



Departament de Química Analítica i Química Orgànica

*Resinas Epoxi Sililadas Retardantes a la llama. Síntesis,
Caracterización y Propiedades*

*Memoria presentada por Luis Adolfo Mercado Roca para optar al grado de Doctor
en Química*

Tarragona, octubre de 2005



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

DEPARTAMENT DE QUÍMICA ANALÍTICA
I QUÍMICA ORGÀNICA

Campus Sescelades
c/ Marcel·l·l Domingo s/n
43007 Tarragona
Tel. 34 977 5597 69
Fax 34 977 55 84 46
www.quimica.urv.es/qaqo

La Dra. Marina Galià i Clua y el Dr. José Antonio Reina Lozano, profesores titulares de Universidad, del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili,

HACEN CONSTAR:

Que la presente Tesis Doctoral, titulada: *“Resinas Epoxi Sililadas Retardantes a la llama. Síntesis, Caracterización y Propiedades”*, presentada por Luis Adolfo Mercado Roca, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios de este Departamento, y que todos los resultados obtenidos son fruto de las experiencias realizadas por el mencionado doctorando.

Tarragona, Octubre de 2005

Dra. Marina Galià i Clua

Dr. José Antonio Reina Lozano

*Con todo cariño, dedicada a Roxana, Andrea y Mario
a mi madre y en recuerdo de mi padre.*

Me gustaría aprovechar esta oportunidad para expresar mi gratitud a los profesores del área de Química Orgánica, especialmente a mis directores de tesis, los Doctores Marina Galià y J. Antonio Reina por la guía, dedicación y palabras de ánimo a lo largo del desarrollo de la tesis. A los Doctores Àngels Serra, Joan Carles Ronda y Marta Giamberini, gracias por estar siempre dispuestos a compartir sus experiencias y conocimientos.

La realización de gran parte de este trabajo ha sido posible gracias a la colaboración de Mariano Garrido del grupo de Quimiometría de la URV y de la Dra. Teresa Corrales del Dpto. de Fotoquímica de Polímeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC. A ellos mis agradecimientos por su valiosa contribución.

A todos los compañeros del laboratorio, gracias por los gratificantes momentos que han hecho de esta estancia una de las mejores épocas de mi vida. A todos los compañeros que han formado parte del grupo de polímeros en estos años, por las palabras de aliento recibidas, los consejos y los conocimientos compartidos. Un reconocimiento especial a los compañeros con los que compartí esta experiencia, Roser, Cristina, Gerard y Robert. Para todos ustedes mis mayores deseos de éxito en la vida.

Especial gratitud a mis padres por haberme inculcado los valores de perseverancia y responsabilidad, valores esenciales para desarrollar "trabajos bajo presión".

A Roxana, mi esposa, tu has sido mi principal apoyo en todo momento y fundamentalmente estos años que los has llevado con amorosa paciencia, gracias Te amo. A mis hijos, Andrea y Mario, que siempre me llenan de satisfacciones. Con ustedes he aprendido a disfrutar la belleza de la vida.

Capítulo 1. Introducción y Objetivos

1.1	Introducción.....	3
1.2	Objetivos.....	9

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de los productos de partida

2.1	Introducción y antecedentes.....	13
2.2	Síntesis y caracterización de los monómeros basados en silicio.....	18
2.3	Síntesis y caracterización de prepolímeros basados en silicio....	24
2.4	Síntesis y caracterización de compuestos fosforados.....	27
2.4.1	Síntesis y caracterización del óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter)fosfina (IHPOGly).....	27
2.4.2	Síntesis y caracterización del óxido de bis(m-aminofenilmetil)fosfina (BAMPO).....	28
2.4.3	Síntesis y caracterización de bis(4-aminofenil)-bis(9, 10-dihidro-9-oxa-10-oxo-fosfafenantrenil)metano (2DOPO-A)	29

Capítulo 3. Estudios cinéticos de curado

3.1	Fundamentos teóricos.....	32
3.1.1	Análisis cinético isotérmico.....	36
3.1.1.1	Modelo autocatalítico.....	37
3.1.1.2	Métodos isoconversionales.....	40
3.1.2	Análisis cinético dinámico.....	41
3.1.2.1	Métodos isoconversionales.....	42
3.1.2.2	Método “model-fitting”.....	44
3.1.3	Efecto de compensación.....	46
3.1.4	Gelificación y vitrificación.....	47
3.2	Estudios mecanísticos: NIR.....	49
3.3	Estudios cinéticos por DSC isotérmico.....	67
3.4	Estudios cinéticos por DSC dinámico.....	83
3.5	Gelificación y vitrificación.....	90

Capítulo 4. Preparación de los polímeros y evaluación de sus propiedades

4.1	Preparación de los polímeros.....	99
4.2	Propiedades termodinamomecánicas.....	104
4.2.1	Polímeros basados en silicio.....	109
4.2.2	Polímeros que contienen fósforo y fósforo-silicio.....	114
4.3	Estabilidad térmica.....	120
4.2.1	Polímeros basados en silicio.....	120
4.2.2	Polímeros que contienen fósforo y fósforo-silicio.....	125
4.4	Propiedades de retardancia a la llama.....	131

Capítulo 5. Degradación térmica de los polímeros

5.1	Cinética de la degradación térmica.....	139
5.1.1	Cinética de la degradación térmica en atmósfera inerte.....	140
5.1.2	Cinética de la degradación térmica en atmósfera de aire.....	150
5.2	Estudio de la degradación por TGA-MS.....	152
5.3	Caracterización de los productos de pirólisis.....	162
5.4	Estudios de quimioluminiscencia.....	178

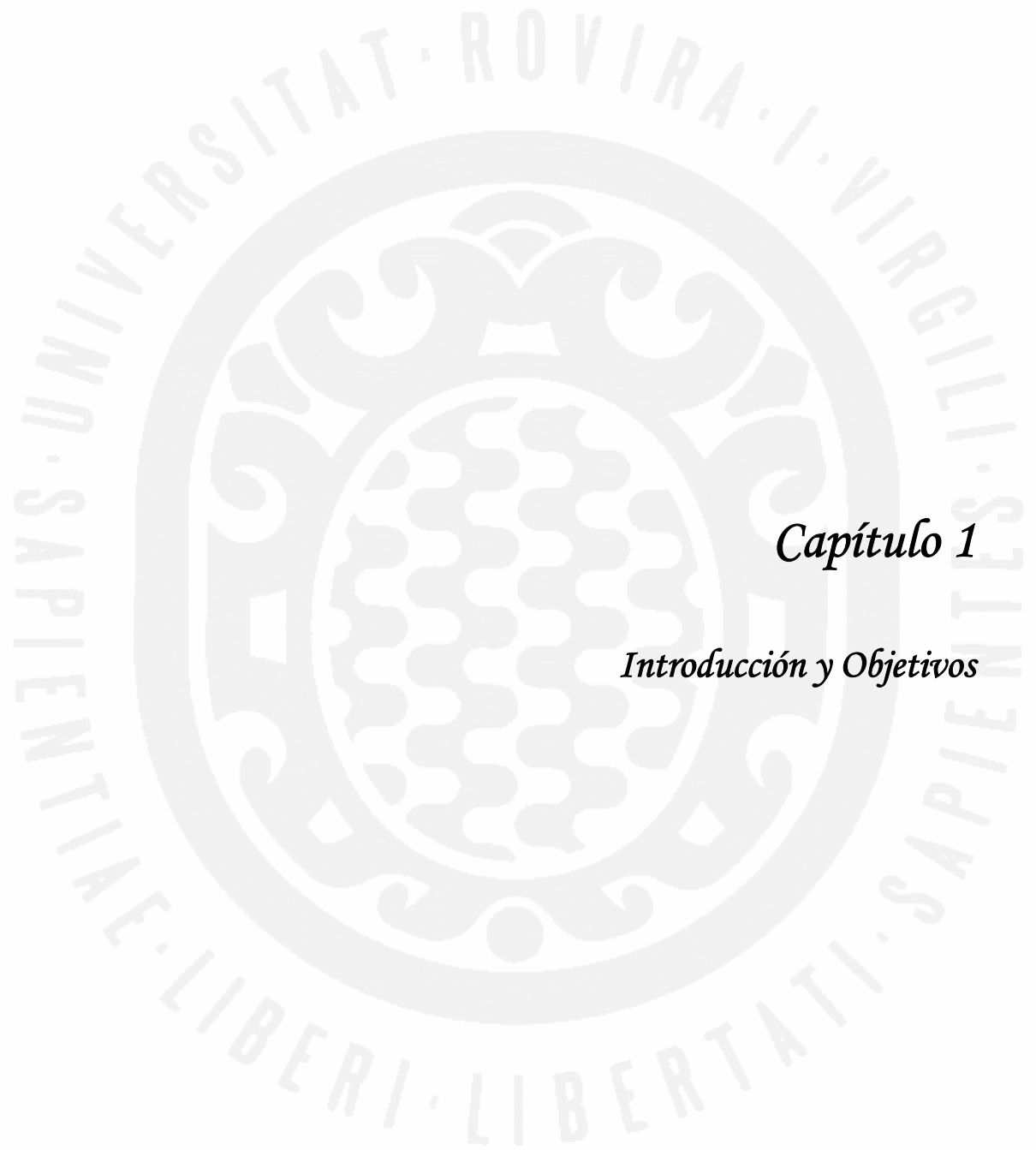
Capítulo 6. Parte experimental

6.1	Reactivos y disolventes.....	187
6.2	Técnicas de caracterización.....	187
6.3	Síntesis de monómeros	192
6.4	Preparación de polímeros.....	202

<i>Conclusiones</i>	203
---------------------	-----

<i>Bibliografía</i>	209
---------------------	-----

<i>Anexos</i>	217
---------------	-----



Capítulo 1

Introducción y Objetivos

1.1 Introducción

Las resinas epoxi son ampliamente utilizadas en soldaduras, recubrimientos, adhesivos y materiales compuestos. En algunas aplicaciones las resinas epoxi requieren de funciones especiales y versátiles, tales como alta adhesión a los sustratos, bajo encogimiento, bajo estrés térmico después del curado, buena dureza, baja inflamabilidad y buena resistencia química¹.

Los polímeros orgánicos, tanto naturales como sintéticos, son inherentemente combustibles y en presencia de una fuente de calor y de oxígeno se queman fácil y rápidamente. Evidentemente, el problema que se plantea no es únicamente la pérdida de propiedades del material, sino que el humo y los gases tóxicos que se desprenden son los principales responsables del peligro que supone un incendio. Por todo ello, existe una legislación cada vez más estricta concerniente a los ensayos de inflamabilidad específicos regulados por la administración y la industria de materiales plásticos, y el mercado de materiales resistentes al fuego está experimentando un desarrollo continuo.

La inflamabilidad de las resinas epoxi es una de las principales desventajas en su aplicación. Por consiguiente, algunos retardantes al fuego, tales como compuestos bromados, óxidos de antimonio, compuestos fósforo-halogenados, etc. son incorporados en las resinas epoxi para reducir su inflamabilidad.

Un retardante al fuego puede definirse como una sustancia incorporada en, o tratamiento aplicado a, un material, que suprime o retrasa la combustión del mismo bajo condiciones específicas². Esta definición cubre todas las características de la combustión, es decir, ignición, combustión lenta y propagación de la llama, liberación de calor, de humo y de gases tóxicos y en consecuencia incluye acepciones más limitadas como retardante de la llama o supresor de humos. Ahora bien, la mayoría de los retardantes al fuego son únicamente retardantes a la llama que en la práctica reducen la facilidad de ignición y de propagación de la llama.

¹ C.A. May; *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2ª ed., Marcel Dekker, Inc., Nueva York; (1998).

² G.C. Ramsay, V.P. Dowling; *Materials Forum*; **19** (1995) 163.

Para entender cómo actúan los retardantes al fuego es necesario conocer previamente como es el proceso de combustión de los materiales. Los materiales sólidos no se queman directamente, primero se descomponen por la acción del calor (pirólisis) desprendiendo gases inflamables. Las llamas visibles aparecen cuando los gases inflamables se queman con el oxígeno del aire como se muestra en la figura 1.1.

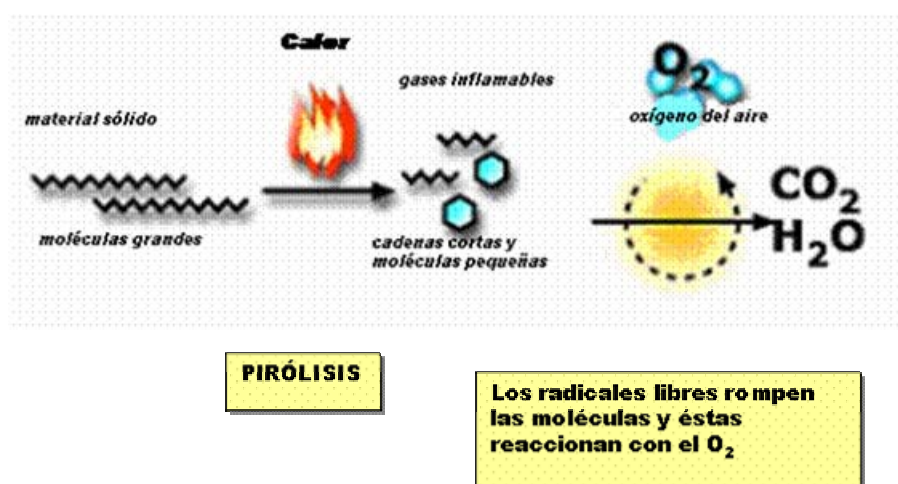


Figura 1.1. Combustión de materiales sólidos

La llama es mantenida por la acción de radicales (tales como H \cdot y OH \cdot) en la fase gaseosa, los cuales descomponen las moléculas para dar carbono libre; este carbono puede reaccionar con el oxígeno del aire formando dióxido de carbono (CO₂) liberando a su vez calor.

Las estrategias para reducir la inflamabilidad de un material implican interrumpir este proceso tan complejo en una o más de sus etapas, para disminuir la velocidad o cambiar el mecanismo de la combustión en aquel punto³.

Los retardantes al fuego interfieren en el proceso de combustión actuando física o químicamente, en la fase sólida o gaseosa, durante una o más etapas de la combustión. Un retardante dado puede exhibir uno o más modos de acción, y los modos pueden variar de acuerdo con la naturaleza química del material a que es

³ J.R. Ebdon, M.S. Jones; *Flame Retardants*, vol. 3. p. 2397, *Polymeric Materials Encyclopedia*; J.C. Salamone, ed., CRC Press, Boca Ratón; (1996).

aplicado. El modo de actuación de un retardante no siempre es conocido. En general los mecanismos de retardancia al fuego pueden ser clasificados en mecanismos físicos y mecanismos químicos, teniendo una mayor eficiencia en la retardancia a la llama los mecanismos químicos⁴.

Entre los mecanismos físicos de retardancia a la llama tenemos:

(a) Formación de una capa protectora. Los retardantes forman o catalizan la formación de una capa o barrera de sólido entre el material y los productos volátiles de la combustión. Típicas barreras sólidas son los residuos formados por recubrimientos intumescentes derivados de la descomposición del sustrato, y recubrimientos vítreos formados por el retardante. La barrera (figura 1.2) impide la transferencia de calor hacia el material sin quemar, reduciendo de esta manera la descomposición y la producción de volátiles.

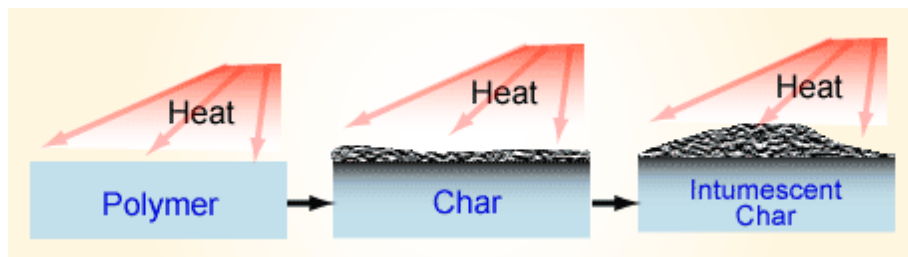


Figura 1.2. Formación de una capa intumescente durante la descomposición.

(b) Enfriamiento. El retardante experimenta una descomposición endotérmica, de esta manera elimina calor del sistema y reduce la descomposición y producción de volátiles. La alúmina trihidratada es un ejemplo común de este tipo⁵.

(c) Dilución. El retardante puede “diluir” la fase sólida o la gaseosa. En el primer caso, el retardante (una carga inerte) compite por el calor con el material que está en combustión. En el segundo caso, el retardante desprende gases inertes, los cuales

⁴ J.H. Troitzsch; *International Plastics Flammability Handbook* ;2ª ed., 43, Hanser, Munich; (1990).

⁵ J. Green; *Flammability and Flame Retardants in Plastics*; RAPRA Review Report Pergamon Press Oxford; 44 (1991) 20.

diluyen los volátiles que se producen. Nuevamente la alúmina trihidratada es un buen ejemplo al desprender vapor de agua diluyendo así la fase gaseosa⁵.

Entre los mecanismos químicos de retardancia a la llama tenemos:

(a) Reacciones en fase sólida. Existen cuatro tipos de reacciones en fase sólida. En el primer tipo, la descomposición del polímero puede ser acelerada de tal manera que produce un material que fluye lejos de la fuente de calor, eliminando así combustible de sus alrededores. En el segundo tipo, el retardante produce o acelera la formación de restos carbonados en la reacción de descomposición; estos restos carbonados protegen el combustible como se describió antes. En el tercer tipo, el retardante altera las reacciones de descomposición favoreciendo la formación de volátiles menos inflamables. Por último, estudios recientes indican que los radicales libres pueden ser eliminados en fase sólida de manera similar a las reacciones en fase gaseosa que se describen en el apartado siguiente⁶.

(b) Reacciones en fase gaseosa. Los retardantes interfieren en las reacciones que se dan en la fase gaseosa. Comúnmente reaccionan con los radicales libres, produciendo la terminación. Estos retardantes son a menudo llamados “veneno de llama” o “eliminadores de radicales libres”. Como resultado, las reacciones exotérmicas disminuyen, el sistema se enfría y se dispone de menos calor para continuar el proceso de combustión. Compuestos orgánicos que contienen halógenos son buenos ejemplos de este tipo⁷.

Los compuestos químicos empleados como retardantes al fuego se pueden agrupar en dos grandes categorías: aditivos y reactivos. Los aditivos o cargas se encuentran mezclados con el sustrato polimérico, mientras que los reactivos están químicamente incorporados en la matriz polimérica. Entre los primeros, los materiales inorgánicos incorporados como cargas pueden ser añadidos en cualquier etapa de la producción y el procesado. Éstos, además de actuar como retardantes a la llama, suprimen la formación de humos y gases tóxicos. Sin embargo, la presencia de los aditivos afecta a las propiedades físicas del sustrato. Otros inconvenientes que

⁶ A. Tkac; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*; **19** (1981) 1495.

⁷ J.J. Pitts; *Flame Retardancy of Polymeric Materials*; vol. 1, p. 162, W.C. Kuryla, A.J. Papa, ed. Marcel Dekker Inc.; (1973).

presentan los aditivos son la fácil extracción de éstos con agua, detergentes o disolventes; y que pueden migrar alterando las propiedades del material. A pesar de sus inconvenientes, los aditivos son de utilización generalizada puesto que son de bajo coste y de una amplia aplicación. Algunos aditivos ampliamente utilizados son: óxidos de antimonio, alúmina trihidratada (ATH), fósforo rojo, fosfatos de trialquilo.

Los retardantes al fuego incorporados en la matriz polimérica mediante enlace químico tienen la ventaja sobre los aditivos de estar permanentemente unidos al sustrato. Además, bajos niveles de modificación de los polímeros o, cantidades relativamente bajas de heteroátomos, pueden tener efectos comparables a los conseguidos con cargas relativamente altas de aditivos. Por el contrario, el desarrollo de sistemas reactivos es más costoso y consume más tiempo, ya que los reactivos requieren el desarrollo de un nuevo polímero con propiedades físicas y químicas específicas.

Desde hace varias décadas, la industria de los polímeros utiliza halógenos (Cl y Br) enlazados al sustrato polimérico como retardantes al fuego. Éstos actúan de manera efectiva durante la combustión eliminando los radicales $\text{H}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ en la fase gaseosa. Esta acción reduce considerablemente o evita el proceso de quemado, reduciendo la generación de calor y por lo tanto la producción de material gaseoso inflamable. En muchos casos, por su sinergia con los halógenos, se utiliza además como aditivo el trióxido de antimonio (Sb_2O_3); éste actúa como catalizador facilitando la descomposición de los retardantes halogenados activos.

El uso de compuestos halogenados y óxidos de antimonio tiene un inconveniente importante: se incrementan las cantidades de humos y productos de descomposición tóxicos que se desprenden durante la combustión del polímero. Además, da lugar también al riesgo adicional de formación de gases fuertemente ácidos, por ejemplo HCl y HBr, los cuales son liberados durante la combustión. Muchos compuestos bromados, principalmente aromáticos, durante su combustión desprenden dibenzofuranos y dibenzodioxinas, los cuales representan un peligro de contaminación ambiental.

Por esta serie de inconvenientes en la actualidad se ha incrementado la investigación de otros heteroátomos como retardantes a la llama para reemplazar a los

halógenos⁸. Una de las aproximaciones utilizadas recientemente ha sido el uso de compuestos organofosforados⁹, que han demostrado buena capacidad como retardantes a la llama para resinas epoxi a la vez que generan menos gases tóxicos y humos que los compuestos halogenados¹⁰. Los compuestos con fósforo actúan principalmente en la fase condensada y se descomponen para producir ácido fosfórico polimérico que reacciona con grupos hidroxilo del material produciendo deshidratación¹¹. Los materiales insaturados que se forman generan restos carbonados relativamente incombustibles, que funcionan como una barrera que inhibe la degradación y protege al material de la pirólisis. También se ha encontrado un efecto sinérgico en algunos compuestos conteniendo fósforo y nitrógeno, ya que los compuestos con nitrógeno pueden catalizar la formación de ácidos fosfóricos poliméricos¹¹.

Muchos polímeros que contienen silicio son resistentes a altas temperaturas. Los retardantes a la llama basados en silicio más comunes son los poliorganosiloxanos, en particular el poldimetilsiloxano (PDMS). Así, se han descrito trabajos sobre copolímeros en bloque de varios tipos de policarbonatos^{12, 13, 14, 15} y polieterimidadas¹⁶ con PDMS. En todos los casos los materiales mostraron una mayor resistencia a la llama; sin embargo, sus propiedades mecánicas disminuyeron con el contenido de PDMS. También se han descrito algunos trabajos sobre polímeros precerámicos¹⁷ basados en silicio como retardantes a la llama, tales como PCS (policarbosilano), PSS (polisilaestireno) y polisilsesquioxanos, mezclados con polímeros termoplásticos, tales como polipropileno, SBS (poliestireno-polibutadieno-poliestireno) y PTME-PA (politetrametiléneter-glicol-b-poliámida-12, 1% poliámida 12). En la mayoría de los casos se obtuvieron incrementos del residuo a altas temperaturas, lo que está relacionado con una mejora en la retardancia a la llama.

⁸ S.Y. Lu, I. Hamerton; *Prog. Polym. Sci.*; **27** (2002) 1661.

⁹ W. Von Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler; *J. Vinyl & Additive Technology*; **3** (1997) 175.

¹⁰ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *Polymer*; **39** (1998) 5819.

¹¹ S. Hörold; *Polym. Deg. Stab.*; **64** (1999) 427.

¹² R.P. Kambour, J.E. Corn, S. Miller, G.E. Niznik; *J. Appl. Polym. Sci.*; **20** (1976) 3275.

¹³ R.P. Kambour, W.V. Ligon, R.P. Rusell; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*; **16** (1978) 327.

¹⁴ A. Factor, K.N. Sannes, A.M. Colley; *J. Fire Flamm.*; **12** (1981) 101.

¹⁵ R.P. Kambour; *J. Appl. Polym. Sci.*; **26** (1981) 847.

¹⁶ D.R. Olson; *Proceeding of the 15° Int. Conf. on fire safety*; (1990) 328.

¹⁷ J. Lichtenhan, J. Gilman; *Silicon-Based Flame Retardants*, p. 367, *Fire retardancy of polymeric materials*; ed. A. F. Grand, Ch. A. Wilkie; (2000).

En los últimos años se han descrito algunas aproximaciones sobre resinas epoxi con silicio unido covalentemente a la matriz polimérica^{10,18}. Así, han sido descritas modificaciones sobre resinas epoxi comerciales¹⁸ y copolimerizaciones de monómeros glicidílicos que contienen silicio con resinas epoxi comerciales, consiguiéndose una mejora de las propiedades retardantes a la llama sin sacrificar las propiedades mecánicas de la resina curada.

En general, los retardantes a la llama basados en silicio actúan en la fase condensada formando una capa protectora basada en silicio, siendo principalmente efectivos en las etapas de descomposición y de ignición. Los compuestos orgánicos que contienen silicio exhiben una alta retardancia a la llama, y a diferencia de los halogenados no generan gases y humos tóxicos. La mayoría de estos compuestos no actúan incrementando los restos carbonados, por eso son considerados como un nuevo tipo de retardantes a la llama, no basados en un incremento de restos carbonados. Estos reactivos son efectivos, entre otros polímeros, en resinas epoxi. Las uniones siloxano en estos polímeros les confieren una mayor resistencia a la oxidación térmica y menor inflamabilidad¹⁹.

1.2 Objetivos

Con todos estos antecedentes se ha planteado como objetivo general de este trabajo el desarrollo de resinas epoxi basadas en silicio con propiedades retardantes a la llama.

Así, se llevará a cabo la síntesis de monómeros glicidílicos que contienen silicio en su estructura. Para establecer una relación entre la presencia y proporción del silicio y las propiedades físicas de los materiales resultantes, se prepararán polímeros termoestables a partir de mezclas de un glicidilo comercial con los monómeros que contienen silicio así como prepolímeros obtenidos a través de reacciones de crecimiento de cadena entre el DGEBA y un silanodiol. También se prepararán monómeros y agentes de curado que contienen fósforo en su estructura y se prepararán polímeros que contengan ambos heteroátomos.

¹⁸ G.H. Hsiue, Y.L. Liu, J. Tsiao; *J. Appl. Polym. Sci.*; **78** (2000) 1.

¹⁹ T. Kasemura, S. Takahashi, K. Nishisara, C. Komatu; *Polymer*; **34** (1993) 3416.

Con objeto de estudiar el mecanismo de reacción de monómeros que contienen silicio con aminas primarias, se sintetizará un monómero sililado monofuncional y se investigará el efecto de la presencia del silicio sobre la reactividad del epóxido.

Se llevará a cabo el estudio cinético del curado de un diglicidilo que contiene silicio y de las mezclas de éste con DGEBA con una diamina primaria mediante técnicas de análisis térmico.

Finalmente, se estudiará la degradación térmica de los polímeros obtenidos para establecer el modo de actuación del silicio durante la degradación. Para ello, se realizará el estudio cinético de la degradación y la caracterización de los productos formados por TGA-MS, GC-MS, ATR-FTIR y DRX.



Capítulo 2

Síntesis y caracterización de los productos de partida

2.1 Introducción y antecedentes

En la preparación de resinas epoxi basadas en silicio con propiedades retardantes a la llama es de gran interés la obtención de oxiranos que contengan alto contenido de silicio mediante síntesis sencillas.

En la literatura se recogen algunas aproximaciones en la preparación de resinas epoxi con silicio enlazado químicamente a la estructura polimérica.

Así, se han utilizado oligómeros de silsesquioxanos poliédricos (POSS) para incorporarlos en polímeros lineales o termoestables para mejorar su resistencia térmica, a la oxidación y su retardancia a la llama. Un ejemplo es el POSS conteniendo un grupo epoxi y siete grupos isobutilo por molécula, que se muestra en la figura 2.1.1, que fue incorporado en una resina epoxi²⁰.

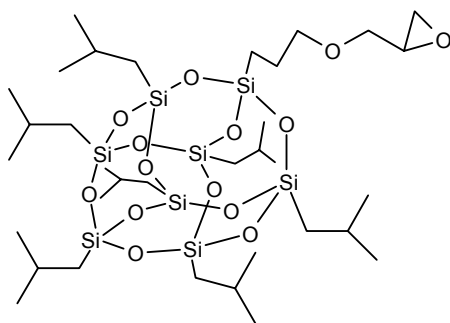


Figura 2.1.1. POSS modificado

En un primer paso se hizo reaccionar el POSS con una diamina, usando una relación molar 1:1; posteriormente este precursor POSS-diamina se hizo reaccionar con una cantidad estequiométrica de diepóxido. Se observó un proceso de separación de fases líquido-líquido en el momento de la adición del diepóxido. Una segunda separación de fases ocurrió durante el proceso de polimerización, produciendo una dispersión de pequeños dominios de POSS.

También se ha trabajado en la modificación de resinas epoxi comerciales; así, se ha descrito la modificación de DGEBA con oligómeros de siloxanos obteniéndose resinas con un alto contenido de silicio, cuya estructura se muestra en la figura 2.1.2, y

²⁰ J.J. Williams, M.J. Abad, L. Barral, D.P. Fasce; *Macromolecules*; **3** (2003) 3128.

que una vez curadas resultaron ser materiales con alta estabilidad térmica²¹. La modificación se llevó a cabo por el método de fusión. Los monómeros, el siloxano y el DGEBA, fueron calentados inicialmente hasta la fusión del DGEBA; luego se les adicionó tetraisopropóxido de titanio como catalizador y se calentó hasta 130 °C, manteniéndose a esta temperatura durante dos horas. Al cabo de este tiempo la reacción se dio por acabada obteniéndose un producto con un equivalente epóxido similar al teórico.

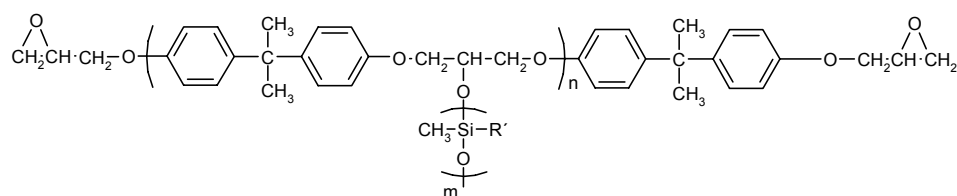


Figura 2.1.2. DGEBA modificado con oligómeros de siloxanos.

De esta manera, se han descrito modificaciones importantes con contenidos de silicio de hasta 40% en peso. Una de las principales limitaciones encontradas fue la incompatibilidad de los oligómeros y el DGEBA en ausencia de solventes.

También se ha descrito la preparación de silanos funcionalizados con grupos epoxi como monómeros. Estos epóxidos conteniendo silicio pueden ser obtenidos mediante síntesis sencillas, y son de gran interés como retardantes a la llama en resinas epoxi.

En esta línea, se ha descrito la síntesis del feniltriglicidiloxisilano (TGPS), cuya estructura se muestra en la figura 2.1.3, a partir del feniltrimetoxisilano (PTMS) por dos métodos diferentes.

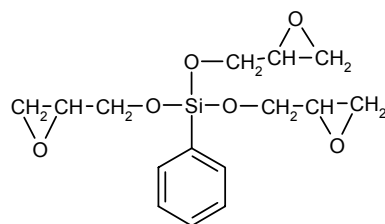


Figura 2.1.3. feniltriglicidiloxisilano (TGPS)

²¹ S.-T. Lin, S.K. Huang; *Eur. Polym. J.*; **33** (1997) 365.

El primero²² se trata de una síntesis en dos etapas que conduce al producto deseado con rendimientos inferiores al 50%. En la primera etapa se realiza la hidrólisis del PTMS catalizada por ácido p-toluensulfónico. En la segunda etapa, el fenilsilanotriol obtenido se hace reaccionar con cantidades estequiométricas de NaOH y epiclorhidrina; esta etapa también se ha realizado con exceso de epiclorhidrina y catalizada por cloruro de benciltrimetilamonio (BTMA).

En el segundo método²³, el TGPS se obtiene por transesterificación de cantidades estequiométricas de PTMS con glicidol catalizada con tetraisopróxido de titanio. El rendimiento descrito es superior al 85%.

Los procesos de extensión de cadena son utilizados con frecuencia para preparar compuestos glicídlicos de alto peso molecular, por reacción de una resina epoxi difuncional de bajo peso molecular con un difenol a temperaturas entre 180 y 200 °C²⁴. Entre los catalizadores más comúnmente utilizados en este tipo de reacción están la trifenilfosfina (TPP) y el complejo acetato de etiltrifenilfosfonio/ácido acético²⁵. En la bibliografía se encuentra descrita la incorporación de silicio en resinas epoxi mediante este método por reacción de fenilsilanoles con resinas epoxi comerciales^{26, 27}; este tipo de reacción tiene la ventaja de permitirnos obtener resinas con distintos contenidos de silicio, variando las proporciones de los reactivos.

Dentro del interés que existe en la incorporación de heteroátomos en la estructura química de las resinas epoxi para aumentar su resistencia a la llama, los sistemas organofosforados se revelan como eficientes retardantes a la llama para materiales poliméricos²⁸.

Grupos fosforados, tales como fosfatos, fosfonatos, fosfinatos y óxidos de fosfina^{29, 30, 31, 32}, han sido introducidos en la cadena polimérica de las resinas epoxi

²² G.H. Hsiue, W.J. Wang, F.C. Chang; *J. Appl. Polym. Sci.*; **73** (1999) 1231.

²³ W.J. Wang, L.H. Perng, G.H. Hsiue, F.C. Chang; *Polymer*; **41** (2000) 6113.

²⁴ B.Ellis, ed; *Chemistry and technology of epoxy resins.*; 2^a ed. Chapman & Hall, New York; (1993).

²⁵ C.S. Wang, J.Y. Shieh; *Polymer*; **39** (1998) 5819.

²⁶ C.S. Wu, Y.L. Liu, Y.S. Chiu; *Polymer*; **43** (2002) 4277.

²⁷ Y.L. Liu, Y.C. Chiu, C.S. Wu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **87** (2003) 404.

²⁸ S. Maiti, S. Barnejee, S.K. Palit; *Prog. Polym. Sci.*; **18** (1993) 227.

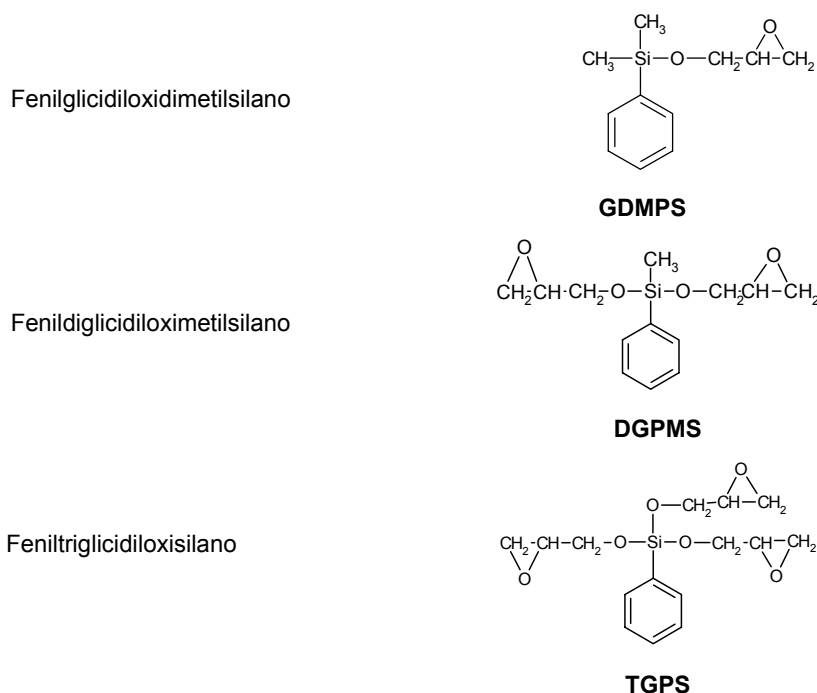
²⁹ D. Derouet, F. Morvan, J.C. Brosse; *J. Appl. Polym. Sci.*; **62** (1996) 1855.

para mejorar su retardancia a la llama. Además, la incorporación de grupos polares como los enlaces P=O produce aumentos significativos en las temperaturas de transición vítrea a la vez que aumenta la adhesividad del termoestable final. Entre los derivados fosforados que se encuentran descritos en la literatura, en los últimos años destacan los obtenidos a partir del 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO), cuya incorporación supone una mejora importante de las propiedades retardantes a la llama de las resinas epoxi^{33, 34, 35}.

Los objetivos planteados en este trabajo contemplan la síntesis de monómeros, prepolímeros y agentes de curado que contengan silicio o fósforo en su estructura, los cuales se recogen en la tabla siguiente.

Tabla 2.1 Productos de partida sintetizados

Monómeros basados en silicio



³⁰ Y.L. Liu, G.H. Hsiue, Y.S. Chiu, R.I. Ieng, L.H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61** (1996) 613.

³¹ C.S. Cho, L.W. Chen, S.C. Fu, T.R. Wu; *J. Polym Res.*; **5** (1998) 59.

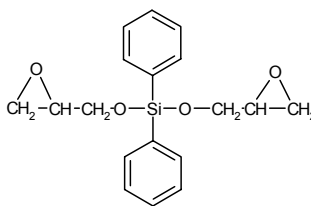
³² C.S. Wang, J.Y. Shieh; *J. Appl. Polym. Sci.*; **73** (1999) 353.

³³ C.S. Wang, C.H. Lin; *Polymer*, **42** (2001) 1869.

³⁴ C.S. Wang, C.H. Lin; *Polymer*, **41** (2000) 8579.

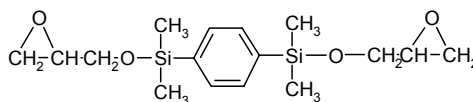
³⁵ M.A. Espinosa. Tesis doctoral: *Nuevos polímeros retardantes a la llama: Sistemas novlaca-benzoxazina-epoxi*; Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, España (2003).

Difenildiglicidiloxisilano



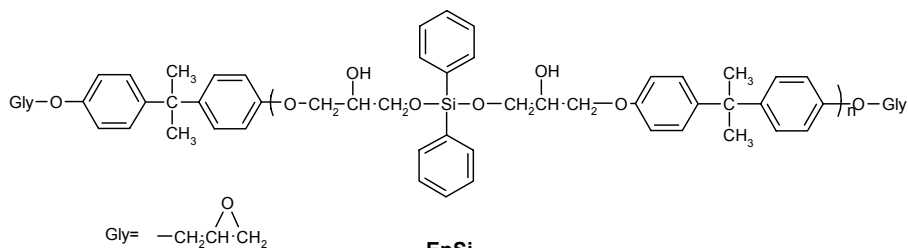
DGDPS

1,4-Bis(glicidiloxi dimetilsilil)benceno



BGDMSB

Prepolímeros



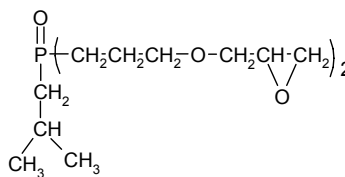
EpSi

EpSi 2-1: DGEBA/DPSD 2/1 (mol/mol)

EpSi 3-2: DGEBA/DPSD 3/2 (mol/mol)

Monómero basado en fósforo

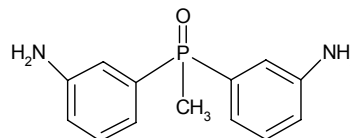
Óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter) fosfina



IHPOGly

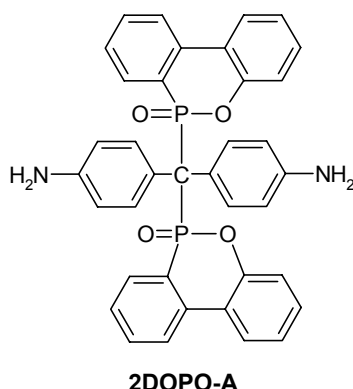
Agentes de curado

Óxido de bis(m-aminofenil)metilfosfina



BAMPO

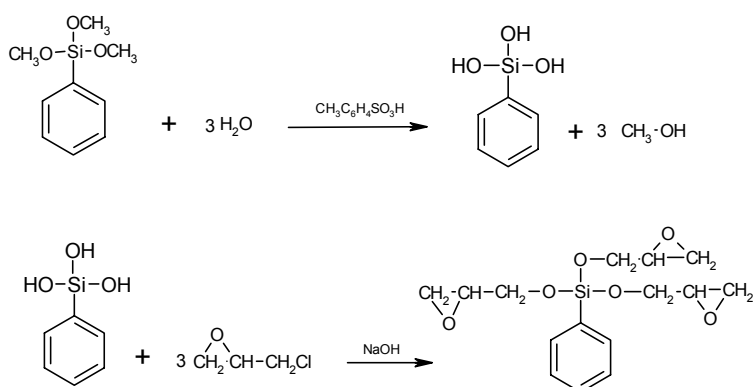
Bis(4-aminofenil)-bis(9,10-dihidro-9-oxa-10-oxo-10-fosfafenantrenil)metano



2.2 Síntesis y caracterización de los monómeros basados en silicio

Como hemos mencionado antes, la síntesis de TGPS está descrita en la literatura por dos métodos, la condensación²² del fenilsilanotriol con epiclorhidrina y la transesterificación²³ del feniltrimetoxisilano con glicidol. En nuestro laboratorio, hemos reproducido las condiciones experimentales descritas para ambos métodos para la preparación del TGPS.

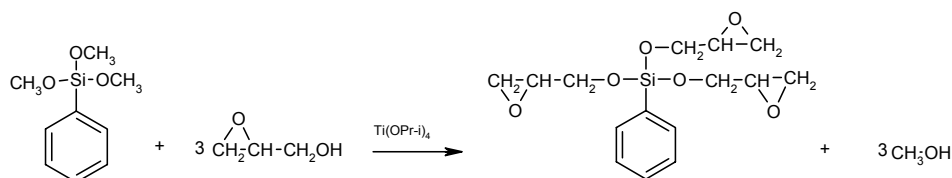
Para llevar a cabo la condensación con epiclorhidrina, previamente se tiene que realizar la hidrólisis del feniltrimetoxisilano como se muestra en el esquema 2.2.1. La hidrólisis se lleva a cabo con cantidades estequiométricas de agua y catalizada con ácido *p*-toluensulfónico, manteniendo la temperatura por debajo de 20 °C; la condensación se realiza con exceso de epiclorhidrina en medio básico utilizando cloruro de benciltrimetilamonio como catalizador de transferencia de fase y manteniendo la temperatura de la reacción a 60 °C durante 1.5 horas.



Esquema 2.2.1. Síntesis del TGPS por condensación del fenilsilanotriol con epiclorhidrina.

Al reproducir esta síntesis, el fenilsilanotriol no pudo ser aislado debido a que rápidamente polimerizó formando inicialmente un gel blanco que posteriormente evolucionó a un sólido de aspecto gomoso de color blanco. Los silanoles en medio ácido acuoso polimerizan formando polisiloxanos conocidos comúnmente como siliconas. Por lo tanto, este método de síntesis fue descartado para la preparación de monómeros basados en silicio.

La transesterificación del feniltrimetoxisilano con glicidol catalizada con tetraisopropóxido de titanio es el método que en la literatura se describe con mejor rendimiento. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con cantidades estequiométricas de los reactivos.



Esquema 2.2.2. Síntesis de feniltriglicidiloxisilano por transesterificación del feniltrimetoxisilano con glicidol.

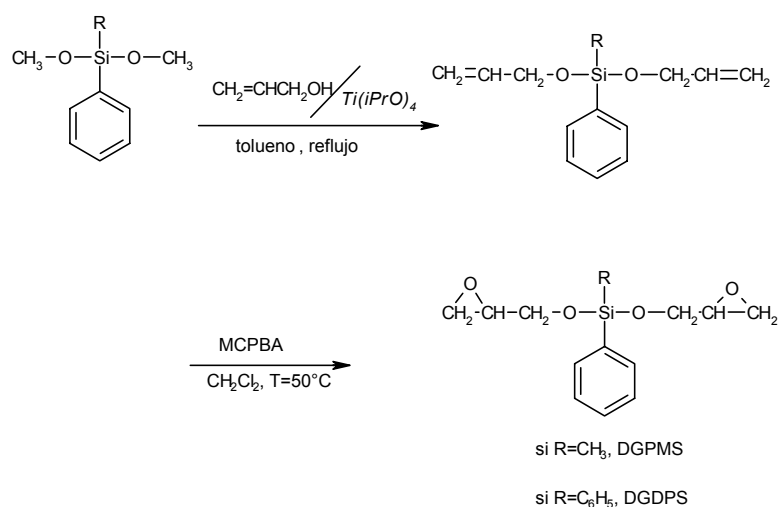
Así, se llevó a cabo la síntesis de TGPS como se muestra en el esquema 2.2.2 por transesterificación de PTMS con glicidol catalizada por tetraisopropóxido de titanio a temperatura ambiente. Sin embargo, dado el lento avance de la reacción en las condiciones descritas, fue necesario un exceso del 100% de glicidol. El progreso de la reacción fue seguido por cromatografía de capa fina, utilizando como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo en relación 8:2 (v/v). Una vez eluidas, las placas se revelaron con revelador de epóxidos terminales mostrándose inicialmente la formación del monoglicidilo, a medida que la reacción fue progresando se observó la formación del diglicidilo y el triglicidilo respectivamente. La reacción se dio por concluida al cabo de 10 horas obteniéndose un rendimiento del 70%. Debido a que la reacción se realiza en ausencia de agua, no se forman silanoles y por tanto se evita la formación de siliconas. Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento se recogen en la parte experimental y los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C con todas las señales asignadas en el anexo 3.

Al aplicar este mismo esquema para la síntesis del resto de monómeros obtuvimos resultados diferentes. En la síntesis de DGDPS por transesterificación de difenildimetoxisilano (DPDMS), la reacción fue más lenta y no se apreció un mayor avance después de 24 horas, habiéndose obtenido una mezcla de mono y diglicidilo. La transesterificación del fenilmetildimetoxisilano para la obtención de DGPMS fue mas lenta y al cabo de 36 horas solo se observó la formación del monoglicidilo. La síntesis de GDMPS por transesterificación del etoxifenildimetilsilano no pudo realizarse por este método a pesar de tratarse de la transesterificación de únicamente un grupo etoxi por un glicidilo.

Al realizar la reacción a mayor temperatura, hasta 60 °C, el tiempo de reacción de DGDPS fue menor y el rendimiento mejoró. El aumento de la temperatura de reacción mejoró ligeramente el rendimiento en la síntesis de DGPMS, y no tuvo ningún efecto en la síntesis de GDMPS. Por otro lado, al incrementar la temperatura y al ser reacciones lentas se favorece la polimerización del glicidol siendo esta una limitación en la síntesis.

Debido a la dificultad para sintetizar los monómeros por transesterificación de los sililéteres con glicidol y, habiéndose determinado que la cinética se ve favorecida con el aumento de la temperatura, nos planteamos realizar la transesterificación con alcohol alílico, de esta manera podemos llevar a cabo la reacción a mayores temperaturas evitando el inconveniente de la polimerización del glicidol.

Así, los monómeros DGPMS y DGDPS fueron preparados siguiendo la ruta de síntesis mostrada en el esquema 2.2.3 por transesterificación de los dimetoxisilanos de partida con 50% de exceso de alcohol alílico y posterior epoxidación de los dobles enlaces con ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA).



Esquema 2.2.3. Síntesis de DGPMS y DGDPS

La reacción de transesterificación se realizó a reflujo de tolueno y su avance se siguió por c.c.f. utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 5/3. La reacción se dio por acabada a las 24 horas y en ambos casos se obtuvo un rendimiento del 95%.

La epoxidación de los dobles enlaces se realizó con una disolución de MCPBA en diclorometano (~10% w/v) a 50°C, habiéndose utilizado 2.5 veces la cantidad estequiométrica de MCPBA. La reacción fue seguida por c.c.f. utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 8/2. La actividad oxidante del MCPBA fue controlada con papel de KI/almidón.

Los productos fueron purificados por cromatografía de columna y se obtuvo un rendimiento global del 70% para el DGPMS y 65% para el DGDPS.

Los monómeros sintetizados fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales. En la figura 2.2.1 se pueden observar los espectros de RMN de ¹H y de ¹³C del DGPMS y en el anexo 2 se tienen los espectros de ¹H y ¹³C del DGDPS, con todas las señales asignadas. Las señales más características de los espectros de RMN de ¹H son las correspondientes a los cinco protones glicídicos. Estos protones son magnéticamente no equivalentes debido a la presencia del carbono metínico quiral, que hace que los hidrógenos de cada uno de los metilenos sean diastereotópicos entre sí. En los espectros se han podido calcular las constantes de acoplamiento que se encuentran recogidas en la parte experimental cuyos valores

son los esperados para este tipo de sistemas. En el espectro de RMN de ^{13}C se pueden destacar las señales correspondientes a los carbonos del glicidilo así como las señales de los carbonos aromáticos y del metilo unido al silicio.

