de les mostres per l'anàlisi termodinamomecànica

La mescla preparada segons el mètode anterior es va posar en un motlle constituït per dues peces metàl·liques amb un separador intermedi de teflon troquelat que deixa una cel·la de 43x9 mm. Per evitar que el material un cop curat s'enganxi sobre el metall es va fer un recobriment amb un esprai de teflon. Un cop introduïda la mescla es va tancar el motlle subjectant-lo amb dues pinces Hoffman. El curat es va dur a terme en una estufa a la temperatura i temps escollits. Un cop acabat el curat i les mostres refredades a temperatura ambient, es van tallar amb un disc de diamant amb l'aparell *Struers Miniton*. La mida de les mostres va ser mesurada amb un peu de rei.



**UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI**

**MODIFICACIÓ QUÍMICA DE REÏ NES EPOXI
AMB LACTONES**

Memòria presentada
per Cristina Mas Quílez
per obtenir el grau de
Doctor en Química