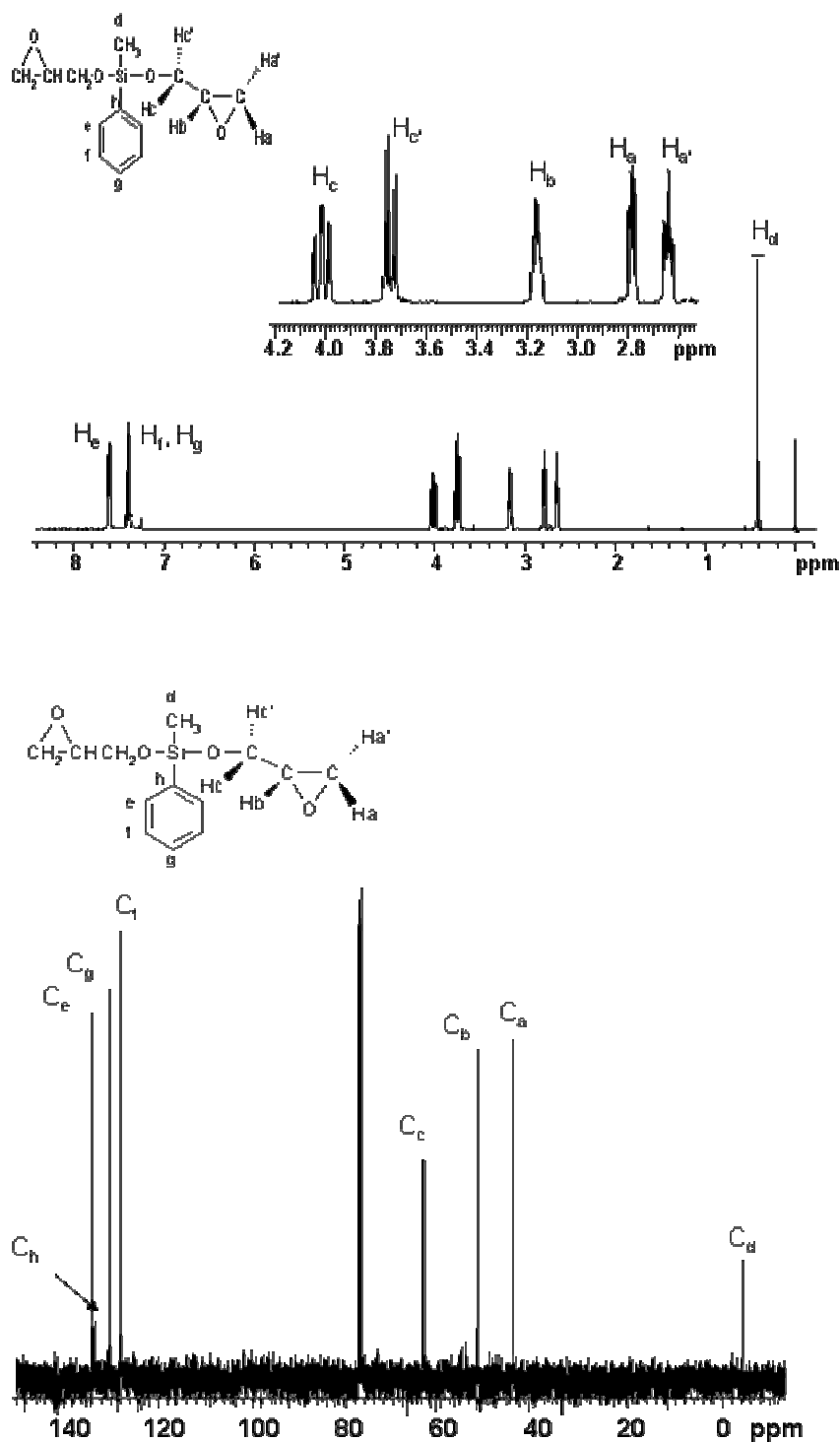
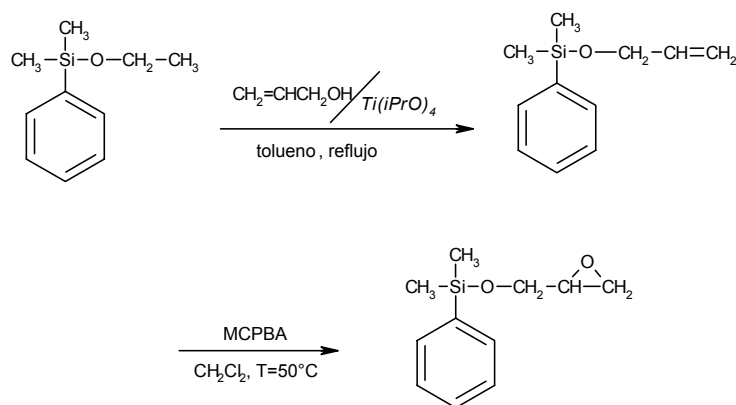


Figura. 2.2.1 Espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C del fenilglicidiloximetilsilano (DGPMs) en CDCl_3 .

El GDMPS se preparó de forma similar a los anteriores, como se muestra en el esquema 2.2.4.



Esquema 2.2.4 Síntesis del fenilglicidiloxidimetilsilano (GDMPS)

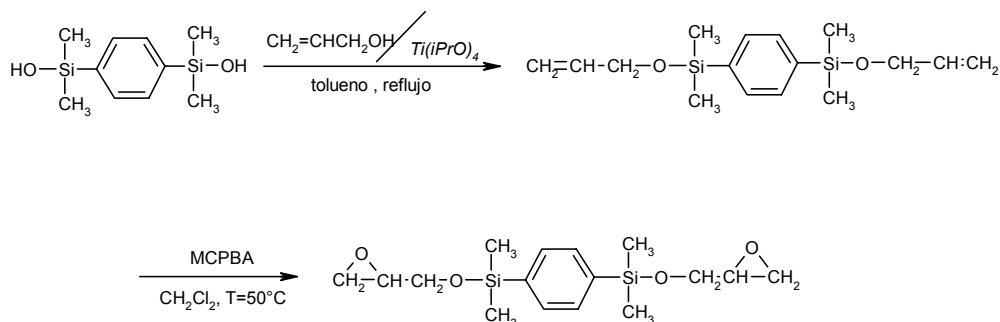
En la primera etapa de esta síntesis el etanol formado durante la reacción fue eliminado del matraz utilizando un equipo soxhlet que contenía tamiz molecular de 3 Å. En esta etapa el tiempo de reacción, 48 horas, fue superior al descrito anteriormente para la misma etapa en las síntesis de DGPMS y DGDPS, y el rendimiento obtenido fue del 65%. El producto obtenido fue purificado mediante cromatografía de columna (eluyente: hexano/acetato de etilo 8/2) antes de realizar su epoxidación.

La epoxidación se llevó a cabo de la forma explicada anteriormente. El producto obtenido fue purificado por cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo 9/1. El rendimiento global de la síntesis fue del 41%.

La caracterización del producto se realizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C . Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento se encuentran recogidos en la parte experimental y los espectros en el anexo 1.

El BGDMSB se sintetizó siguiendo una ruta de síntesis similar a las anteriores con una modificación en la primera etapa. En lugar de la transesterificación, se realizó una condensación del silanol de partida con alcohol alílico. En el esquema 2.2.5 se muestra la ruta de síntesis seguida. El rendimiento global de esta síntesis fue del 58%.

El producto fue caracterizado mediante RMN de ^1H y de ^{13}C . Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento se encuentran recogidos en la parte experimental y los espectros en el anexo 4.



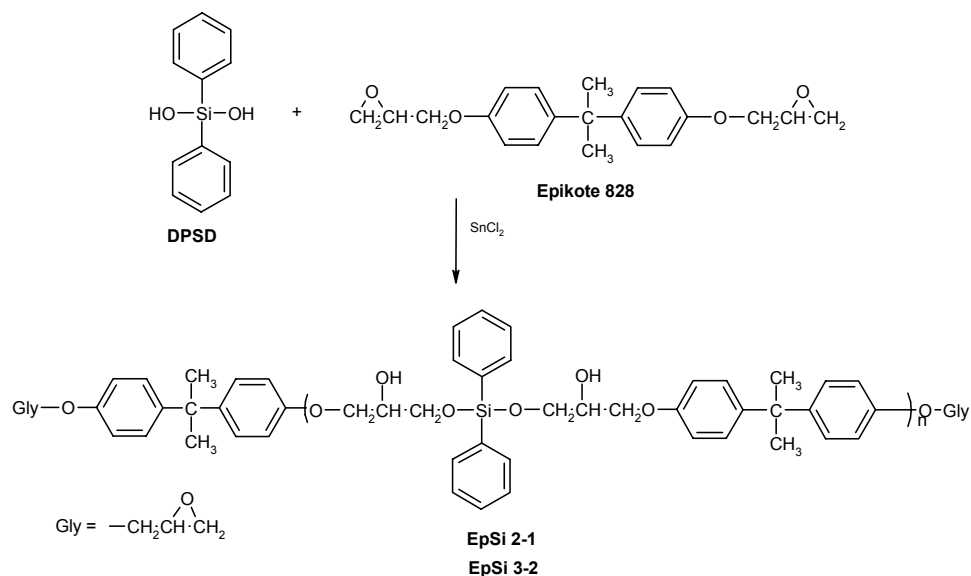
Esquema 2.2.5. Síntesis del 1,4-bis(glicidiloxidimetilsilil) benceno (BGDMSB)

2.3 Síntesis y caracterización de prepolímeros basados en silicio.

Para investigar el efecto del porcentaje de silicio en las propiedades térmicas, mecánicas y de retardancia a la llama de los polímeros finales se prepararon resinas epoxi entrecruzadas que contuvieran silicio en proporciones variables, a partir de prepolímeros obtenidos por reacciones de crecimiento de cadena entre el epikote 828 (DGEBA) y el difenilsilanodiol (DPSD).

Esta reacción había sido llevada a cabo anteriormente por *Wu* y colaboradores²⁶, quienes determinaron que los catalizadores mencionados en la sección 2.1 como los más comúnmente usados en este tipo de reacciones (TPP y acetato de etiltrifenilfosfonio/ácido acético) no eran eficaces en este caso. Utilizando cloruro de estaño (II) como catalizador, establecieron que la reacción tenía lugar en condiciones suaves.

Así, la reacción se llevó a cabo como se muestra en el esquema 2.3.1.



Esquema 2.3.1. Esquema de síntesis de los prepolímeros DGEBA-DPSD

De este modo, se prepararon prepolímeros de diferente peso molecular. Para ello se trabajó con dos relaciones molares diferentes de DGEBA y DPSD, 2:1 y 3:2. La reacción se llevó a cabo en fusión y las condiciones de la reacción se establecieron mediante estudios de DSC y se consideró terminada a los 30 minutos.

En la figura 2.3.1 se muestra el DSC dinámico realizado con una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el prepolímero DGEBA:DPSD 2:1. En ella se observa una endoterma con un mínimo a 84°C, debida a la fusión del DPSD, y una exoterma debida a la reacción, que comienza aproximadamente a 150 °C y tiene un máximo a 198 °C.

La temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción fue una temperatura intermedia entre el inicio y el máximo de la exoterma. El tiempo de reacción se determinó mediante DSC isotérmico.

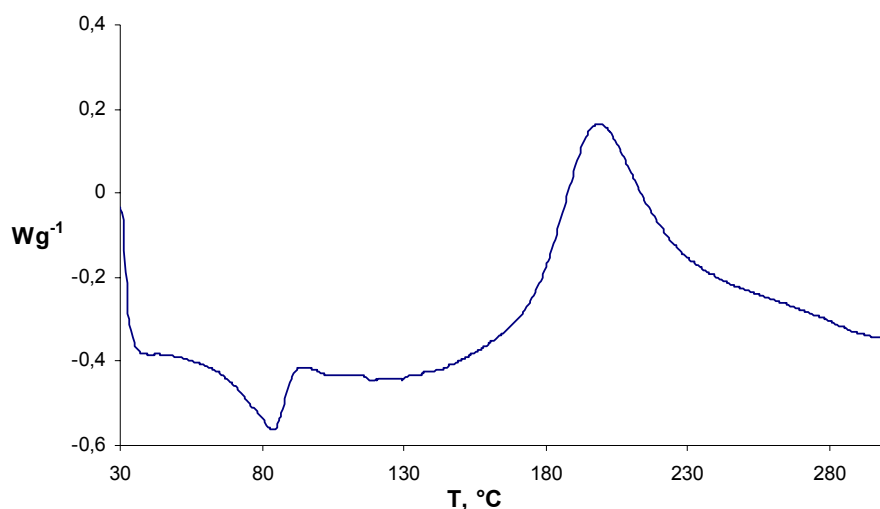


Figura 2.3.1. Curva DSC (10°C/min) de la mezcla de DGEBA: DPSD 2:1 catalizada por SnCl₂.

Una vez establecidas las condiciones, la reacción se llevó a cabo en fusión con agitación vigorosa, obteniéndose un producto transparente. El producto se purificó por disolución en diclorometano y precipitación en hexano y se determinó su equivalente epóxido por el método de Jay³⁶ y Dijkstra-Dahmen³⁷ en la variante Ciba³⁸. En la tabla 2.3.1 se muestran las condiciones de reacción y el equivalente epóxido.

Tabla 2.3.1. Preparación de prepolímeros DGEBA/DPSD

Prepolímero	%Si ^a wt.	Relación mol/mol		Cond. reacción		EEW g/mol	
		DGEBA	DPSD	T, °C	t, min	teórico	Exp.
EpSi 2-1	2.9	2	1	180	30	488	510
EpSi 3-2	3.6	3	2	165	25	730	713

^a Contenido teórico de silicio, calculado considerando 100% de rendimiento

El producto fue caracterizado por FTIR y RMN de ¹³C. En la figura 2.3.2 se muestra el espectro FTIR del prepolímero DGEBA: DPSD 2:1 (EpSi 2-1) en el que podemos ver algunas bandas características; la banda a 1320 cm⁻¹ corresponde al Si-O-CH₂ y nos indica que se ha dado la reacción entre el SiOH y el epóxido, también puede verse la banda correspondientes al anillo oxiránico a 914 cm⁻¹.

³⁶ R.R. Jay; *Anal. Chem.*; **36** (1964) 667.

³⁷ R. Dijkstra, E. Dahmen; *Anal. Chem. Acta*; **31** (1964) 36.

³⁸ B. Dobinson, W. Hoffmann, B.P. Stara; *The determination of epoxy groups*, p. 40, ed. Pergamon Press; (1970).

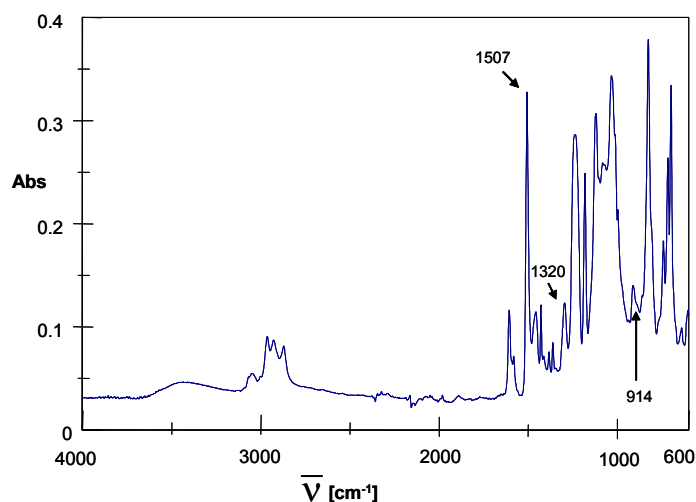


Figura 2.3.2. Espectro FTIR del prepolímero Epikote/DPSD 2/1 (EpSi 2-1).

2.4 Síntesis y caracterización de compuestos fosforados

2.4.1 Síntesis y caracterización del óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter)fosfina (IHPOGly)³⁹

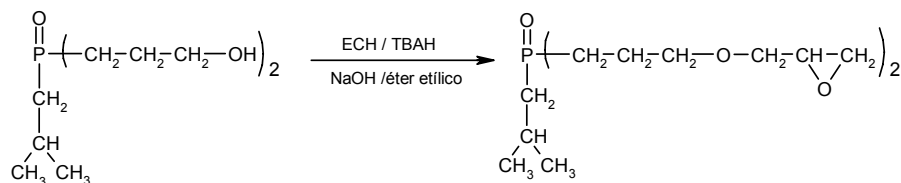
En la literatura se encuentran descritos diferentes procedimientos para transformar 1-alcóholes a los correspondientes alquilglicidiléteres pero para la síntesis del IHPOGly tienen que considerarse algunas restricciones debido a la presencia del enlace fosforilo. Así, estos compuestos glicidílicos pueden ser preparados en una síntesis en dos pasos por reacción del alcohol y epiclorhidrina (ECH) con un catalizador ácido de Lewis, y la posterior deshidrohalogenación del intermedio halohidrina formado⁴⁰. En este caso la coordinación del ácido de Lewis al oxígeno del óxido de fosfina elimina la actividad catalítica y se obtiene una mezcla de productos no deseados. Otro método, ampliamente utilizado en nuestro laboratorio con éxito para la obtención de glicidilderivados utiliza un gran exceso de ECH y cloruro de benziltrimetilamonio (BTMA) como catalizador⁴¹. Este método que ha dado excelentes resultados en la síntesis de glicidilésteres, glicidilimidias y glicidiléteres a partir de fenoles no resultó apropiado para alcóholes a causa de su menor acidez. Aquí, el método utilizado para la síntesis del diglicidilo ha sido la reacción del óxido de isobutilbis(hidroxipropil)fosfina con ECH e hidróxido de sodio utilizando

³⁹ M.J. Alcón, G. Ribera, M.Galià, V. Cádiz; *Polymer*; **44** (2003) 7291.

⁴⁰ J.M. Montornès, J.A. Reina, J.C. Ronda; *Macromol. Chem. Phys.*; **202** (2001) 917.

⁴¹ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P.A. Martínez; *Tetrahedron*; **41** (1985) 763.

hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (TBAH) como agente de transferencia de fase⁴².
⁴³. (Esquema 2.4.1)



Esquema 2.4.1. Síntesis del óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter) fosfina (IHPOGly)

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 5 horas, y se siguió mediante RMN de ³¹P. La señal del compuesto de partida aparece a 52.9 ppm y a los 20 minutos de reacción se observa una nueva señal a 51.2 ppm correspondiente al compuesto monoglicídico. A los 30 minutos de reacción se observa una nueva señal atribuible al compuesto diglicídico a 48.6 ppm. Al final de la reacción, después de 5 horas, sólo se observa esta última señal en el espectro de RMN de ³¹P. El producto fue caracterizado por RMN de ¹H y de ¹³C. Los datos correspondientes a los desplazamientos y a las constantes de acoplamiento se recogen en la parte experimental y los espectros en el anexo 5.

2.4.2 Síntesis y caracterización del óxido de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)⁴⁴

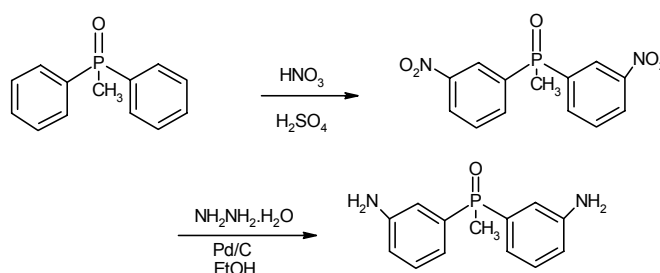
Para la obtención del BAMPO se utilizó la ruta sintética descrita en la literatura la cual consta de dos etapas (esquema 2.4.2): la nitración del óxido de difenilmetilfosfina, y una posterior reducción a amina de los grupos nitro obtenidos en la sustitución electrófila aromática anterior.

La primera etapa de la síntesis fue realizada con una disolución del óxido de difenilmetilfosfina en ácido sulfúrico, a la cual se adicionó, lentamente y manteniendo la temperatura entre 0 y 5 °C, una disolución de ácido nítrico fumante en ácido sulfúrico. Una vez acabada la adición la reacción se continuó a temperatura ambiente.

⁴² G. Mouzin, H. Cousse, J. P. Rie, A. Duflos; *Synthesis*; (1983) 117.

⁴³ L. Najem, M.E. Borredon; *Synth. Commun.*; **24** (1994) 3021.

⁴⁴ I.K. Varma, U. Gupta; *J. Macromol. Sci. A: Chem.*; **23** (1986) 19.



Esquema 2.4.2. Síntesis del óxido de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)

El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía de capa fina, empleando acetato de etilo como eluyente. La reacción se da por acabada a las 5 horas.

La reducción del compuesto dinitrado se llevó a cabo con monohidrato de hidracina catalizada por Pd/C en solución etanólica. La hidracina utilizada fue 12 veces la cantidad estequiométrica. La adición de la misma se realizó a temperatura ambiente, una vez terminada la adición la reacción se continuó a reflujo.

El seguimiento de la reacción se realizó mediante c.c.f. utilizando como eluyente una mezcla de acetato de etilo/etanol 8/2 (v/v). Transcurridas 6 horas de reflujo la reacción se dio por acabada.

El producto obtenido fue caracterizado por RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P ; los datos correspondientes a los desplazamientos y a las constantes de acoplamiento se recogen en la parte experimental y los espectros en el anexo 6.

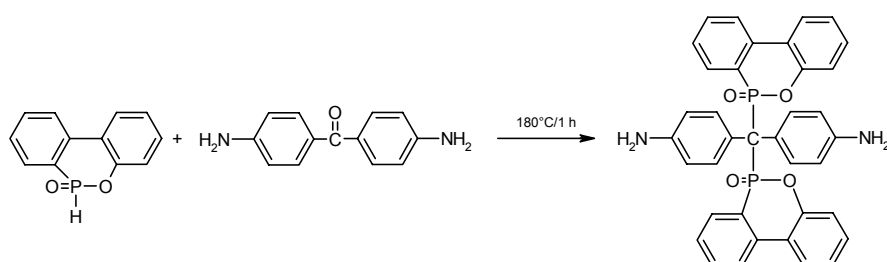
2.4.3 Síntesis y caracterización del bis(4-aminofenil)-bis(9,10-dihidro-9-oxa-10-oxo-10-fosfafenantrenil) metano (2DOPO-A)⁴⁵

La síntesis de esta amina se realizó en fusión en una sola etapa, por reacción de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) con 4,4'-diaminobenzofenona (esquema 2.4.3), obteniéndose un rendimiento del 60%.

La reacción entre el grupo carbonilo de la 4,4'-diaminobenzofenona y el grupo P(O)-H del DOPO transcurre mediante la adición nucleófila del grupo P(O)-H al

⁴⁵ Y.L. Liu; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*; **40** (2002) 359.

carbono carbonílico. El grupo $-C-OH$ del compuesto intermedio formado reacciona después con otra molécula de DOPO para formar la amina deseada a través de una sustitución nucleófila. Tanto la reacción de adición nucleófila como la de sustitución nucleófila se pueden realizar sin la presencia de catalizador.



Esquema 2.4.3. Síntesis del bis (4-aminofenil)-bis(9,10-dihidro-9-oxa-10-oxo-10-fosfafenantrenil)metano (2DOPO-A).

El producto obtenido fue caracterizado mediante espectroscopia IR (que se muestra en el anexo 7) y de RMN de ^{31}P (figura 2.4.1). En el espectro de RMN de ^{31}P , se pueden observar dos señales a 32.4 y 30.6 ppm. Este hecho se puede atribuir a la presencia de una mezcla de diastereoisómeros como consecuencia de la existencia de dos átomos de fósforo quirales en la molécula.

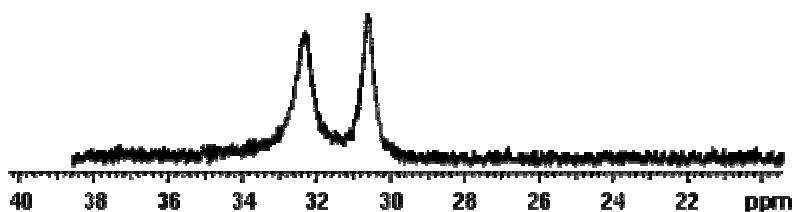
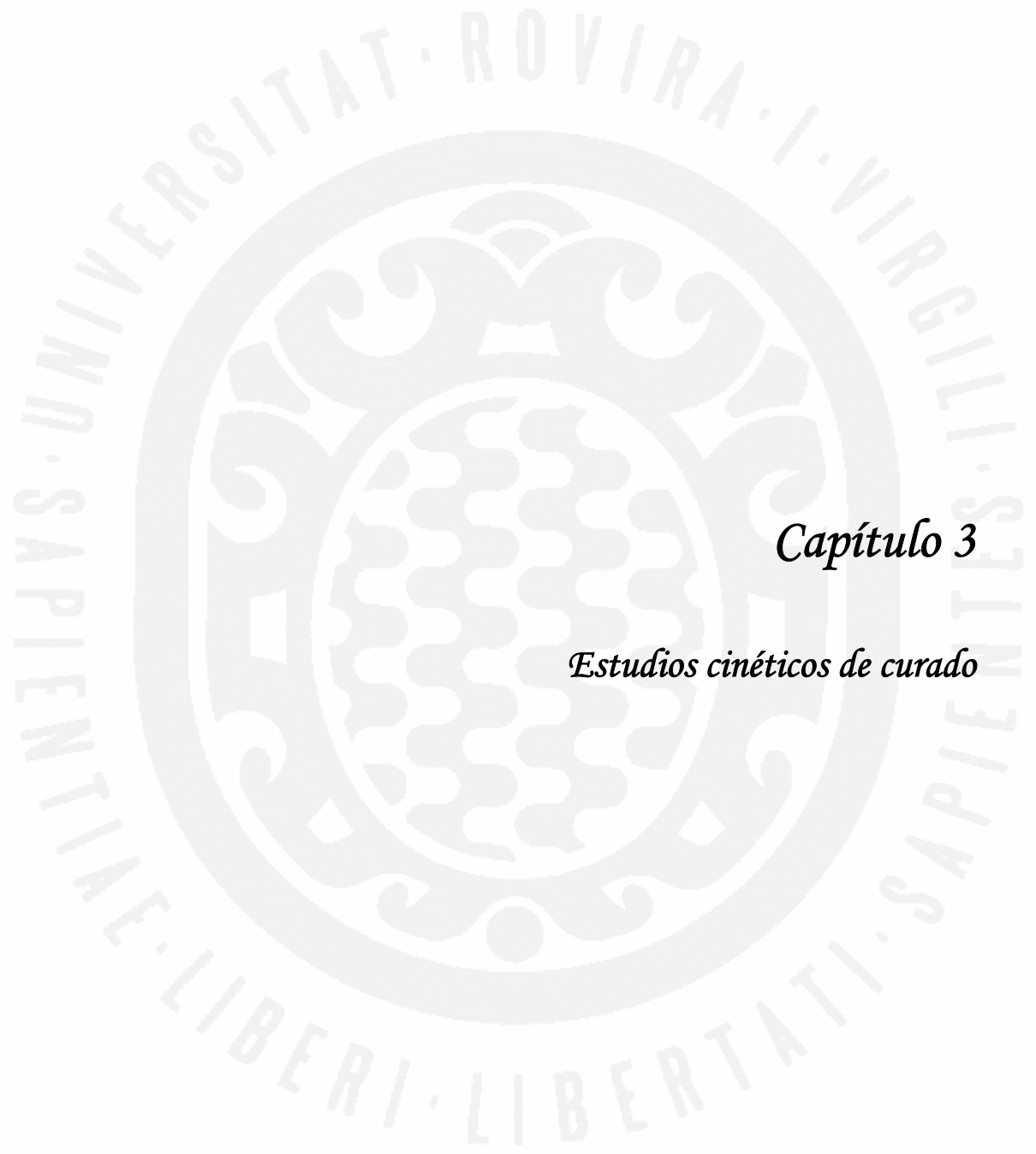


Figura 2.4.1. Espectro de RMN de ^{31}P del 2DOPO-A en $DMSO-d_6$.



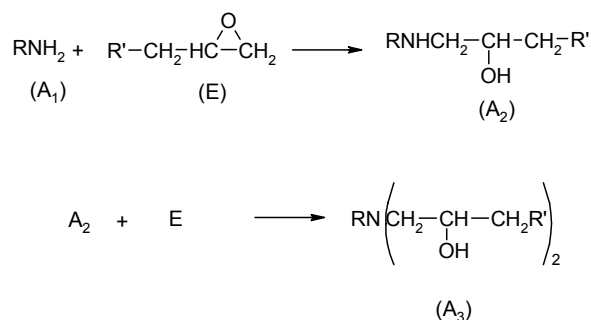
Capítulo 3

Estudios cinéticos de curado

3.1. Fundamentos teóricos

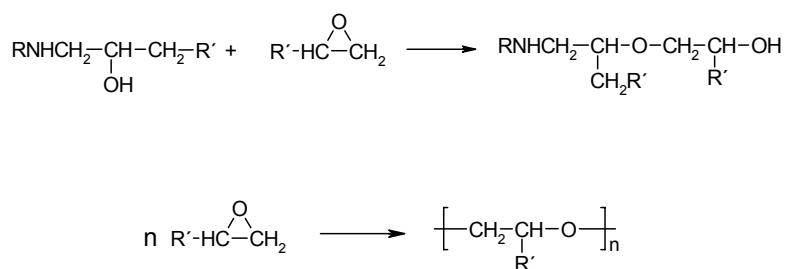
Las propiedades físicas, y en particular las mecánicas y eléctricas, de los polímeros termoestables dependen en gran medida del grado de curado. Por otro lado, la procesabilidad de una resina termoestable depende de manera crítica de la velocidad y el grado de polimerización bajo las condiciones de curado. Por lo tanto, la caracterización cinética de la resina reactiva no es sólo importante para una mejor comprensión de la relación estructura-propiedades, sino que también es fundamental en la optimización de las condiciones de proceso y calidad del producto.

Las reacciones de curado epoxi-amina constan de dos etapas principales: (1) reacción de la amina primaria con un epóxido para formar una amina secundaria y (2) la reacción posterior de la amina secundaria con otro epóxido para formar una amina terciaria. Estas reacciones se muestran en el esquema 3.1.1.



Esquema 3.1.1. Esquema general de las reacciones de curado epoxi-amina

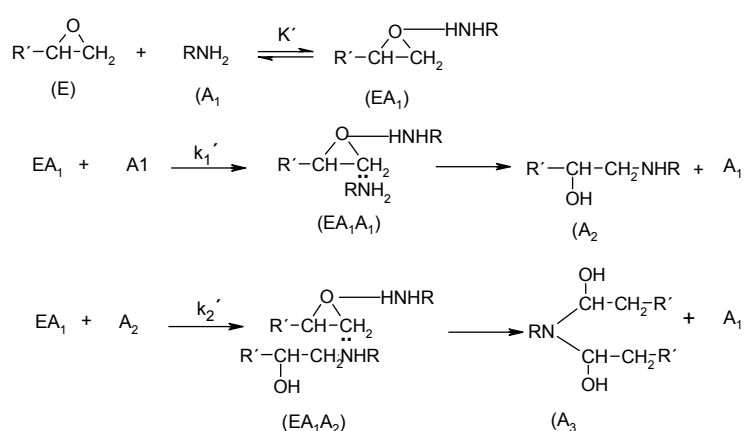
Otras posibles reacciones son la homopolimerización de la resina epoxi y la esterificación entre epóxidos y grupos hidroxilo, reacciones que se muestran en el esquema 3.1.2.



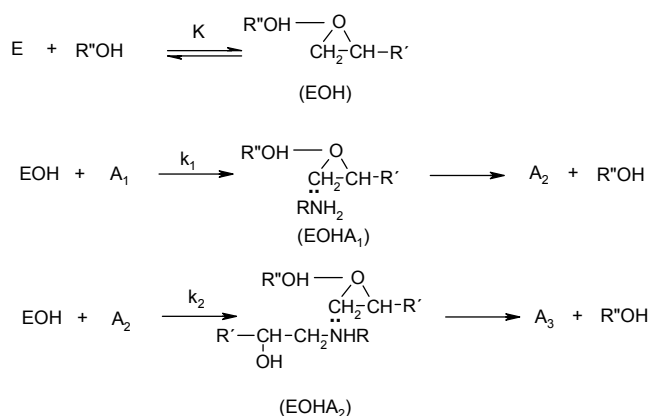
Esquema 3.1.2. Reacciones secundarias en el curado epoxi-amina

El mecanismo de reacción del curado epoxi-amina ha sido estudiado por muchos investigadores⁴⁶; éste puede seguir dos caminos diferentes pero simultáneos, no-catalítico y catalítico (y/o autocatalítico). Cada uno de los caminos consta de 3 pasos (o más dependiendo del modelo propuesto). En ambos casos el segundo paso implica la formación de un complejo de transición trimolecular, el cual se propone que es el paso determinante de la velocidad. Este mecanismo se muestra en el esquema 3.1.3.

1. No catalítico



2. Catalítico



Esquema 3.1.3 Mecanismo propuesto para el curado epoxi-amina

⁴⁶ S. Sourour, M.R. Kamal ; *Thermochim. Acta*; **14** (1976) 41.

A pesar de la abundancia de información en la literatura, los sistemas epoxi-amina continúan atrayendo de manera considerable el interés científico, principalmente debido a resultados contradictorios y cuestiones aún sin resolver sobre aspectos cruciales en las reacciones epoxi-amina. Las principales cuestiones giran en torno a las siguientes preguntas: (1) ¿La velocidad de reacción amina secundaria-epoxi es menor que la de la reacción precedente amina primaria-epoxi (existe un efecto de sustitución)? (2) ¿La relación de reactividad (relación de constantes de velocidad) amina secundaria-epoxi/amina primaria-epoxi es una función de la temperatura y/o grado de curado? (3) ¿Cuál es la relación de velocidades (o constantes de velocidad) no-catalizadas y catalizadas en el mecanismo global del curado epoxi-amina? (4) ¿En qué condiciones la eterificación, homopolimerización u otras reacciones secundarias se vuelven importantes en el curado epoxi-amina?⁴⁷

Lamentablemente, el estudio cinético de las reacciones de curado epoxi-amina basado en modelos mecanísticos sólo se ha podido llevar a cabo en la mayoría de los casos con compuestos modelo monofuncionales, utilizando técnicas como la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR)^{48, 49, 50}, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)⁴⁷ y espectroscopia dieléctrica⁵¹, entre otras, para seguir la evolución de la reacción. Los resultados obtenidos en estos estudios no pueden ser generalizados, debido a que en los modelos no se han considerado aspectos fenomenológicos asociados a cambios físicos en el sistema reaccionante.

Aunque el estudio teórico de la cinética de curado de resinas epoxi a través de métodos mecanísticos es de gran interés, su complejidad es tal que para propósitos prácticos y comparativos tiende a ser más conveniente el uso de métodos cinéticos empíricos o semiempíricos. Estos métodos, por lo general, usan datos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) por medio de experimentos isotérmicos o dinámicos. Este procedimiento, que es uno de los más usuales encontrados en la literatura, consiste en obtener primero la curva experimental de velocidad de reacción

⁴⁷ J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25** (1992) 979.

⁴⁸ L. Xu, J.H. Fu, J.R. Schlup; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **35** (1996) 963.

⁴⁹ S. Paz-Abuin, A. López-Quintela, M. Varela, M. Pazos; *Polymer*; **38** (1997) 3117.

⁵⁰ M. Garrido, I. Lázaro, M.S. Larrechi, F.X. Rius; *Anal. Chimica Acta*; **515** (2004) 65.

⁵¹ J. Mijovic, S. Andjelic, C.F. Winnie Yee; *Macromolecules*; **28** (1995) 2797.

y entonces ajustar los datos experimentales a un modelo válido para reacciones homogéneas⁵².

3.1.1 Análisis cinético isotérmico

Durante el curado isotérmico de una resina epoxi el sistema cambia de un líquido viscoso a una red altamente entrecruzada. Debido a que la reacción ocurre en una fase condensada, la velocidad de reacción de curado es controlada por la actividad de los grupos funcionales y adicionalmente por su movilidad. Durante las primeras etapas, la reacción está controlada por la reactividad química de estos grupos. A medida que la reacción avanza, hay un incremento en la ramificación de las cadenas hasta que el sistema gelifica; más allá de la gelificación la polimerización causa un incremento del entrecruzamiento hasta que la movilidad de los centros reactivos se ve progresivamente restringida y la reacción comienza a estar controlada por la difusión.

Por lo general, el cálculo de parámetros cinéticos se basa en la hipótesis de que la velocidad de reacción puede describirse como el producto de una constante cinética, k , que depende de la temperatura, y una función de la concentración de reactivos, que se supone independiente de la temperatura:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad [3.1.1]$$

la dependencia de la constante cinética con la temperatura se estima a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad [3.1.2]$$

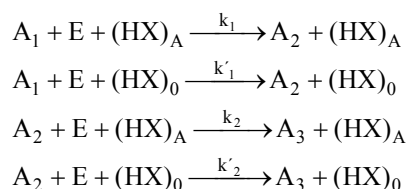
donde A es una constante o factor pre-exponencial, E es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta.

⁵² J.M. Salla, X. Ramis ; *Polym. Eng. Sci.* ; **36** (1996) 835.

3.1.1.1 Modelo autocatalítico

El trabajo realizado por Horie et al.⁵³ es considerado como la primera investigación importante sobre la cinética de la adición amina-epoxi llevada a cabo por DSC en régimen isotérmico, y ha sido la base de muchos tratamientos posteriores de la cinética del curado epoxi-amina. En este trabajo Horie *et al.* proponen un mecanismo en el cual la etapa que controla el consumo de epóxido es la reacción entre las aminas primarias y secundarias con el grupo epóxido.

El esquema propuesto fue el siguiente:



Donde E, A₁, A₂ y A₃ representan, respectivamente, el epóxido, las aminas primarias, las aminas secundarias y las aminas terciarias, (HX)₀ representa los catalizadores externos o impurezas inicialmente presentes en el sistema, y (HX)_A los grupos generados durante la reacción que actúan como catalizadores. Este modelo no considera la posibilidad de reacciones de eterificación y de homopolimerización.

Con este esquema de reacción, suponiendo igual reactividad de los hidrógenos amínicos y con las evidencias de un mecanismo autocatalizado⁵⁴ y un mecanismo externamente catalizado de orden n⁵⁵, Horie *et al.*, basándose en trabajos anteriores, expresaron la velocidad de reacción en términos de concentraciones y obtuvieron cinéticas de tercer orden. Observaron que su modelo se ajustaba en la región controlada por la reacción química, pero para conversiones superiores (α>70%) el sistema ya no estaba controlado por la cinética química y se obtenían desviaciones del modelo.

⁵³ K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe; *J. Polym Sci.*; **A8** (1970) 1357.

⁵⁴ E. Grigat, R. Putter; *Angew. Chem. Int.*; **6** (1967) 206.

⁵⁵ D.A. Shimp, S.J. Ising; *Polym. Mat. Sci. Eng.*; (1992) 66.

Aunque basada en un determinado mecanismo, la aproximación de Horie *et al.* no es realmente mecanística, dado que una ecuación de velocidad que tiene dos (en algunos casos una) constantes de velocidad no puede representar exactamente la cinética de una reacción tan compleja como la adición amina-epoxi^{56, 57, 58}.

Con el objetivo de describir la complicada cinética de la reacción epoxi-amina, se han realizado intentos para modificar el modelo de Horie *et al.* aplicando ecuaciones de velocidad de reacción empíricas o semiempíricas^{59, 60, 61}. Investigaciones posteriores han mostrado que las desviaciones de la ecuación de velocidad de orden n=3 de las reacciones epoxi-amina son probablemente debidas a: (i) reactividad diferente de los átomos de hidrógeno de las aminas primarias y secundarias^{56, 57, 62}, (ii) presencia de una reacción secundaria^{58, 63} como la homopolimerización o eterificación y (iii) algunos procesos fisicoquímicos^{64, 65, 66} como el incremento de la viscosidad.

Otra aproximación que ha sido también utilizada es la de Sourour y Kamal⁴⁶, quienes aceptan los postulados de Horie *et al.* excepto que ellos consideran que las aminas secundarias formadas durante la reacción tienen el mismo grado de reactividad frente a los grupos epóxido que las aminas primarias originales, obteniéndose la siguiente expresión cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1 - \alpha)(B - \alpha) \quad [3.1.3]$$

donde k_1 es la constante de velocidad para la reacción catalizada por los grupos hidroxilo inicialmente presentes en la resina, k_2 es la constante de velocidad de la

⁵⁶ B.A. Rozenberg; *Adv. Polym. Sci.*; **75** (1986) 113.

⁵⁷ K. Dusek; *Adv. Polym. Sci.*; **78** (1985) 1.

⁵⁸ K.C. Cole ; *Macromolecules*; **24** (1991) 3093.

⁵⁹ M.E. Ryan, A. Dutta; *Polymer*; **20** (1979) 203.

⁶⁰ A. Dutta , M.E. Ryan ; *J. Appl. Polym. Sci.*; **24** (1979) 635.

⁶¹ S. Paz-Abuin, M.P. Pellin, L. Nunes ; *J. Appl. Polym. Sci.*; **41** (1990) 2155.

⁶² C.C. Riccardi, R.J.J. Williams; *Polymer*; **27** (1986) 913.

⁶³ L. Chiao; *Macromolecules*; **23** (1990) 1286.

⁶⁴ J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25** (1992) 979.

⁶⁵ L. Xu, J.H. Fu, J.R. Schlup; *J. Am. Chem. Soc.*; **116** (1994) 2821.

⁶⁶ C.W. Wise, W.D.Cook, A.A. Goodwin; *Polymer*; **38** (1997) 3251.

reacción catalizada por los grupos hidroxilo generados en la reacción y B es la relación equivalente amina/epoxi (B=1 cuando se mezclan en relación molar amina/epóxido 1/2). Este modelo matemático describe las reacciones autocatalíticas hasta la región controlada por la difusión, pero no tiene en cuenta las posibles reacciones secundarias.

Una generalización de la ecuación 3.1.3 que ha sido desarrollada por Kamal⁶⁷ con una justificación “pseudo-teórica”, y que incluye la influencia de los productos de reacción sobre la velocidad de reacción y el proceso no autocatalítico es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad [3.1.4]$$

donde k_1 y k_2 son constantes de velocidad y m y n órdenes de reacción; k_2 , m y n son parámetros ajustables y k_1 es igual a la velocidad de reacción en el inicio. Esta expresión incluye ambos comportamientos, autocatalítico y orden n . Sin embargo, es difícil relacionar esta ecuación con los pasos de reacción que tienen lugar en el curado de una resina epoxi con una amina.

Tanto la ecuación 3.1.3 como la 3.1.4 no hacen distinción entre la adición de aminas primarias y secundarias y son aplicables en la región en la que el curado no se halla complicado por la difusión. La difusión impone una restricción en el límite superior de conversiones, lo que implica complicaciones en el cálculo mediante las ecuaciones 3.1.3 y 3.1.4. Generalmente, este límite depende de la historia térmica del curado y puede determinarse experimentalmente.

Una forma simplificada de la ecuación 3.1.4 con $k_1=0$ ha sido también usada por Kamal y Sourour⁶⁸:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad [3.1.5]$$

⁶⁷ M.R. Kamal; *Polym. Eng. Sci.*; **14** (1974) 23.

⁶⁸ B. Ellis; *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, p. 93, B. Ellis., Ed. Chapman & Hall, Nueva York; (1994).

Esta nueva modificación se ha aplicado con éxito a muchas reacciones de polimerización autocatalíticas^{69, 70, 71}. En esta ecuación, la velocidad para una reacción autocatalítica es inicialmente cero. Sin embargo, la velocidad inicial del proceso no es necesariamente cero, dado que existe la posibilidad de que los reactivos puedan ser convertidos en productos por diferentes vías, de las cuales sólo una es autocatalítica.

3.1.1.2 Métodos isoconversionales

Los métodos isoconversionales tienen una extensa aplicación en estudios cinéticos de reacciones de curado de resinas epoxi. Estos métodos están basados en el principio isoconversional, que postula que la velocidad de reacción a una conversión constante es sólo función de la temperatura, y tienen la ventaja de permitir la determinación de la energía de activación como una función de la conversión, sin asumir una forma particular para el modelo de reacción. Son considerados como una vía efectiva para revelar variaciones en el mecanismo de reacción que estén asociadas con cambios en la energía de activación⁷². Para la aplicación de un método isoconversional es necesario realizar varios experimentos isotérmicos a temperaturas diferentes.

Sustituyendo la ecuación de Arrhenius 3.1.2 en la ecuación de velocidad 3.1.1, aplicando logaritmos y reordenando tenemos:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_i} \quad [3.1.6]$$

donde los subíndices α e i representan la conversión y el número ordinal del experimento. La ecuación 3.1.6 se conoce como ecuación del método isoconversional diferencial.

A partir de la representación lineal de $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ frente a T_i^{-1} puede obtenerse la energía de activación a una conversión constante.

⁶⁹ J.M. Barton; *Adv. Polym. Eng Sci.*; **72** (1985) 111.

⁷⁰ S. Paz-Abuin, M.P. Pellin, L. Nuñez; *J. Appl. Polym Sci.*; **48** (1993) 905.

⁷¹ S. Wasserman, G.P. Johari; *J. Appl. Polym. Sci.*; **53** (1994) 331.

⁷² S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli; *Macromolecules*; **29** (1996) 1867.

De manera similar, sustituyendo la ecuación 3.1.2 en la ecuación 3.1.1, reordenando e integrando entre un tiempo de curado $t=0$ donde $\alpha=0$ y el tiempo t para un grado de conversión α , obtenemos la ecuación básica del método isoconversional integral:

$$\ln(t_{\alpha,i}) = A'_\alpha + \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad [3.1.7]$$

Para cada grado de conversión A'_α es una constante, la cual tiene el siguiente valor:

$$A'_\alpha = \ln \left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right] - \ln(A_\alpha) \quad [3.1.8]$$

De acuerdo con la ecuación 3.1.7, la energía de activación E_α y la constante A'_α pueden obtenerse respectivamente de la pendiente y la ordenada en el origen de la relación lineal $\ln(t_{\alpha,i})$ frente a T_i^{-1} para una conversión constante.

3.1.2 Análisis cinético dinámico

Generalmente, existen dos tipos de procedimientos para el análisis cinético dinámico. El primer tipo consiste en la utilización de métodos isoconversionales basados en experimentos realizados con múltiples velocidades de calentamiento. La principal ventaja de los métodos isoconversionales, y que ha sido ya mencionada en el curado isotérmico, es que nos permiten conocer la energía de activación independientemente del modelo de reacción. La energía de activación determinada por estos métodos suele denominarse **energía de activación efectiva**.

El segundo tipo, conocido como *model-fitting*, consiste en obtener los parámetros cinéticos a partir de un solo experimento dinámico por ajuste de los datos experimentales (α , $d\alpha/dt$) a algún modelo cinético. A pesar de que este método es rápido, sobreestima los parámetros cinéticos y no es recomendable para reacciones tan complejas como las reacciones de curado de resinas epoxi. Por otro lado, Málek y Criado^{73, 74} han demostrado que no es posible realizar el análisis cinético con un solo

⁷³ J. Málek, J.M. Criado; *Thermochim. Acta*; **164** (1990) 199.

⁷⁴ J. Málek, J.M. Criado; *Thermochim. Acta*; **203** (1992) 25.

experimento dinámico si el valor de la energía de activación no es previamente conocido.

A pesar de que existe cierta controversia sobre si la ecuación de velocidad de curado isotérmico es válida para curado dinámico, algunos autores⁷⁵ han demostrado que, para muchos procesos reactivos, considerando la dependencia del grado de conversión no sólo con el tiempo sino además con la temperatura, en el curado dinámico no es necesario realizar una modificación importante en la ecuación de velocidad. Cuando la temperatura varía con respecto al tiempo con una velocidad constante (β):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad [3.1.9]$$

combinando la ecuación 3.1.9 con las ecuaciones 3.1.1 y 3.1.2, llegamos a la siguiente expresión para la velocidad de reacción en condiciones dinámicas:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad [3.1.10]$$

donde A es el factor pre-exponencial, E la energía de activación, R la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta y β la velocidad de calentamiento. Los parámetros de Arrhenius, junto con el modelo de reacción, son a veces llamados el “*tripleto cinético*”.

Comparados con los experimentos isotérmicos, los experimentos dinámicos se llevan a cabo con mayor facilidad y tienen la ventaja de no someter a la muestra a un súbito salto de temperatura al inicio del experimento.

3.1.2.1 Métodos isoconversionales

Los métodos isoconversionales más comunes permiten estimar la energía de activación relacionando las velocidades de calentamiento y las temperaturas a una conversión constante. Estos métodos resultan válidos para sistemas cuya energía de

⁷⁵ S. Vyazovkin; Anal. Chem.; **76** (2004) 3299.

activación es independiente de la temperatura pero puede cambiar con la conversión⁷⁶.

Escribiendo la ecuación 3.1.10 en forma logarítmica, para cada velocidad de calentamiento (β_i) y a una conversión constante (α) tenemos:

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad [3.1.11]$$

donde los subíndices α e i están relacionados con la conversión considerada y la i -ésima velocidad de calentamiento.

La ecuación 3.1.11 es la base del método isoconversional propuesto por Friedman⁷⁷. Así, si el mecanismo del proceso no depende de la velocidad de calentamiento, la función $f(\alpha)$ es constante para α constante. De la representación lineal de $\ln[\beta_i(d\alpha/dt)_{\alpha,i}]$ frente a $1/T_{\alpha,i}$, a partir de la pendiente se obtiene el valor de la energía de activación para una conversión dada (E_α), independientemente del modelo de reacción $f(\alpha)$.

La energía de activación puede también calcularse por el método de Flynn-Wall⁷⁸ y Ozawa⁷⁹. Este método está basado en la solución de la ecuación 3.1.10 por separación de variables y posterior integración, para obtener la función:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad [3.1.12]$$

La integral del segundo miembro de la ecuación 3.1.12 puede ser expresada por medio de una función polinomial. Usando la aproximación de Doyle⁸⁰ para la función polinomial para una conversión constante, llegamos a la ecuación:

⁷⁶ E.A. Turi, ed.; *Thermal characterization of polymeric materials*, vol. 2, Academic Press; (1997).

⁷⁷ H. Friedman; *J. Polym. Sci.*; C (1963) 183.

⁷⁸ J.H. Flynn, L.A. Wall; *J. Res. Nat. Bur. Standards*; **70A** (1966) 487.

⁷⁹ T. Ozawa; *Bull. Chem. Soc. Japan*; **38** (1965) 1881.

⁸⁰ C.D. Doyle; *J. Appl. Polym. Sci.*; **5** (1961) 285.

$$\log(\beta_i) = A' - 0.4567 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad [3.1.13]$$

donde para cada grado de conversión A' es una constante y donde, para $20 < E/RT < 60$, la constante 0.4567 varía aproximadamente un 3%.

Por medio de la ecuación 3.1.13, la energía de activación y la constante A' pueden ser determinadas a partir de la pendiente y la ordenada en el origen respectivamente de la relación lineal $\log(\beta_i)$ frente a $T_{\alpha,i}^{-1}$.

3.1.2.2 Método “*model-fitting*”

Usando la aproximación de Coats-Redfern⁸¹ para resolver la ecuación 3.1.12, y considerando que $2RT/E \ll 1$, se obtiene la siguiente ecuación⁸²:

$$\ln \frac{g_j(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{A_j R}{\beta E_j} \right] - \frac{E_j}{RT} \quad [3.1.14]$$

En ella se fundamenta el método “*model-fitting*” que es uno de los usados con mayor frecuencia para evaluar datos no-isotérmicos. Para una determinada velocidad de calentamiento, y considerando un determinado modelo de reacción $f_j(\alpha)$, se inserta el respectivo $g_j(\alpha)$ en la ecuación 3.1.14 y se encuentra un conjunto de parámetros de Arrhenius de la representación lineal de $\ln[g_j(\alpha)/T^2]$ frente a T^{-1} . En la tabla 3.1.1 se muestran expresiones algebraicas para $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ para algunos modelos cinéticos⁸³. Por este método se obtiene el triplete cinético de manera simultánea. Sin embargo, pueden existir varios modelos que produzcan un ajuste estadístico satisfactorio de los datos experimentales; algunos lo harán a costa de drásticas variaciones en los parámetros de Arrhenius. Por consiguiente, es necesario determinar la energía de activación efectiva independientemente del modelo y por comparación elegir el modelo que además de ajustar los datos experimentales proporcione la energía de activación correcta.

⁸¹ A. W. Coats, J.P. Redfern; *Nature*; **207** (1964) 290.

⁸² S. Vyazovkin, D. Dollimore; *J. Chem. Inform. Comput. Sci.*; **36** (1996) 42.

⁸³ X Ramis, J.M. Salla, C. Mas, A. Mantecón, A. Serra; *J. Appl. Polym. Sci.*; **92** (2004) 381.

Reordenando la ecuación 3.1.14 se puede obtener la ecuación:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E} \right] - \frac{E}{RT} \quad [3.1.15]$$

Así, la representación lineal de $\ln(\beta/T^2)$ frente a T^{-1} permite determinar E y el parámetro cinético $\ln[AR/g(\alpha)E]$ para cada grado de conversión. Este procedimiento isoconversional es equivalente al método de Kissinger⁸⁴ y similar al método de Flynn-Wall-Ozawa.

Tabla 3.1.1. Expresiones algebraicas para $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ usadas en distintos modelos cinéticos

modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
A ₂	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A ₃	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
R ₂	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)]^{1/2}$
R ₃	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)]^{1/3}$
D ₁	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	α^2
D ₂	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D ₃	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)]^{-1/3}$	$[1-(1-\alpha)]^{1/3}$
D ₄	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{1/3}[1-(1-\alpha)]^{-1/3}$	$(1-2/3\alpha)(1-\alpha)^{2/3}$
F ₁	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F ₂	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$
F ₃	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^{-2}$
Power	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
n+m=2; n=1.9	$\alpha^{0.1}(1-\alpha)^{1.9}$	$[(1-\alpha)\alpha^{-1}]^{-0.9}(0.9)^{-1}$
n+m=2; n=1.5	$\alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$	$[(1-\alpha)\alpha^{-1}]^{-0.5}(0.5)^{-1}$
n=2	$(1-\alpha)^2$	$-1+(1-\alpha)^{-1}$
n=3	$(1-\alpha)^3$	$2^{-1}[-1+(1-\alpha)^{-2}]$

⁸⁴ H.E. Kissinger; *Anal. Chem.*; **29** (1957) 1702.

3.1.3 Efecto de compensación (relaciones isocinéticas)

En procesos complejos (reacciones paralelas, reacciones sucesivas, cambios físicos, etc.) es característico que la energía de activación y el factor pre-exponencial dependan del grado de conversión. Existe una interdependencia de los parámetros de Arrhenius para una serie de procesos con velocidades relacionadas denominada efecto de compensación, también llamada relación isocinética (IKR), expresada por la ecuación^{85, 86, 87}.

$$\ln(A_{\alpha}) = aE_{\alpha} + b \quad [3.1.16]$$

donde a y b son constantes.

Es posible encontrar un efecto de compensación para un conjunto de parámetros de Arrhenius medidos para grupos diferentes pero relacionados de reacciones (tipo 1), también para conjuntos de datos de velocidad para la misma reacción pero que tiene lugar bajo condiciones diferentes (tipo 2) y para cálculos alternativos basados en un único conjunto de datos cinéticos (tipo 3). Para cualquier grupo de reacciones, si éstas exhiben un efecto de compensación, entonces existe una **temperatura isocinética** ($T_i = (Ra)^{-1}$ y $b = \ln k_i$) en la cual todos los conjuntos de datos individuales que comprende el efecto de compensación están caracterizados por valores idénticos de constantes de velocidad, k_i .

Es importante comprender que un IKR establecido puede ser usado como una herramienta eficiente para la comprensión de mecanismos de reacción. Esto ha sido aplicado con éxito a muchos tipos de reacciones, tanto en fase gaseosa como en fase condensada (homogénea y heterogénea)^{88, 89}. La existencia de un IKR significa que sólo un mecanismo de reacción es seguido por todos los miembros de la serie de reacciones, es decir, todas las reacciones tienen perfiles de reacción análogos.

⁸⁵ X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla; *Polymer*; **44**(2003) 2067.

⁸⁶ S. Vyazovkin, W. Linert; *Int. Rev. Phys. Chem.*; **14** (1995) 355.

⁸⁷ S. Vyazovkin; *Int. J. Chem. Kinet.*; **28** (1996) 95.

⁸⁸ S. Vyazovkin, A.I. Lesnikovich, V.A. Lyutsko; *Thermochim. Acta*; **165** (1990) 17.

⁸⁹ S. Vyazovkin, G.F. Levchik, V.I. Gorchachko, A.I. Vyazovkina; *Thermochim. Acta*; **215** (1993) 315.

El efecto de compensación tiene mucha importancia en la determinación del modelo de reacción $f(\alpha)$ apropiado. Por ejemplo, en una reacción de polimerización^{83, 85} para la cual se ha determinado más de un modelo cinético que se ajusta a los datos experimentales, se investiga la existencia de relaciones isocinéticas para cada modelo. Para que un modelo cinético sea considerado correcto, además de presentar una IKR, la temperatura isocinética tiene que estar dentro del intervalo de temperaturas en el que tienen lugar las reacciones de polimerización.

3.1.4 Gelificación y vitrificación.

La gelificación y vitrificación son fenómenos característicos de los materiales termoestables. La gelificación es una transformación irreversible de líquido a caucho y marca la primera aparición de una red entrecruzada. Éste es un proceso abrupto, que es identificado como punto de gelificación o punto gel. La vitrificación es un proceso que ocurre como resultado del incremento de la T_g con la conversión. La vitrificación comienza cuando $T_g = T_{\text{curado}}$, pero el proceso puede ser revertido calentando el material por encima de la temperatura de transición vítrea.

La gelificación está definida sobre una base molecular, pero es típicamente medida como un fenómeno macroscópico. La gelificación química o molecular tiene su fundamento en la definición estadística de Flory⁹⁰ y es generalmente dependiente sólo de la funcionalidad y la estequiometría de los reactivos. Una reactividad diferente de los grupos amino, en sistemas epoxi/amina podría también afectar a la gelificación molecular^{91, 76}. La gelificación molecular es un punto isoconversional que puede ser medido en la primera detección de un material entrecruzado insoluble (gel) que se forma a partir de un material reactivo soluble (sol). Es también conveniente aceptar que la gelificación molecular puede ser medida como el punto donde la tangente de pérdidas llega a ser independiente de la frecuencia^{92, 93, 94}.

La vitrificación es un proceso que ocurre en experimentos isotérmicos cuando la T_g pasa de ser menor a la T_{curado} a ser mayor que la T_{curado} como resultado del

⁹⁰ P.J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*; **63** (1941) 3083.

⁹¹ K. Dusek, M. Ilavsky, S. Lunak; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*; **53** (1975) 29.

⁹² G. Boiteux, P. Dublineau, M. Feve, c. Mathieu, G. Seytre, J. Ulanski ; *Polym. Bull.*; **30** (1993) 441

⁹³ M. Fev; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **30** (1989) 95.

⁹⁴ H.H. Winter; *Polym. Eng. Sci.*; **27** (1987) 1698.

proceso de curado. Esta transición es mecánicamente observable, ya que es muy similar a la observada en un material amorfo no reactivo enfriado por debajo de la T_g . La vitrificación es fácilmente observada, en experimentos en los que $T_{\text{curado}} \ll T_g$, como un pico en la tangente de pérdidas que acompaña a un gran incremento del módulo durante el curado. Dado que la transición vítrea es un proceso de relajación viscoelástica, la vitrificación puede ser dependiente de la frecuencia, teniendo lugar a tiempos menores cuando se incrementa la frecuencia.

Una técnica que se muestra prometedora para estudiar con detalle el efecto de la microestructura del polímero y el mecanismo de reacción sobre la interrelación entre vitrificación y el decremento de la velocidad de reacción debido a restricciones de movilidad es la calorimetría diferencial de barrido de temperatura modulada (TMDSC)⁹⁵.

La modulación de temperatura da como respuesta una señal periódica de flujo de calor, la cual se encuentra desplazada por un ángulo de fase respecto a la velocidad de calentamiento periódica. El TMDSC ofrece varias ventajas respecto al DSC convencional. Las transiciones son separadas en fenómenos considerados reversibles (R) y no-reversibles (NR) en la escala de tiempo de la perturbación, posibilitando de esta manera la separación de un número de transiciones térmicas superpuestos, como temperatura de transición vítrea (R) y entalpía de relajación (NR), y la detección de comportamientos metaestables. Usando TMDSC pueden medirse con precisión la capacidad calorífica y su evolución con el tiempo y la temperatura para programas de temperatura tanto isotermos como no-isotermos. La vitrificación es analizada mediante el estudio de los cambios del módulo de la capacidad calorífica compleja IC_p^*I , el cual es definido como la relación entre la amplitud del flujo de calor y la amplitud de la velocidad de calentamiento.

En el curado de resinas epoxi, antes de la vitrificación o la gelificación las reacciones ocurren en el estado "líquido" y la velocidad de curado está controlada por la "cinética química". Sin embargo, cuando la viscosidad se incrementa la velocidad de curado pasa a depender de la difusión de los reactivos hacia los puntos de reacción, esto es, las reacciones pasan a estar "controladas por la difusión". Este factor limita la conversión a bajas temperaturas de curado.

⁹⁵ G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele; *Thermochim. Acta*; **268** (1995) 121.

Cuando anteriormente hemos explicado el modelo de Horie *et al.* hemos comentado las discrepancias existentes para conversiones relativamente altas, a partir de las cuales existía una desviación del modelo. Esta desviación se atribuye a que se ha llegado a un punto en el cual el incremento de viscosidad es tan alto que la difusión de los grupos funcionales reactivos se ve restringida.

3.2 Estudios mecanísticos: NIR

La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) es una técnica extensamente utilizada en los últimos tiempos en el seguimiento *in situ* de reacciones de sistemas epoxi-amina. Su principal ventaja es que permite obtener la información en tiempo real, lo que significa que puede obtenerse información relevante sobre la química de la reacción. Por otro lado, el desarrollo de métodos quimiométricos, que permiten el tratamiento matemático de los espectros, dan a esta técnica mayor utilidad en los estudios cinéticos.

El uso de los llamados métodos de resolución de curvas (MCR) permite realizar un análisis multivariante de los datos espectrales, obteniéndose mayor información acerca del sistema en estudio. Cuando se trabaja con análisis multivariante de datos, el origen de la variabilidad encontrada en el espectro no sólo corresponde a los cambios en las concentraciones de las especies en la reacción, sino que también refleja otro fenómeno que tiene lugar durante el proceso de curado, como es el cambio de viscosidad, el cual no está directamente relacionado con la reactividad de las especies. Esto constituye una desventaja cuando se trabaja con sistemas que entrecruzan, por lo que, en este trabajo, nos limitaremos a utilizar esta técnica para el estudio de la reactividad de compuestos modelo monofuncionales. Además, el uso de compuestos modelo nos permite simplificar el análisis introduciendo una importante premisa: en ausencia de ácidos o bases de Lewis y a una temperatura de trabajo moderada, las reacciones de eterificación (epoxi-hidroxilo) y de homopolimerización (epoxi-epoxi) pueden ser despreciadas.

Para estudiar el efecto de la presencia del silicio en el monómero sobre la reactividad del epóxido, hemos utilizado fenilglicidiloxidimetilsilano (GDMPS), un monómero monofuncional que contiene silicio, y otro monómero que no lo contiene, fenilglicidiléter (PGE), y hemos comparado la reactividad de ambos frente a una amina primaria (anilina). El procedimiento experimental para la reacción implica la

preparación de una mezcla en cantidades estequiométricas de anilina y el correspondiente glicidilo (PGE o GDMPS) a temperatura ambiente y una mezcla con un exceso de anilina (anilina:epoxi 1:1 mol/mol). En ambos casos la reacción se llevó a cabo a 95 °C.

Los espectros NIR registrados a lo largo del tiempo fueron exportados y convertidos en archivos binarios de MATLAB^{96, 97}.

Con la finalidad de obtener los perfiles de concentración de las especies involucradas en la reacción a lo largo del tiempo a partir de los datos recogidos, se utilizaron los métodos de resolución multivariante de curvas con optimización mediante mínimos cuadrados (MCR-ALS)⁵⁰.

En resolución multivariante de curvas (MCR), se realiza una descomposición bilineal de la matriz de datos experimentales usando la siguiente ecuación⁹⁸:

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad [3.2.1]$$

donde **D** es la matriz de datos obtenidos experimentalmente, **C** es la matriz que describe los cambios en la concentración de especies presentes en el sistema estudiado, **S^T** es la matriz que contiene los perfiles de respuesta de estas especies (espectros de perfiles) y **E** es la matriz residual con los datos de la varianza. La resolución multivariante puede ser llevada a cabo con MCR-ALS, el cual es un método iterativo que necesita de estimaciones iniciales de **C** o **S^T** para calcular nuevas matrices **C** y **S^T**, incorporando en cada ciclo un conjunto de restricciones basadas en información química disponible con el fin de minimizar la matriz residual **E**.^{99, 100}

El procedimiento correspondiente a la aplicación del método MCR-ALS se detalla a continuación:

⁹⁶ The Mathworks, MATLAB versión 6.5, Natick, MA, 2002.

⁹⁷ The Mathworks, Optimization Toolbox, Versión 2.0, Natick, M.A, 1998.

⁹⁸ A. De Juan, R. Tauler; *Anal. Chim. Acta*; **500** (2003) 195.

⁹⁹ R. Tauler, A. Izquierdo-Ridorsa, E. Casassas; *Chemom. Intell. Lab. Syst.*; **18** (1993) 293.

¹⁰⁰ A. Izquierdo-Ridorsa, J. Saurina, S. Hernández-Cassou, R. Tauler; *Chemom. Intell. Lab. Syst.*; **38** (1997) 183.

1. **Preprocesamiento de los datos y construcción de matrices.**

Se realizó la corrección del desplazamiento vertical de los espectros a lo largo del tiempo de reacción (*offset correction*)¹⁰¹. Debido al uso de un espectrofotómetro NIR con un único haz luminoso, se realizó la corrección de todos los espectros originales. Posteriormente se seleccionaron las longitudes de onda de interés, prescindiendo de aquéllas en las que no se observa variación a lo largo del tiempo. De esta manera, se seleccionaron las longitudes de onda comprendidas en el intervalo de 1400 a 2432 nm.

Los datos pretratados fueron ordenados en matrices, donde el número de espectros registrados se ordenaron en las filas y las longitudes de onda en las columnas, obteniéndose las siguientes matrices: \mathbf{A}_1 (47 x 259) y \mathbf{A}_2 (136 x 259), correspondientes a los experimentos con GDMPS/Anilina 1:1 y 2:1 respectivamente, y las matrices \mathbf{B}_1 (47 x 259) y \mathbf{B}_2 (136 x 259), correspondientes a los experimentos con PGE/Anilina 1:1 y 2:1.

2. **Determinación del número de componentes que causan la variabilidad observada en la matriz de datos experimentales (rango químico)**

El sistema puede ser resuelto correctamente si se asume que el rango de la matriz de datos es igual al número de especies que absorben en el NIR, cuando no existen otras contribuciones, tales como ruido instrumental. En este estudio, el rango de las matrices de datos fue analizado aplicando la descomposición en valores singulares (SVD)¹⁰². Cuando los sistemas analizados corresponden a procesos que evolucionan, los conjuntos de datos a veces son de rango deficiente, es decir, el rango químico es menor que el número total de compuestos absorbentes. En nuestro caso, la deficiencia de rango de las matrices de datos experimentales fue solucionada aumentando columnas en la matriz⁵⁰. De esta manera, fueron construidas dos matrices de datos aumentadas (ambas de 183 x 259) con dos conjuntos de datos pretratados: la matriz \mathbf{G}_1 fue construida con las matrices \mathbf{A}_1 y \mathbf{A}_2 mientras que

¹⁰¹J.J. Kelly, C.H. Barlow, T.M. Jinguji, J.B. Callis; *Anal. Chem.*; **61** (1989) 313.

¹⁰²D. L. Massart, B. Vandeginste, L. Buydens, S. De Jong, P. Lewi, J. Smeyers-Verbeke; en *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics : Part A*; Elsevier: Amsterdam, (1997) 541.

la matriz \mathbf{G}_2 fue construida usando las matrices \mathbf{B}_1 y \mathbf{B}_2 . En todos los casos, el éxito del aumento de rango depende de la elección de las matrices de datos individuales, ya que éstas son incluidas en la matriz aumentada.

3. **Estimas iniciales para los perfiles espectrales.**

La optimización de la ecuación 3.2.1 requiere una estimación inicial de los espectros de \mathbf{S}^T o de los perfiles de concentración asociados con estos espectros. En este estudio, la estimación inicial de \mathbf{S}^T fue construida por aplicación del algoritmo SIMPLISMA¹⁰³ a la correspondiente matriz aumentada y por el uso de los espectros de los reactivos puros registrados experimentalmente.

4. **Optimización mediante mínimos cuadrados alternados (ALS).**

La optimización mediante el algoritmo ALS se realizó aplicando una serie de restricciones. Dichas restricciones son: (a) los valores de los espectros de cada componente deben ser no negativos; (b) los valores de los perfiles de concentración en función del tiempo deben ser no negativos; (c) debe cumplirse el balance de masa del sistema con respecto a la concentración total analítica; (d) debe haber un sólo máximo en cada uno de los perfiles de concentración (unimodalidad).

5. **Validación de los resultados.**

A fin de validar los resultados obtenidos se realizó la comparación entre los espectros experimentales y los espectros obtenidos mediante MCR-ALS.

En la figura 3.2.1 se muestran, a manera de ejemplo, los espectros NIR, posteriormente a la selección de longitudes de ondas y corrección del desplazamiento vertical, obtenidos durante la reacción del GDMPS con anilina en proporciones molares 2:1 a 95 °C. Puede verse que conforme la reacción progresa hay un incremento en la banda correspondiente al grupo hidroxilo a 1430 nm, lo que está de

¹⁰³ W. Windig, J. Guilment; *Anal Chem.*; **63** (1991) 1425.

acuerdo con las reacciones descritas en el esquema 3.1.1. Por otro lado, la banda a 2210 nm característica del epóxido desaparece debido a la apertura del anillo oxiránico; las bandas correspondientes a las aminas primaria (1978 y 1500 nm) y secundaria (1500 nm) también decrecen debido a la reacción entre el epóxido y el grupo amino.

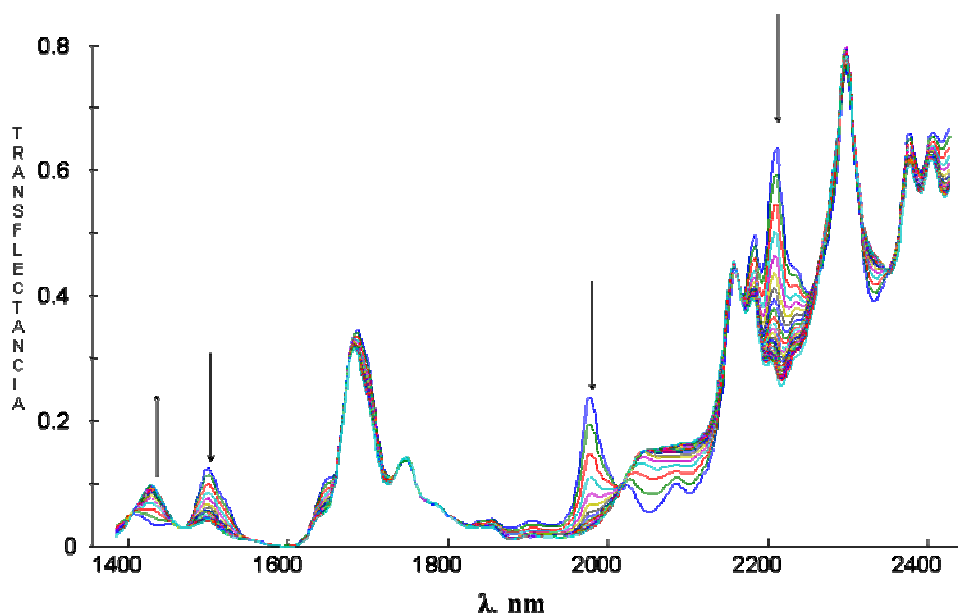


Figura 3.2.1. Espectros NIR del seguimiento de la reacción entre el GDMPS y la anilina a 95°C

Sobre la base de estas consideraciones, se espera la presencia de 4 especies en el sistema: epóxido, amina primaria, amina secundaria y amina terciaria. El análisis de rango de las matrices de datos individuales \mathbf{A}_1 y \mathbf{A}_2 evidenció la existencia de tres contribuciones significantes para todas las matrices pero no cuatro, que son el número de especies involucradas en el proceso que absorben en la zona espectral. Para eliminar esta deficiencia de rango, se construyó una matriz aumentada \mathbf{G}_1 con los datos correspondientes de las matrices \mathbf{A}_1 y \mathbf{A}_2 . El análisis de rango de la matriz aumentada \mathbf{G}_1 dio un número de cuatro componentes, lo que es compatible con el número de especies esperadas.

La optimización de la ecuación 3.2.1 por MCR-ALS para el conjunto de datos NIR contenidos en la matriz aumentada \mathbf{G}_1 dio dos matrices: matriz \mathbf{C} , la cual contiene los perfiles de concentración de los cuatro componentes involucrados en la reacción

para ambas composiciones de GDMP5/anilina (2:1 y 1:1); y la matriz \mathbf{S}^T , la cual está compuesta de los espectros recuperados para cada una de las cuatro especies. La representatividad de los perfiles de los espectros recuperados (figura 3.2.2) fue evaluada cuantitativamente por cálculos de coeficientes de similaridad⁵⁰ entre los espectros recuperados y los espectros de los reactivos puros registrados para anilina y GDMP5, obteniéndose valores de 0.990 para anilina y 0.996 para GDMP5.

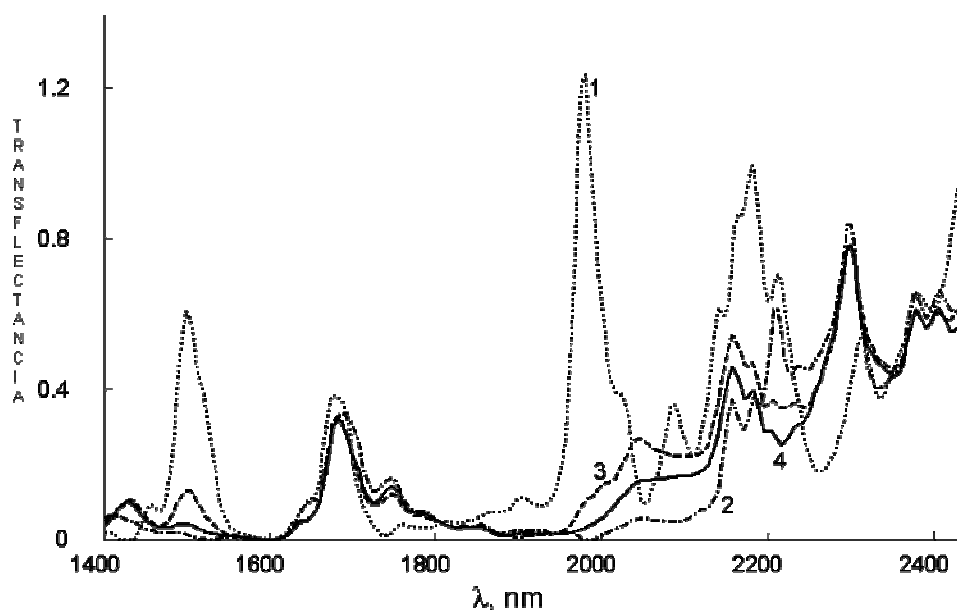


Figura 3.2.2. Espectros recuperados, después de la optimización por la aplicación del MCR-ALS a la matriz D de datos registrados experimentalmente. (1) anilina, (2) GDMP5, (3) amina secundaria, (4) amina terciaria.

El espectro recuperado para la amina terciaria fue comparado con el último espectro del experimento GDMP5/anilina (2:1), debido a que se asumió que la conversión de la reacción fue aproximadamente del 100%. El coeficiente de similaridad para la amina terciaria fue 0.999. La similaridad entre los espectros recuperados y los de componentes puros fue alta en todos los casos, lo que sugiere que el espectro recuperado de la amina secundaria es similar a su espectro real.

Las figuras 3.2.3a y 3.2.3b muestran la evolución en las concentraciones de las especies químicas involucradas en la reacción para los dos experimentos con GDMP5/anilina realizados con diferentes relaciones molares, 2:1 y 1:1. Los perfiles recuperados reproducen satisfactoriamente las relaciones molares que fueron

utilizadas al inicio de cada experimento, y son concordantes con la desaparición, en los espectros NIR registrados, de la banda a 2210 nm, característica del grupo oxirano.

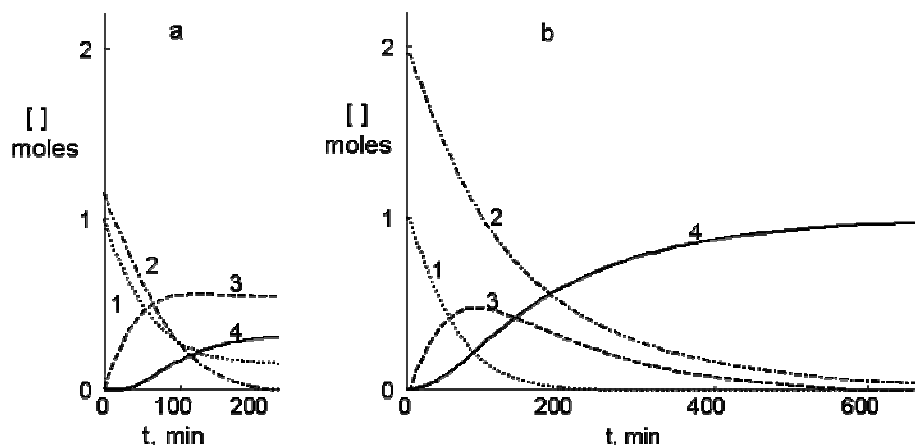


Figura 3.2.3. Perfiles de concentración para las reacciones de GDMPS/anilina con diferentes relaciones molares. a) 1:1, b) 2:1. (1) anilina, (2) GDMPS, (3) amina secundaria, (4) amina terciaria.

El exceso de anilina en la reacción con GDMPS/anilina 1:1 puede ser visto claramente en la figura 3.2.3a. Por otro lado, la concentración de la amina terciaria al final del experimento con GDMPS/anilina 2:1 (figura 3.2.3 b) alcanza el valor calculado por la estequiometría.

Con el objetivo de analizar el efecto del silicio sobre la reactividad de los monómeros basados en silicio, se compararon los perfiles de concentración obtenidos para los sistemas GDMPS/anilina y PGE/anilina. En la figura 3.2.4 se muestran los perfiles de concentración (en mol/Kg) de epóxido, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria y de los grupos hidroxilo obtenidos después de la optimización por MCR-ALS de los datos NIR correspondientes a las reacciones GDMPS/anilina y PGE/anilina, ambas con relaciones molares 2:1. Las relaciones molares estequiométricas fueron elegidas porque permiten realizar un análisis comparativo del proceso global.

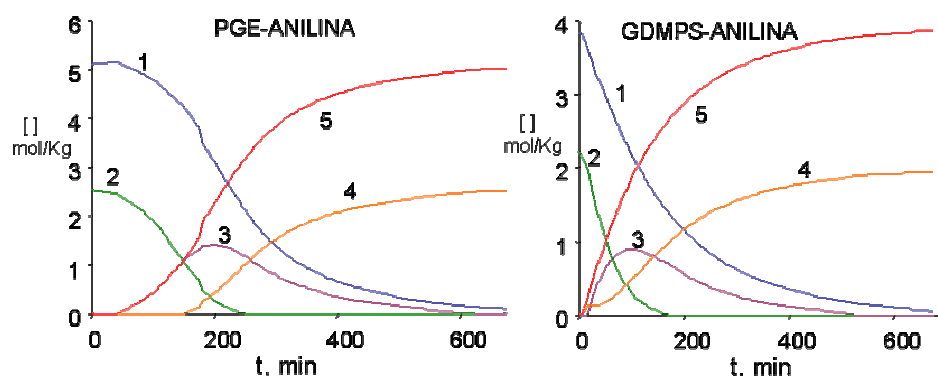


Figura 3.2.4. Perfiles de concentración. 1: epóxido, 2: amina primaria, 3: amina secundaria, 4: amina terciaria, 5: grupos hidroxilo.

Como se puede ver, las concentraciones del epóxido y de la amina primaria disminuyen más rápidamente en el caso del monómero que contiene silicio. Así mismo, puede verse también que, para este mismo monómero, la concentración máxima de la amina secundaria se alcanza en menor tiempo y, por consiguiente, la formación de la amina terciaria comienza antes.

En la figura 3.2.5 se muestran, para ambas reacciones, las representaciones de la conversión del epóxido y de la amina primaria frente al tiempo.

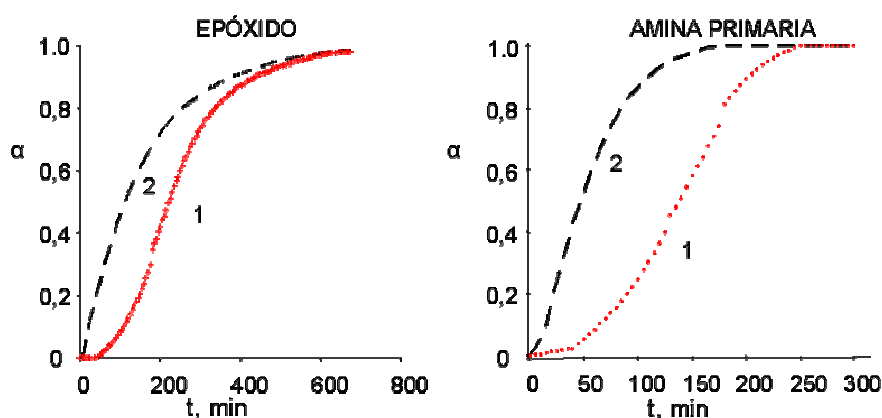
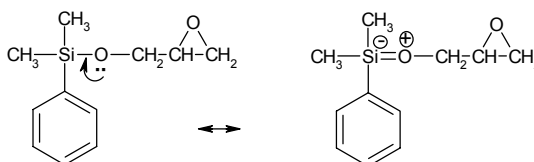


Figura 3.2.5. Gráficas de conversión – tiempo para epóxido y amina primaria: 1: PGE/anilina, 2: GDMPS/anilina.

Como se puede ver, para el GDMPS se alcanzan conversiones mayores en menor tiempo, lo que nos indica que la apertura del epóxido se da con mayor facilidad en el GDMPS que en el PGE. De acuerdo con la literatura⁴⁸, la amina terciaria

comienza a formarse cuando existe una cantidad significativa de grupos hidroxilo, lo que se corresponde con el mecanismo autocatalítico. Esto es evidente en el caso del sistema PGE-anilina, donde la amina terciaria se comienza a formar aproximadamente a los 150 minutos de reacción cuando la concentración de grupos hidroxilo es aproximadamente 1.1 mol/Kg y la conversión alcanzada para el epóxido y para la amina primaria es de 0.2 y 0.6 respectivamente. Sin embargo, para el GDMPS-anilina la amina terciaria aparece aproximadamente a los 20 minutos de reacción, cuando la concentración de grupos hidroxilo es aún muy baja, 0.4 mol/Kg, y las conversiones alcanzadas para el epóxido y la amina primaria son de 0.09 y 0.2.

Esta mayor reactividad es probablemente debida a efectos electrónicos (esquema 3.2.1). El átomo de silicio actúa como un aceptor de tipo π , recibiendo parte de la densidad electrónica del átomo de oxígeno. De este modo, este último átomo queda deficiente en densidad electrónica, por lo que su carácter electroatrayente se ve incrementado, lo que provoca un aumento de la electrofilia de los carbonos oxiránicos. Este efecto hace al GDMPS más reactivo frente al ataque de la amina.



Esquema 3.2.1

Derivando la concentración de epóxido con respecto al tiempo, obtenemos la velocidad de reacción. En la figura 3.2.6 mostramos la representación de la velocidad de reacción frente al tiempo (A) y frente a la conversión (B).

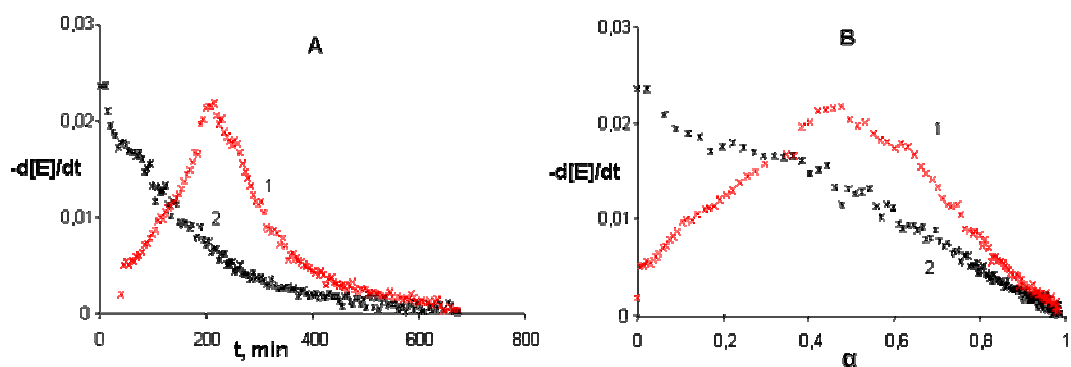


Figura 3.2.6. A: velocidad de reacción – tiempo para 1: PGE, 2: GDMPS B: velocidad de reacción-conversión para 1: PGE, 2: GDMPS.

Podemos observar que la reacción PGE-anilina muestra un comportamiento propio de las reacciones autocatalíticas; la gráfica velocidad de reacción-tiempo (figura 3.2.6.A, curva 1) inicialmente es creciente, pasa por un máximo y luego decrece con el tiempo. En la gráfica velocidad de reacción-conversión, el máximo aparece a una conversión de aproximadamente 0.4; en la literatura¹⁰⁴ se describe que para reacciones autocatalíticas este máximo se encuentra a conversiones entre 0.2 y 0.4. El incremento inicial de la velocidad de reacción está asociado con la formación de grupos hidroxilo, los cuales catalizan la reacción. En las primeras etapas de la reacción, los grupos hidroxilo tienden a formar complejos con los epóxidos (esquema 3.1.3), debido al alto valor de su constante de formación.

Para el GDMPS-anilina las gráficas de velocidad de reacción-tiempo y velocidad de reacción-conversión muestran un comportamiento más propio de una reacción de orden n , ya que la velocidad máxima aparece a una conversión extremadamente baja $\sim 0.1\%$. A diferencia del sistema PGE-anilina, en este sistema puede observarse que la velocidad de reacción decrece a medida que la reacción avanza; este comportamiento nos permite inferir su independencia con respecto a la concentración de hidroxilos, lo que significa que no existe un efecto autocatalítico o que de haberlo tiene una incidencia mínima sobre la cinética. Estas observaciones refuerzan nuestra hipótesis de que la alta reactividad del epóxido está relacionada con la presencia del silicio en la estructura.

¹⁰⁴ M. Ghaemy, M. Barghamadi, H. Behmadi; *J. Appl. Polym. Sci.*; **94** (2004) 1049.

Además de estudiar la reactividad de monómeros glicídicos que contienen silicio en su estructura, nos interesa conocer el efecto de la presencia de estos monómeros al mezclarlos con glicidilos comerciales sobre la reactividad de la mezcla. Para tal efecto se preparó una mezcla de GDMPS y PGE en proporciones molares 1:1 y se la hizo reaccionar con anilina. Debido a que no fue posible separar los perfiles de concentración de forma independiente para cada monómero, los perfiles obtenidos están expresados en fracciones en peso para todas las especies.

En la figura 3.2.7 se muestran, a manera de comparación, los perfiles de las fracciones en peso para el epóxido (E), la amina primaria (A_1), la amina secundaria (A_2) y la amina terciaria (A_3) para los sistemas PGE-anilina, mezcla (PGE/GDMPS 1/1)-anilina y GDMPS-anilina. Puede verse que la reactividad de la mezcla es intermedia respecto a la del PGE y del GDMPS. Como se ha visto anteriormente, el sistema PGE-anilina sigue un camino puramente autocatalítico donde la catálisis interna se debe a los grupos hidroxilo formados durante la reacción, mientras que el sistema GDMPS-anilina tiene mayor reactividad debido principalmente al silicio; en el caso de la mezcla, al estar presentes ambos monómeros, la alta reactividad del GDMPS afecta de manera favorable a la reactividad del PGE, ya que se produce una mayor concentración de grupos hidroxilo en menor tiempo, dando lugar a un aumento en la velocidad de reacción del PGE.

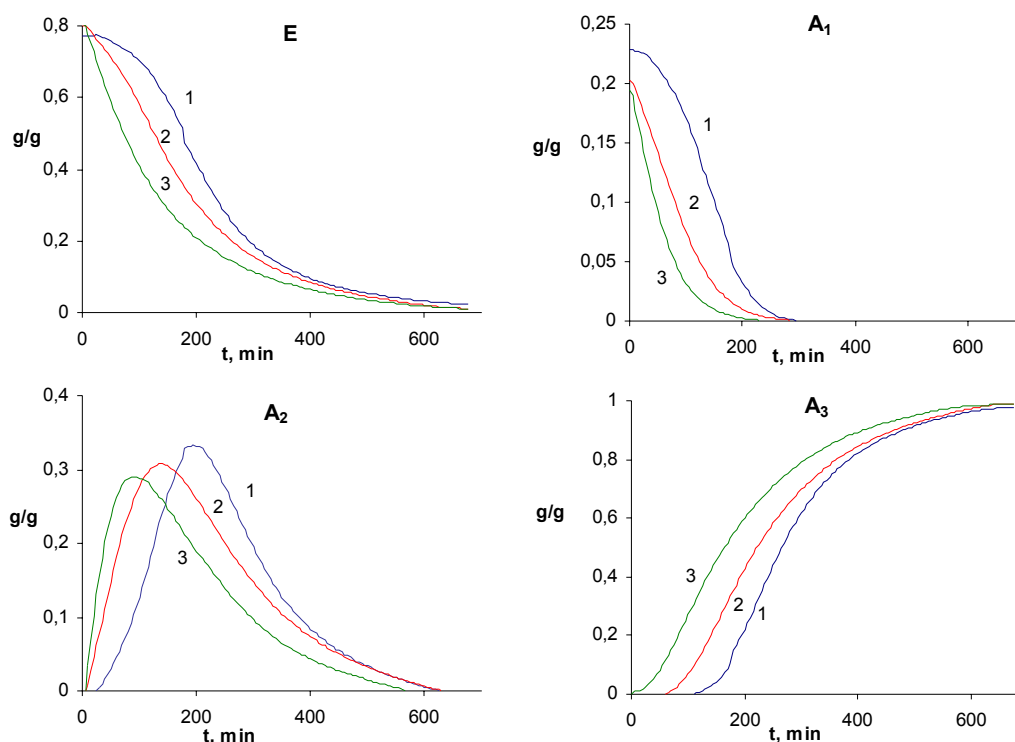


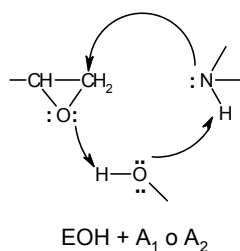
Figura 3.2.7. Perfiles de las fracciones en peso para el epóxido (E), la amina primaria (A₁), la amina secundaria (A₂) y la amina terciaria (A₃) para los sistemas: (1) PGE-anilina, (2) mezcla (PGE/GDMPS 1/1)-anilina y (3) GDMPS-anilina.

Si ambos monómeros reaccionaran a velocidades muy distintas o presentan efectos de sustitución muy distintos, podría obtenerse una red de morfología heterogénea en caso de ser monómeros con más de un grupo epoxi. Por consiguiente, es necesario realizar un análisis cinético para determinar la diferencia de reactividad y la influencia de la presencia de un monómero sobre la reactividad del otro en el caso de una mezcla de los monómeros en base a las constantes de velocidad.

En principio, sólo las reacciones epoxi-amina primaria y epoxi-amina secundaria serán consideradas en los estudios cinéticos de los sistemas investigados, dado que las reacciones de homopolimerización y eterificación sólo tienen lugar en presencia de un catalizador específico o cuando el curado se lleva a cabo a temperaturas altas^{58, 105}.

¹⁰⁵ N.A. St. John, G.A. George; *Progr. Polym. Sci.*; **19** (1994) 755

La formación de numerosos complejos intermedios que se producen de interacciones donador-aceptor, dan mayor complejidad al mecanismo de reacción⁵⁶. De hecho, las reacciones de un grupo amino con un grupo epóxido ocurren a través de la formación de un intermedio trimolecular con un grupo hidroxilo (esquema 3.2.2.) formado durante la reacción (autocatálisis)^{106, 107}.



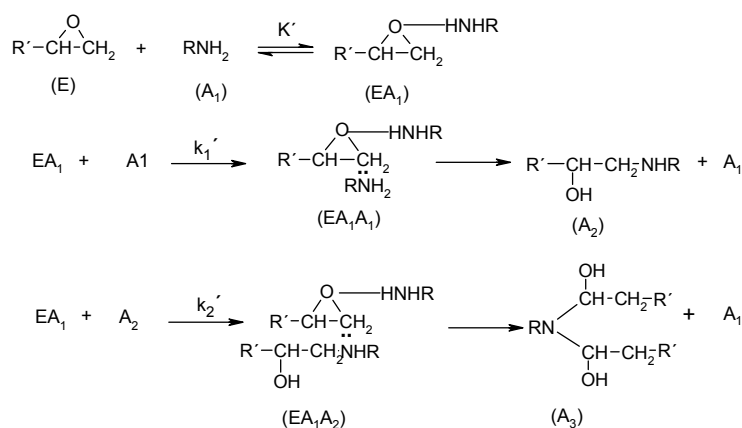
Esquema 3.2.2.

Otros investigadores¹⁰⁸ han encontrado para el sistema PGE-anilina que en las primeras etapas la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de la amina primaria. Esto significa que la reacción no catalizada, para la cual se espera una dependencia de primer orden con la amina primaria, tiene una contribución despreciable. Así, se ha propuesto un intermedio trimolecular análogo al anterior por sustitución de los grupos hidroxilo por grupos amina primaria, señalando que la amina actúa como electrófilo y como nucleófilo en ausencia de grupos hidroxilo como se muestra en el esquema 3.2.3. Hay que destacar que esta reacción es conocida como no catalizada en algunos trabajos, a pesar de que la amina actúa como catalizador.

¹⁰⁶ L. Shechter, J. Wynstra, R.P. Kurkijy; *Ind. Eng. Chem.*; **48** (1956) 94.

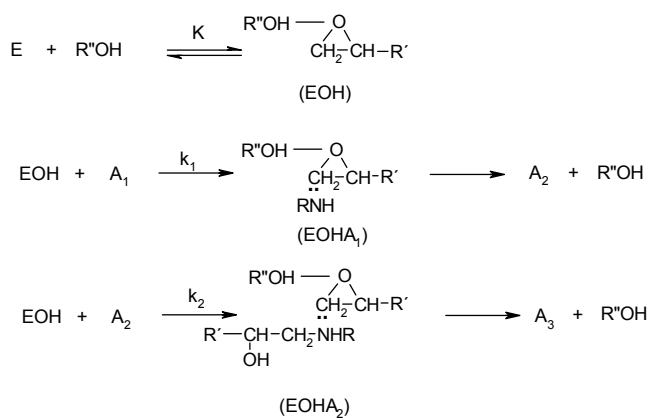
¹⁰⁷ I.R. Smith; *Polymer*; **2** (1965) 95.

¹⁰⁸ G.J. Buist, a. J. Hagger, B.J. Howlin, J.R. Jones, M.J. Parker, J.M. Barton, W.W. Wright; *Polym. Commun.*; **31** (1990) 265.



Esquema 3.2.3. Formación del complejo trimolecular amina primaria-epoxi-amina primaria en las etapas iniciales de la reacción epoxi-amina.

Más allá de las etapas iniciales de la reacción, la anteriormente mencionada etapa autocatalítica (esquema 3.2.4) predomina en la cinética de la reacción⁵⁶.



Esquema 3.2.4. Etapa autocatalítica de la reacción epoxi-amina.

Para describir las etapas finales de la reacción, Mijovic *et al.*⁴⁷ han propuesto una etapa con un segundo tipo de catálisis en la cual ambos, epoxi y amina, forman un complejo con los grupos hidroxilo formados llevando a una reacción pseudo-trimolecular. La probabilidad de este paso de la reacción es, sin embargo, cuestionada por otros investigadores¹⁰⁹, ya que en la formación de complejos hidroxilo-amina el par de electrones libre del nitrógeno de la amina debería estar involucrado en la formación

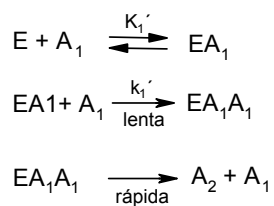
¹⁰⁹ S. Swier, B. Van Mele; *Thermochim. Acta.*; **411** (2004) 149.

de enlaces, por consiguiente perdería su capacidad para atacar al carbono del grupo oxirano⁶⁵.

Además de los complejos formados por enlaces por puentes de hidrógeno que pueden participar en la reacción, tales como epoxi-amina, epoxi-hidroxilo y amina-hidroxilo, otros complejos podrían también ejercer influencia^{56, 110}. Las interacciones autoasociadas epoxi-epoxi y amina-amina pueden ser despreciadas en el análisis cinético, dado que los complejos no producen cambios significativos en la velocidad de reacción^{111, 112}. Sin embargo, algunos complejos específicos no deberían ser pasados por alto. En el caso del PGE, los grupos éter forman puentes de hidrógeno con los grupos amino y los grupos hidroxilo de la mezcla reactiva, los cuales podrían por consiguiente estar desactivados en alguna medida¹⁰⁹. Se consideran despreciables otras posibles asociaciones cíclicas de interacciones intramoleculares de aminas secundarias y terciarias con grupos hidroxilo o grupos éter⁵⁶.

Una vez conocidos todos los pasos implicados en la reacción de curado epoxi-amina, se ha propuesto el siguiente mecanismo para los sistemas investigados.

En las etapas iniciales de la reacción, que llamaremos “etapa no-catalítica”, se considerará la formación de un complejo reactivo trimolecular amina primaria-epoxi-amina primaria.



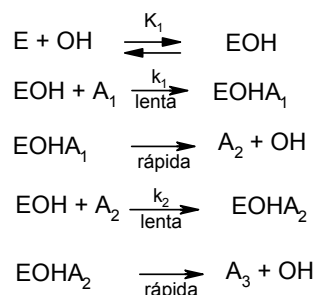
donde E, A₁ y A₂ corresponde a epóxido, amina primaria y amina secundaria respectivamente. Se considerará que la tendencia de la amina secundaria a reaccionar por este camino es despreciable frente al camino autocatalítico.

¹¹⁰ N.S. Enikolopiyan; *Pure Appl. Chem.*; **48** (1976) 317.

¹¹¹ G.J. Buist, J.M. Barton, B.J. Howlin, J.R. Jones, M.J. Parker; *J. Mater. Chem.*; **6** (1996) 911.

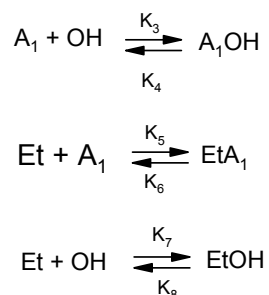
¹¹² V. Spacek, J. Pouchly, J. Biros; *Eur. Polym. J.*; **23** (1987) 377.

Así, una vez que se han formado grupos hidroxilo, la reacción sigue un camino autocatalítico mediante la formación de los complejos trimoleculares reactivos EOHA₁ y EOHA₂



donde E, A₁, A₂, A₃ y OH corresponde a epóxido, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria y el grupo hidroxilo respectivamente.

También se considerará la formación de complejos no-reactivos hidroxilo-amina primaria, y el grupo éter del epoxi con hidroxilo y con la amina primaria.



donde A₁, Et y OH se refieren a la amina primaria, el grupo éter del epoxi y el grupo hidroxilo respectivamente.

Mientras que los complejos reactivos EOH y EA₁ facilitan la reacción causando un incremento en la velocidad de reacción, los complejos no-reactivos reducirán la concentración de otras especies reactivas y por lo tanto retardarán la reacción.

Sobre estas bases, se pueden expresar las siguientes ecuaciones cinéticas para la reacción epoxi-amina:

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_1'[E][A_1]^2 + k_1[A_1][OH] + k_2[E][A_2][OH] \quad 3.2.2$$

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_1'[E][A_1]^2 + k_1[E][A_1][OH] + K_3[A_1][OH] - K_4[A_1OH] + K_5[A_1][Et] - K_6[EtA_1] \quad 3.2.3$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1'[E][A_1]^2 + k_1[E][A_1][OH] - k_2[E][A_2][OH] \quad 3.2.4$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[E][A_2][OH] \quad 3.2.5$$

$$\frac{d[A_1OH]}{dt} = K_3[A_1][OH] - K_4[A_1OH] \quad 3.2.6$$

$$\frac{d[EtA_1]}{dt} = K_5[A_1][Et] - K_6[EtA_1] \quad 3.2.7$$

$$\frac{d[EtOH]}{dt} = K_7[Et][OH] - K_8[EtOH] \quad 3.2.8$$

Las constantes de velocidad fueron determinadas por un método iterativo; para ello se dieron valores supuestos como valores de partida. En cada iteración, para cada conjunto de valores de las constantes, el sistema de ecuaciones diferenciales fue resuelto utilizando el método de Runge Kutta de 4° orden. Después de cada iteración, se compararon los perfiles de concentración calculados con los perfiles de concentración determinados en la sección anterior durante el seguimiento de la reacción mediante NIR.

Para el sistema PGE-anilina se determinaron las siguientes constantes de velocidad.

k_1' , $\text{Kg}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$	$= 0.0075 \times 10^{-3}$	k_1 , $\text{Kg}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$	$= 4.3 \times 10^{-3}$
k_2 , $\text{Kg}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$	$= 1.4 \times 10^{-3}$	K_3 , $\text{Kg mol}^{-1}\text{min}^{-1}$	$= 0.01 \times 10^{-3}$
K_4 , min^{-1}	$= 0.041 \times 10^{-3}$	K_5 , $\text{Kg mol}^{-1}\text{min}^{-1}$	$= 0.4 \times 10^{-3}$
K_6 , min^{-1}	$= 4 \times 10^{-3}$	K_7 , $\text{Kg mol}^{-1}\text{min}^{-1}$	$= 0.009 \times 10^{-3}$
K_8 , min^{-1}	$= 0.05 \times 10^{-3}$		

Para el sistema GDMPS-anilina, el mejor ajuste se obtuvo despreciando la formación de los complejos no-reactivos, habiéndose determinado las siguientes constantes de velocidad.

$$k_1', \text{ Kg}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1} = 2.7 \times 10^{-3} \quad k_1, \text{ Kg}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1} = 2.3 \times 10^{-3}$$
$$k_2, \text{ Kg}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1} = 2.4 \times 10^{-3}.$$

Puede verse que para el sistema GDMPS-anilina la constante k_1' , que corresponde a la adición no-catalítica de la amina primaria, tiene un valor ligeramente superior que la constante k_1 , que corresponde a la adición autocatalítica de la amina primaria, mientras que, para el sistema PGE-anilina, el valor de k_1' es prácticamente despreciable frente a la constante de velocidad k_1 . Esto confirma las observaciones realizadas anteriormente sobre los perfiles de concentración. El monómero que contiene silicio, el GDMPS, tiene una alta reactividad frente al curado con anilina.

En los estudios cinéticos de sistemas epoxi-amina, la relación de constantes de velocidad (R) de los grupos amino primarios y secundarios es muy importante; de hecho R está relacionada con la morfología de la red. Sin embargo, en la literatura se pueden encontrar valores de R muy discrepantes. Por ejemplo, Rozenberg⁵⁶ observó que algunos valores de R obtenidos por diferentes autores varían en más de una unidad.

Los valores de R obtenidos para las reacciones a 95 °C PGE-anilina y GDMPS-anilina en relaciones molares 2/1 fueron 0.32 y 0.45 respectivamente. El valor de R=0.32 para el sistema PGE-anilina es del mismo orden que el encontrado por Mijovic *et al.*¹¹³ a 110 °C; este valor nos indica que la amina secundaria es significativamente menos reactiva que la amina primaria.

En esencia, la relación de reactividad es una medida del efecto del consumo de átomos de hidrógeno de la amina primaria sobre la reactividad del átomo de nitrógeno de la amina secundaria del mismo grupo amino. Este efecto es también conocido como efecto de sustitución. Un efecto de sustitución negativo significa un decremento en la reactividad de la amina secundaria, mientras que la ausencia implica una reactividad igual para ambos tipos de nitrógeno.

En este estudio, el valor de R = 0.45 significa que hay prácticamente ausencia de efecto de sustitución; quiere decir que los hidrógenos de la amina primaria y los

¹¹³ J. Mijovic, J. Wijaya. *Macromolecules*. **27** (1994) 7589.

hidrógenos de la amina secundaria tienen una reactividad semejante. La ausencia del efecto de sustitución favorece la formación de una red entrecruzada aleatoria.

La importancia del efecto de sustitución radica en la implicación que guarda con la morfología de la red. Cuando los hidrógenos primarios son mucho más reactivos que los hidrógenos secundarios, intuitivamente se esperaría una predominancia inicial de cadenas lineales seguidas por un subsiguiente entrecruzamiento, resultando en una morfología de red diferente que podría llevar a propiedades diferentes.

3.3 Estudios cinéticos por DSC isotérmico

Después de haber realizado el estudio con un compuesto modelo, nos planteamos realizar el estudio cinético con un monómero difuncional que contiene silicio en su estructura (DGPMS) y compararlo con un monómero comercial que no contiene silicio, epikote 828 (DGEBA). Además, se prepararon mezclas de estos dos monómeros en diferentes proporciones molares y se procedió a curarlas con una diamina comercial (DDM) para establecer el efecto de la presencia del silicio en la cinética del curado. Las muestras preparadas se indican con los acrónimos ED (que son las iniciales de Epikote y DGPMS) seguido por las proporciones molares en las que se han mezclado (100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100).

Para realizar el análisis cinético isotérmico a partir de datos obtenidos por DSC, primero se tiene que establecer el intervalo de temperaturas en el cual se realizarán los experimentos y la entalpía total de curado. En nuestro caso, utilizamos como indicador las exotermas de curado dinámico (figura 3.3.1) y la temperatura de transición vítrea obtenida mediante un segundo barrido de temperatura después de un curado en régimen dinámico (datos que se recogen en la tabla 3.3.1).

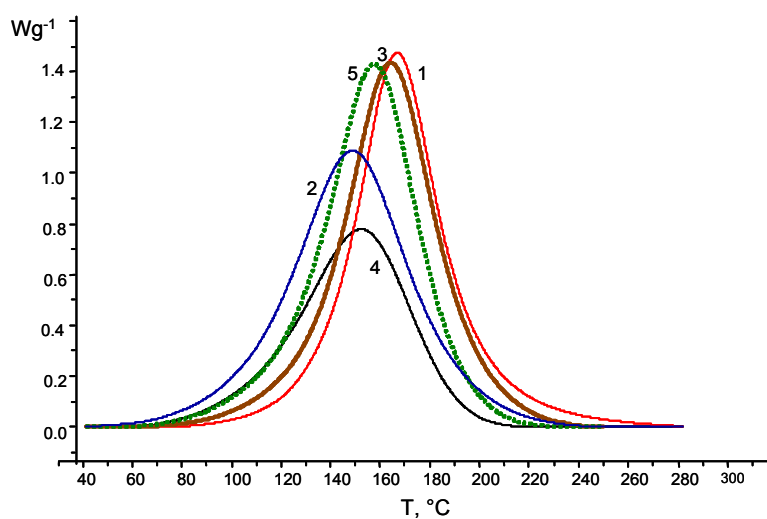


Figura 3.3.1. Exotermas de curado en régimen dinámico de las mezclas DGEBA-DGPMS con DDM, 10°C/min. (1) ED 100-0, (2) ED 75-25, (3) ED 50-50, (4) ED 25-75, (5) ED 0-100.

En experimentos dinámicos se observa que el valor de la entalpía de curado (ΔH_0) varía con la velocidad de calentamiento; sin embargo, Prime¹¹⁴ y otros autores han descrito que ΔH_0 es independiente de la velocidad de calentamiento en el intervalo de 2-20°C min⁻¹. En este estudio hemos considerado en todos los casos que ΔH_0 es igual al calor de reacción extrapolado a una velocidad de calentamiento de 0° C min⁻¹. Estos valores se recogen en la tabla 3.3.1 y están expresados en kilojoules por equivalente de epóxido.

Tabla 3.3.1. Valores de calor total de reacción y T_g de las muestras curadas.

muestra	T_g , °C	ΔH_0^1 , KJ ee ⁻¹
ED 100 0	155	101.0
ED 75 25	146	98.3
ED 50 50	125	92.0
ED 25 75	99	88.5
ED 0 100	77	75.7

¹ Las entalpías de curado están expresadas en kilojoules por equivalente de epóxido.

¹¹⁴ R.B. Prime; *Polym. Eng. Sci.*; **13** (1973) 365.

La entalpía de curado del ED 100-0 es similar al valor descrito en la literatura por otros investigadores^{53, 56, 58, 115} está descrito que mientras que para las mezclas la entalpía de curado disminuye cuando la proporción del monómero que contiene silicio aumenta. Estos valores son parecidos a los valores encontrados para el curado de otros monómeros que contienen silicio con DDM y que se mostrarán más adelante. La representación de la entalpía de curado frente al porcentaje en peso de DGPMS se muestra en la figura 3.3.2. Puede verse que existe una relación lineal ($r=0.999$) de los datos.

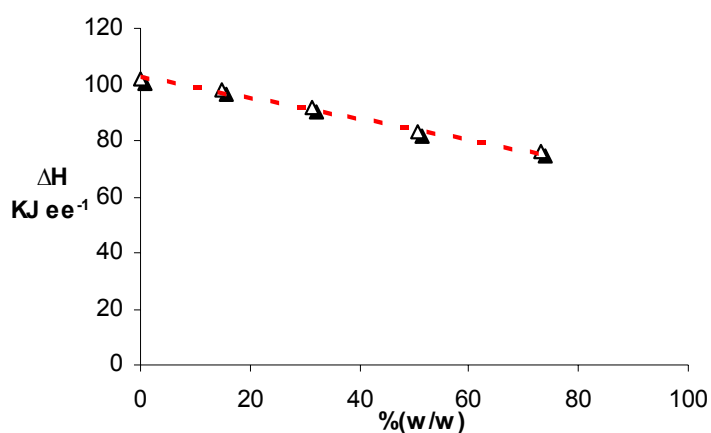


Figura 3.3.2. Representación de la entalpía de curado frente al porcentaje en peso de DGPMS.

El hecho de que el curado de monómeros basados en silicio tenga valores de entalpía de curado inferiores a los descritos en la literatura para reacciones de curado epoxi-amina puede ser debido a la presencia del silicio que probablemente tenga alguna influencia en la termodinámica de la reacción. Sin embargo, podría plantearse la duda de que sea debido a factores experimentales en la determinación de la entalpía, o, a que no se hubiera alcanzado una conversión total de los epóxidos. Para descartar estas últimas hipótesis, nos planteamos los siguientes interrogantes:

1. ¿Existe una conversión del 100%?
2. ¿Durante los experimentos tiene lugar la evaporación de algún monómero, disolvente o de agua?
3. ¿La reacción había comenzado antes de realizar los experimentos?

¹¹⁵ C.C. Riccardi, R.J.J. Williams; *J. Appl. Polym. Sci.*; **32** (1986) 3445

Para verificar si existía una conversión del 100%, se realizó el seguimiento de las reacciones por FTIR/ATR. Debido a limitaciones inherentes al sistema de calentamiento, las reacciones fueron realizadas en régimen isotérmico a temperaturas superiores a la T_g del material curado. En la figura 3.3.3 se muestran las bandas correspondientes al epóxido y a la amina para el curado de la muestra ED 0-100 con DDM a 110 °C.

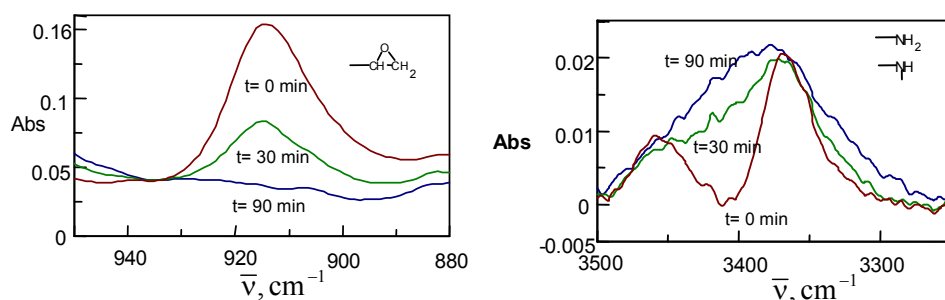


Figura 3.3.3. Espectros de IR para el curado de ED 0-100 con DDM a 110°C

Puede verse que al número de onda correspondiente a la banda del epóxido (914 cm^{-1}) la intensidad de la señal disminuye con el tiempo, hasta desaparecer al cabo de 90 minutos. Para la amina, se observan dos bandas a 3370 cm^{-1} y 3460 cm^{-1} al comienzo de la reacción. Con la evolución de ésta en esta zona aparece sólo una banda ancha, correspondiente a los grupos hidroxilo que se forman durante la reacción. Estas mismas observaciones fueron realizadas para todas las muestras. De los resultados anteriores se confirma que parece tener lugar la conversión del 100% de los grupos epóxido.

Los reactivos fueron mezclados disolviéndolos en una mínima cantidad de diclorometano; posteriormente el disolvente fue eliminado en el rotavapor y las mezclas fueron usadas inmediatamente para realizar los experimentos en el DSC. Este procedimiento es recomendado por algunos investigadores⁷⁶ para evitar un avance significativo de la reacción antes del experimento. Las cápsulas fueron pesadas antes y después de los experimentos no observándose variación de peso, por lo que descartamos que la disminución de entalpía sea debida a evaporación de disolvente o de reactivos.

Una vez investigadas las posibles causas ajenas a la presencia del silicio en la disminución de la entalpía de curado, se ha visto que ésta no es atribuible a ninguna

de ellas. Esto nos permite concluir que la menor entalpía de curado es debida a la presencia del silicio en el monómero.

Una vez determinada la ΔH_0 de reacción y establecido el intervalo de temperaturas de reacción, se realizaron los experimentos isotermos. Tenemos que considerar que en este caso el equipo necesita un tiempo de estabilización de potencia térmica, y que por lo tanto, parte de la entalpía de reacción no será registrada. Este efecto tiene mayor incidencia a temperaturas altas, puesto que la velocidad de reacción es mayor, lo que implica que el flujo de calor también será mayor.

En la tabla 3.3.2 se recogen los datos de entalpía de curado obtenidos mediante DSC para diferentes temperaturas seleccionadas alrededor de la T_g de cada material completamente curado. Como se puede ver, en todos los casos la entalpía aumenta con la temperatura de curado. Sin embargo, existe una temperatura por encima de la cual esta tendencia cambia debido a los factores inherentes a las condiciones de medida y que fueron comentados en el párrafo anterior. Con estas consideraciones, los datos experimentales a utilizar en el análisis cinético serán los datos registrados a temperaturas menores que ésta.

Tabla 3.3.2 Entalpías de reacción a las distintas temperaturas de curado.

ED 100-0		ED 75-25		ED 50-50		ED 25-75		ED 0-100	
T	ΔH	T	ΔH	T	ΔH	T	ΔH	T	ΔH
°C	J g ⁻¹	°C	J g ⁻¹	°C	J g ⁻¹	°C	J g ⁻¹	°C	J g ⁻¹
100	336	80	311	80	307	80	347	60	272
120	364	100	383	100	355	90	379	70	322
140	376	120	431	120	359	100	390	80	398
160	401	140	433	140	401	120	409	100	420
180	340	160	386	160	280	140	284	120	353

En estos estudios, el flujo de calor generado durante el curado, medido como una función del tiempo y de la temperatura, es directamente proporcional a la velocidad de reacción:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{\Delta H_0} \quad [3.3.1]$$

En esta expresión, dH/dt es la ordenada de la curva normalizada para la masa en un experimento isotérmico, y ΔH_0 es la entalpía total de la reacción de curado.

Las velocidades de reacción calculadas mediante la ecuación 3.3.1 se han representado frente al tiempo, obteniéndose las gráficas que se muestran en la figura 3.3.4. En ellas se puede apreciar que la velocidad de reacción parte de un valor distinto de cero, lo que se atribuye a las reacciones catalizadas por agentes externos que son dominantes sólo en las etapas iniciales del curado; además, las curvas exhiben un máximo a tiempos mayores que cero y luego decrecen con el tiempo, lo que es un comportamiento típico de las reacciones autocatalíticas.

Como podemos observar, a medida que aumenta la temperatura de curado, la velocidad de reacción es más alta y, tanto su aumento como su descenso, son más bruscos.

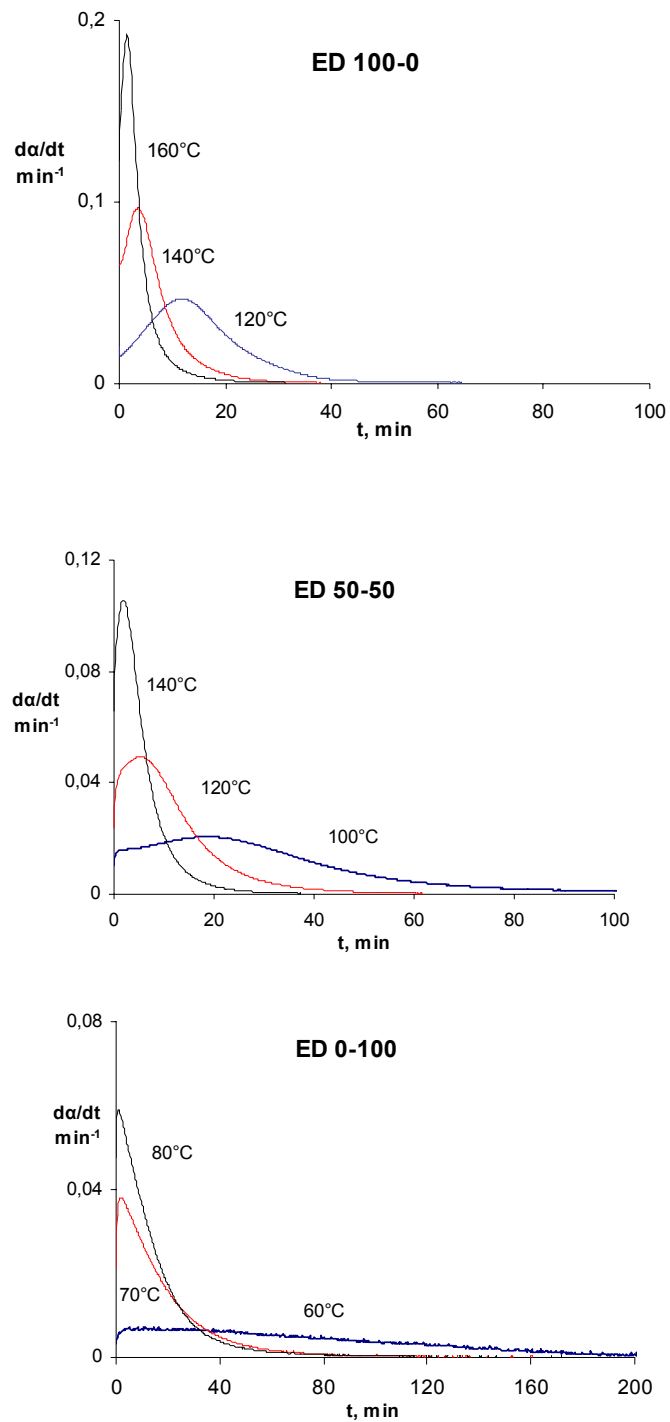


Figura 3.3.4. Velocidad de reacción frente al tiempo a diferentes temperaturas para ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100

Integrando la velocidad de reacción entre $t=0$ y un instante cualquiera t , se obtiene $\alpha(t)$, o sea, el grado de conversión en función del tiempo.

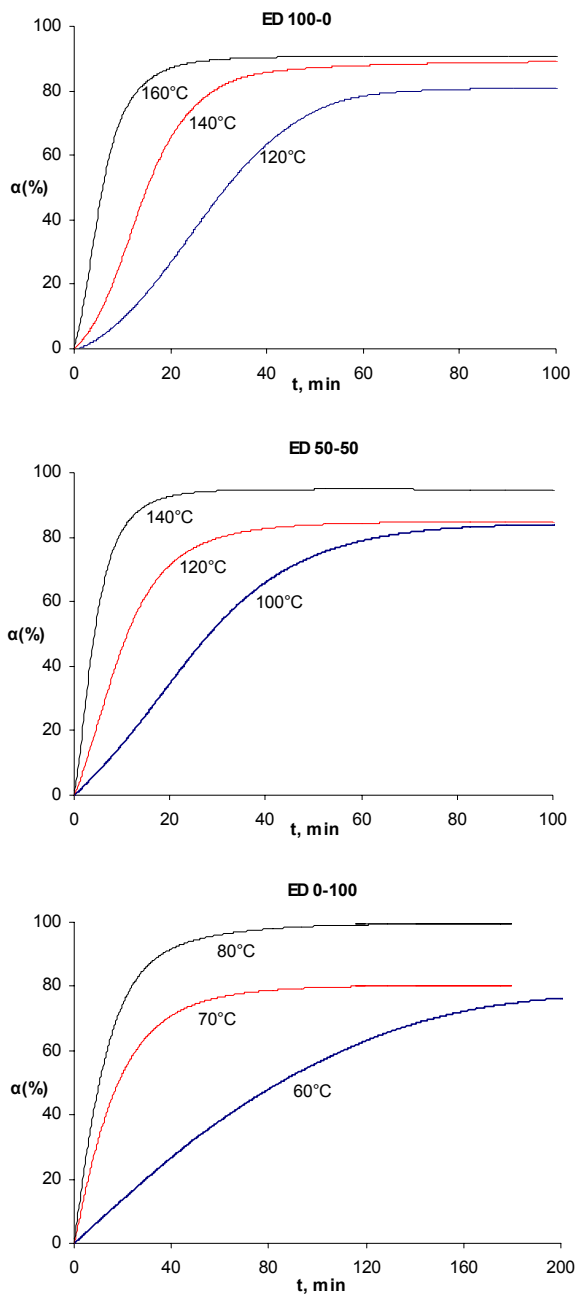


Figura 3.3.5. Grado de conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas para ED 100-0 , ED 50-50 y ED 0- 100.

Como se puede observar en la figura 3.3.5, α crece hasta alcanzar el grado de conversión máximo y, a partir de este valor, se puede considerar que la reacción se detiene, ya que α permanece prácticamente constante e independiente del tiempo. Este comportamiento es debido a que, a medida que la reacción avanza, el peso

molecular aumenta, y las cadenas empiezan a ramificarse y entrecruzarse, produciendo un aumento de la viscosidad del sistema, por lo que su movilidad se reduce hasta hacerse prácticamente nula.

Se puede observar además para todos los sistemas que, cuando la temperatura de curado es menor y/o próxima a la T_g (tabla 3.3.1), la conversión máxima alcanzada es menor debido a la vitrificación del sistema reaccionante.

En la figura 3.3.6 se muestran las gráficas de la velocidad de reacción frente a la conversión a diferentes temperaturas. En ellas se puede comprobar que, a pesar de que las formas de las gráficas varían ligeramente con la temperatura, la velocidad aumenta rápidamente al principio de la reacción, debido a que al aumentar la conversión se forman más grupos hidroxilo que catalizan la reacción, y posteriormente disminuye; sin embargo, este último cambio es más suave cuando la temperatura de curado es menor.

Para la muestra ED 100-0 (Figura 3.3.6), que corresponde a DGEBA curado con DDM, se puede observar que, para todas las temperaturas de curado estudiadas, la velocidad de reacción máxima se encuentra en un intervalo entre 20 y 40% de conversión, que es una característica que distingue a las reacciones autocatalíticas¹⁰⁴; este mismo comportamiento se observa también para el curado de la muestra ED 50-50 con DDM. Cuando el monómero que contiene silicio se encuentra en mayor proporción, este máximo se desplaza a conversiones inferiores. Así, puede verse en la figura 3.3.6 que para el curado de la muestra ED 0-100 (que corresponde al DGPMS puro) con DDM, la velocidad de reacción máxima se desplaza incluso hasta conversiones inferiores al 10%. Este comportamiento resulta concordante con el observado para el compuesto modelo (GDPMS) mediante NIR en el anterior apartado.

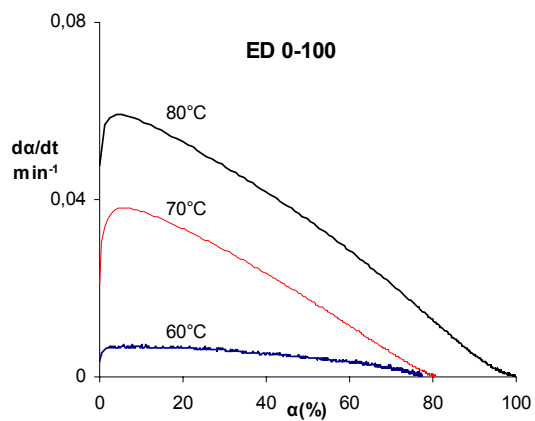
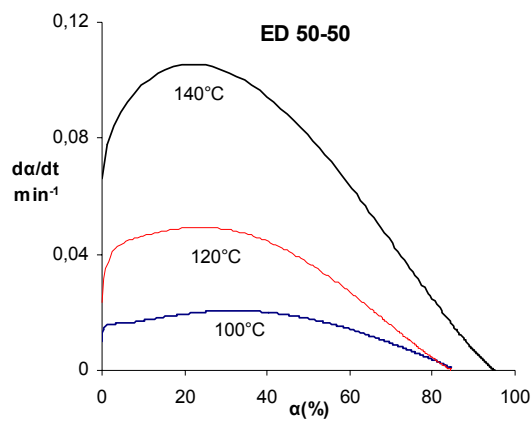
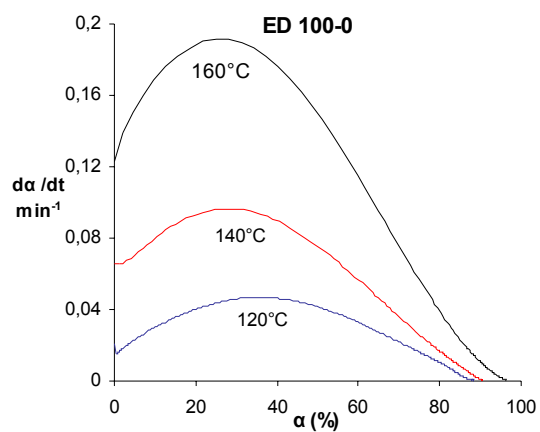


Figura 3.3.6. Velocidad de reacción frente a la conversión a diferentes temperaturas para ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100.

A continuación se determinaron los parámetros de Arrhenius y se estudió si los datos experimentales se ajustaban al modelo de Kamal (ecuación 3.1.4).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$$

Las constantes de velocidad k_1 fueron determinadas directamente de las curvas isotermas de velocidad de reacción al comienzo de la reacción de curado, $[d\alpha/dt]_{t=0}=k_1$. Estos valores se recogen en la tabla 3.3.3.

Tabla 3.3.3. Valores de los parámetros cinéticos determinados para la ecuación de Kamal.

muestra	T, °C	k_1, min^{-1}	k_2, min^{-1}	m	n	m+n
ED 100 - 0	100	0.0033	0.0789	0.7	1.5	2.2
	120	0.0151	0.2982	1.2	2.0	3.2
	140	0.0653	0.6145	1.3	2.1	3.4
	160	0.1224	0.8828	1.0	2.0	3.0
ED 75-25	80	0.0107	0.0380	0.3	1.3	1.6
	100	0.0383	0.0714	0.5	1.4	1.9
	110	0.1063	0.0973	0.5	1.5	2.0
	120	0.1215	0.1117	0.5	1.4	1.9
ED 50-50	100	0.0101	0.0369	0.5	1.2	1.7
	120	0.0236	0.1237	0.5	1.6	2.1
	140	0.0660	0.2417	0.7	1.5	2.2
	160	0.1965	0.2618	0.7	1.3	2.0
ED 25-75	70	0.0033	0.0163	0.2	1.1	1.3
	80	0.0059	0.0221	0.2	1.1	1.3
	100	0.0399	0.0478	0.3	1.2	1.5
	120	0.0822	0.0744	0.4	1.2	1.6
ED 0-100	60	0.0135	0.0092	0.3	1.4	1.7
	70	0.0208	0.0170	0.4	1.8	2.2
	80	0.0340	0.0257	0.2	1.0	1.2
	100	0.0724	0.1395	0.5	1.1	1.6

Existen diferentes aproximaciones de cálculo, que han sido aplicadas por algunos investigadores^{116, 117}, para la determinación de los parámetros cinéticos de la ecuación 3.1.4. Estos métodos por lo general están basados en suposiciones, las cuales están limitadas a reacciones donde el orden global es conocido. Una mejor aproximación para este cálculo es un método gráfico-analítico aplicado por Kenny¹¹⁸, que no utiliza restricciones en el orden global. En el presente estudio se utilizó este método, que se describe a continuación, para determinar los parámetros m , n y k_2 .

Tomando logaritmos en la ecuación 3.1.4 tenemos:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(k_1 + k_2\alpha^m) + n \ln(1 - \alpha) \quad [3.3.2]$$

Según el método de Kenny, si la representación de $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $\ln(1-\alpha)$ muestra un comportamiento lineal cuando $\alpha \rightarrow 1$, entonces estamos ante una reacción de orden n , cuyo valor se puede obtener de la pendiente de la gráfica. Por otro lado, en el caso de una reacción autocatalítica existe una región, generalmente en un intervalo $0.3 < \alpha < 0.7$, donde la representación de $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $\ln(1-\alpha)$ exhibe un comportamiento lineal y, por tanto, de la pendiente se puede obtener un primer valor de n con el cual iniciar los cálculos.

La ecuación 3.3.2 puede ser reestructurada de la siguiente forma:

$$\ln\left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1-\alpha)^n} - k_1\right] = \ln(k_2) + m \ln(\alpha) \quad [3.3.3]$$

Como el valor de k_1 es conocido y el valor de n se puede obtener de la gráfica de la ecuación 3.3.2, ahora se puede representar el término del lado izquierdo de la ecuación 3.3.3 frente a $\ln(\alpha)$. Así, de la ordenada en el origen se determina k_2 y de la pendiente se obtiene m . Generalmente, esta gráfica tiene un comportamiento lineal

¹¹⁶ J. Mijovic, J. Kim, J. Slaby; *J. Appl. Polym. Sci.*; **29** (1984) 1449.

¹¹⁷ F.Y.C. Boey, W. Qiang; *Polymer*, **41** (2000) 2081.

¹¹⁸ J.M. Kenny; *J. Appl. Polym. Sci.*; **51** (1994) 761.

desde $\alpha \rightarrow 0$ hasta la región donde la reacción pasa a ser controlada por la difusión ($\alpha > 0.7$).

Así, de esta manera se determina un primer conjunto de valores para los parámetros m , n y k_2 . Sin embargo, estos valores deben ser recalculados aplicando un procedimiento iterativo. La ecuación 3.1.4 puede ser nuevamente reestructurada para dar:

$$\ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(k_1 + k_2 \alpha)^m} \right] = n \ln(1 - \alpha) \quad [3.3.4]$$

Así, una vez que los valores de k_2 y m han sido determinados usando la ecuación 3.3.3, la parte izquierda de la ecuación 3.3.4 puede ser calculada y representada como una función de $\ln(1 - \alpha)$. De esta manera, la pendiente de la región lineal (la región controlada por la reacción química) nos dará un nuevo valor para n , que generalmente es próximo al que se determinó previamente. La ecuación 3.3.3 puede ser usada nuevamente para determinar los nuevos valores de k_2 y m , y estos valores pueden ser aplicados nuevamente en la ecuación 3.3.4. Este procedimiento iterativo suele ser repetido hasta que los valores de n , m y k_2 muestran una diferencia menor al 1% entre cálculos consecutivos.

Así, este procedimiento de cálculo fue aplicado al curado de todas las muestras. Los valores calculados para los parámetros cinéticos se recogen en la tabla 3.3.3.

Como era de esperar, para una misma muestra k_1 y k_2 aumentan con el incremento de temperatura.

El exponente cinético m representa una medida cualitativa de las reacciones de curado que siguen el camino autocatalítico. En nuestro caso podemos ver que la presencia del DGPMS reduce la importancia del camino autocatalítico en el curado. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos en el estudio con el compuesto modelo y con las observaciones realizadas anteriormente en las gráficas de da/dt frente a α .

En la figura 3.3.7 se muestra la comparación de los resultados de la predicción del modelo con los datos experimentales. Podemos ver que el modelo autocatalítico de Kamal se ajusta con buena precisión. Sin embargo, se observan desviaciones en las últimas etapas, las cuales son atribuibles al efecto de la difusión. No hay que olvidar que en este estudio la difusión y las reacciones de eterificación y homopolimerización no han sido tomadas en cuenta en el modelo cinético.

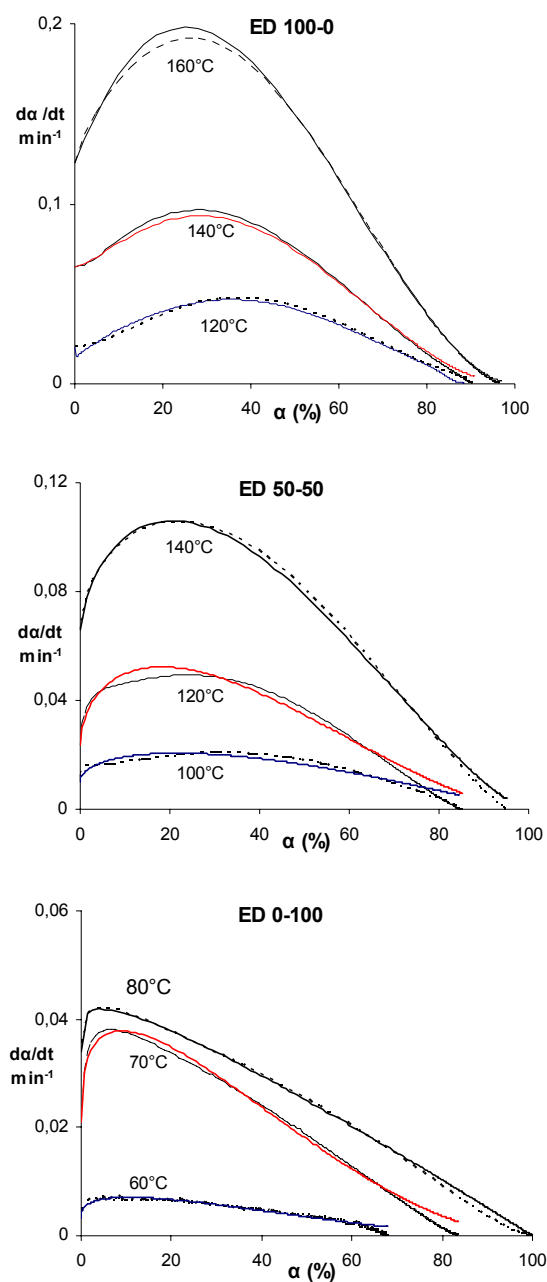


Figura 3.3.7. Velocidad de reacción frente a la conversión a diferentes temperaturas. Con línea continua se representan los datos del modelo autocatalítico y con línea segmentada los datos experimentales.

Las energías de activación y los factores pre-exponenciales han sido calculados usando la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.1.2). Tomando logaritmos a la ecuación 3.1.2 se obtiene:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad [3.3.5]$$

Si representamos $\ln(k)$ frente al inverso de la temperatura absoluta para cada temperatura de curado (figura 3.3.8), obtenemos una recta de cuya pendiente se determina la energía de activación y de cuya ordenada en el origen obtenemos el factor pre-exponencial.

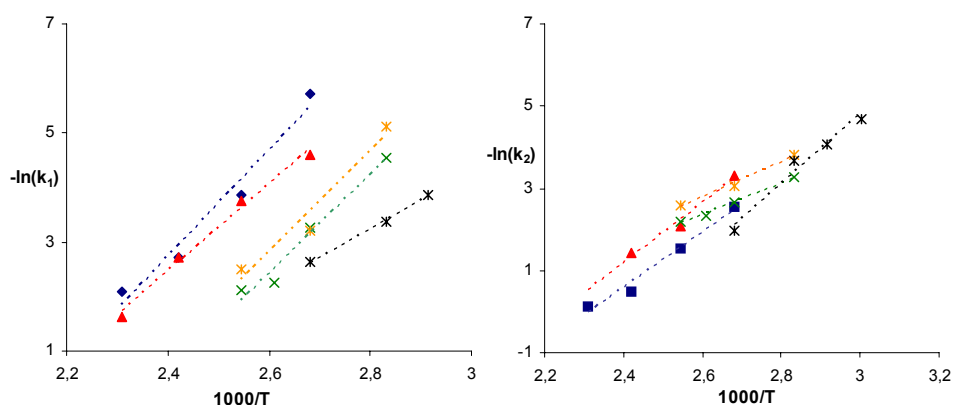


Figura 3.3.8. Representaciones de Arrhenius. $-\ln(k_1)$: ■ ED 100-0, × ED 75-25, ▲ ED 50-50, × ED 25-75, × ED 0-100; $-\ln(k_2)$: ■ ED 100-0, × ED 75-25, ▲ ED 50-50, × ED 25-75, × ED 0-100

Los valores de energía de activación y factor pre-exponencial calculados de esta manera se recogen en la tabla 3.3.4.

Tabla 3.3.4. Valores de energía de activación y factor pre-exponencial asociados a las constantes de velocidad k_1 y k_2 .

muestra	E_{a1} , KJ mol ⁻¹	$\ln(A_1, \text{min}^{-1})$	E_{a2} , KJ mol ⁻¹	$\ln(A_2, \text{min}^{-1})$
ED 100-0	83.2	21.2	54.1	15.1
ED 75-25	74.5	20.9	32.1	7.7
ED 50-50	66.5	16.7	44.7	11.3
ED 25-75	76.2	21.1	35.1	8.2
ED 0-100	82.5	11.5	69.7	20.4

Los valores de E_{a1} obtenidos son comparables con valores de energía de activación determinados por otros investigadores^{46, 119} cuando $\alpha \rightarrow 0$ y, dado que E_{a1} es la energía de activación obtenida a partir de las constantes de velocidad al inicio de la reacción (k_1), entonces podemos asumir que E_{a1} es la energía de activación de la adición de la amina primaria iniciada por la presencia de moléculas capaces de formar puentes de hidrógeno como agua u otras impurezas⁴⁶.

Por otro lado, E_{a2} es la energía de activación de la adición de la amina catalizada internamente⁷² por los grupos hidroxilo formados en la apertura del epóxido. Los valores obtenidos para este parámetro están de acuerdo con los valores descritos en la literatura para adiciones autocatalíticas de aminas^{104, 120, 121}.

Finalmente, se determinó la energía de activación efectiva, es decir la energía de activación independientemente del modelo de reacción, mediante análisis isoconversional a partir de los datos experimentales obtenidos a las diferentes temperaturas de curado. En la figura 3.3.9 se muestran las gráficas de la energía de activación frente a la conversión para las muestras ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 obtenidas mediante el método isoconversional integral (ecuación 3.1.7). En todos los casos, la energía de activación tiene un valor inicial máximo al comienzo de la reacción; luego decrece suavemente en un amplio intervalo de conversiones, aproximadamente entre 0.2 y 0.7. Finalmente, para conversiones mayores que 0.7 puede verse que la energía de activación decrece con mayor rapidez hasta llegar a un mínimo.

¹¹⁹ F.G.A.E. Huguein, M.T. Klein; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div.*; **24** (1985) 166.

¹²⁰ A. Moroni, J. Mijovic, E. Pearce, C.C. Foun; *J. Appl. Polym. Sci.*; **32** (1986) 3761.

¹²¹ C.C. Riccardi, H.E. Adabbo, R.J.J. Williams; *J. Appl. Polym. Sci.*; **29** (1984) 2481.

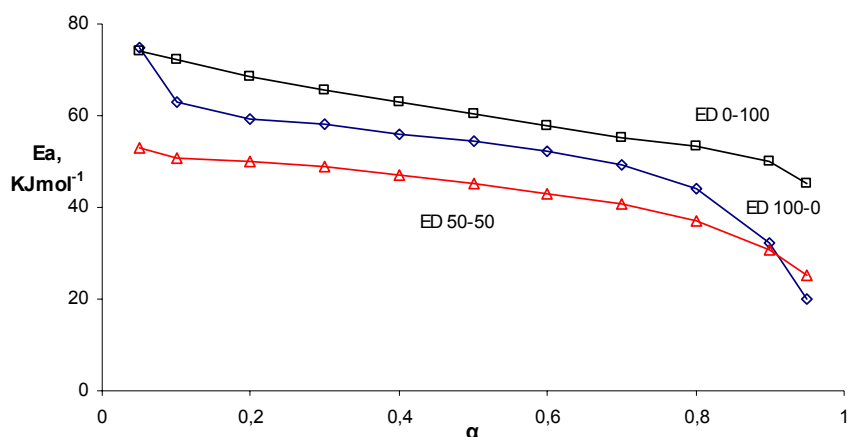


Figura 3.3.9. Gráficas de energía de activación frente a la conversión para ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100.

Este comportamiento es atribuido al efecto autocatalítico del proceso de curado una vez que la reacción ha comenzado. La etapa final está relacionada con los fenómenos de gelificación, vitrificación y en general, con la alta viscosidad del medio de reacción cuando la conversión es alta.

Si se realiza la comparación entre los valores de energía de activación determinados mediante el modelo de Kamal con la energía de activación determinada mediante análisis isoconversional, puede verse que el valor de E_{a2} es del orden de los valores de energía de activación para un intervalo de conversiones de 0.2 a 0.7. En la literatura⁷² está descrito que en este intervalo de conversiones tiene lugar la adición autocatalítica.

3.4 Estudios cinéticos por DSC dinámico

Las exotermas y las conversiones del proceso de curado de las mezclas ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 con DDM en régimen dinámico registradas a velocidades de calentamiento de 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 y 20.0 °C/min se muestran en la figura 3.4.1.

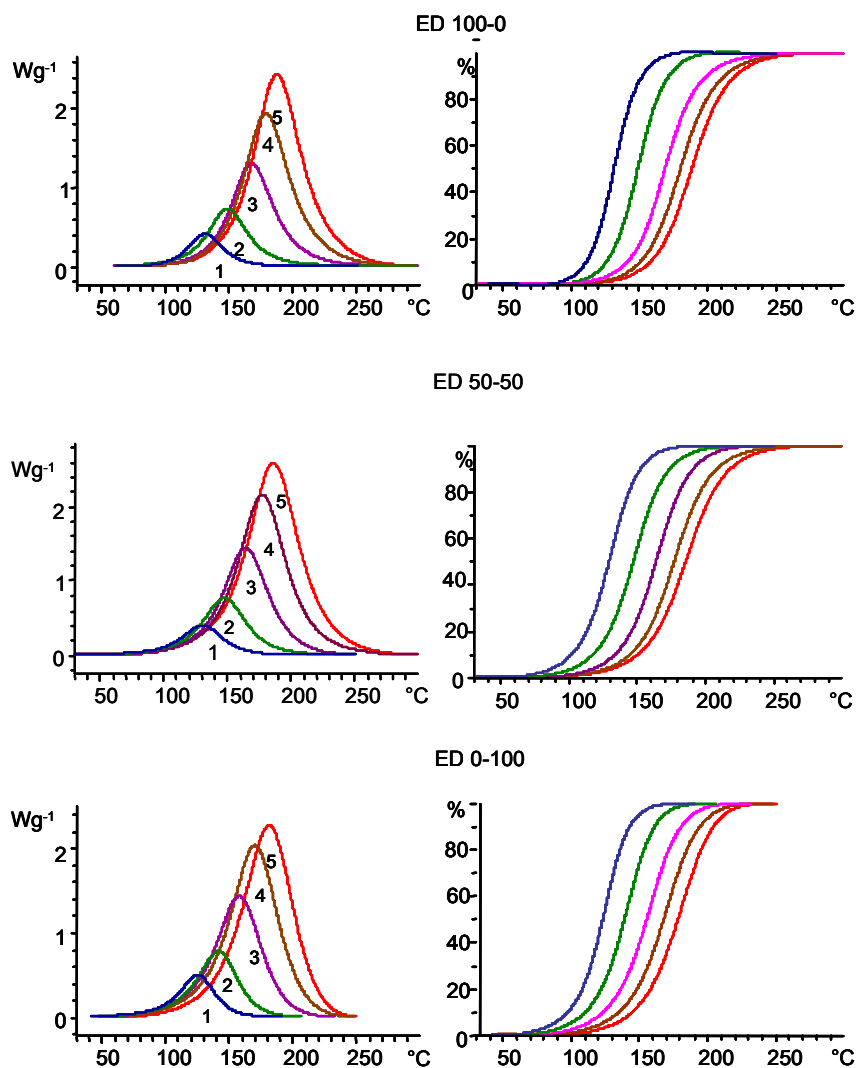


Figura 3.4.1. Exotermas y conversiones del curado de ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 con DDM en régimen dinámico con velocidades de calentamiento de: (1): 2.5 °C/min, (2): 5.0 °C/min, (3): 10.0 °C/min, (4): 15.0 °C/min y (5) 20.0 °C/min.

En todos los casos puede verse que, cuando la velocidad de calentamiento se incrementa las exotermas se desplazan a temperaturas mayores y el flujo de calor es mayor. Las conversiones fueron calculadas mediante integración de la exoterma.

En la figura 3.4.2 se muestran las exotermas de curado y las conversiones para las muestras ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 curadas a 10 °C/min. En la tabla 3.4.1 se recogen los valores de la temperatura *onset* y de la temperatura de máximo flujo de calor determinadas de las exotermas a 10.0 °C/min y la entalpía de curado obtenida por extrapolación a una velocidad de calentamiento de 0 °C/min para todas las muestras.

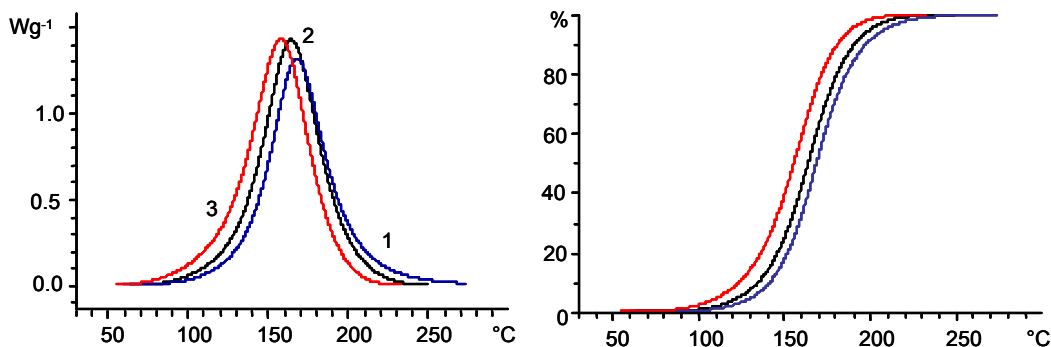


Figura 3.4.2. Exotermas y conversiones del curado de (1) ED 100-0, (2) ED 50-50 y (3) ED 0-100 con DDM en régimen dinámico con velocidad de calentamiento de 10.0 °C/min.

Puede verse que con el incremento de la proporción del monómero que contiene silicio la mezcla es más reactiva, lo que se refleja en la aparición de las exotermas a temperaturas ligeramente menores, por consiguiente a una determinada temperatura se tiene una conversión mayor.

Tabla 3.4.1. Parámetros determinados de las exotermas de curado de las muestras con DDM.

muestra	T _{onset} °C	T _{max.} °C	ΔH KJ ee ⁻¹
ED 100-0	135	168	101.0
ED 75-25	129	165	98.3
ED 50 -50	128	163	92.0
ED 25-75	104	152	88.5
ED 0-100	101	147	75.7

La energía de activación efectiva fue determinada por análisis isoconversional (ecuación 3.1.15) en el intervalo de conversiones de 0.05 a 0.95. Para cada conversión y para todas las velocidades de calentamiento, se representó $\ln(\beta/T^2)$ frente a $1/T$, obteniéndose una buena relación lineal en todos los casos ($r^2 > 0.99$), de cuya pendiente se determinó la energía de activación efectiva. En la figura 3.4.3 se muestran las gráficas de energía de activación frente a la conversión para el curado de las muestras ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 con DDM.

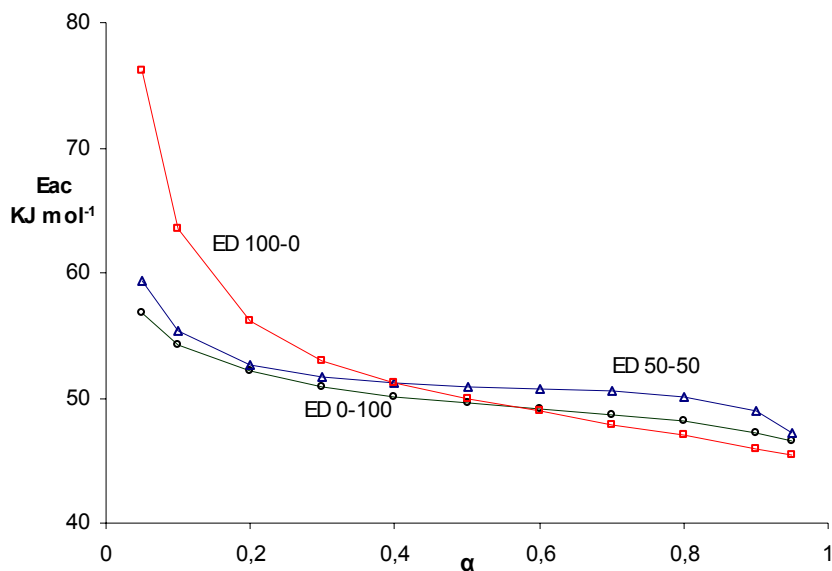


Figura 3.4.3. Gráfica de energía de activación frente a la conversión

Puede verse que no hay una diferencia significativa entre las energías de activación en el intervalo [0.3 - 0.7] de las distintas muestras. En todos los casos, la energía de activación es decreciente respecto a la conversión, lo que se corresponde con el comportamiento visto anteriormente en el curado isotérmico y que es propio de las reacciones autocatalíticas.

Para cada grado de conversión, si es conocido el modelo cinético, es posible calcular el factor pre-exponencial (A_{α}), obteniéndose de esta manera el triplete cinético E_{α} , A_{α} y $f(\alpha)$. A manera de ejemplo, se muestra el procedimiento para la selección del modelo cinético para el curado de la muestra ED 50-50 con DDM, utilizando los datos experimentales correspondientes a la velocidad de calentamiento de 10°C/min.

En primer lugar, se realizó el ajuste de los datos experimentales a varios modelos mediante el método de Coats-Redfern (ecuación 3.1.14). De esta manera, se realizó la representación de $\ln[g(\alpha)/T^2]$ frente a $1/T$ para estos modelos, algunos de los cuales se ajustaron a los datos experimentales con una buena correlación. En la tabla 3.4.2 se recogen los valores de la energía de activación y del factor pre-exponencial calculados con estos modelos.

Tabla 3.4.2. Energía de activación, factor pre-exponencial y coeficiente de correlación para los modelos que se ajustaron a los datos experimentales.

modelo	f(α)	E KJ mol ⁻¹	Ln(A, min ⁻¹)	r
A ₄	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	14.5	1.6	0.997
n=2	$(1-\alpha)^2$	113.7	31.4	0.997
n+m=2, n=1.5	$\alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$	53.3	14.5	0.998
F ₁	$(1-\alpha)$	79.4	21.0	0.996
A ₃	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	21.7	3.9	0.997
A _{3/2}	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	50.5	12.7	0.997
n=1.5	$(1-\alpha)^{1.5}$	95.4	25.9	0.998
n+m=2, n= 1.9	$\alpha^{0.1}(1-\alpha)^{1.9}$	101.7	28.1	0.998

Como puede verse, a pesar de que todos los modelos dan un buen ajuste, sólo con dos de ellos se obtiene un valor de energía de activación próximo a la energía de activación efectiva promedio (~ 50 KJ mol⁻¹) determinada anteriormente por análisis isoconversional, los modelos n+m=2 con n=1.5 y A_{3/2}. Por consiguiente, el modelo tiene que seleccionarse entre estos dos.

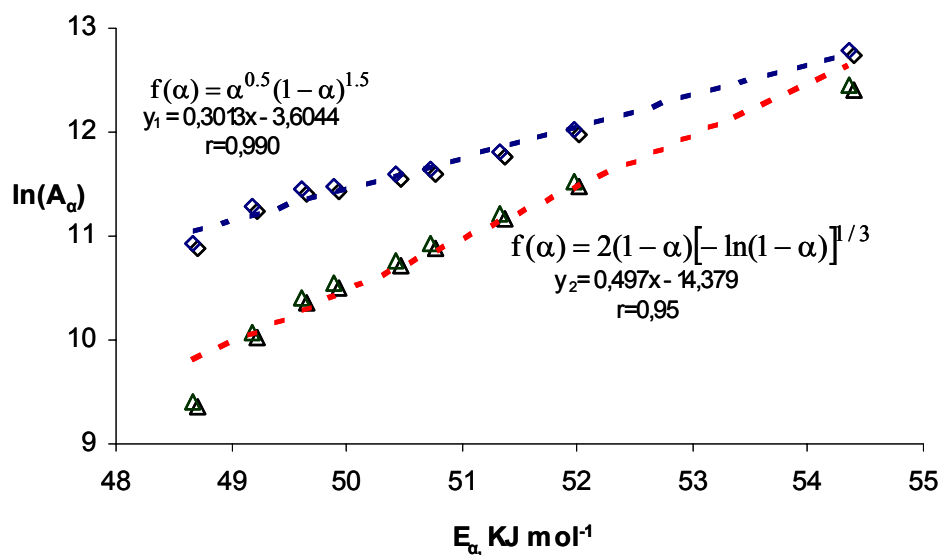
Para establecer el modelo cinético, usamos los parámetros isoconvensionales y las relaciones isocinéticas (IKRs). De los parámetros $\ln[A_\alpha/g(\alpha)]$ y E_α mostrados en la tabla 3.4.3 y la función $g(\alpha)$, se calculó A_α para ambos modelos, datos que se recogen en la misma tabla.

Tabla 3.4.3. Parámetros cinéticos obtenidos mediante análisis isoconversional (ecuación 3.1.15).

α	E_{α} KJ mol ⁻¹	$\ln[A_{\alpha}/g(\alpha)]$	r	$f(\alpha) = \alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$ $\ln(A_{\alpha}, \text{min}^{-1})^1$	$f(\alpha) = 2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $\ln(A_{\alpha}, \text{min}^{-1})^1$
0.1	54.3	15.1	0.998	12.8	12.5
0.2	52.0	13.8	0.999	12.0	11.5
0.3	51.3	13.4	0.999	11.8	11.2
0.4	50.7	13.0	0.998	11.7	10.9
0.5	50.4	12.7	0.999	11.6	10.8
0.6	49.9	12.4	0.999	11.5	10.5
0.7	49.6	12.1	0.999	11.5	10.4
0.8	49.2	11.7	0.999	11.3	10.1
0.9	48.7	10.9	0.999	10.9	9.4

¹ Factor pre-exponencial obtenido al sustituir la función $g(\alpha)$ para cada modelo en $\ln[A_{\alpha}/g(\alpha)]$

Posteriormente, representando E_{α} frente a $\ln(A_{\alpha})$, fue determinada la relación isocinética para cada modelo (figura 3.4.4). En cada caso, la temperatura isocinética (T_{iso}) fue determinada de la pendiente de la relación isocinética, obteniéndose los siguientes valores: 126 °C para el modelo $n+m=2$ con $n=1.5$ y -31 °C para el modelo $A_{3/2}$.

Figura 3.4.4. Relación isocinética para los modelos $n+m=2$ con $n=1.5$ y $A_{3/2}$.

El modelo autocatalítico $f(\alpha) = \alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$ fue seleccionado como el que describe mejor el proceso de curado de la muestra, debido a que presenta una mejor

correlación y tiene un valor de temperatura isocinética (T_{iso}) que está dentro del intervalo de temperaturas en el que tiene lugar el curado.

En la figura 3.4.5 se muestra la representación del logaritmo de la constante de velocidad frente al inverso de la temperatura absoluta, para algunos valores de energía de activación. Los valores del factor pre-exponencial, para cada energía de activación, fueron calculados usando la relación isocinética para el modelo seleccionado y $\ln(k)$ usando la ecuación de Arrhenius. Puede observarse que si la energía de activación varía ligeramente a temperaturas próximas a la T_{iso} , no se aprecia variación en la constante de velocidad.

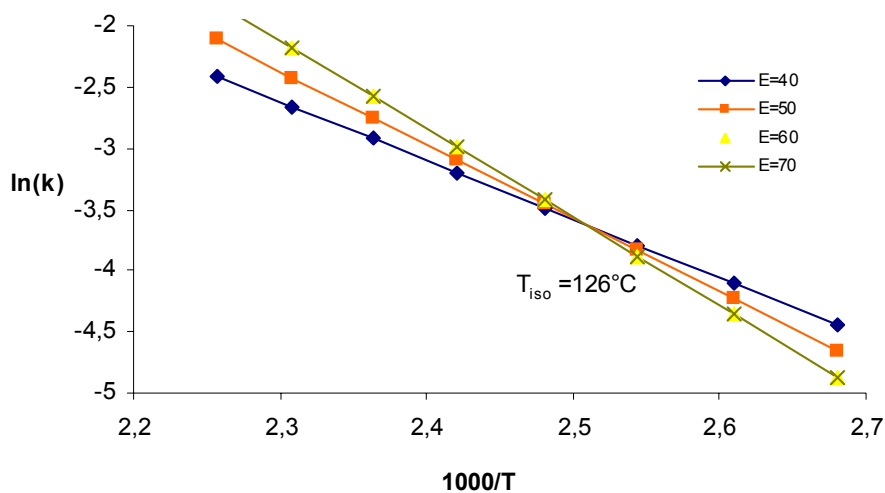


Figura 3.4.5. Representación de $\ln(k)$ frente a $1/T$ para algunos valores de energía de activación

El procedimiento seguido para la selección del modelo cinético del curado dinámico de la muestra ED 50-50 con DDM, fue aplicado para determinar el modelo cinético del curado de las muestras restantes. Los resultados de este estudio se recogen en la tabla 3.4.4.

Tabla 3.4.4. Triplete cinético y temperatura isocinética determinados para el curado dinámico de las muestras con DDM.

muestra	modelo	E _a efectiva ¹ KJ mol ⁻¹	E _a modelo KJ mol ⁻¹	ln(A, min ⁻¹) ²	T _{iso} °C
ED 100-0	$f(\alpha) = \alpha (1-\alpha)^2$	50.4	54.3	16.5	151
ED 75-25	$f(\alpha) = \alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$	44.3	42.7	10.3	130
ED 50-50	$f(\alpha) = \alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$	50.4	53.3	11.6	126
ED 25-75	$f(\alpha) = \alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$	45.7	43.7	10.9	100
ED 0-100	$f(\alpha) = \alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$	51.2	50.0	13.7	128

¹Energía de activación promedio en el intervalo de conversiones de 0.2 a 0.8.

²Factor pre-exponencial promedio en el intervalo de conversiones de 0.2 a 0.8 obtenido al sustituir la función $g(\alpha)$ para cada modelo en el término $\ln[A_0R/Eg(\alpha)]$ de la ecuación 3.1.15.

Como se puede ver, el curado de las mezclas DGEBA/DGPMS con DDM en régimen dinámico tiene lugar mediante un mecanismo autocatalítico. Por otro lado, si se comparan los parámetros cinéticos determinados para el curado dinámico con los determinados para el curado isotérmico, se puede ver que, a pesar de que los valores de la energía de activación y del factor preexponencial son diferentes, estos tienen un comportamiento similar respecto a las proporciones de los respectivos monómeros en las mezclas. Así, se puede ver que los parámetros correspondientes al curado de las mezclas ED 25-75 y ED 75-25 son menores en ambos casos.

3.5 Gelificación y vitrificación.

Para todas las muestras, se estudió el comportamiento viscoelástico de la mezcla reactiva durante la reacción de curado con DDM, tanto en régimen dinámico como isotérmico, con el propósito de determinar el punto de gelificación. Este estudio se llevó a cabo en un DMTA utilizando una mordaza de cizalla. Para realizar los experimentos, las muestras se impregnaron en un soporte de fibra de vidrio previamente silanizada. El estudio se realizó a diferentes frecuencias tanto para el régimen dinámico como para el isotérmico, determinándose el punto gel como el punto en el cual los módulos de almacenamiento y de pérdidas son iguales, es decir el punto donde la tangente de pérdidas es igual a 1.

Los experimentos en régimen dinámico se llevaron a cabo a diferentes velocidades de calentamiento (para cada velocidad de calentamiento se usaron varias frecuencias). Paralelamente, se realizó el curado de muestras de la misma matriz en el

DSC con el mismo programa de calentamiento para determinar la conversión. En cada caso, se determinó la temperatura a la que tiene lugar la gelificación en el DMTA y con esta temperatura se determinó la conversión alcanzada con los datos obtenidos del DSC, como se muestra en la figura 3.5.1 para el curado del ED 100-0 con DDM. En todos los casos, la conversión determinada en la gelificación fue independiente de las condiciones experimentales, lo que es razonable puesto que la gelificación es un fenómeno isoconversional; además los valores de conversión encontrados, en todos los casos, son muy próximos a los teóricos determinados por la ecuación de Flory.

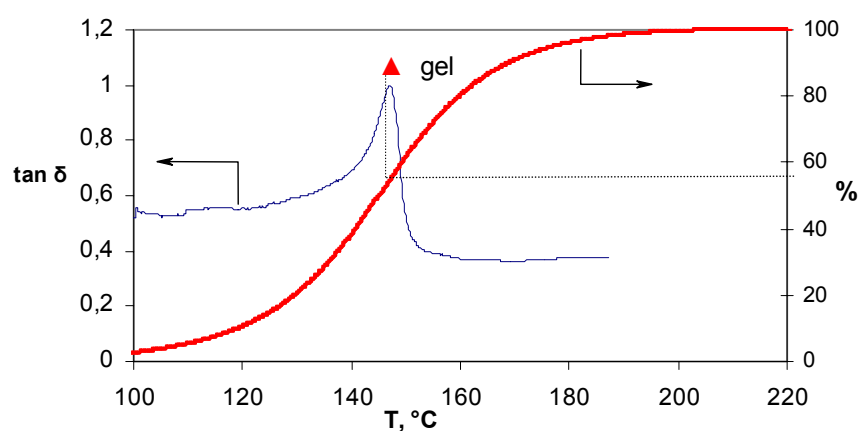


Figura 3.5.1. Determinación del punto de gelificación para el curado de ED 100-0 con DDM en régimen dinámico con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y a una frecuencia de 1 Hz.

Los experimentos en régimen isotérmico se llevaron a cabo con una metodología similar a la seguida en los experimentos dinámicos. Es decir, se realizaron los experimentos de forma paralela en el DMTA y en el DSC. En la figura 3.5.2 se muestran los gráficos de $\tan(\delta)$ (para $f=1$ Hz) y de conversión frente al tiempo para el curado isotérmico a 120 °C de ED 100-0 con DDM.

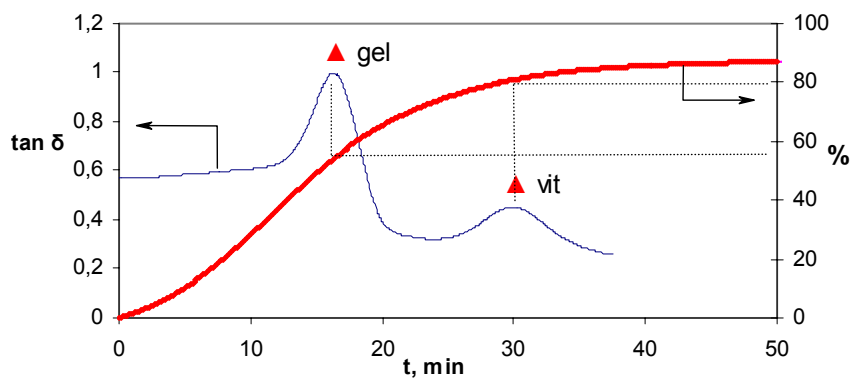


Figura 3.5.2. Determinación del punto de gelificación para el curado isotérmico de ED 100-0 con DDM a 120°C y a una frecuencia de 1 Hz.

En el gráfico de $\tan(\delta)$ puede verse que existen dos máximos, aproximadamente a 17 y 30 minutos. El primer máximo, que corresponde a una conversión del 56%, es el punto de gelificación, y el segundo máximo, que corresponde a una conversión de ~80%, está asociado con la vitrificación. En este caso, la vitrificación se puede observar porque la reacción tiene lugar a una temperatura mucho menor que la $T_{g\infty}$ del material.

Al igual que en régimen dinámico, la conversión en el punto de gelificación fue siempre la misma independientemente de la temperatura de curado o de la frecuencia empleada. En la tabla 3.5.1 se recogen los datos correspondientes a la gelificación y vitrificación para el curado con DDM de todas las muestras. Si se analiza el valor de la conversión en el punto de gelificación, x_{gel} , en las gráficas de energía de activación versus conversión, en las figuras 3.3.9 y 3.4.3, puede verse que en la gelificación la velocidad de reacción está controlada por la reacción química. Estos resultados están de acuerdo con los descritos por otros investigadores para algunos sistemas termoestables⁷⁶.

Tabla 3.5.1. Conversiones en el punto de gelificación y de vitrificación durante el curado de las muestras con DDM.

muestra	Gelificación	Vitrificación, TMDSC		
	X^1	pseudo-lineal X^2	pseudo-isotermo T, °C	X^3
ED 100-0	0.55	0.92	120	0.82
ED 75-25	0.55	0.95	120	0.80
ED 50-50	0.56	0.93	120	0.82
ED 25-75	0.56	0.93	80	0.82
ED 0-100	0.58	0.95	70	0.79

¹La conversión se determinó al tiempo correspondiente a $\tan\delta=1$

²La conversión se determinó a la temperatura correspondiente al punto medio de ΔC_p^*

³La conversión se determinó al tiempo correspondiente al punto medio de ΔC_p^*

Como se ha mencionado antes, la vitrificación es un proceso de relajación viscoelástica, que puede ser dependiente de la frecuencia, teniendo lugar a tiempos menores cuando se incrementa la frecuencia. Esto quiere decir que a diferencia de la gelificación no es un proceso isoconversional, puesto que depende de las condiciones experimentales. Por otro lado, la vitrificación suele tener lugar a conversiones altas. En el ejemplo mostrado en la figura 3.5.2 puede verse que ésta ocurre a una conversión del 80%, lo que justifica las pequeñas desviaciones del modelo que encontramos en el estudio cinético isotérmico, dado que a partir de este punto la velocidad de reacción está controlada por la difusión.

La vitrificación se puede detectar por DMTA sólo en régimen isotérmico y cuando la temperatura de curado es muy inferior a la T_g del material. Sin embargo, el TMDSC es una técnica que permite detectar el fenómeno de vitrificación no solo durante el curado isotérmico sino también en régimen dinámico. De esta manera, se llevaron a cabo las reacciones de curado de las muestras con DDM con programas de calentamiento pseudo-isotérmico y pseudo-lineal. En los programas pseudolineales de calentamiento, se realizaron experimentos variando la amplitud, y la velocidad media de calentamiento para una mejor detección de la vitrificación. En los programas de calentamiento pseudoisotérmicos, se trabajó con diferentes temperaturas por debajo y por encima de la T_g y variando la amplitud para una mejor detección de los cambios de capacidad calorífica y por tanto de la vitrificación.

En la figura 3.5.3 se muestran las gráficas del módulo de la capacidad calorífica compleja durante el curado con un programa de calentamiento pseudolineal

del ED 100-0 con DDM, así como de la conversión y del módulo de la capacidad calorífica para el material curado (segundo calentamiento) frente a la temperatura. Puede verse que bajo las condiciones de curado pseudo-lineal, el módulo de la capacidad calorífica compleja tiene un comportamiento complejo y se pueden observar dos transiciones. Inicialmente se puede apreciar un suave incremento de la capacidad calorífica, probablemente asociado con una disminución de viscosidad del sistema reactivo con la temperatura. Posteriormente, la capacidad calorífica decrece (en un intervalo de conversiones entre 85% y 98% con un punto medio ~90%) hasta llegar a un mínimo. Este decrecimiento está asociado con la vitrificación del sistema. Finalmente, este decrecimiento es seguido por un incremento, el cual es atribuido a la devitrificación. El sistema devitrifica cuando la temperatura alcanza la $T_{g\infty}$ (~ 155 °C). Puede verse que el punto medio de esta zona de crecimiento de la capacidad calorífica coincide con el punto de inflexión en la curva de capacidad calorífica del material curado (segundo calentamiento), que es igual a la $T_{g\infty}$ del material.

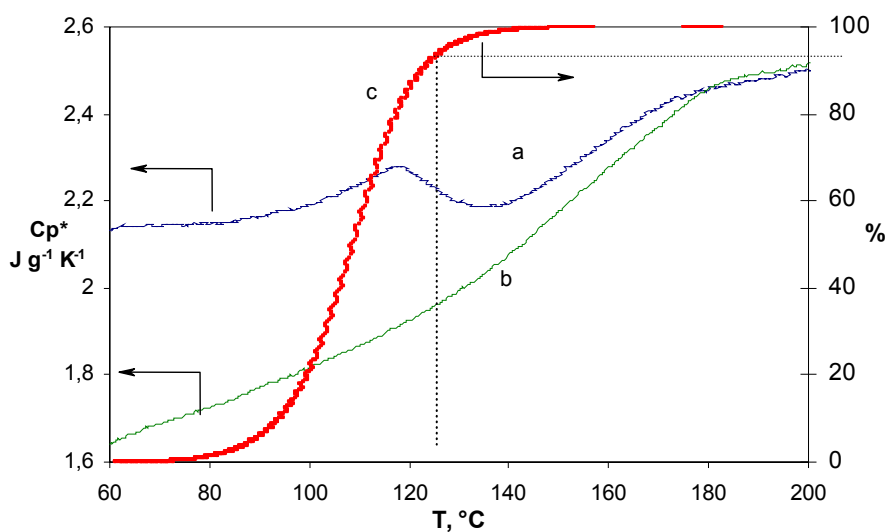


Figura 3.5.3. Estudio de la vitrificación para el curado dinámico (calentamiento pseudolineal) de ED 100-0 con DDM, por TMDSC: velocidad de calentamiento media = 1 °C, amplitud = 0.5 °C, frecuencia = 1 min. a: IC_p^* durante el curado, b: IC_p^* del material curado, c: conversión.

Durante el curado en régimen pseudoisotérmico (figura 3.5.4) puede verse que el IC_p^* inicialmente crece hasta un máximo y luego decrece. Este incremento inicial del IC_p^* puede ser atribuido a la formación inicial de una estructura lineal por reacción de

la amina primaria con los grupos epoxi. Según Cassettari *et al.*¹²² esta reacción implica un incremento en la entropía configuracional o número de estados configuracionales del sistema, y por consiguiente un incremento de la capacidad calorífica. Al mismo tiempo, la amina secundaria reacciona con una constante de velocidad menor^{56, 123, 124} para dar la amina terciaria. En esta reacción se espera un decremento del número de estados configuracionales de la estructura, resultando en un pequeño decremento en el IC_p^* . Algunos investigadores¹²² estiman que los cambios en la capacidad calorífica pueden llevarnos a distinguir entre reacciones amina primaria-epoxi y amina secundaria-epoxi.

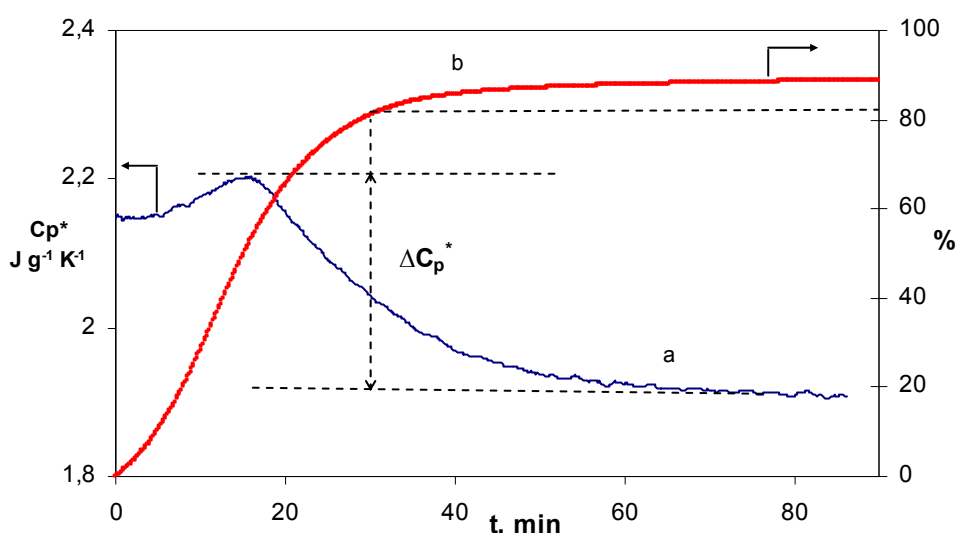


Figura 3.5.4. Estudio de la vitrificación para el curado pseudoisotérmico a 120 °C de ED 100-0 con DDM, por TMDSC, amplitud = 0.5 °C, frecuencia = 1 min. a: IC_p^* durante el curado, b: conversión.

A partir del máximo se produce un decrecimiento pronunciado de la capacidad calorífica compleja, $\Delta C_p^* \sim 0.3 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, correspondiente a pequeños incrementos en el grado de conversión que es menos pronunciado al alejarnos de la transición vítrea. Este efecto indica que el decrecimiento en el IC_p^* está relacionado con la vitrificación del sistema. En este punto, puede definirse un tiempo de vitrificación empírico como el punto medio del decrecimiento de ΔC_p^* , que, como se ve, corresponde

¹²² M. Cassettari, G. Salvetti, E. Tombari, S. Veronesi, G.P. Johari; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*; **31** (1993) 199.

¹²³ D. Verchere, H. Sauterau, J.P. Pascault, C.C. Riccardi, S.M. Moschiar, R.J.J. Williams; *Macromolecules*; **23** (1990) 725.

¹²⁴ S. Paz-Abuin, M. Pazos Pellin, M. Paz-Pazos, A. López-Quintela; *Polymer*; **38** (1997) 3795.

aproximadamente al 82% de conversión. Este valor está de acuerdo con el determinado por DMTA y que se muestra en la figura 3.5.2. Si se analizan los valores de conversión en la vitrificación (recogidos en la tabla 3.5.1), tanto en régimen dinámico como pseudoisotérmico, en los gráficos de energía de activación de las figuras 3.3.9 y 3.4.3 puede verse que para conversiones mayores del 80% la velocidad de reacción está controlada por la difusión.

En este capítulo se recoge la preparación de los polímeros y la evaluación de sus propiedades dinamomecánicas, térmicas y de retardancia a la llama. Las propiedades mecánicas de todos los polímeros han sido evaluadas por análisis termodinamomecánico y se han establecido relaciones entre los distintos parámetros y la estructura química y la densidad de entrecruzamiento. También se ha estudiado la estabilidad térmica de los polímeros que contienen silicio en su estructura, relacionando la estructura química del polímero y la presencia del silicio con el proceso de degradación y el resto carbonado obtenido a alta temperatura. Finalmente, la retardancia a la llama ha sido evaluada por aplicación del test del índice limitante de oxígeno.

4.1 Preparación de los polímeros

Las condiciones de curado para la obtención de los polímeros fueron determinadas mediante DSC dinámico e isotérmico. Los análisis por DSC se llevaron a cabo con mezclas de los glicidilos y las aminas correspondientes, en cantidades estequiométricas, obtenidas mediante mezclado mecánico. De esta manera, las temperaturas de curado y postcurado fueron determinadas mediante DSC dinámico y los tiempos correspondientes mediante DSC isotérmico. La muestra, curada mediante DSC isotérmico, fue sometida a un nuevo barrido de temperatura para verificar el curado completo de la misma.

En la figura 4.1.1 se muestran las exotermas del curado de los monómeros DGPMS, DGDPS y BGDMSB con DDM. Puede verse que no existe una diferencia de reactividad apreciable entre ellos.

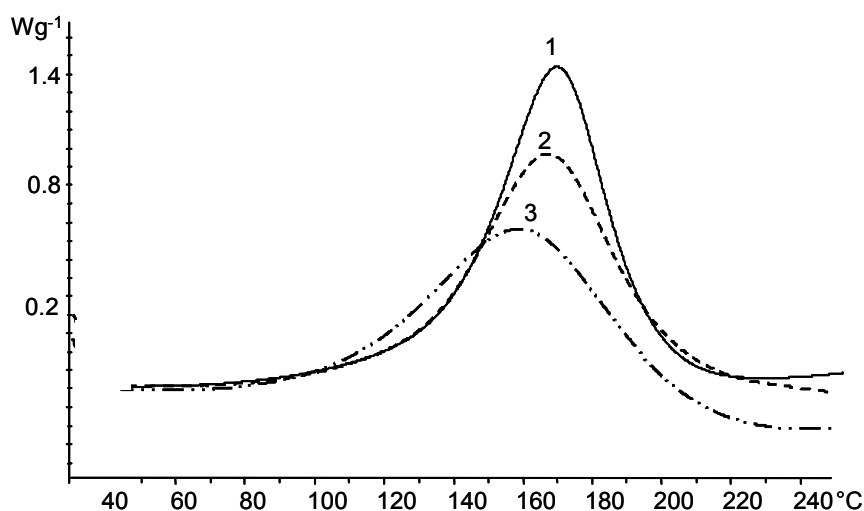


Figura 4.1.1. Exotermas de curado de (1) DGPMS, (2) DGDPS, (3) BGDMSB con DDM registradas a 10 $^{\circ}C/min$.

En la figura 4.1.2 se muestran las exotermas correspondientes al curado en régimen dinámico de las mezclas ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 con DDM. El comportamiento del curado de las mezclas DGEBA/DGPMS con DDM ha sido ampliamente discutido en el capítulo anterior.

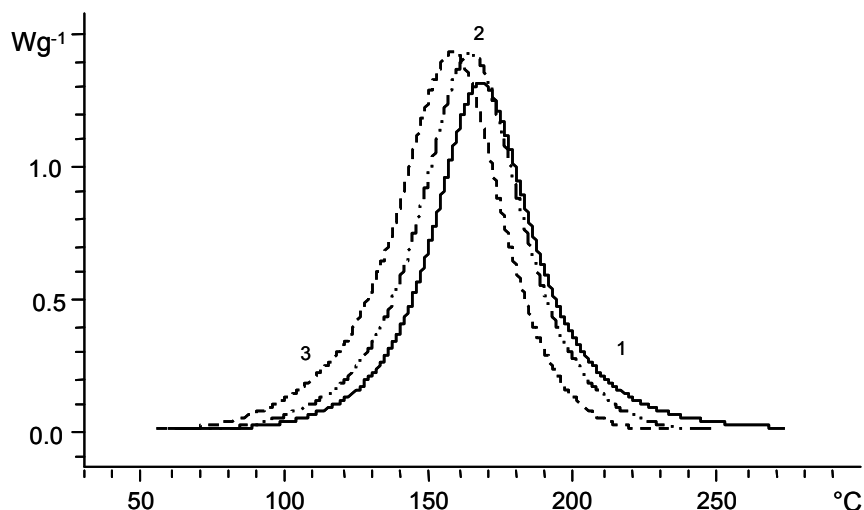


Figura 4.1.2. Exotermas del curado de (1) ED 100-0, (2) ED 50-50, (3) ED 0-100 con DDM en régimen dinámico con velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}C/min$.

El comportamiento del curado de los sistemas DGEBA/BAMPO y DGEBA/2DOPO-A fue estudiado por DSC dinámico. En la figura 4.1.3 se muestran las exotermas del curado junto con la exoterma del curado del sistema DGEBA/DDM a

modo de comparación. Los picos de las exotermas aparecen 168 °C, 182 °C y 225 °C para el curado con DDM, BAMPO, 2DOPO-A respectivamente. El agente de curado que exhibe la exoterma con el máximo a menor temperatura, bajo las mismas condiciones de curado, es lógicamente más reactivo frente a las resinas epoxi.

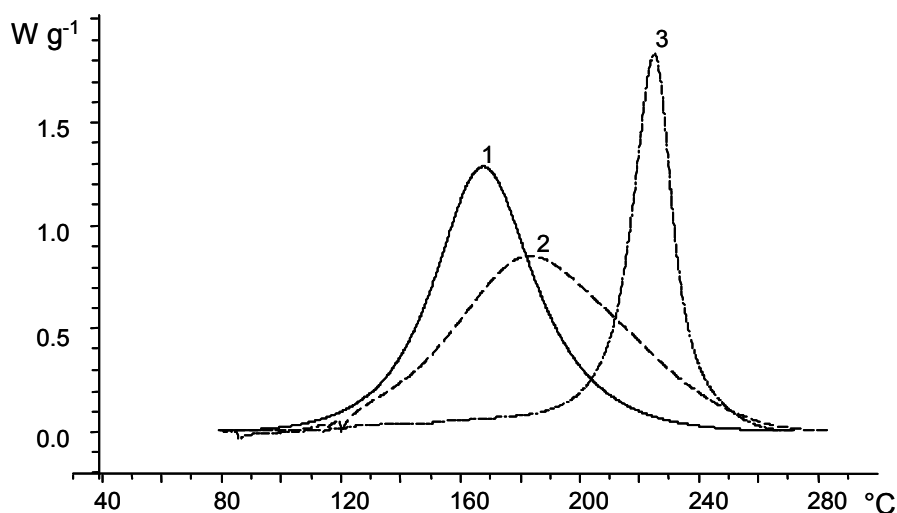


Figura 4.1.3. Exotermas de las reacciones de curado del DGEBA con: (1) DDM, (2) BAMPO y (3) 2DOPO-A registradas a 10 °C/min.

La variación en la reactividad puede ser debida a efectos electrónicos. Un grupo electrodonador en la amina, como el grupo metileno en el DDM, incrementaría la densidad electrónica del grupo amino, haciéndolo más reactivo frente al anillo oxiránico. La introducción de grupos electroattractores, como los grupos $-P=O$, reduce la reactividad de las aminas en el curado de las resinas epoxi.

La menor reactividad del agente de curado derivado del DOPO, la 2DOPO-A, frente al DGEBA puede ser atribuida al impedimento estérico de los grupos DOPO.

La diferencia de reactividad entre el DDM y el BAMPO fue también evidente en el curado de los prepolímeros, como se puede ver en la figura 4.1.4. Para el sistema EpSi 3-2/DDM el máximo de la exoterma está a 135 °C mientras que el máximo correspondiente a la exoterma del sistema EpSi 3-2/BAMPO está a 182 °C.

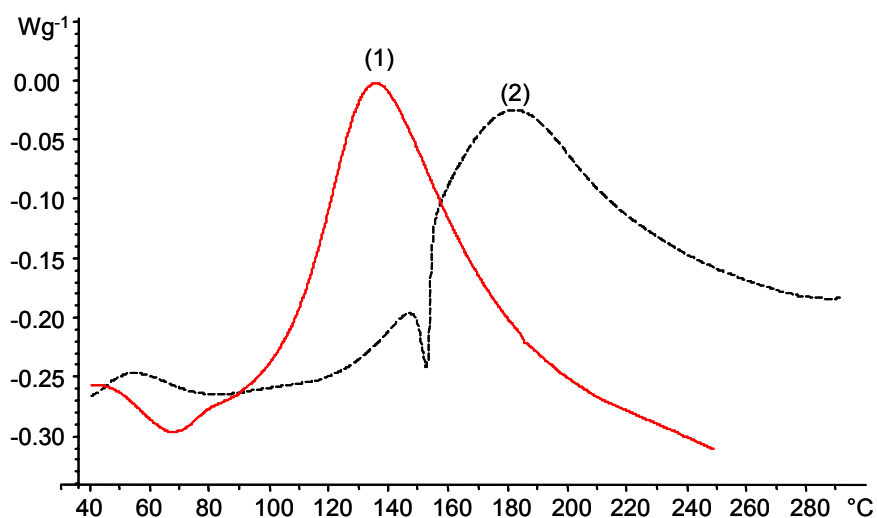


Figura 4.1.4. Exotermas de las reacciones de curado del prepolímero EpSi 3-2 con: (1) DDM, (2) BAMPO registradas a 10 $^{\circ}C/min$.

En el curado del glicidilo fosforado (IHPOGly) y de las mezclas de éste con DGEBA y DGEBA-DGPMS con DDM (figura 4.1.5), no hubo diferencia apreciable en las exotermas de curado obtenidas.

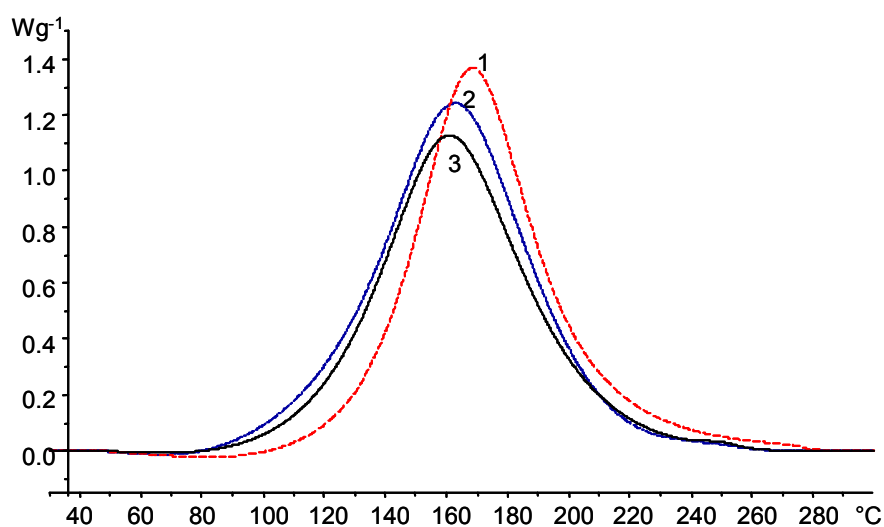


Figura 4.1.5. Exotermas de las reacciones de curado del (1) IHPOGly-DGEBA, (2) IHPOGly y (3) IHPOGly-DGEBA-DGPMS con DDM registradas a 10 $^{\circ}C/min$.

Una vez estudiado el comportamiento del curado se procedió a la preparación de los polímeros a mayor escala para la evaluación de sus propiedades. Los ciclos de curado constan de dos etapas isotérmicas, una etapa de curado y una etapa de postcurado, como se muestra en la tabla 4.1.1. La etapa de curado en cada caso se llevó a cabo a una temperatura aproximadamente 20 $^{\circ}C$ superior a la del inicio de la

exoterma o 30 °C menor a la temperatura del máximo de la exoterma; el tiempo necesario para el curado fue determinado por DSC isotérmico. Debido a que el curado de las muestras se llevó a cabo en una estufa, con lo que las condiciones experimentales difieren de las condiciones en las que se realizaron los experimentos mediante DSC, el tiempo de curado empleado fue 1.5 veces el tiempo determinado mediante DSC.

El postcurado, en todos los casos, se llevó a cabo a una temperatura aproximadamente 20 °C superior a la temperatura del máximo de la exoterma.

Tabla 4.1.1. Ciclos de curado para la preparación de los polímeros. IH=IHPOGLy, E=DGEBA, D=DGPMS.

muestra	curado		postcurado	
	T, °C	t, min	T, °C	t, min
EpSi 2-1/DDM ¹	140	60	160	60
EpSi 3-2/DDM ¹	130	60	160	60
DGDPS/DDM	120	150	170	120
TGPS/DDM	120	150	170	120
D/DDM	105	300	165	120
BGDMSB/DDM	120	180	170	120
ED 100-0/DDM	120	120	180	120
ED 75-25/DDM	110	60	170	120
	140	60		
ED 50-50/DDM	110	60	170	120
	140	60		
ED 25-75/DDM	105	120	165	120
ED 0-100/DDM	105	300	165	120
E/2DOPO-A ¹	200	90	240	60
E/BAMPO	150	120	180	120
EpSi 2-1/BAMPO ¹	160	90	190	60
EpSi 3-2/BAMPO ¹	160	90	190	60
D/BAMPO	150	120	180	60
IH/DDM	120	180	180	90
IH-E/DDM	120	120	180	90
IH-E-D/DDM	120	120	180	60

¹ Proceso realizado por compresión a 0.4 MPa en una prensa hidráulica manual

Las muestras fueron preparadas en moldes vía disolución previa de los componentes en diclorometano o metanol y posterior evaporación del disolvente. El curado de los prepolímeros y del sistema DGEBA/2DOPO-A se llevó a cabo mediante el mezclado mecánico de los componentes y posterior moldeado mediante prensado en una prensa hidráulica equipada con platos provistos de un sistema de calentamiento y de refrigeración con agua.

4.2 Propiedades termodinamomecánicas

La mayoría de los polímeros deben su utilidad al hecho de tener propiedades mecánicas deseables a un bajo coste económico. Por esta razón, las propiedades mecánicas pueden considerarse como las más importantes de todas las propiedades físicas y químicas de los polímeros para muchas aplicaciones. De esta manera, cada aplicación de estos materiales necesita como mínimo un conocimiento elemental de su comportamiento mecánico y de cómo este comportamiento puede ser modificado por numerosos factores estructurales que pueden ser variados en los polímeros.

Existe un gran número de factores estructurales, que sumados a la composición química, afectan a las propiedades mecánicas de los polímeros como son: el peso molecular, el grado de entrecruzamiento, el grado de cristalinidad, las cargas y la orientación molecular entre otros.

También existen factores externos que influyen en el comportamiento mecánico y que pueden hacer que un polímero se comporte como un material vítreo, quebradizo, dúctil o elastómero, como son: la temperatura, el tiempo, la frecuencia, tipo de deformación, historia térmica o el entorno ambiental.

El análisis termodinamomecánico (DMTA) es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. El estudio de esta relación estructura-propiedades es importante, debido a la necesidad de entender cómo determinadas modificaciones estructurales, necesarias para lograr algunas propiedades deseadas, pueden afectar a otras propiedades al mismo tiempo.

Los experimentos termodinamomecánicos pueden llevarse a cabo en condiciones isotérmicas, a una temperatura preestablecida, o en condiciones

dinámicas de calentamiento, en un intervalo de temperaturas. En los experimentos termodinamomecánicos se somete a la muestra a una tensión oscilatoria sinusoidal, que se expresa como:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

donde σ_0 es la amplitud de la tensión aplicada y ω la frecuencia de la misma durante un tiempo t . Por lo tanto, la deformación que se produce también oscilará de forma sinusoidal, aunque no estará ni en fase (como ocurriría en un sólido elástico) ni en oposición de fase (como ocurriría en líquidos viscosos) con la tensión aplicada, así pues, la deformación estará desplazada un ángulo de fase $\delta < 90^\circ$ y viene expresada como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$$

donde ε_0 es la máxima deformación experimentada por la muestra y δ el ángulo de desfase (retraso) entre la tensión aplicada y la deformación. La relación ε_0/σ_0 se conoce como módulo del material. La expresión de la respuesta del material a la tensión aplicada se puede escribir como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta]$$

A partir de esta ecuación se puede calcular el módulo complejo E^* , el módulo elástico o de almacenamiento E' y un módulo imaginario o de pérdidas E'' , que se miden en pascales (Pa). El módulo de almacenamiento representa la parte de energía que el material absorbe en cada ciclo de deformación y que después devuelve al sistema como energía de recuperación, asociándose a la parte del material que se comporta de forma elástica. Por el contrario, el módulo de pérdidas representa la parte de la energía que no se recupera y que se disipa en forma de calor, asociándose a la parte viscosa del material. La relación entre estos dos parámetros, conocida como tangente de pérdidas $\tan \delta$, refleja la relación entre la energía disipada y la que se almacena en cada ciclo de deformación.

$$E' = \varepsilon_0 \sin \delta$$

$$E'' = \varepsilon_0 \cos \delta$$

$$\tan \delta = E''/E'$$

Cuando se aplica una tensión a un material que presenta propiedades viscoelásticas las moléculas o los segmentos que las forman necesitan un cierto tiempo para reorganizarse, este tiempo se conoce como tiempo de relajación τ . El tiempo de relajación junto con el tiempo de retraso son parámetros que determinan las propiedades mecánicas de un polímero cuando éste es sometido a una tensión.

El análisis termodinamomecánico se puede utilizar en resinas epoxi para obtener información sobre la temperatura de transición vítrea, otras transiciones menores y la densidad de entrecruzamiento de los polímeros. Es importante señalar que, aunque la determinación de la T_g se puede realizar por otras técnicas de análisis térmico como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) o el análisis térmico diferencial (DTA), su determinación mediante DMTA permite estudiar las contribuciones de distintas fases, componentes o cargas del material, así como otros parámetros de interés industrial como: compatibilidad, tiempo de vida de materiales, resistencia a factores ambientales, etc. En esto aventaja a técnicas como el DSC o el DTA, que en algunos casos no detectan de manera sensible la transición vítrea, o no detectan en absoluto transiciones menores debidas a efectos térmicos asociados.

Cuando la medida se realiza a una temperatura inferior a la que tiene lugar la transición, la tangente de pérdidas presenta valores bajos debido a que la frecuencia fijada es mucho mayor que la velocidad a la cual el material tiende hacia el equilibrio, es decir, su tiempo de relajación es mayor. La estructura se comporta de forma rígida y elástica y presenta valores altos para E' . Si por el contrario la medida se efectúa a temperaturas superiores a las de la transición, el sistema alcanza el estado de equilibrio de manera mucho más rápida que la que impone la frecuencia del experimento, es decir, el tiempo de relajación es menor, por lo que δ y E'' presentan valores bajos. En la zona de transición, a medida que aumenta la temperatura se activa el movimiento molecular de la cadena o de los segmentos involucrados en la transición, implicando un aumento de la energía disipada, lo que se traduce en un aumento de E'' . Esta situación se mantiene hasta que la frecuencia impuesta coincide con la tendencia del sistema a alcanzar la conformación de equilibrio, puesto que E'' presenta un máximo, correspondiente al máximo de energía que el sistema puede disipar. Superado este máximo, la estructura, que ahora tiene mayor movilidad, tiende al equilibrio más fácilmente y de forma más rápida que la que impone la frecuencia de deformación, disipando así menos energía y presentando valores cada vez más bajos de E'' .

A continuación se resumen algunas consideraciones a tener en cuenta para una determinación correcta de las propiedades termodinamomecánicas recomendadas en la norma ASTM E 1640-94¹²⁵.

- 1 Dado que el tamaño de la muestra es usualmente pequeño, es esencial que cada muestra sea homogénea y/o representativa del material a estudiar.
- 2 Un incremento o decremento de la velocidad de calentamiento puede alterar los resultados.
- 3 La temperatura a la que tiene lugar una transición es función de la frecuencia experimental, por consiguiente la frecuencia del test debe estar siempre especificada. La temperatura de la transición aumenta con el aumento de la frecuencia.

La temperatura de transición vítrea debe tomarse como el punto de intersección entre la tangente de E' antes de la transición y la tangente de E' trazada en el punto de inflexión. En circunstancias especiales¹²⁵, pueden considerarse otras temperaturas como la temperatura del máximo de $E''(T_i)$ o la temperatura del máximo de $\tan\delta (T_t)$. Estas temperaturas están generalmente en el orden $T_g < T_t < T_i$. En este estudio debido a que, para algunas muestras, el comportamiento del módulo de almacenamiento en la transición vítrea no sigue una tendencia que permita una fácil determinación del punto de inflexión, consideraremos la T_t como la temperatura a la que tiene lugar la transición vítrea.

El valor del módulo de almacenamiento, E' , de una muestra sólida a temperatura ambiente nos da información sobre la rigidez del material, es decir, sobre su resistencia a la deformación, y su variación en función de la temperatura nos proporciona información sobre las condiciones límite en las que se pueden utilizar los materiales.

El grado de entrecruzamiento tiene un efecto importante sobre las propiedades dinamomecánicas en la etapa final de la transición vítrea y principalmente sobre el

¹²⁵ ASTM E 1640-94 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis; *Annual Book of ASTM standards*; vol 08.02 (1995)

módulo de almacenamiento en el estado caucho. La densidad de entrecruzamiento de un material termoestable se puede estimar mediante el *plateau* del módulo elástico en el estado caucho, utilizando la teoría de elasticidad del caucho¹²⁶:

$$E' = \Phi \nu RT$$

donde E' es el módulo de almacenamiento en la zona caucho ($T_g + 30^\circ\text{C}$), Φ se llama "front factor" y su valor es igual a la unidad para cauchos ideales, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura a la que se realiza la medida de E' . En la expresión anterior, ν es la concentración de cadenas de la resina, también conocida como densidad de entrecruzamiento, o número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del material entrecruzado. Sin embargo, esta teoría es estrictamente válida para materiales con baja densidad de entrecruzamiento, y por tanto en termoestables sólo se podrá emplear en comparaciones cualitativas de niveles de entrecruzamiento. De esta manera, podemos convenir que un polímero termoestable tiene mayor densidad de entrecruzamiento que otro (de estructura comparable) si tiene mayor módulo de almacenamiento en el estado caucho.

Otra forma de obtener información cualitativa sobre la densidad de entrecruzamiento es a través del pico de la tangente de pérdidas, que es la relación entre la componente viscosa y la componente elástica y refleja la movilidad segmental, resultando indicativa del grado de entrecruzamiento. Esto es, cuanto mayor es la intensidad del pico de $\tan\delta$, menor es la densidad de entrecruzamiento. Por otro lado, la anchura del pico de $\tan\delta$ en el punto medio nos permite evaluar la homogeneidad de la resina al cambiar la composición del material.

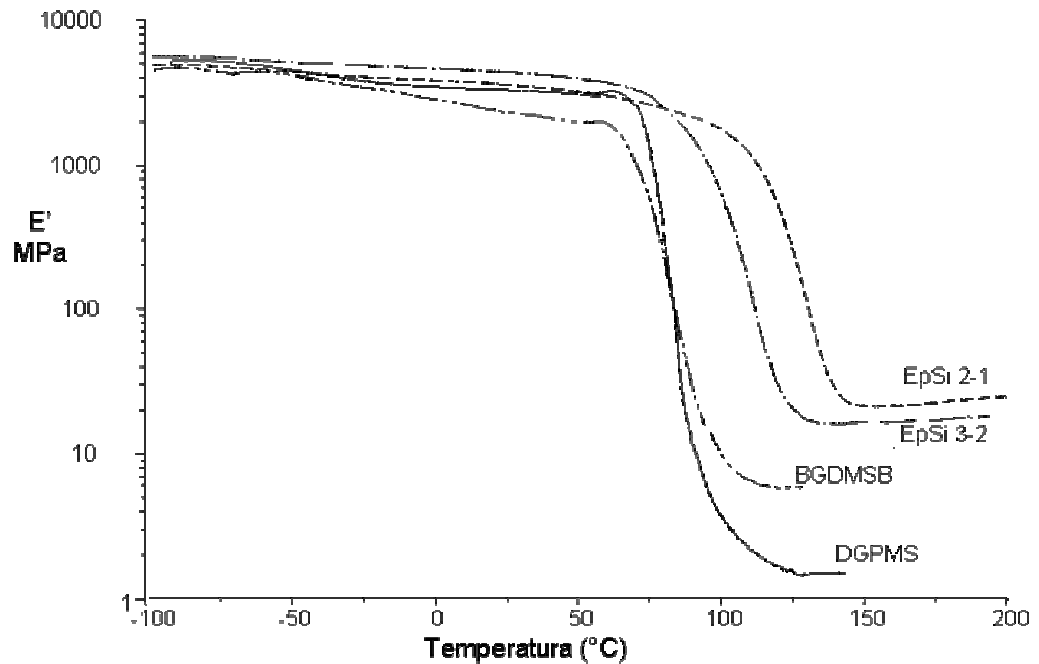
En este trabajo los experimentos termodinamomecánicos se han llevado a cabo en un modo de deformación de flexión en tres puntos (*three point bending*) con barridos de temperatura entre -100 y 250°C a una velocidad constante de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, aplicando una fuerza estática de 10 mN y una frecuencia de 1 Hz . Para asegurar la realización de las medidas dentro del rango de viscoelasticidad lineal se realizaron ensayos previos para determinar las dimensiones de las probetas y la amplitud de la onda de deformación, tal como se detalla en la parte experimental. Por otro lado, la temperatura de transición vítrea de los materiales

¹²⁶ A.V. Tobolsky, D.W. Carlson, N.J. Indocor; *J. Polym. Sci.*; **54** (1961) 175.

se determinó también por DSC, considerándose la T_g como la temperatura del punto medio de la variación de la capacidad calorífica ($1/2\Delta C_p$) en un segundo barrido con una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, y estos valores han sido comparados con los determinados por DMTA.

4.2.1 Polímeros basados en silicio

En la figura 4.2.1. se muestran las gráficas de $\log(E')$ y de $\tan \delta$ frente a la temperatura para algunos de los polímeros basados en silicio y en la tabla 4.2.1. se recogen los datos obtenidos en el análisis termodinamomecánico. Puede verse, en términos generales, que en el estado vítreo la rigidez de los materiales disminuye conforme aumenta la proporción de silicio. Esto quiere decir que la presencia de enlaces Si-O y Si-C, que son más largos que los enlaces C-O y C-C, en la estructura del polímero, supone un mayor volumen libre y por lo tanto disminuye la capacidad de almacenar mejor la energía elástica.



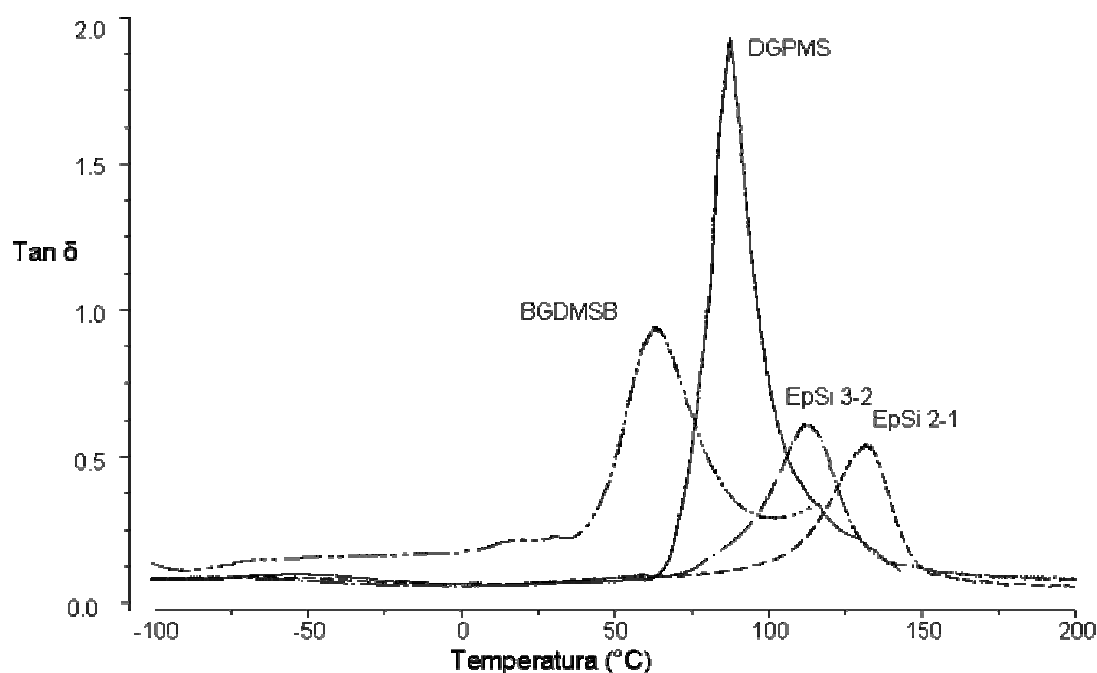


Figura 4.2.1. Módulo de almacenamiento y tan δ en función de la temperatura de los polímeros obtenidos del curado de los prepolímeros EpSi 2-1y EpSi 3-2, y de los monómeros basados en silicio BGDMSB y DGPMS con DDM.

Para los polímeros obtenidos del curado de los prepolímeros derivados del DGEBA y DPSD con DDM, puede verse que el EpSi 3-2, que tiene una mayor proporción de silicio, tiene un módulo menor en el estado caucho y, por consiguiente, tiene menor densidad de entrecruzamiento. Esto es debido a que tiene una mayor cantidad de grupos difenilsililoxi, los cuales poseen enlaces Si-O que al ser enlaces más largos y flexibles le dan mayor movilidad a la estructura. Curiosamente, el polímero obtenido del curado del BGDMSB con DDM tiene mayor módulo en el estado caucho que el polímero obtenido del DGPMS, a pesar de tener una mayor proporción de silicio. Probablemente, esto es debido a la estructura del monómero, ya que tiene los grupos sililglicidiloxi en posición *para* en el benceno, lo que le da mayor rigidez a la estructura.

El análisis de la altura del pico de la tangente de pérdidas nos conduce a la misma conclusión anterior respecto a la densidad de entrecruzamiento, esto es, a mayor altura del pico menor densidad de entrecruzamiento.

Tabla 4.2.1 Propiedades termodinamomecánicas de los polímeros obtenidos del curado de los monómeros y prepolímeros basados en silicio con DDM.

Polímero	%Si (w/w)	T_g, °C		E', MPa plateau
		1/2ΔCp	Tanδ_{max}	
EpSi 2-1/DDM	2.4	124	131	21.2
EpSi 3-2/DDM	3.3	110	112	16.2
DGDPS/DDM	6.5	94	103	3.1
TGPS/DDM	6.6	100	106	5.2
D/DDM	8.0	77	85	1.5
BGDMSB/DDM	12.8	60	64	6.2

En general, los polímeros preparados a partir de monómeros basados en silicio, puede verse que tienen valores de E' en el estado caucho muy bajos. No puede establecerse una relación directa entre el contenido de silicio y la densidad de entrecruzamiento, debido a que tienen estructuras diferentes. Sin embargo, se puede afirmar que todos tienen una baja densidad de entrecruzamiento, probablemente debido a la flexibilidad de los enlaces Si-O mencionada anteriormente. En la tabla 4.2.1 se recogen los valores de T_g determinados por DMTA como el máximo de la tangente de pérdidas junto a los valores obtenidos por DSC y los valores del módulo de almacenamiento en el estado caucho cuando se ha alcanzado el *plateau*. En todos los casos puede verse que los valores de T_g determinados por DMTA son ligeramente superiores a los determinados por DSC. Sin embargo, tenemos que considerar que el valor de T_g determinado en el máximo de tan δ es siempre mayor¹²⁵. Puede verse además que la T_g disminuye con el incremento de la proporción de silicio en el polímero. Esto es debido principalmente a los enlaces más largos Si-O y Si-C, los cuales producen un mayor volumen libre en la estructura.

Además de la T_g, en la representación de la tangente de pérdidas se puede observar otra transición, que tiene lugar a temperaturas muy bajas, ~ -60 °C. En las resinas epoxi existen dos transiciones secundarias, una relajación β que normalmente aparece entre -70 y -30 °C y que se atribuye al movimiento de los segmentos -[CH₂CH(OH)CH₂O]- resultantes de la apertura del epóxido, y una relajación γ, a -140 °C, relacionada con la movilidad de las unidades metilénicas¹²⁷. En nuestro caso, los experimentos fueron realizados desde -100 °C y por lo tanto sólo fue posible ver la transición β.

¹²⁷ X. Yang, P.C. Painter, M.M. Coleman; *Macromolecules*; **25** (1992) 2156.

En la figura 4.2.2 se muestran las gráficas de $\log(E')$ y $\tan \delta$ frente a la temperatura para los polímeros obtenidos del curado de las mezclas ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 con DDM y en la tabla 4.2.2 se recogen los datos para todas las mezclas DGEBA-DGPMS.

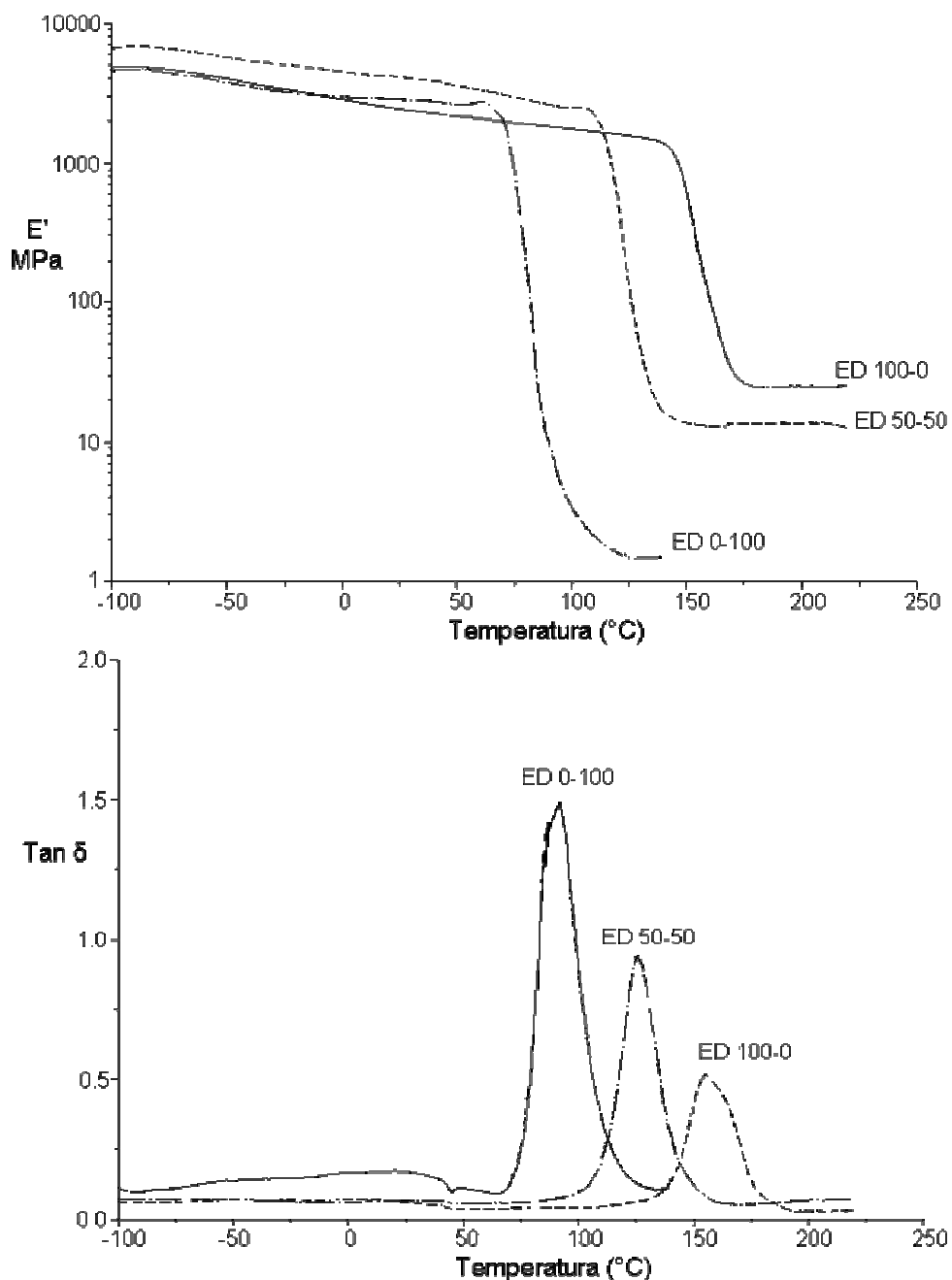


Figura 4.2.2 Módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ en función de la temperatura de los polímeros obtenidos del curado de ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 con DDM.

En el estado vítreo puede verse que los módulos de almacenamiento de los polímeros son del mismo orden. Esto significa que en el estado vítreo el polímero obtenido del curado de DGPMS con DDM tiene propiedades mecánicas semejantes a las del polímero obtenido del curado de DGEBA con DDM y que éstas no se ven afectadas al preparar polímeros con mezclas de ambos monómeros.

También puede verse que la altura del pico de $\tan \delta$ es mayor conforme aumenta la proporción del monómero que contiene silicio. Se puede asumir que el aumento de la altura del pico está asociado a una mayor movilidad segmental y a la existencia de un mayor número de especies capaces de experimentar relajación, y por tanto es indicativo de un menor grado de entrecruzamiento de las muestras con un contenido mayor del monómero que contiene silicio. En general, la anchura del pico a media altura se hace mayor conforme el número de nodos de ramificación aumenta, lo que produce una distribución de estructuras más amplia y, por tanto, el intervalo de temperaturas en el cual los diferentes segmentos de la red ganan movilidad se hace más grande. En nuestro caso, no se muestran diferencias significativas. Hay que destacar que los picos de $\tan \delta$ para los polímeros son relativamente estrechos y simétricos.

Los resultados obtenidos del análisis del pico de $\tan \delta$ son concordantes con los obtenidos de la comparación de los módulos de almacenamiento en el estado caucho. En la figura 4.2.2 y la tabla 4.2.2 puede verse que el módulo de almacenamiento en el estado caucho disminuye con el aumento del monómero que contiene silicio. Esto quiere decir que un incremento de DGPMS, o incremento de silicio, comporta una disminución de la densidad de entrecruzamiento.

Tabla 4.2.2 Propiedades termodinamomecánicas de los polímeros obtenidos del curado de las mezclas DGEBA/DGPMS con DDM.

<i>mezcla</i>	%Si (w/w)	$T_g, ^\circ\text{C}$		E', MPa <i>plateau</i>
		$1/2\Delta C_p$	$\text{Tan}\delta_{\text{max}}$	
ED 100-0	0.0	155	158	25.3
ED 75-25	1.7	146	150	6.9
ED 50-50	3.5	125	130	3.4
ED 25-75	5.3	99	116	2.0
ED 0-100	8.0	77	85	1.5

En la tabla 4.2.2 también se recogen los valores de T_g medidos por DMTA y por DSC. Puede verse que la T_g disminuye con el aumento de la proporción de DGPMS en el polímero. Este comportamiento está relacionado, como se ha dicho antes, con el volumen libre originado por los enlaces largos Si-O y Si-C. Además, todos los materiales exhiben una sola T_g lo que demuestra la homogeneidad de los materiales y la compatibilidad de los monómeros.

4.2.2 Polímeros que contienen fósforo y fósforo-silicio

En la figura 4.2.3 se muestran las gráficas de $\log(E')$ y $\tan \delta$ frente a la temperatura para los polímeros obtenidos del curado de DGEBA con DDM y las aminas fosforadas BAMPO y 2DOPO-A. Los materiales obtenidos del curado con las aminas fosforadas, que contienen grupos P=O en su estructura, parecen ofrecer mayor resistencia a los movimientos segmentales y por tanto son capaces de almacenar mejor la energía elástica, hecho que se traduce en un valor mayor del módulo de almacenamiento en el estado vítreo. Generalmente se relacionan los valores elevados de este parámetro con una elevada densidad de entrecruzamiento, sin embargo, algunos autores^{128, 129, 130} proponen que la densidad de entrecruzamiento ejerce poca influencia en la rigidez del material en el estado vítreo, y que ésta depende más del volumen libre, la interacción entre cadenas y el empaquetamiento molecular. En nuestro caso la flexibilidad de la red entrecruzada y su capacidad para experimentar cambios conformacionales están condicionadas por la variación en la estructura química que supone el hecho de variar la estructura aromática del agente de curado y por la existencia de grupos P=O, que son muy polares y facilitan la formación de enlaces por puente de hidrógeno. Este último factor dificulta el movimiento molecular en el material final, lo que se traduce en un valor mayor del módulo para las muestras obtenidas del curado de DGEBA con las aminas fosforadas.

¹²⁸ V.B. Gupta, L.T. Drzal, C.Y. Lee; *Polym. Eng. Sci.* ; **25** (1985) 812.

¹²⁹ E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu ; *J. Mat. Sci.* ; **24** (1989) 69.

¹³⁰ N. Amdouni, H. Sauterau, J.F. Gerard ; *Polymer*, **31**(1990) 1245.

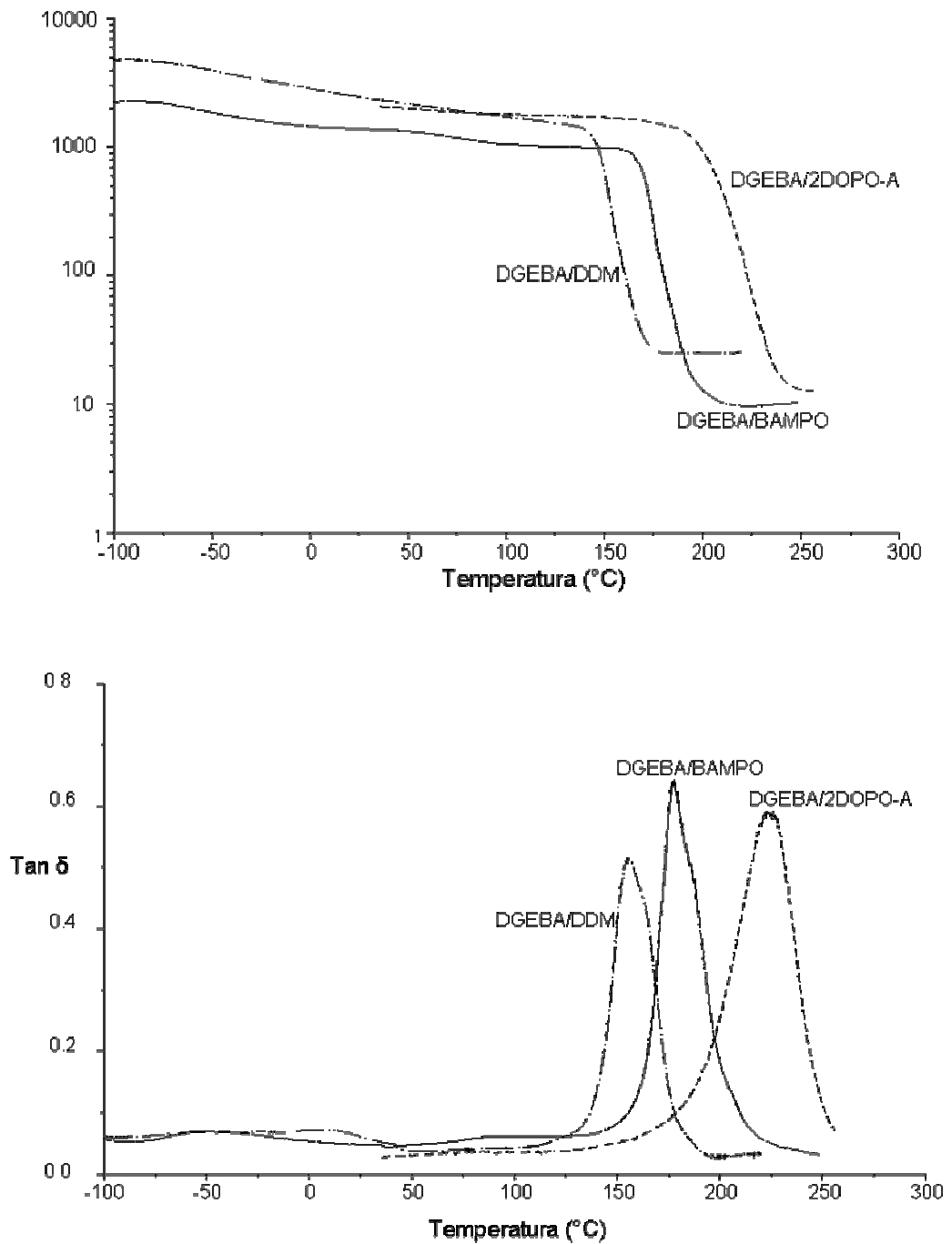


Figura 4.2.3 Módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ en función de la temperatura de los polímeros obtenidos del curado de DGEBA con DDM, BAMPO y 2DOPO-A.

En la figura 4.2.3 se puede observar que en el estado caucho los módulos de almacenamiento de los materiales obtenidos varían con la amina utilizada en el siguiente orden: DDM>2DOPO-A>BAMPO. Esto nos indica que la densidad de entrecruzamiento de los polímeros varía en el mismo orden. Como se puede observar en la figura 4.2.3, la altura del pico de la $\tan \delta$, que se asocia con la capacidad de la

estructura de desarrollar una mayor movilidad en el proceso de relajación y, por tanto, con la densidad de entrecruzamiento, es mayor en el caso de la resina obtenida a partir del curado de DGEBA con BAMPO seguida por la obtenida del curado con 2DOPO-A y finalmente por la obtenida del curado con DDM. Dado que la densidad de entrecruzamiento varía inversamente con la altura del pico de $\tan \delta$, los resultados obtenidos del análisis de $\tan \delta$ son concordantes con los obtenidos del análisis del módulo de almacenamiento en estado caucho.

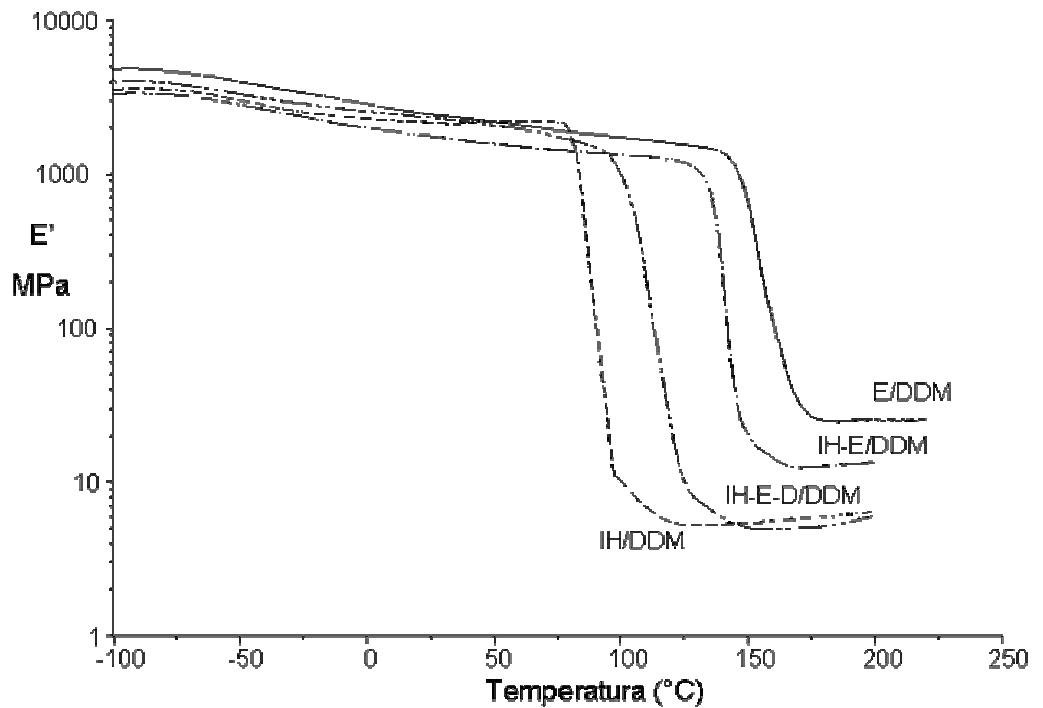
Si se comparan las temperaturas de transición vítrea de los tres polímeros, puede verse que el polímero obtenido del curado de DGEBA con 2DOPO-A tiene la mayor T_g , probablemente debido al gran volumen de la amina, que le da mayor rigidez a la estructura, y a la polaridad de los grupos P=O que, como se dijo anteriormente, pueden formar enlaces por puente de hidrógeno, dando lugar a un entrecruzamiento físico y, por lo tanto, disminuyendo la movilidad de la estructura. A este mismo efecto de la presencia de los grupos P=O se puede atribuir el hecho de que el polímero obtenido del curado del DGEBA con BAMPO tenga mayor T_g que el obtenido con DDM. En las gráficas de $\tan \delta$ se observan además las transiciones β mencionadas anteriormente, que son características de las resinas epoxi, aproximadamente a -50 °C.

Tabla 4.2.3 Propiedades termodinamomecánicas de los polímeros que contienen fósforo y fósforo-silicio

Polímero	%Si (w/w)	%P	T_g , °C		E' , MPa plateau
			$1/2\Delta C_p$	$\tan\delta_{max}$	
E/2DOPO-A	---	4.5	201	224	17.2
E/BAMPO	---	3.1	159	171	9.9
IH/DDM	---	7.2	73	88	5.3
IH-E/DDM	---	3.4	123	143	12.6
IH-E-Si/DDM	2.2	2.4	108	115	5.2
EpSi 2-1/BAMPO	2.6	1.3	115	126	15.5
EpSi 3-2/BAMPO	3.3	1.0	103	116	14.8
D/BAMPO	7.2	3.9	75	84	1.2

También se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades termodinamomecánicas mediante DMTA de las resinas obtenidas del curado de IHPOGly y mezclas IHPOGly/DGEBA e IHPOGly/DGEBA /DGPMS con DDM.

En la figura 4.24. se muestran las gráficas de los módulos de almacenamiento y de $\tan \delta$ en función de la temperatura de los materiales obtenidos, así como para el polímero obtenido del curado de DGEBA con DDM como referencia para poder observar el efecto de la presencia del IHPOGly en el comportamiento mecánico de los materiales. Hay que destacar que en este caso todas las muestras contienen grupos P=O en su estructura, que como se ha comentado facilitan la interacción entre cadenas y la formación de enlaces por puente de hidrógeno. Sin embargo, la estructura del IHPOGly es alifática, lo que le resta rigidez a la estructura de los polímeros obtenidos.



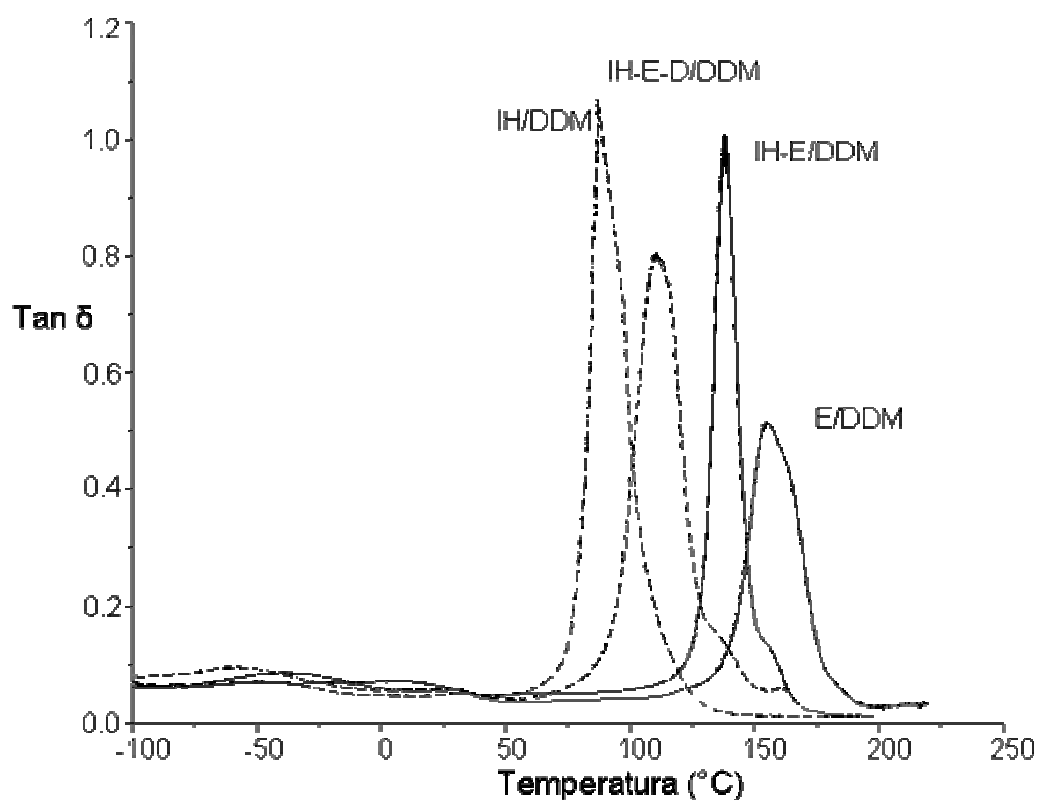


Figura 4.2.4 Módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ en función de la temperatura de los polímeros obtenidos del curado de DGEBA (E), IHPOGly (IH), IHPOGly- DGEBA (IH-E) y IHPOGly-DGEBA-DGPMS (IH-E-D) con DDM.

Puede verse que en el estado vítreo no existen grandes diferencias en el valor del módulo; en todo caso, quienes presentan los módulos más bajos son los polímeros que tienen un contenido de IHPOGly mayor. En el estado caucho las diferencias en los módulos de almacenamiento son más notables. Si se comparan los módulos de almacenamiento de los polímeros IH/DDM, IH-E/DDM y E/DDM puede verse que el valor del módulo de almacenamiento en el estado caucho disminuye cuando aumenta la proporción de IHPOGly y, por tanto, de fósforo en el polímero. Esto parece indicar que la introducción del glicidilo fosforilado alifático comporta una disminución de la densidad de entrecruzamiento. El polímero IH-E-D/DDM que tiene un contenido de fósforo menor que el IH-E/DDM, pero que además contiene silicio, muestra un módulo de almacenamiento en el estado caucho menor, debido probablemente a la presencia del silicio.

En la representación de la $\tan \delta$ frente a la temperatura podemos observar para los polímeros IH/DDM, IH-E/DDM y E/DDM que la altura del pico aumenta cuando la

proporción de IHPOGly en el polímero es mayor, lo que indica que al aumentar la proporción del monómero que contiene fósforo disminuye la densidad de entrecruzamiento. Esta observación concuerda con las extraídas de los valores del módulo de almacenamiento en el estado caucho. Para el polímero IH-E-D/DDM puede verse que tiene una altura del pico de $\tan \delta$ menor que para el IH-E/DDM, a pesar de tener un valor de E' en el estado caucho menor. Para este polímero no es posible extraer una conclusión respecto a la densidad de entrecruzamiento, puesto que las comparaciones de densidad de entrecruzamiento las realizamos bajo la hipótesis de que las estructuras de los polímeros son similares. Sin embargo, en este polímero se ha introducido un tercer monómero que produce una variación importante en la estructura.

Como se puede apreciar en la figura 4.2.4., también se observa la presencia de un pequeño pico en la $\tan \delta$ alrededor de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente a la transición β de los materiales.

En la tabla 4.2.3 también se recogen los valores de la T_g determinados a partir de los picos de $\tan \delta$ y mediante DSC. Los polímeros preparados con el IHPOGly tienen una T_g relativamente baja probablemente debido a la estructura alifática de este.

Para los polímeros obtenidos del curado de los prepolímeros EpSi con BAMPO no se aprecia una diferencia notable en la T_g respecto a los polímeros obtenidos del curado con DDM. En la tabla 4.2.3 también se recogen los datos de las propiedades termodinamomecánicas para los polímeros obtenidos del curado de los prepolímeros y del DGPMS con BAMPO. Basándonos en los valores de los módulos de almacenamiento en el *plateau* del estado caucho, en los tres casos se tiene una disminución de la densidad de entrecruzamiento respecto a los polímeros obtenidos del curado de los mismos prepolímeros y DGPMS con DDM (ver tabla 4.2.1).

4.3 Estabilidad térmica

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en la medida de la variación de la masa del material cuando éste es sometido a un proceso de calentamiento. La estabilidad térmica de los polímeros fue evaluada mediante experimentos con un programa de calentamiento lineal de 10 °C/min en el rango de temperaturas de 30 °C a 800 °C en dos tipos de atmósfera, atmósfera inerte (nitrógeno) y atmósfera oxidante (aire). En todos los casos se eligió la temperatura de inicio de la pérdida de peso como la temperatura a la cual se ha perdido el 5% de peso y el residuo a 800°C se consideró como el resto carbonado a alta temperatura. La velocidad de pérdida de peso se determinó mediante la derivada de la curva termogravimétrica con respecto al tiempo (o con respecto a la temperatura), también llamada DTG. El intervalo de temperaturas que contiene un máximo de velocidad de pérdida de peso es asociado con al menos una etapa de degradación.

4.3.1 Polímeros basados en silicio

En la tabla 4.3.1 se recogen los resultados obtenidos para los monómeros basados en silicio curados con DDM y para los prepolímeros derivados de DGEBA y DPSD curados con DDM.

Tabla 4.3.1. Propiedades térmicas de los monómeros y prepolímeros basados en silicio curados con DDM.

muestra	% Si (w/w)	Degradación en N ₂				Degradación en aire				
		T _{5%} °C	T _{m1} °C	T _{m2} °C	Res (%)	T _{5%} °C	T _{m1} °C	T _{m2} °C	T _{m3} °C	Res (%)
EpSi 2-1	2.4	364	416	---	33	342	417	655	---	5
EpSi 3-2	3.3	350	415	---	33	329	419	641	---	3
DGDPS	6.5	317	325	418	36	301	321	400	650	13
TGPS	6.6	282	330	430	40	263	320	425	622	12
DGPMS	8.0	305	327	424	34	302	367	412	674	16
BGDMSB	12.8	370	388	439	21	355	427	486	687	12

T_{m1}, T_{m2} y T_{m3} son las temperaturas de los máximos de velocidad de pérdida de peso.

La estabilidad térmica de los polímeros se debe analizar considerando tanto el contenido de silicio como la estructura del polímero.

En los materiales derivados de los prepolímeros, la temperatura de inicio de pérdida de peso ($T_{5\%}$), tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante, es muy próxima a la del DGEBA/DDM (tabla 4.3.2), lo que sugiere que la incorporación del silicio en el compuesto no altera la estabilidad térmica de la resina. Estos resultados son razonables ya que se ha descrito que el grupo difenilsililoxi (O-SiPh₂-) exhibe una alta estabilidad térmica, descomponiendo a temperaturas mayores de 400°C¹³¹. Según la literatura, el grupo Si-O es capaz de absorber más energía térmica en forma de energía vibracional. Además, la descomposición del material parece llevar a la formación de un residuo que contiene óxido de silicio, el cual podría actuar como una barrera térmica dando lugar a un retraso en la degradación. Este mecanismo podría retardar de manera efectiva la formación de llamas a altas temperaturas.

Para los polímeros obtenidos por el curado de los monómeros DGDPS, TGPS y DGPMS (que tienen una estructura parecida) con DDM puede verse que en atmósfera de nitrógeno la pérdida de peso comienza a temperaturas más bajas. Para el DGDPS/DDM se observa una $T_{5\%}$ mayor que para los otros dos, quizás debido a que el DGDPS tiene el grupo difenilsililoxi en su estructura, pero a diferencia de los prepolímeros este grupo está en este caso unido directamente al glicidilo. Para el BGDMSB se observa una $T_{5\%}$ alta; este monómero, a pesar de tener una mayor cantidad de grupos alifáticos, es el que tiene un mayor contenido de silicio.

En la figura 4.3.1 se muestran las gráficas de TGA y sus respectivas derivadas para la degradación térmica de los polímeros obtenidos del curado de DGPMS, DGDPS y BGDMSB con DDM en ambos tipos de atmósfera.

¹³¹ D.J. Liaw, B. Y. Liaw; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*; **37** (1999) 4591

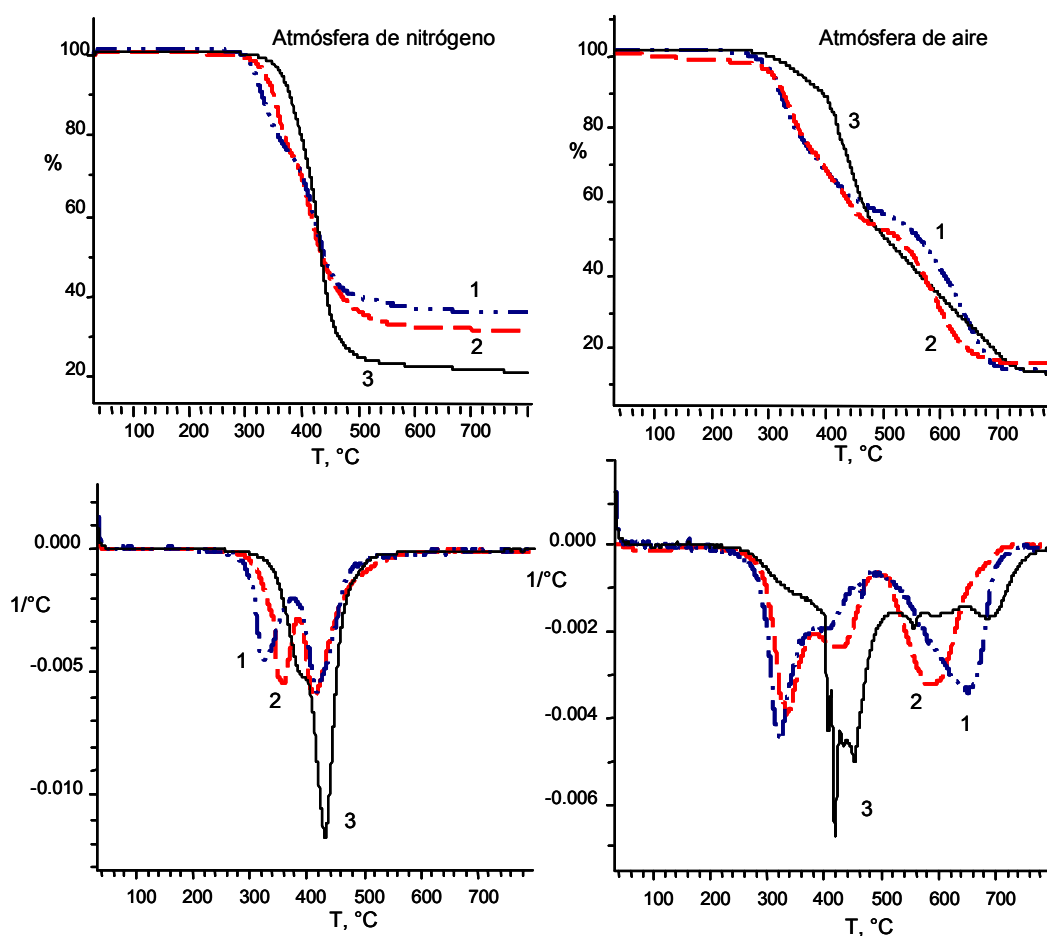


Figura 4.3.1 Curvas de TGA en atmósferas de nitrógeno y de aire de los monómeros basados en silicio curados con DDM. (1) DGDPS; (2) DGPMS; (3) BGDMSB.

En la degradación en atmósfera de nitrógeno se pueden distinguir con claridad dos etapas de degradación para el DGDPS/DDM y para el DGPMS/DDM; para el BGDMSB/DDM estas etapas se encuentran muy próximas y las vemos solapadas.

En los termogramas obtenidos para la degradación en atmósfera de aire, puede verse para todos los polímeros una etapa adicional a temperaturas superiores a 600 °C atribuida a la etapa de degradación oxidante del resto carbonado. Las etapas anteriores tienen lugar a temperaturas similares a las correspondientes en atmósfera de nitrógeno, excepto para el DGPMS/DDM y el BGDMSB/DDM donde la primera etapa se desplaza aproximadamente 40 °C por encima de la T_{m1} en atmósfera de nitrógeno. Para el BGDMSB/DDM la T_{m2} en atmósfera de aire es superior en aproximadamente 40 °C a la T_{m2} en atmósfera de nitrógeno.

Comparando el comportamiento térmico del DGDPS/DDM y DGPMS/DDM a altas temperaturas, puede verse que el DGDPS/DDM presenta un mayor residuo a 800°C en atmósfera de nitrógeno, a pesar de tener un menor contenido de silicio; sin embargo, es el monómero que presenta mayor cantidad de anillos aromáticos en su estructura. Por otro lado, el BGDMSB, que tiene una mayor proporción de silicio, es el que deja menor cantidad de residuo, probablemente debido a la gran cantidad de grupos alifáticos que contiene.

Estos resultados son concordantes con lo descrito en la literatura²², ya que el silicio no actúa necesariamente incrementando el residuo a altas temperaturas sino formando en las primeras etapas de degradación una capa protectora basada en silicio que retarda la degradación térmica del polímero.

Los datos térmicos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM se hallan recogidos en la tabla 4.3.2. En la degradación térmica, como tendencia general se observa que un mayor contenido de silicio comporta un aumento de residuo a 800 °C lo que parece sustentar la esperada resistencia al fuego de las resinas epoxi basadas en silicio.

Tabla 4.3.2. Propiedades térmicas de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM.

muestra	% Si (w/w)	Degradación en N ₂				Degradación en aire				
		T _{5%} °C	T _{m1} °C	T _{m2} °C	Res (%)	T _{5%} °C	T _{m1} °C	T _{m2} °C	T _{m3} °C	Res (%)
ED 100-0	0.0	351	383	-	17	330	381	559	-	0
ED 75-25	1.7	334	394	-	24	331	390	646	-	5
ED 50-50	3.5	322	395	-	28	326	392	652	-	6
ED 25-75	5.3	310	362	413	32	307	386	439	657	10
ED 0-100	8.0	305	327	424	34	302	367	412	674	16

T_{m1}, T_{m2} y T_{m3} son las temperaturas del máximo de velocidad de pérdida de peso.

En la tabla 4.3.2 puede observarse que la temperatura inicial de pérdida de peso disminuye conforme aumenta el contenido del monómero que contiene silicio. Esta degradación inicial puede probablemente atribuirse al hecho de que los enlaces Si-C¹³² (energía de enlace 290 KJ mol⁻¹) son más débiles que los enlaces C-C (energía

¹³² J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers; *Organic Chemistry*; p. 1287, Oxford University Press, (2004).

de enlace 356 KJ mol^{-1}). De esta manera, la degradación térmica podría iniciarse en el enlace Si-C y luego propagarse por el resto de la estructura.

En atmósfera de nitrógeno, la máxima velocidad de pérdida de peso tiene lugar a 383°C para ED 100-0, ésta se desplaza a 395°C para ED 50-50, mientras que para ED 0-100 aparecen dos máximos de velocidad de pérdida de peso, como se muestra en la figura 4.3.2.

Un comportamiento semejante se da cuando la degradación ocurre en atmósfera de aire, pero en este caso el proceso de degradación tiene una etapa adicional, como se muestra en la tabla 4.3.2 y en la figura 4.3.2.

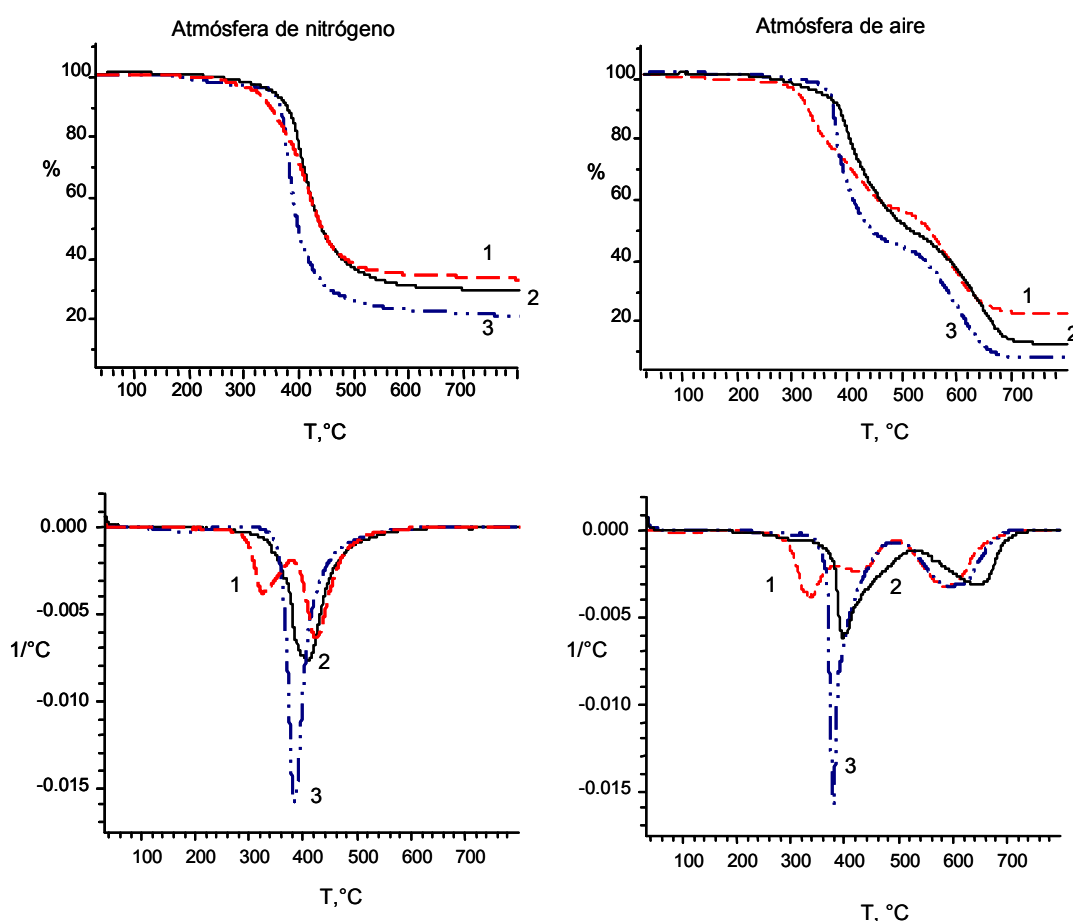


Figura 4.3.2 Curvas de TGA y DTG en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire para: (1) ED 0-100; (2) ED 50-50; (3) ED 100-0

Así, podemos concluir que la complejidad del proceso de descomposición de los polímeros basados en silicio es mayor en comparación con la de los que no poseen este heteroátomo.

En la figura 4.3.3 se representa la velocidad de pérdida de peso frente a la conversión durante la degradación. Como puede verse el residuo que se está formando produce una disminución de la velocidad de pérdida de peso en los polímeros que contienen silicio, lo que resulta compatible con la formación de una capa protectora basada en silicio.

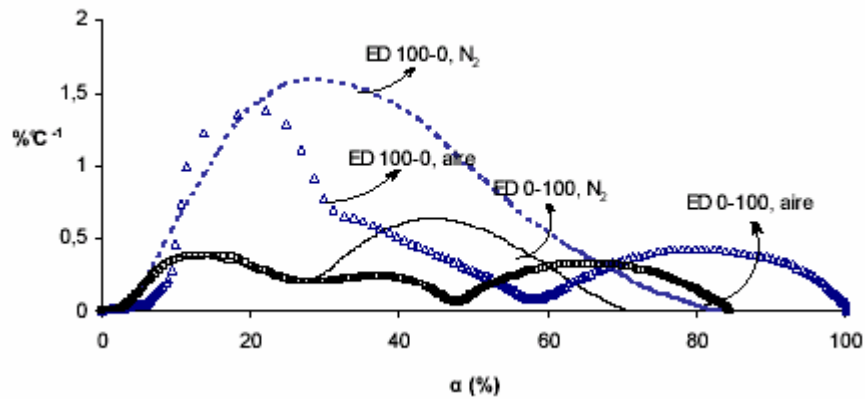


Figura 4.3.3. Velocidad de pérdida de peso vs. conversión en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire para los materiales obtenidos del curado del DGEBA y el DGPMS con DDM.

4.3.2 Polímeros que contienen fósforo y fósforo-silicio

Las propiedades térmicas de los polímeros fosforilados se resumen en la tabla 4.3.3. En la figura 4.3.4 se muestran las curvas de TGA y sus derivadas en atmósfera inerte y oxidante para el DGEBA curado con DDM, BAMPO y 2DOPO-A. La curva de DGEBA curado con DDM se muestra como referencia para realizar la comparación del efecto de la presencia del fósforo sobre las propiedades térmicas del polímero.

Tabla 4.3.3. Propiedades térmicas de los polímeros fosforilados
E= DGEBA, D=DGPMS, IH= IHPOGly.

Muestra	%Si (w/w)	%P	Degradación en N ₂				Degradación en aire				
			T _{5%} °C	T _{m1} °C	T _{m2} °C	Res (%)	T _{5%} °C	T _{m1} °C	T _{m2} °C	T _{m3} °C	Res (%)
E/2DOPO-A	---	4.5	309	328	471	22	309	325	478	554	14
E/BAMPO	---	3.1	380	412	---	24	372	406	546	---	11
IH/DDM	---	7.2	330	410	---	17	315	401	540	---	7
IH-E/DDM	---	3.4	351	408	---	24	335	402	592	---	4
IH-E-D/DDM	2.2	2.4	350	403	---	21	328	394	573	640	5
EpSi 2-1/BAMPO	2.6	1.3	385	427	---	29	360	433	667	---	9
EpSi 3-2/BAMPO	3.3	1.0	377	424	---	31	347	425	679	---	11
D/BAMPO	7.2	3.9	308	342	420	33	314	389	471	772	30

T_{m1}, T_{m2} y T_{m3} son las temperaturas de máxima velocidad de pérdida de peso.

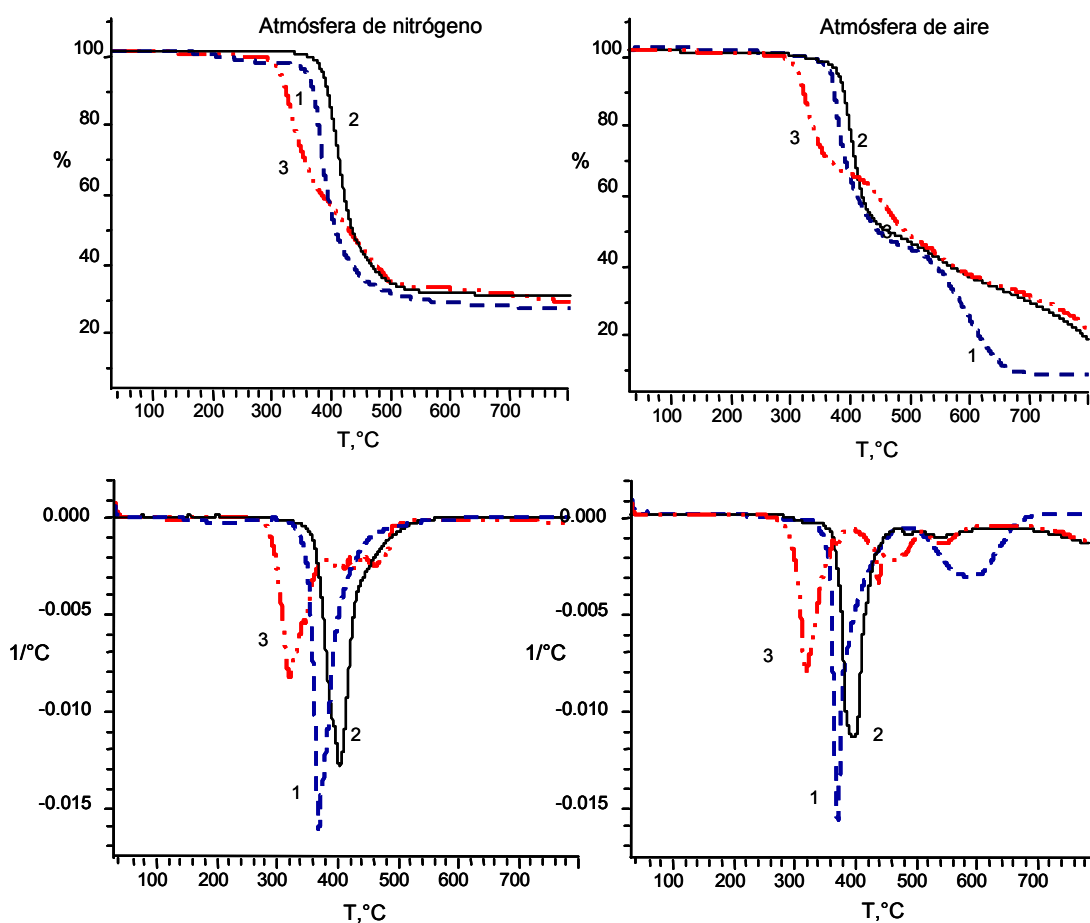


Figura 4.3.4 Curvas de TGA y DTG en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire para: (1) DGEBA/BAMPO; (2) DGEBA/DDM; (3) DGEBA/2DOPO-A

Como se observa en la curva termogravimétrica, el BAMPO produce una mayor estabilidad térmica en la resina, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante, puesto que tiene una $T_{5\%}$ superior a la obtenida para el sistema DGEBA/DDM en aproximadamente 30 °C. En atmósfera inerte la temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso se desplaza a temperaturas superiores y, en atmósfera oxidante se observa el mismo efecto para la primera etapa de degradación; esto es debido a que durante la degradación se va formando un residuo intumescente¹⁸ que actúa como aislante térmico y como barrera a la transferencia de masa, lo que produce una disminución en la producción de gases, retardando de esta manera la degradación y reduciendo por tanto la inflamabilidad a altas temperaturas. Para la segunda etapa de degradación observada en atmósfera oxidante no se aprecia un cambio significativo; ésta corresponde a la etapa de degradación oxidante en ambos casos. Así mismo, el residuo a 800 °C aumenta para la degradación en ambos tipos de atmósfera.

Para el sistema DGEBA/2DOPO-A puede verse que tiene una estabilidad térmica menor ya que la degradación empieza antes que para los otros sistemas. Además en atmósfera inerte exhibe dos etapas de degradación y en atmósfera oxidante tres etapas. La primera etapa de degradación, en ambos casos, probablemente es debida a la descomposición de la parte fosforilada de la matriz polimérica; esta degradación a temperaturas relativamente bajas para polímeros fosforilados con estructuras similares a la estructura de la 2DOPO-A se encuentra descrita en la literatura¹⁸ y se corresponde con una menor estabilidad térmica de los enlaces C-P comparados con los enlaces C-C¹³³. En esta etapa previa de degradación se pierde aproximadamente un 20% de peso, y la etapa en la que se produce la mayor pérdida de peso es desplazada a temperaturas superiores; este efecto se puede atribuir a la formación de la capa intumescente explicada anteriormente.

Los polímeros obtenidos del curado de los prepolímeros EpSi 2-1 y EpSi 3-2 con BAMPO puede verse que tienen mayor estabilidad térmica que los obtenidos por el curado con DDM. En ambos polímeros y para la degradación en los dos tipos de atmósfera, las temperaturas de inicio de la degradación ($T_{5\%}$) se ven desplazadas a temperaturas superiores, aproximadamente 20 °C. En atmósfera inerte, las

¹³³ U. Quittmann, L. Lecamp, W. El Khabit, B. Youssef, C. Brunel; *Macromol. Chem. Phys.*; **202** (2001) 628.

temperaturas de máxima velocidad de pérdida de peso (T_{m1}) se desplazan igualmente a temperaturas superiores, y no se aprecia una variación en el residuo a altas temperaturas. En atmósfera oxidante, se retrasan las dos etapas de degradación, pero es más notorio el retraso en la etapa de degradación oxidativa, y los residuos a altas temperaturas se incrementan notablemente. Si tomamos como referencia al sistema DGEBA/DDM, vemos que si bien la T_g disminuye como consecuencia de la incorporación del grupo difenilsililoxi, la estabilidad térmica del polímero mejora con la incorporación del silicio y es aún mejor con la presencia de ambos heteroátomos en la matriz polimérica. Así mismo, si comparamos con las propiedades térmicas del DGEBA/BAMPO (3.1% P), vemos que, a pesar de no existir diferencia en el residuo a altas temperaturas, las demás propiedades térmicas de los prepolímeros curados con BAMPO son mejores, principalmente en atmósfera oxidante. Esto demuestra que si bien el silicio no se caracteriza por incrementar el residuo, el residuo que se forma tiene mayor estabilidad térmica.

Estos resultados muestran que existe un efecto sinérgico entre el silicio y el fósforo. El fósforo actúa incrementando el residuo y el silicio le confiere estabilidad térmica a este residuo.

El sistema DGPMS/BAMPO no muestra una diferencia de sus propiedades térmicas para la degradación en atmósfera inerte respecto al sistema DGPMS/DDM. Sin embargo, para la degradación en atmósfera oxidante las propiedades térmicas del polímero DGPMS/BAMPO son mejores. Tanto la temperatura de inicio de la degradación como las distintas etapas de degradación se ven desplazadas a temperaturas superiores. Las temperaturas de máxima velocidad de pérdida de peso de la segunda y tercera etapa de degradación, T_{m2} y T_{m3} , se desplazan 60 °C y 100 °C respectivamente. El residuo a altas temperaturas se duplica respecto al residuo dejado por el DGPMS/DDM. Estos resultados coinciden con los vistos anteriormente para los prepolímeros curados con BAMPO, reforzando por tanto la existencia de sinergia entre el fósforo y el silicio.

En la figura 4.3.5 se muestran las curvas de TGA y sus derivadas para los polímeros preparados con el IHPOGly; como referencia para comparar el efecto del fósforo sobre la estabilidad térmica de los polímeros se muestran en la misma figura las curvas para el DGEBA/DDM. Puede verse que el sistema IHPOGly/DDM tiene menor $T_{5\%}$, por lo tanto tiene menor estabilidad térmica. Sin embargo, la presencia del

IHPOGly produce un desplazamiento a temperaturas superiores (~ 25 °C) de la máxima velocidad de pérdida de peso.

En la degradación en atmósfera oxidante, para el sistema IHPOGly/DDM la segunda etapa de degradación exhibe la velocidad máxima de pérdida de peso a 540 °C, mientras que para el sistema DGEBA/DDM ésta aparece a 559 °C, esto es probablemente debido a la estructura alifática del monómero. Sin embargo, en los sistemas IH-E/DDM y IH-E-D/DDM esta segunda etapa tiene la máxima velocidad de pérdida de peso a 592 °C y 573 °C respectivamente. El residuo a altas temperaturas es mayor para los polímeros que contienen fósforo.

Para el sistema IH-E-D/DDM no se observan variaciones grandes respecto al sistema IH-E/DDM. Si se comparan las propiedades térmicas del IH-E/DDM (3.4% P) con las del ED 50-50/DDM (3.5% Si) puede verse que la diferencia más notable es la T_{m2} para la degradación en atmósfera oxidante, siendo mayor en aproximadamente 60 °C la T_{m2} para el ED 50-50/DDM. Este resultado nos muestra que el residuo formado por el silicio es térmicamente más estable que el formado por el fósforo; este resultado es consistente con los vistos anteriormente para los prepolímeros.

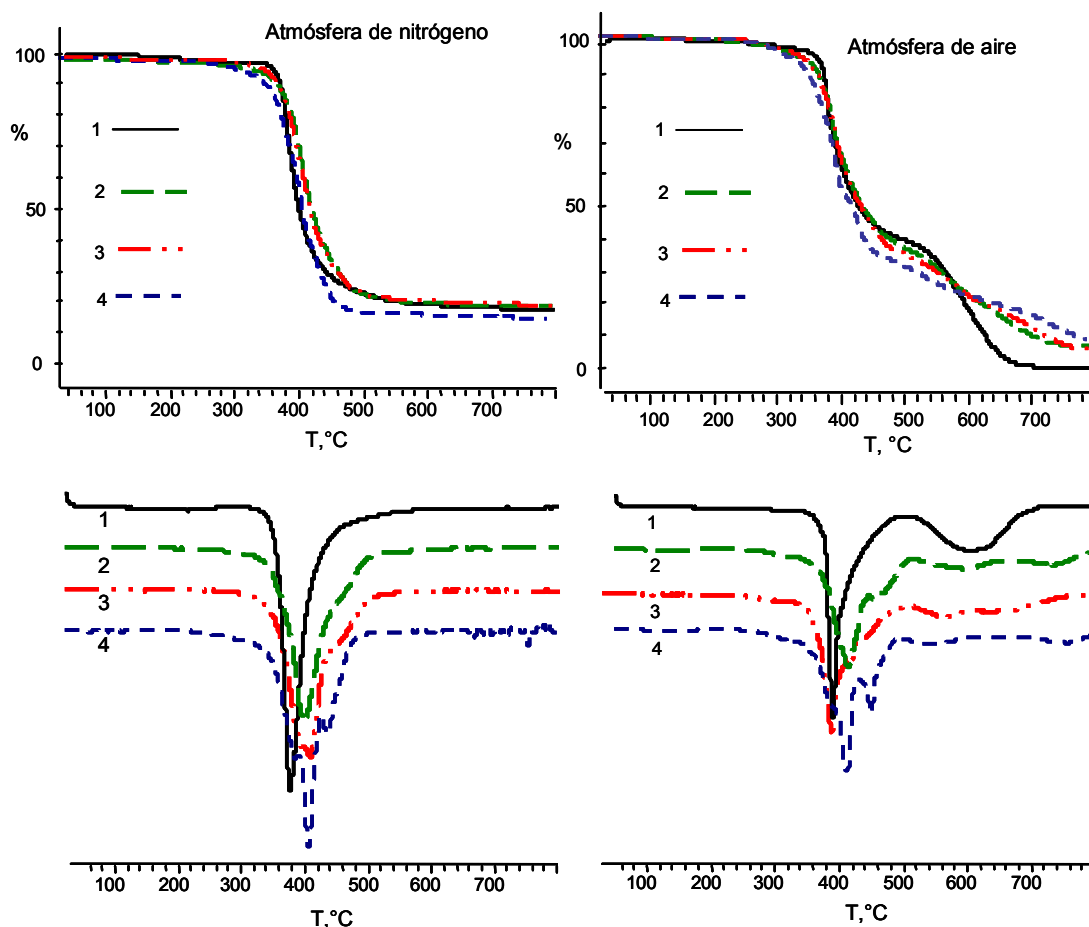


Figura 4.3.5 Curvas de TGA y DTG en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire para: (1) E/DDM, (2) IH-E-D/DDM, (3) IH-E/DDM, (4) IH/DDM.

Para el sistema IH-E-D/DDM (2.2% Si y 2.4% P), que contiene ambos heteroátomos, no se ven cambios notables respecto al sistema IH-E/DDM, excepto la aparición de una etapa adicional en la degradación en atmósfera oxidante; sin embargo, en esta etapa se pierde sólo un 10% de la muestra. De estas observaciones podemos concluir que no parece existir un efecto sinérgico entre el fósforo y el silicio de los monómeros IHPOGly y DGPMS.

Del análisis de la estabilidad térmica de los polímeros estudiados, se puede concluir que tanto el silicio como el fósforo mejoran la retardancia a la llama de las resinas epoxi, aunque actúen de manera distinta. La sinergia entre ambos heteroátomos parece depender de la forma en que son incorporados en la matriz polimérica, es decir, de la estructura de los monómeros que los contienen.

4.4 Propiedades de retardancia a la llama

Dado que expresar una información en forma numérica facilita la comparación, el comportamiento de los materiales polímeros cuando son expuestos al fuego generalmente se expresa como el resultado de un test de inflamabilidad. Es de esperar que estos tests proporcionen alguna correlación con la exposición real del material al fuego.

Una advertencia publicada por la *American Society for testing and materials* en sus métodos estándar para los tests de inflamabilidad y que es apropiada para todos los tests de inflamabilidad dice:

“Este método estándar debería ser usado para medir y describir la respuesta de los materiales, productos o componentes al calor y la llama bajo condiciones controladas y no debería ser usado para describir o valorar el peligro al fuego o el riesgo de fuego de materiales, productos o componentes bajo condiciones reales de fuego. Sin embargo, los resultados de este test pueden ser usados como elementos de evaluación del peligro al fuego o de evaluación del riesgo de fuego, tomando en cuenta todos los factores que son pertinentes para la evaluación de los peligros o riesgos de fuego de un particular uso final”.

Los tests de inflamabilidad pueden ser clasificados en dos grupos generales: los que son principalmente tests de investigación, y los que son principalmente tests de aceptación. El primer grupo comprende todos los métodos que son estándar porque son reconocidos como métodos deseables para la evaluación de la respuesta característica al fuego de materiales sobre la base de solidez técnica y valor científico. El segundo grupo incluye aquellos métodos que son estándar principalmente porque son un requerimiento del mercado. Muchos de los tests de aceptación son, en algún momento u otro, usados como tests de investigación. En los mejores casos, los mejores tests de investigación llegan a ser eventualmente tests de aceptación.

Los tests de inflamabilidad pueden también ser clasificados sobre la base de la cantidad de muestra y magnitud del incendio:

1. Tests de pequeña escala, en los que se expone la muestra a cantidades relativamente pequeñas de calor por períodos relativamente cortos de tiempo, simulando pequeños fuegos accidentales.
2. Tests de mediana escala, en los que se expone la muestra a cantidades significativas de calor por largos períodos de tiempo, simulando el desarrollo de fuegos.
3. Tests de alta escala, en que se simula un fuego a gran escala con una masiva exposición de calor.

Evidentemente éstos últimos, además de ser caros, precisan de instalaciones y equipos muy específicos, requieren largos períodos de tiempo y son difíciles de controlar, por lo que los tests de baja y mediana escala son los más ampliamente utilizados.

El objetivo de los ensayos en los que se utilizan tests de laboratorio consiste en determinar si el producto o material retardante al fuego cumple ciertos requerimientos para una determinada aplicación, o bien en proporcionar una medida cuantitativa de la eficacia del retardante para el desarrollo de nuevos materiales retardantes al fuego. Los distintos ensayos pueden clasificarse en cuatro grupos, en función del tipo de material polímero en estudio: plásticos, textiles, materiales de construcción y materiales para aplicaciones específicas como recubrimientos en electrónica o cables eléctricos.

Entre las técnicas más ampliamente utilizadas en el laboratorio se puede citar el índice limitante de oxígeno (LOI), método ASTM-D-2683, que determina la concentración mínima de oxígeno necesaria para mantener la combustión de un material, el calorímetro de cono, que permite calcular la máxima velocidad de desprendimiento de calor, que controla la velocidad de quemado, de pérdida de masa y de ignición, y el test UL-94 V, que se aplica especialmente a materiales para la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, y que se basa en el tiempo de quemado, la velocidad de propagación de la llama y el goteo en el quemado del material.

La evaluación de la retardancia a la llama de los materiales sintetizados en este trabajo fue realizada utilizando el método ASTM-D-2683 (LOI). En este test se emplea un tubo de vidrio resistente al calor en posición vertical de un mínimo de 75

mm de diámetro interior y un mínimo de 450 mm de altura, en el cual una muestra de 70 a 150 mm de largo, 6.5 mm de ancho y 3.0 mm de espesor es sostenida verticalmente por la parte inferior por una mordaza. Una mezcla de oxígeno y nitrógeno de composición conocida pasa a través del tubo de vidrio con un suave flujo ascendente. El flujo del gas en el tubo es de 4 ± 1 cm/s. La muestra es encendida en la parte superior con una llama, la cual es luego retirada, y se determina la atmósfera que permite sostener la llama de la muestra. El índice de oxígeno es la concentración mínima de oxígeno, en una mezcla oxígeno-nitrógeno, que permite quemar 50 mm de la muestra o mantener el fuego durante 3 minutos. Se considera que un material tiene propiedades retardantes a la llama si tiene un valor de $LOI > 21\%$.

En la tabla 4.4.1 se recogen los resultados obtenidos del test ASTM-D-2683 aplicado a las diferentes muestras preparadas.

Tabla 4.4.1 Valores de LOI y residuo a 800°C (para la degradación en atmósfera de N_2) de los materiales preparados

Monómeros sililados curados con DDM			
Polímero	%Si (w/w)	Res %	LOI %O₂ (v/v)
EpSi 2-1 ¹	2.4	33	---
EpSi 3-2 ¹	3.3	33	---
DGDPS	6.5	36	27.2
TGPS	6.6	40	30.0
DGPMS	8.0	32	36.0
BGDMSB	12.8	31	33.5

Mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM			
Polímero	%Si (w/w)	Res %	LOI %O₂ (v/v)
ED 100-0	0.0	17	24.1
ED 75-25	1.7	24	24.5
ED 50-50	3.5	28	26.1
ED 25-75	5.3	32	28.6
ED 0-100	8.0	34	36.0

Polímeros que contienen fósforo y fósforo-silicio

Polímero	%Si (w/w)	%P	Res %	LOI %O₂ (v/v)
E/2DOPO-A	---	4.5	22	33.2
E/BAMPO	---	3.1	24	30.6
IH/DDM	---	7.2	17	30.2
IH-E/DDM	---	3.4	24	32.6
IH-E-D/DDM	2.2	2.4	21	32.5
EpSi 2-1/BAMPO ¹	2.6	1.3	29	---
EpSi 3-2/BAMPO ¹	3.3	1.0	31	---
D/BAMPO	7.2	3.9	33	38.7

¹ no fue posible determinar el LOI debido a las dimensiones de las muestras

En los polímeros que contienen silicio puede verse que en términos generales, el LOI aumenta conforme el contenido de silicio en el polímero aumenta.

En los polímeros que contienen fósforo, si se relaciona el valor de LOI con el contenido de fósforo y el residuo a altas temperaturas para la degradación en atmósfera de nitrógeno, puede verse que a pesar de que el incremento de fósforo comporta un incremento en el residuo, el LOI se mantiene prácticamente constante. Estas observaciones coinciden con las descritas en la literatura³⁵ y nos confirman que sólo se necesitan pequeñas cantidades de fósforo para producir un efecto retardante a la llama importante en resinas epoxi.

En la figura 4.4.1 se representa el LOI frente al residuo a 800 °C de la degradación térmica en atmósfera de nitrógeno de polímeros fosforados y sililados. Como se puede ver, para un mismo porcentaje de residuo las muestras fosforadas presentan un mayor valor de LOI, esto parece indicar que el fósforo presente en el residuo tiene mayor eficiencia en la retardancia a la llama que el silicio.

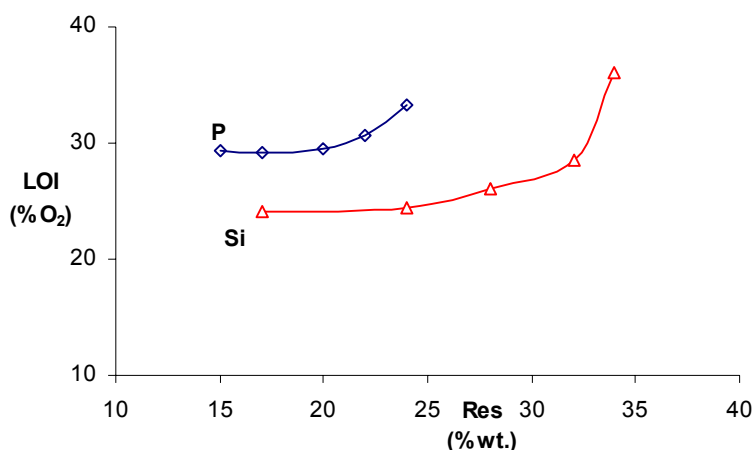


Figura 4.4.1. Gráfica de LOI frente al residuo a 800 °C de la degradación térmica en atmósfera de nitrógeno de polímeros fosforados y sililados.

En los polímeros que contienen silicio y fósforo, vemos que el valor de LOI del DGPMS curado con BAMPO es mayor que el del DGPMS curado con DDM, lo que parece indicar la existencia de sinergia entre el silicio y el fósforo. Sin embargo, en el IH-E-D/DDM no vemos diferencia respecto al IH-E/DDM, es decir que en este caso no se aprecia un efecto sinérgico entre los heteroátomos, comportamiento que coincide con el observado en el estudio de la estabilidad térmica.

Para comparar la efectividad en la retardancia a la llama del silicio frente a la del fósforo, en la figura 4.4.2 se muestran valores de LOI para contenidos similares de ambos heteroátomos. Puede verse que para contenidos entre 3% y 5%, los polímeros fosforados tienen mayores valores de LOI. Sin embargo, para un porcentaje de ~8%, del heteroátomo correspondiente, los polímeros sililados exhiben una mayor retardancia a la llama.

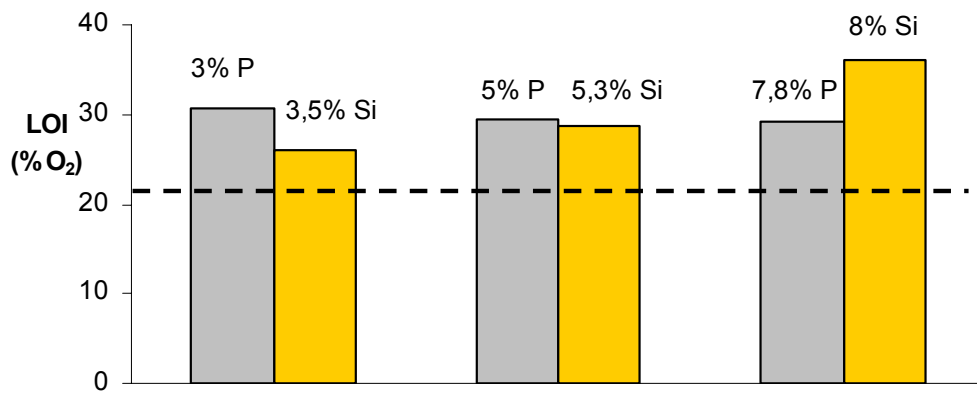


Figura 4.4.2. Comparación de la efectividad en la retardancia a la llama para contenidos similares de fósforo y silicio en los polímeros.



Capítulo 5

Degradación térmica de los polímeros

Con el objetivo de investigar el papel del silicio en la degradación térmica de los materiales preparados, se llevó a cabo el estudio cinético de la degradación térmica y la caracterización de los productos desprendidos y los residuos formados durante la degradación en ambos tipos de atmósfera, atmósfera de nitrógeno y atmósfera oxidante.

En este capítulo se describe el estudio de la degradación térmica realizado y se recogen los resultados de éste. De esta manera, este capítulo ha sido estructurado en los siguientes apartados: cinética de la degradación térmica, estudio de la degradación realizado por TGA-MS, caracterización de los productos de pirólisis y estudios de las etapas iniciales de la degradación por quimioluminiscencia.

5.1 Cinética de la degradación térmica

Existen muchos estudios sobre la degradación térmica de polímeros que ponen de manifiesto la dificultad de llevar a cabo estudios cinéticos, principalmente debido a que los procesos de degradación térmica constan generalmente de varias etapas más o menos simultáneas. Este problema implica la superposición de diferentes procesos reactivos, lo que dificulta la caracterización con una sola energía de activación^{134, 135, 136}.

El análisis termogravimétrico es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de la degradación térmica de polímeros. En análisis termogravimétrico, la pérdida de peso se registra como una función de la temperatura, en experimentos dinámicos, o como función del tiempo, en experimentos isotérmicos.

El grado de conversión se expresa como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad 5.1.1$$

donde m es la masa correspondiente a la temperatura T (o al tiempo t), m_0 es la masa de la muestra al inicio del experimento y m_∞ es la masa al final del experimento.

¹³⁴ P. Budrugaec, D. Homencovschi, E. Segal; *J. Therm. Anal. Cal.*; **63** (2001) 457.

¹³⁵ J.M. Salla, J.M. Morancho, A. Cadenato, X. Ramis; *J. Therm. Anal. Cal.*; **72** (2003) 719.

¹³⁶ S. Vyazovkin; *Intern. J. Chem. Kinetics*; **28** (1996) 95.

La cinética de la reacción de degradación se puede describir por la ecuación¹³⁴:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 5.1.2$$

donde t es el tiempo, T es la temperatura absoluta, A es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación aparente, R la constante de los gases ideales y $f(\alpha)$ es una expresión analítica que describe el modelo cinético del proceso de descomposición térmica estudiado.

Al igual que en los estudios cinéticos del curado descritos en el capítulo 3, la caracterización cinética de los procesos de degradación térmica conlleva la determinación del triplete cinético. Esto es, la determinación de los parámetros de Arrhenius, la energía de activación aparente y el factor pre-exponencial, y del modelo cinético.

En este trabajo se ha realizado la caracterización cinética de la degradación en condiciones dinámicas, en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante, de los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM.

5.1.1 Cinética de la degradación térmica en atmósfera inerte.

Se realizaron experimentos termogravimétricos en condiciones dinámicas con varias velocidades de calentamiento, 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min. La conversión y las derivadas de las curvas termogravimétricas fueron utilizadas para realizar los estudios cinéticos.

En la figura 5.1.1 se muestran las gráficas de las derivadas de las curvas de TGA (cambiadas de signo) frente a la temperatura para los polímeros obtenidos del curado de ED 100-0 y ED 0-100 con DDM.

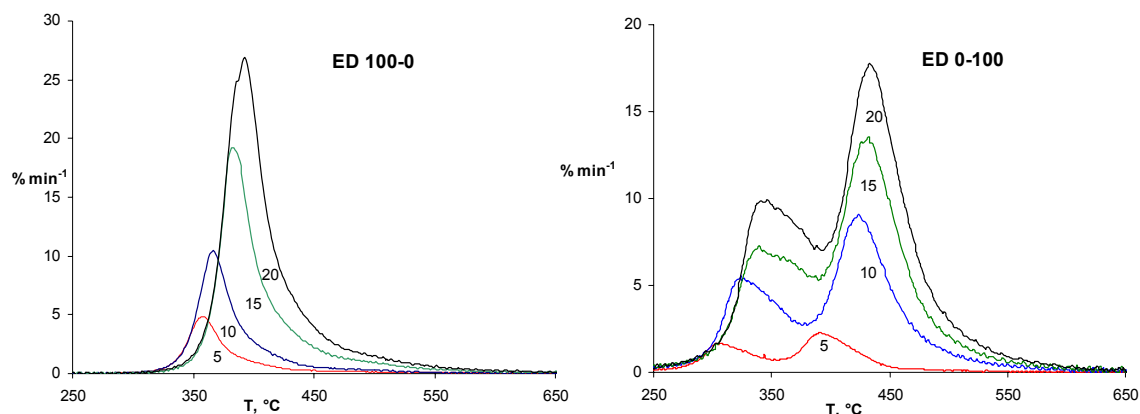


Figura 5.1.1. Derivadas de las curvas de TGA (cambiadas de signo), obtenidas a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, frente a la temperatura para los polímeros obtenidos del curado de ED 100-0 y ED 0-100 con DDM.

Como se puede ver, para el ED 100-0 /DDM existe un solo máximo de velocidad de pérdida de peso, mientras que para el ED 0-100/DDM existen dos máximos de velocidad de pérdida de peso. En el estudio de la estabilidad térmica de los polímeros el intervalo de temperaturas que contiene un máximo de velocidad de pérdida de peso fue asociado con una etapa de degradación. Durante cada etapa de degradación tienen lugar reacciones paralelas y/o consecutivas, algunas de las cuales pueden ser predominantes y controlar la pérdida de peso. Es posible obtener información más precisa respecto a las reacciones y/o procesos involucrados en la degradación térmica mediante el análisis del comportamiento de la energía de activación aparente a medida que progresa la degradación.

La determinación de la energía de activación aparente fue realizada por dos métodos isoconversionales, el método diferencial (método de Friedman) y el método integral (método de Flynn-Wall-Ozawa), obteniéndose diferencias muy pequeñas en los valores calculados por ambos métodos. El desarrollo de estos métodos fue explicado en detalle en el capítulo 3.

Como se ha dicho anteriormente, los métodos isoconversionales permiten determinar la "energía de activación efectiva" de un proceso, independientemente del modelo cinético, como función del grado de conversión. El análisis de la dependencia de la energía de activación con el grado de conversión puede darnos indicios importantes respecto a cambios en los mecanismos de reacción, siempre que estos

cambios estén asociados con cambios en la energía de activación¹³⁷. Sin embargo, algunos factores como el área de superficie de las muestras reactivas no afectan directamente a la energía de activación, pero sí al valor del factor pre-exponencial. A fin de minimizar esta dependencia, las muestras fueron reducidas a polvo antes de ser utilizadas en los experimentos.

En la figura 5.1.2. se muestra la gráfica de la energía de activación aparente (E_a) frente a la conversión calculada por el método integral de Flynn-Wall-Ozawa para la degradación térmica de los polímeros obtenidos de las mezclas ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 curadas con DDM.

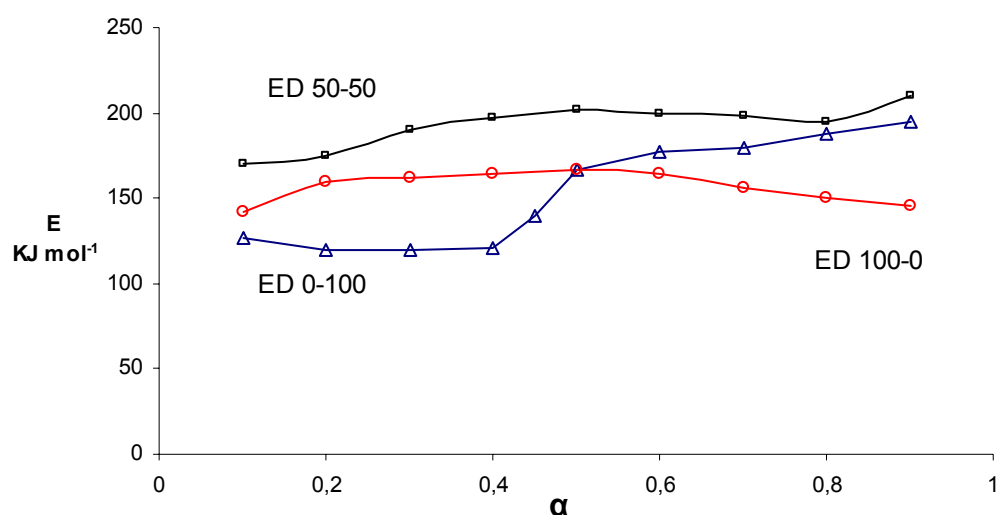


Figura 5.1.2. Energía de activación aparente frente a la conversión, calculada por el método de Flynn-Wall-Ozawa, para los polímeros obtenidos de las mezclas ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 curadas con DDM.

Como se puede ver, la variación de E_a en el intervalo de conversiones $0.3 < \alpha < 0.7$ es pequeña para ED 100-0/DDM y para ED 50-50/DDM, sin embargo, para ED 0-100/DDM pueden observarse dos regiones claramente definidas; la primera tiene lugar en el intervalo de conversiones $[0.1, 0.4]$ y la segunda a conversiones mayores de 0.5. Éstas corresponden a las dos etapas de descomposición observadas en la gráfica de velocidad de degradación en la figura 5.1.1. y a las cuales habíamos hecho referencia en la evaluación de la estabilidad térmica. El hecho de que la energía de activación sea constante en un determinado intervalo de conversiones significa que los

¹³⁷ S. Vyazovkyn; *J. Comput. Chem.*; **22** (2001) 178.

procesos que controlan la pérdida de peso no varían de forma significativa en todo el intervalo.

En la tabla 5.1.1 se recogen los valores de energía de activación promedio en los intervalos de conversiones donde E_a permanece prácticamente constante, determinados por ambos métodos. Obviamente, los diferentes métodos isoconversionales aplicados a los mismos datos experimentales deberían conducir a los mismos valores de energía de activación. No obstante, en la literatura se describe que algunos investigadores¹³⁸ han demostrado que esta premisa sólo se cumple cuando E_a es independiente de la conversión. En nuestro caso puede verse que la diferencia entre los valores de la energía de activación calculados por ambos métodos es relativamente pequeña.

Para ED 100-0/DDM, que corresponde a DGEBA curado con DDM, la energía de activación promedio determinada es similar a la descrita por otros investigadores¹³⁹.

Tabla 5.1.1. Energías de activación promedio calculadas por ambos métodos, Friedman y Flynn-Wall-Ozawa, para la degradación de los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM.

muestra	Intervalo < α <	E_a , KJ mol ⁻¹	
		Friedman	F-W-O
ED 100 - 0	0.2-0.8	178	160
ED 75 - 25	0.2-0.8	201	190
ED 50 - 50	0.2-0.8	208	198
ED 25 -75	0.1-0.4	116	120
	0.5-0.8	200	190
ED 0 - 100	0.1-0.4	120	122
	0.5-0.8	195	181

Como se ha visto, por medio del análisis isoconversional se ha calculado la energía de activación aparente, independientemente del modelo cinético. Sin embargo, los otros componentes del triplete cinético, el factor pre-exponencial y el modelo cinético, deben ser estimados por ajuste de los datos experimentales con varios modelos de reacción. En este estudio, la determinación del modelo cinético y del factor pre-exponencial ha sido realizada siguiendo el método propuesto por Málek^{140, 141}, que se describe a continuación.

¹³⁸ P. Budrugaec, A.L. Petre, E. Segal; *J. Thermal Anal.*; **47** (1996) 123.

¹³⁹ Y.L. Liu, G.H. Sigue, C.W. Lan, Y.S. Chiu; *Polym. Degrad. Stab.*; **67** (2000) 137.

¹⁴⁰ J. Málek; *Thermochim. Acta*; **200** (1992) 257.

Para datos no-isotérmicos, combinando las ecuaciones 5.1.2 y 3.1.12

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \equiv \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad [3.1.12]$$

donde $x=E_a/RT$ y $p(x)$ es una función polinomial, conocida como integral de temperatura, la cual puede ser calculada usando la aproximación de Doyle⁸⁰, puede definirse una nueva función $Z(\alpha)$:

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad [5.1.3]$$

la cual puede simplificarse^{141, 142} a:

$$Z(\alpha) \approx \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) T^2 \quad [5.1.4]$$

Por razones prácticas esta función debe ser normalizada en el intervalo [0, 1]. Málek^{141, 142} determinó que el máximo de esta función (normalmente señalado como α_p^∞) tiene valores característicos para modelos cinéticos básicos como los mostrados en la tabla 5.1.2.

Tabla 5.1.2. Modelos cinéticos y máximos de las funciones $Z(\alpha)$, (α_p^∞) , y $Y(\alpha)$, (α_M) .

Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	α_p^∞	α_M
Orden n	RO(n)	$(1-\alpha)^n$	$1-n^{1/(1-n)}$	0
Johnson-Mehl-Avrami	JMA(m>1)	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	0.633	$1-\exp(1/m-1)$
Sesták-Berggren	SB (M,N) ^a	$\alpha^M(1-\alpha)^N$	$(0, \alpha_p)^\text{b}$	$M/(M+N)$
2D-difusión	D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	0.834	0
Jander eqn.	D3	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	0.704	0
Ginstling-Brounshtein	D4	$3/2[(1-\alpha)^{1/3}-1]$	0.776	0

^a el modelo SB es válido para $0 < M < 1$ ¹⁴³

^b α_p es la conversión en el máximo de da/dt

¹⁴¹ S. Montserrat, J. Málek, P. Colomer; *Thermochim. Acta*; **313** (1998) 83.

¹⁴² J. Málek; *Thermochim. Acta.*; **267** (1995) 61.

¹⁴³ J. Málek, J.M. Criado, J. Sesták, J. Militký; *Thermochim. Acta*; **153** (1989) 429.

Puede verse que α_p^∞ es constante para los modelos D2, D3, D4 y JMA(m). Por otro lado, α_p^∞ depende del valor del exponente cinético para los modelos RO(n). Por consiguiente, la función Z(α) es útil para la determinación de un posible modelo cinético, pero no es suficiente para una determinación inequívoca del modelo cinético correcto.

Usando la ecuación 5.1.4, la función Z(α) puede ser obtenida por una simple transformación de los datos experimentales, multiplicando la velocidad de reacción por T² y luego normalizándola en el intervalo [0,1]. La forma de la función f(α) puede obtenerse de la función Y(α) obtenida como¹⁴⁴:

$$Y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) e^{\frac{E_a}{RT}} = Af(\alpha) \quad 5.1.5$$

Esta función también está normalizada en el intervalo [0,1]. Además, es evidente que para su determinación es necesario conocer previamente la energía de activación. Si la función Y(α) se representa como una función de la conversión, la forma de esta gráfica corresponde a la de la función f(α). La forma de esta gráfica es característica para cada modelo cinético y puede ser usada como una prueba de diagnóstico en la determinación del modelo cinético. Las siguientes reglas han sido formuladas a este efecto^{143, 143}.

1. Si la función Y(α) tiene un máximo en $\alpha_M=0$, entonces puede ser convexa, lineal o cóncava. Si es convexa corresponde al modelo RO($n<1$), una forma lineal corresponde al modelo al modelo RO ($n=1$) y la dependencia cóncava corresponde a los modelos D2, D3, D4 y RO($n>1$).
2. Si la función Y(α) exhibe un máximo en $\alpha_M \in [0, \alpha_p]$ (donde α_p es la conversión en el máximo de $(d\alpha/dt)$), entonces corresponde al modelo SB(M,N) o al modelo JMA($m>1$). La condición matemática para estos máximos se muestra en la tabla 5.1.2.

De esta manera, ambas funciones, Y(α) y Z(α), pueden ser usadas convenientemente para la determinación del modelo cinético más probable¹⁴⁴.

¹⁴⁴ J. Málek; *Thermochim. Acta*; **200** (1992) 257.

En la figura 5.1.3 se muestra la representación de la función $Z(\alpha)$ frente a la conversión para la degradación térmica de ED 100-0/DDM. En ella puede verse que la forma de la función $Z(\alpha)$ en todo el rango de conversión es prácticamente invariable con respecto a la velocidad de calentamiento, y que, el máximo de la función $Z(\alpha)$ es $\alpha_p^\infty \sim 0.4$; además, la forma de la función $Y(\alpha)$ resultó cóncava y decreciente para todas las velocidades de calentamiento. Por lo tanto, el modelo cinético más probable, de acuerdo con las reglas establecidas anteriormente, es el modelo RO($n > 1$).

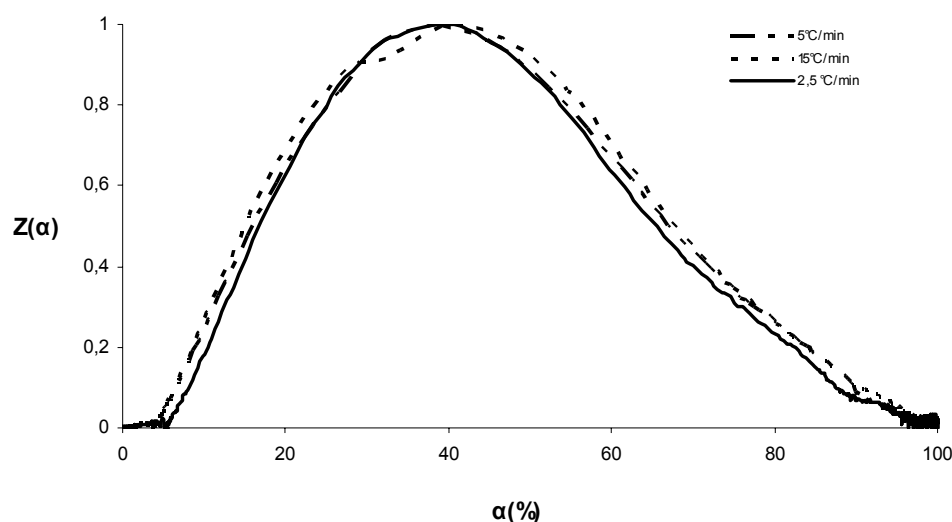


Figura 5.1.3. Función $Z(\alpha)$ para la degradación térmica de ED 100-0 calculada usando la ecuación 5.1.4 y los datos experimentales obtenidos con velocidad de calentamiento de: 2.5 °C/min, 5 °C/min y 15 °C/min.

Para los polímeros ED 75-25/DDM y ED 50-50/DDM se obtuvieron resultados semejantes a los de ED 100-0/DDM, determinándose de igual manera que el modelo cinético más probable de la degradación térmica de éstos en atmósfera de nitrógeno era el modelo RO($n > 1$).

Para el polímero ED 0-100/DDM se tienen dos zonas claramente definidas en cada una de las cuales la forma de $Z(\alpha)$ no varía con la velocidad de calentamiento y $Y(\alpha)$ es cóncava y decreciente (figura 5.1.4). Además, la función $Z(\alpha)$ tiene dos máximos que están aproximadamente a $\alpha = 0.15$ y $\alpha = 0.61$. Esto nos lleva a inferir que el proceso de degradación térmica del ED 0-100 en atmósfera de nitrógeno consta de al menos dos etapas, en cada una de las cuales se cumplen las reglas vistas anteriormente para un modelo cinético RO($n > 1$).

Para el polímero ED 25-75/DDM se obtuvo un resultado similar al de ED 0-100/DDM por lo que la degradación térmica de este polímero sigue un modelo cinético RO($n > 1$).

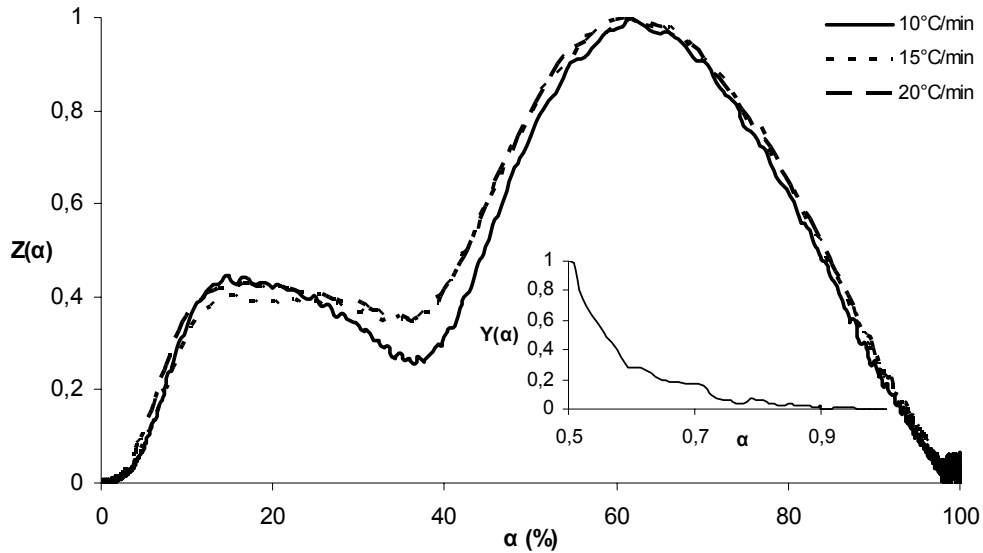


Figura 5.1.4. Función $Z(\alpha)$ para la degradación térmica de ED 0-100/DDM calculada usando la ecuación 5.1.4 y los datos experimentales obtenidos con velocidad de calentamiento de 20°C/min, 15°C/min y 10°C/min. La gráfica interior corresponde a la función $Y(\alpha)$, en el intervalo de conversiones [0,5, 1], para la misma muestra calculada usando la ecuación 5.1.5 y los datos experimentales obtenidos a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

Una vez conocido el modelo cinético, es posible determinar la ecuación para la conversión $\alpha(T)$. Ésta puede ser expresada como:

$$\alpha(T) = 1 - \left[1 - T \left(\frac{p(x)}{\beta} \right) (1-n) A e^{-x} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad [5.1.6]$$

donde $p(x)$ es una aproximación de la integral de temperatura¹⁴¹.

Los parámetros cinéticos n y A promedio fueron determinados por regresión no-lineal de datos experimentales, usando para esto el valor promedio de E_a obtenido por análisis isoconversional. Los parámetros cinéticos calculados se muestran en la tabla 5.1.3.

Tabla 5.1.3. Parámetros cinéticos promedio determinados para la degradación dinámica en atmósfera inerte de los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM.

muestra	E _a , KJ mol ⁻¹		n	Log(A, min ⁻¹)
	Friedman	F-W-O		
ED 100 - 0	178	160	2.9	14.0
ED 75 - 25	201	190	3.6	15.6
ED 50 - 50	208	198	3.1	15.8
ED 25 - 75	116	120	6.9	9.4
	200	190	2.1	12.8
ED 0 - 100	120	122	7.6	9.9
	195	181	2.2	13.5

Tal como se había visto en el estudio de la estabilidad térmica, los polímeros obtenidos del curado de ED 25-75 y ED 0-100 con DDM, es decir, los que tienen una mayor proporción de DGPMS, presentan dos etapas de degradación. Basándonos en los valores de la energía de activación aparente, podemos ver que la segunda etapa de degradación para estos dos polímeros es comparable con la única etapa de degradación observada para el resto de los polímeros. Por consiguiente, la primera etapa de degradación puede ser considerada como una etapa previa debida probablemente al mayor contenido de silicio. Además, puede verse que para esta etapa de degradación los valores de energía de activación y del factor pre-exponencial son menores que los correspondientes a la segunda etapa de degradación; contrariamente, el valor del orden de reacción es mucho mayor. Para los polímeros obtenidos del curado de ED 75-25 y ED 50-50 con DDM, los tres parámetros cinéticos son mayores que los correspondientes al DGEBA curado con DDM (ED 100-0).

En las figuras 5.1.5 y 5.1.6 se muestran respectivamente las curvas de conversión y de pérdida de peso en función de la temperatura para la degradación térmica de los polímeros obtenidos del curado de ED 100-0 y ED 0-100 con DDM a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En ambos casos se muestra una representación de los datos experimentales y de los calculados a partir de la ecuación 5.1.6. Puede verse que la curva de los datos calculados se ajusta bien a la experimental, lo cual le da validez al modelo y a los parámetros cinéticos calculados. En las curvas de los datos calculados para ED 0-100 puede verse una discontinuidad en el intervalo $0.40 < \alpha < 0.5$, debido a que en esta zona se produce la transición entre las dos etapas de descomposición anteriormente mencionadas.

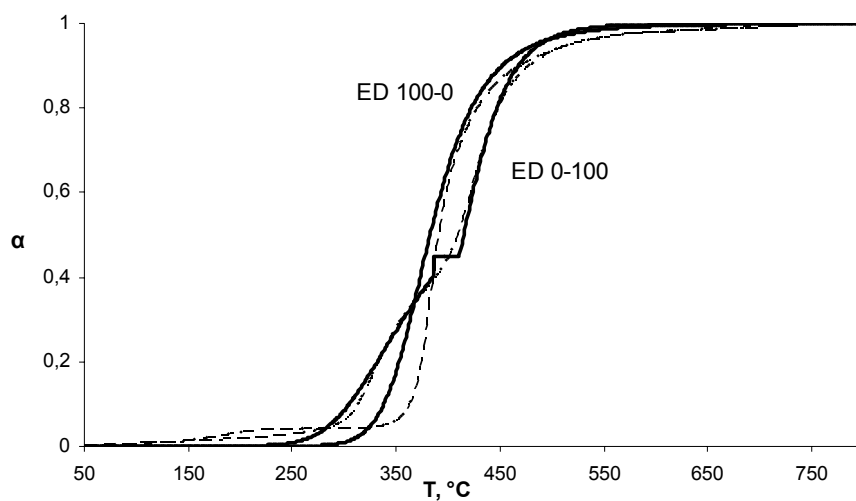


Figura 5.1.5. Curvas de conversión calculada (línea continua) y experimental (línea a trazos) para la degradación térmica de los polímeros ED 100-0/DDM y ED 0-100/DDM a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

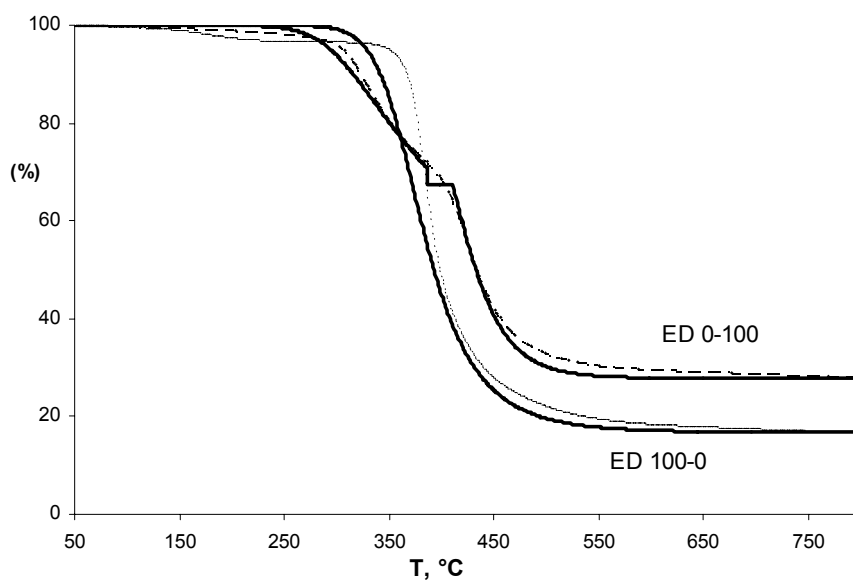


Figura 5.1.6. Curvas de TGA calculada (línea continua) y experimental (línea a trazos) para la degradación térmica de los polímeros ED 100-0/DDM y ED 0-100/DDM a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.1.2 Cinética de la degradación térmica en atmósfera de aire

La degradación térmica de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM se estudió también por TGA en atmósfera de aire. Las curvas termogravimétricas en condiciones no-isotérmicas fueron obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min. Los métodos de Friedman y de Flynn-Wall-Ozawa no resultaron aplicables para calcular la energía de activación aparente, debido a que en la degradación en aire no se cumplió la hipótesis isoconversional, es decir, se observó que la velocidad de reacción a una conversión dada no sólo era función de la temperatura sino también de la velocidad de calentamiento. A pesar de ello, se utilizó el método de Kissinger⁸⁴ para estimar la energía de activación aparente bajo las condiciones de máxima velocidad de pérdida de peso en cada una de las etapas (figuras 5.1.7, 5.1.8. y tabla 5.1.4).

El método de Kissinger^{84, 145} (ecuación 5.1.7) considera las temperaturas de los máximos de velocidad de pérdida de peso (T_m) a cada velocidad de calentamiento.

$$\frac{d\left[\ln\frac{\beta}{T_m^2}\right]}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad [5.1.7]$$

donde β es la velocidad de calentamiento, T_m es la temperatura del máximo de velocidad de pérdida de peso, E_a la energía de activación aparente y R es la constante de los gases ideales. La energía de activación aparente puede ser determinada a partir de la pendiente de la representación de $\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1/T_m$.

¹⁴⁵ C. L. Chiang, M. Chen-Chi, F.Y. Wang, H.C. Kuan; *Eur. Polym. J.* ;39 (2003) 825.

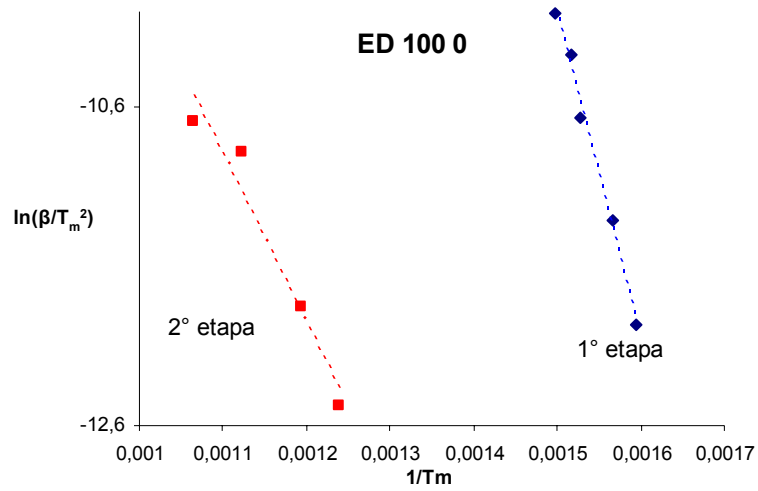


Figura 5.1.7. Representación de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$ para la degradación térmica en atmósfera de aire de ED 100-0/DDM.

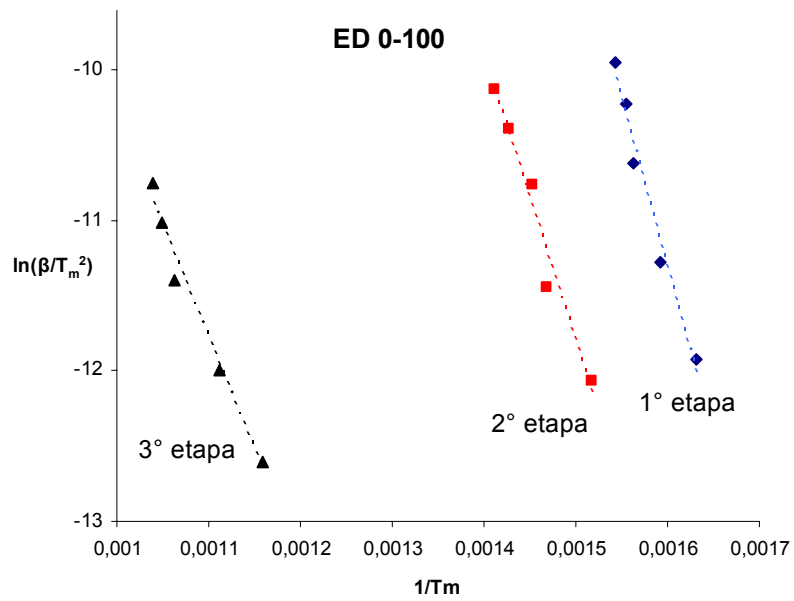


Figura 5.1.8. Representación de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$ para la degradación térmica en atmósfera de aire de ED 0-100/DDM.

Tabla 5.1.4. Energía de activación aparente obtenida por el método de Kissinger para la degradación térmica en atmósfera de aire de los polímeros obtenidos de las mezclas de DGEBA /DGPMS curadas con DDM.

muestra	E_a , KJ mol ⁻¹		
	1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa
ED 100-0	167	88	-----
ED 75-25	204	81	-----
ED 50-50	280	89	-----
ED 25-75	139	220	103
ED 0-100	186	151	113

Como ya se había mencionado en el capítulo anterior, para todos los polímeros en la degradación en atmósfera de aire aparece una etapa adicional de degradación correspondiente a la degradación termo-oxidativa. En todas las muestras se observa que esta etapa tiene una energía de activación menor.

5.2 Estudio de la degradación por TGA-MS.




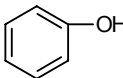

A pesar de que el análisis termogravimétrico es una herramienta útil para el estudio de las propiedades térmicas de los materiales, su alcance es limitado debido a que no da información sobre aspectos cualitativos de los gases desprendidos durante la degradación de los polímeros. En los últimos años se han desarrollado técnicas, tanto simultáneas como secuenciales, para la identificación de estos gases. Una de estas técnicas simultáneas consiste en acoplar un espectrómetro de masas (MS) al equipo de análisis termogravimétrico (TGA), combinando así, la medición de la pérdida de peso como una función de la temperatura con el uso de un detector espectrométrico sensible. Además de la información de la pérdida de peso, esta técnica permite el análisis en tiempo real de los gases que se desprenden durante la degradación térmica de un polímero en condiciones de atmósfera controlada.

En este estudio se llevó a cabo la identificación de algunos volátiles y gases generados durante la degradación de los polímeros obtenidos del curado de las mezclas de DGEBA/DGPMS curadas con DDM en un equipo TGA-MS. Los experimentos fueron realizados en régimen dinámico, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire. El espectrómetro de masas está acoplado a la termobalanza a través de un capilar de cuarzo con una camisa térmica que lo mantiene a 200 °C y que recoge los gases del

punto de emisión. El tiempo muerto, es decir el tiempo que tarda la muestra en recorrer el capilar desde la TGA hasta el espectrómetro de masas, es de 1 segundo. La muestra recogida corresponde aproximadamente al 1% de los gases liberados y el valor umbral a partir del cual el detector de masas no detecta un ión es aproximadamente 1 p.p.m. de gas liberado. Los gases detectados fueron aquellos con un peso molecular entre 0 y 100 u.m.a. Por lo tanto, una de las limitaciones, en nuestro caso, fue la imposibilidad de detectar moléculas pesadas; por otro lado, se tiene la ventaja de identificar los componentes más volátiles.

En las tablas 5.2.1 a 5.2.3 se recogen los datos de los volátiles identificados para la degradación en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire de los polímeros obtenidos de las mezclas ED 100-0, ED 50-50 y ED 0-100 curadas con DDM.

Tabla 5.2.1. Especies desprendidas identificadas durante la degradación de ED 100-0/DDM en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire.

ATMÓSFERA DE NITRÓGENO	m/z	Nombre	Estructura
T > 350 °C	16	Metano	CH ₄
	18	Agua	H ₂ O
	42	Propileno	CH ₂ =CH·CH ₃
	44	Acetaldehído	
	46	Etanol	CH ₃ CH ₂ OH
	58	Acetona	
	78	Benceno	
94	Fenol		
ATMÓSFERA DE AIRE	m/z	Nombre	Estructura
PRIMERA ETAPA 330-500 °C	16	Metano	CH ₄
	18	Agua	H ₂ O
	42	Propileno	CH ₂ =CH·CH ₃
	44	Acetaldehído	


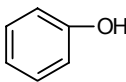

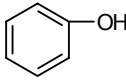
	46	Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
	58	Acetona	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$
	78	Benceno	
	94	Fenol	
SEGUNDA ETAPA T>500 °C	18	Agua	H_2O
	44	Dióxido de carbono	CO_2
	58	Acetona	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$

Tabla 5.2.2. Especies desprendidas identificadas durante la degradación de ED 50-50/DDM en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire.

ATMÓSFERA DE NITRÓGENO	m/z	Nombre	Estructura
T> 320 °C	16	Metano	CH_4
	18	Agua	H_2O
	32	Metanol	CH_3OH
	44	Acetaldehído	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$
	46	Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
	58	Acetona	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$
	74	2-metil-2-propanol	$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
	78	Benceno	
	94	Fenol	
ATMÓSFERA DE AIRE	m/z	Nombre	Estructura
PRIMERA ETAPA 330-480 °C	16	Metano	CH_4
	18	Agua	H_2O


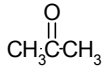
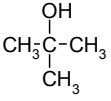

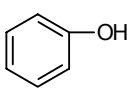



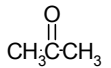



	44	Acetaldehído	
	58	Acetona	
	74	2-metil-2-propanol	
	78	Benceno	
	94	Fenol	
SEGUNDA ETAPA T>480 °C	18	Agua	H ₂ O
	44	Dióxido de carbono	CO ₂
	46	Etanol	CH ₃ CH ₂ OH

Tabla 5.2.3. Especies desprendidas identificadas durante la degradación de ED 0-100/DDM en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire.

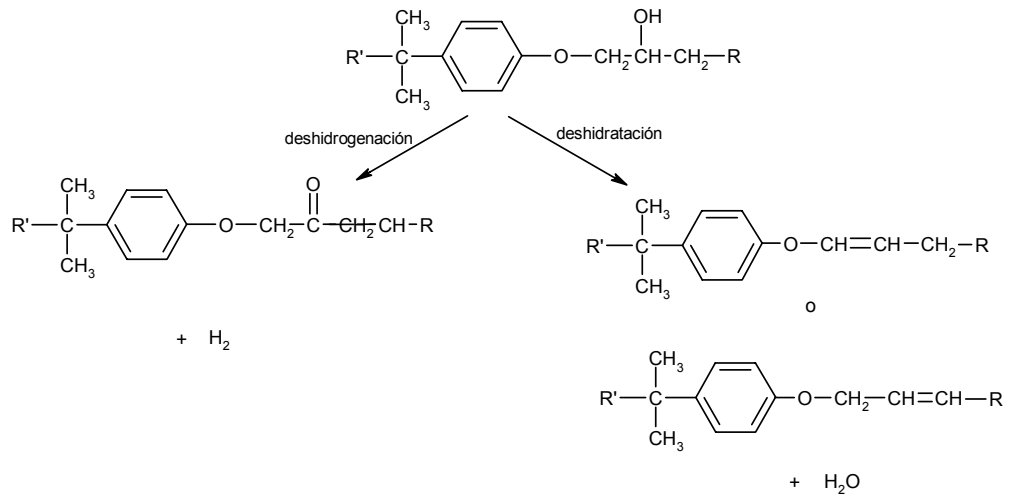
ATMÓSFERA DE NITRÓGENO	m/z	Nombre	Estructura
PRIMERA ETAPA 305-380 °C	16	Metano	CH ₄
	18	Agua	H ₂ O
	44	Acetaldehído	
	78	Benceno	
SEGUNDA ETAPA T>380 °C	16	Metano	CH ₄
	18	Agua	H ₂ O
	42	Propileno	CH ₂ =CH-CH ₃
	44	Acetaldehído	
	46	Etanol	CH ₃ CH ₂ OH
	58	Acetona	
ATMÓSFERA DE AIRE	m/z	Nombre	Estructura
PRIMERA ETAPA	18	Agua	H ₂ O

300-380 °C	78	Benceno	
SEGUNDA ETAPA 380-480 °C	18	Agua	H ₂ O
	44	Acetaldehído	
TERCERA ETAPA T>480 °C	58	Acetona	
	18	Agua	H ₂ O
	46	Etanol	CH ₃ CH ₂ OH
	44	Dióxido de carbono	CO ₂

Como se puede ver en las tablas, los volátiles liberados son los mismos en todos los casos, lo cual es razonable considerando que la mayoría se forman como resultado de la pirólisis de las cadenas alifáticas. Por otro lado, se puede ver que los productos de la degradación en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire son los mismos, y que en la etapa adicional que tiene lugar en la degradación en atmósfera de aire los productos principales son dióxido de carbono y agua, lo que se corresponde con la degradación termo-oxidativa.

Durante las primeras fases de la degradación de las resinas epoxi (a temperaturas bajas), las reacciones principales que se producen son la deshidratación y la deshidrogenación asociadas con los alcoholes secundarios de la estructura de la resina curada, como se muestra en el esquema 5.2.1., mientras que a altas temperaturas ocurren reacciones de escisión de cadena¹⁴⁶. Entre los principales productos se tiene: metano, dióxido de carbono, formaldehído e hidrógeno entre otros.

¹⁴⁶ B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair; *Fire and Polymers*; p. 349; (2001).



Esquema 5.2.1. Principales reacciones que tienen lugar durante la degradación térmica de resinas epoxi.

En la figura 5.2.1 se muestra la evolución de la formación de agua durante la degradación en atmósfera de nitrógeno frente a la temperatura. Como se puede ver, la eliminación de agua coincide con el inicio de la degradación; además, la intensidad del pico disminuye con el incremento del monómero que contiene silicio. En el ED 0-100/DDM se pueden apreciar dos etapas de formación de agua, que corresponden a las dos etapas de degradación analizadas anteriormente en los apartados de estabilidad térmica y cinética de la degradación.

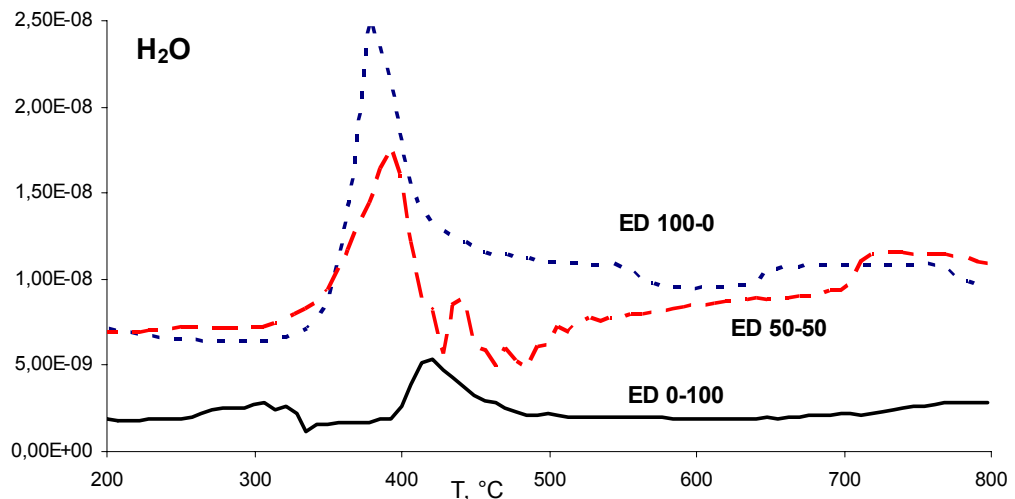


Figura 5.2.1. Formación de agua durante la degradación en atmósfera de nitrógeno frente a la temperatura para las muestras ED 100-0/DDM, ED 50-50/DDM y ED 0-100/DDM.

En la figura 5.2.2 se muestra la gráfica de la evolución de metano durante la degradación en atmósfera de nitrógeno frente a la temperatura para las diferentes muestras estudiadas. Para el ED 0-100/DDM se puede ver que la formación de metano tiene lugar en una sola etapa entre 300 y 500 °C, mientras que para el ED 100-0/DDM y para el ED 50-50/DDM tiene lugar en dos etapas. Para ambas muestras, la primera etapa tiene lugar entre 350 y 420 °C y la segunda etapa a temperaturas superiores a 450 °C.

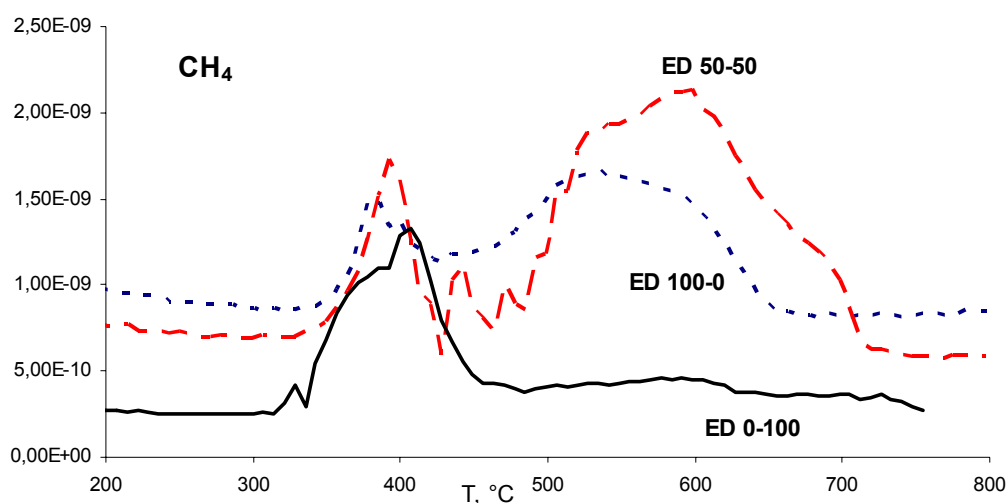
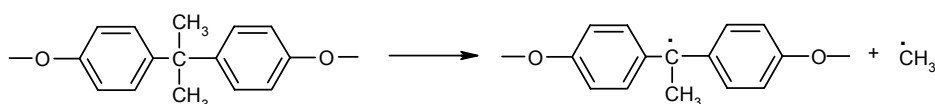


Figura 5.2.2. Evolución de metano durante la degradación en atmósfera de nitrógeno frente a la temperatura para las muestras ED 100-0/DDM, ED 50-50/DDM y ED 0-100/DDM.

La primera etapa de desprendimiento de metano de las muestras ED 100-0/DDM y ED 50-50/DDM, que coincide con la del ED 0-100/DDM, podría estar asociada a las reacciones de escisión de las cadenas alifáticas. En el ED 0-100/DDM y en el ED 50-50/DDM, además de la escisión de cadenas alifáticas puede tener lugar la eliminación de grupos metilo de los grupos Si-CH₃. La segunda etapa, que tiene lugar únicamente en los polímeros que son derivados del DGEBA, probablemente sea debida a la eliminación de los grupos metilo del carbono cuaternario del bisfenol, como se muestra en el esquema 5.2.2.



Esquema 5.2.2. Eliminación de grupos metilo del carbono cuaternario del bisfenol.

Durante las reacciones de escisión de cadena, los segmentos alifáticos se rompen para dar metano, propileno, acetona, acetaldehído, metanol, etanol y probablemente alcanos superiores por combinación de otras cadenas pequeñas. En la figura 5.2.3 se muestra la evolución de la formación de acetona durante la degradación en atmósfera inerte de los polímeros ED 100-0/DDM, ED 50-50/DDM y ED 0-100/DDM.

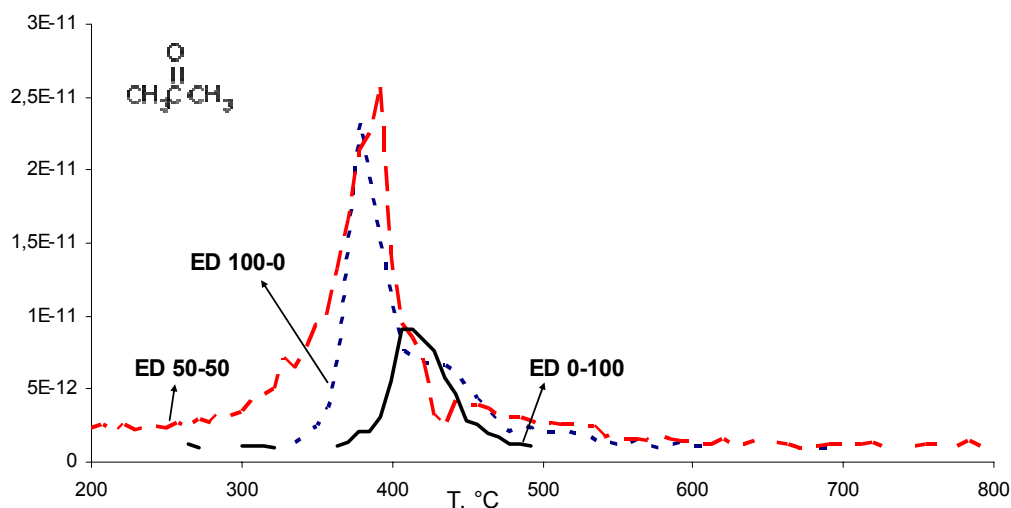


Figura 5.2.3. Formación de acetona durante la degradación en atmósfera inerte de los polímeros ED 100-0/DDM, ED 50-50/DDM y ED 0-100/DDM.

Como se puede ver, para el ED 0-100/DDM, que es el polímero que tiene el mayor contenido de silicio, la formación de acetona tiene lugar a temperaturas mayores durante la segunda etapa de degradación.

Cuando tienen lugar la deshidratación y la deshidrogenación, además de formarse estructuras poliaromáticas que dan lugar al residuo carbonado, se desprenden algunos productos aromáticos como benceno o fenol y probablemente otros fragmentos aromáticos que, por su mayor peso molecular, no han sido detectados. En la figura 5.2.4 se muestra el desprendimiento de benceno durante la

degradación en atmósfera de nitrógeno para las diferentes muestras estudiadas. Puede verse que, a diferencia de la acetona, el benceno se desprende durante la primera etapa de degradación para el ED 0-100/DDM; probablemente esto sea debido a que los enlaces Si-C son más lábiles que los enlaces C-C, por lo que la eliminación de grupos fenilo de las partes correspondientes al DGPMS en la estructura del polímero tiene lugar a temperaturas más bajas.

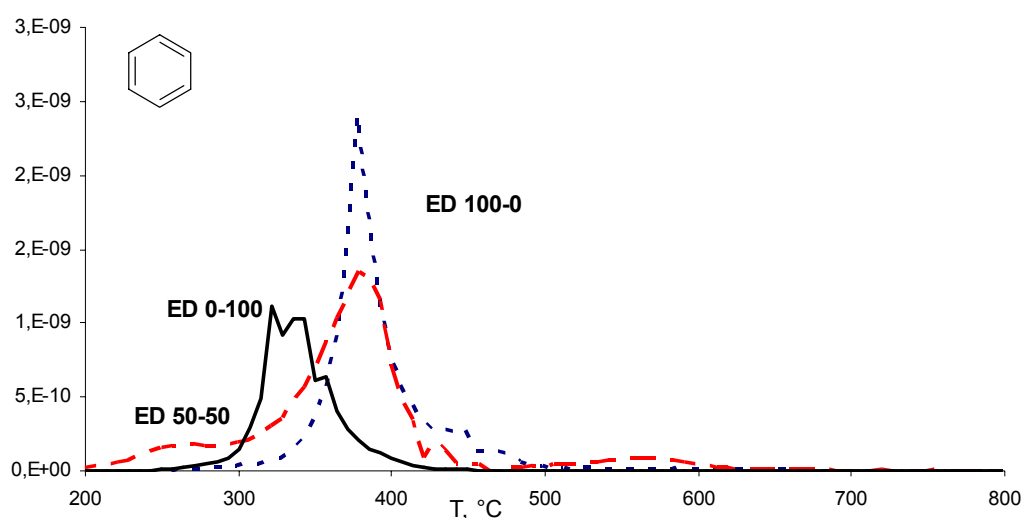


Figura 5.2.4. Desprendimiento de benceno durante la degradación en atmósfera de nitrógeno de las muestras ED 100-0/DDM, ED 50-50/DDM y ED 0-100/DDM.

En las figuras 5.2.5 y 5.2.6 se muestra la evolución de las especies de masa 44 durante la degradación en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire. En la región comprendida entre 350 y 500 °C probablemente se observe la eliminación de acetaldehído, mientras que a temperaturas superiores a 600 °C se produce la eliminación de dióxido de carbono. En la degradación en atmósfera de aire, puede verse un incremento pronunciado de las especies correspondientes a esta masa a temperaturas mayores a 600 °C debido a la degradación termo-oxidativa.

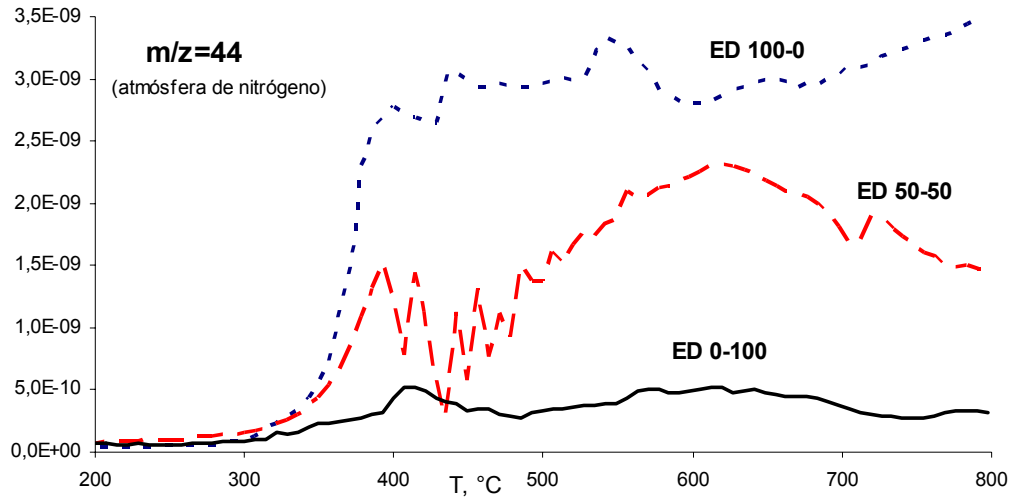


Figura 5.2.5. Evolución de las especies de masa 44 durante la degradación en atmósfera de nitrógeno para las muestras ED 100-0/DDM, ED 50-50/DDM y ED 0-100/DDM.

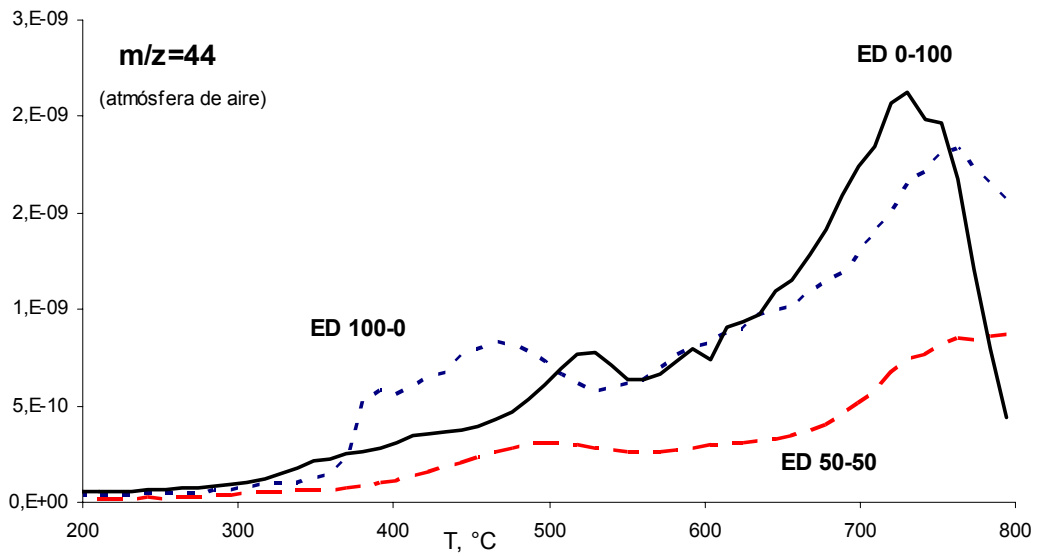


Figura 5.2.6. Evolución de las especies de masa 44 durante la degradación en atmósfera de aire para las muestras ED 100-0/DDM, ED 50-50/DDM y ED 0-100/DDM.

Como se ha visto, mediante esta técnica (TGA-MS) se ha realizado la identificación de algunos de los gases y volátiles de bajo peso molecular eliminados durante la degradación térmica de los polímeros estudiados. Así, se ha logrado identificar algunos puntos de pirólisis en la estructura del polímero.

La etapa de degradación previa, observada en el polímero ED 0-100/DDM, es probablemente debida a la ruptura de los enlaces Si-CH₃ y Si-C₆H₅ ya que en esta etapa tiene lugar la liberación de benceno y metano.

5.3 Caracterización de los productos de pirólisis

En el estudio de la degradación térmica de los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM mediante la técnica TGA-MS se realizó la identificación de algunos de los productos volátiles eliminados durante la degradación. Para una mejor caracterización del proceso de degradación térmica, se llevó a cabo la degradación de las muestras ED 100-0/DDM (DGEBA/DDM) y ED 0-100/DDM (DGPMS/DDM) en un horno. Los vapores condensables producidos durante la degradación fueron recogidos en un matraz colector refrigerado con nitrógeno líquido; posteriormente éstos fueron examinados por cromatografía de gases con un espectrómetro de masas como detector. Los residuos sólidos obtenidos fueron estudiados por espectroscopia de infrarrojo; los residuos sólidos del polímero que contiene silicio fueron estudiados además por difracción de rayos X (DRX).

Las degradaciones en el horno se llevaron a cabo en condiciones isotérmicas, en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire. Las temperaturas elegidas para llevar a cabo las degradaciones en régimen isotérmico fueron las temperaturas de los máximos de velocidad de pérdida de peso determinadas en el estudio de la estabilidad térmica. El tiempo necesario para llevar a cabo las degradaciones fue determinado por TGA como el tiempo en el cual la pérdida de peso es despreciable. En la tabla 5.3.1 se recogen las condiciones experimentales en las que se realizaron las degradaciones térmicas. Para DGPMS/DDM, los experimentos se llevaron a cabo con una muestra nueva.

Tabla 5.3.1. Condiciones experimentales de las degradaciones térmicas de los polímeros DGEBA/DDM y DGPMS/DDM.

muestra	Atmósfera de nitrógeno		Atmósfera de aire	
	T, °C	t, min	T, °C	t, min
DGEBA/DDM	380	180	380	180
DGPMS/DDM	325	180	350	180
	420	180	400	120
			620	60

En las tablas 5.3.2 y 5.3.3 se recogen los datos de las especies, que pudieron ser identificadas, desprendidas durante la degradación isotérmica a 380 °C del DGEBA/DDM en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire.

Tabla 5.3.2. Especies desprendidas durante la degradación isotérmica a 380 °C de DGEBA/DDM en atmósfera de nitrógeno.

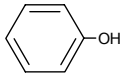
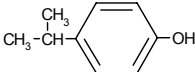
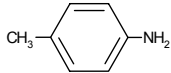
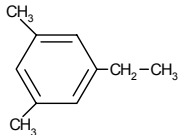
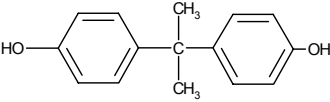
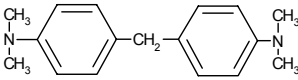
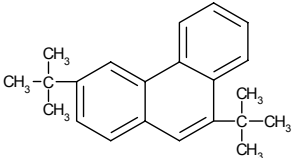
t _{retención} (min)	m/z	Nombre	Estructura
5.36	94	Fenol	
7.85	136	4-isopropilfenol	
8.80	107	4-metilánilina	
8.90	134	3,5-dimetil-1-etilbenceno	
18.10	228	Bisfenol A	
22.34	254	Bis(N,N'-dimetilaminofenil) metano	
24.21	290	2,6-di-t-butil fenantreno	

Tabla 5.3.3. Especies desprendidas durante la degradación isotérmica a 380 °C de DGEBA/DDM en atmósfera de aire.

$t_{\text{retención}}$ (min)	m/z	Nombre	Estructura
1.81	88	Acetato de etilo	
5.40	94	Fenol	
7.58	136	4-isopropilfenol	
7.85	160	4-fenil-2metil-2-penteno	
8.19	150	2-isopropil-6-metilfenol	
8.79	174	2,3-dihidro-2,2,4,5-tetrametil-1H-indeno	
10.92	212	Fenil p-isopropilfenil éter	
18.12	228	Bisfenol A	

Al igual que en el estudio realizado por TGA-MS, los productos desprendidos durante la degradación son mayoritariamente los mismos independientemente de la atmósfera empleada.

En las figuras 5.3.1 y 5.3.2 se muestran los espectros de FTIR de los residuos sólidos formados durante la degradación isotérmica a 380 °C del DGEBA/DDM en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire.

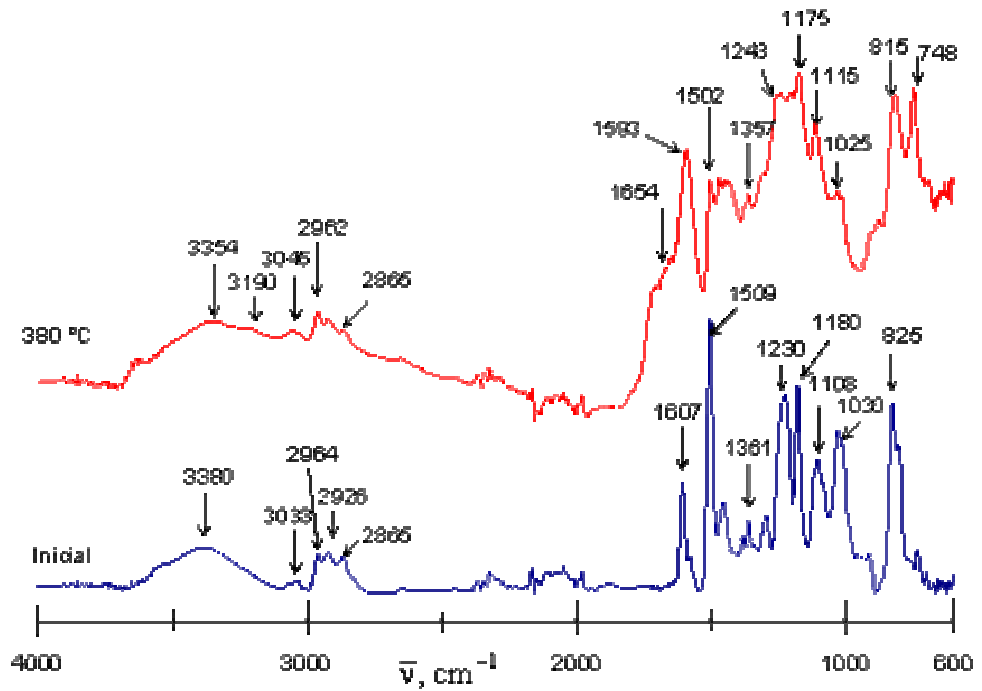


Figura 5.3.1. Espectro FTIR del residuo formado en la degradación isotérmica a 380 °C. del DGEBA/DDM en atmósfera de nitrógeno.

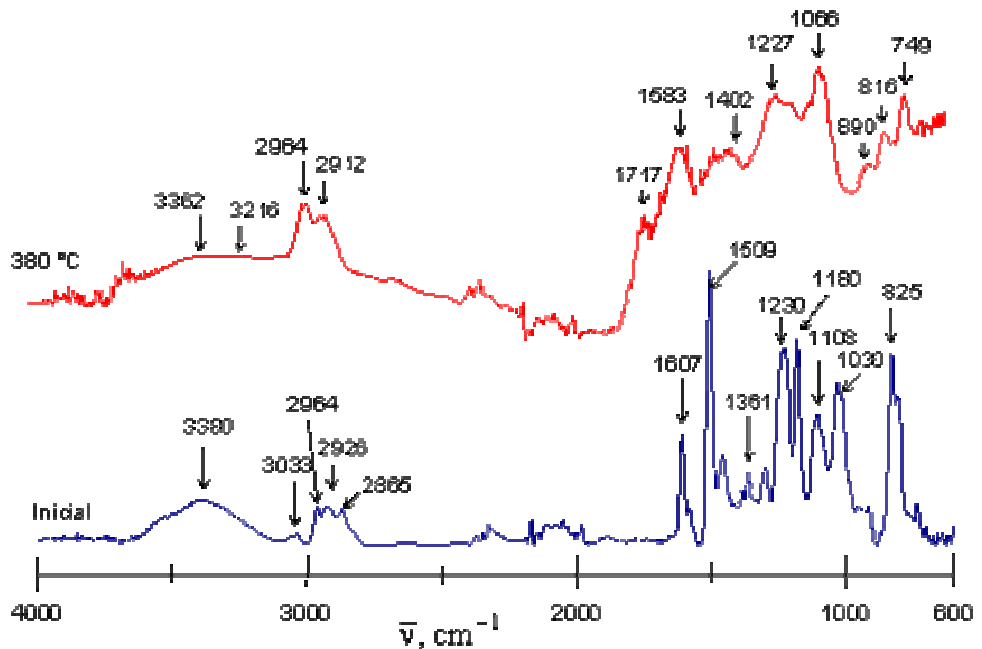


Figura 5.3.2. Espectro FTIR del residuo formado en la degradación isotérmica a 380 °C del DGEBA/DDM en atmósfera de aire.

El desprendimiento de fracciones de bisfenol A, así como de anilina y derivados de DDM indica que han tenido lugar escisiones de los enlaces C-O y C-N. En los espectros FTIR de los residuos, la banda a 1509 cm^{-1} , característica de la parte aromática tanto en el DGEBA como en el DDM, y la banda a 1230 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de tensión de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2$, disminuyen su intensidad hasta volverse apenas apreciables; esta segunda banda se desplaza ligeramente a 1243 cm^{-1} , en el residuo en atmósfera de nitrógeno, y a 1227 cm^{-1} , en el residuo en atmósfera de aire. La banda a 1180 cm^{-1} correspondiente a $\nu(\Phi\text{-C-CH}_3)$, y la banda a 825 cm^{-1} , correspondiente a $\delta(\Phi\text{-H p-sustituidos})$ disminuyen de intensidad y se desplazan ligeramente. Estas observaciones son indicativas de la ruptura del enlace C-O y son concordantes con el desprendimiento de las fracciones de bisfenol A y la formación de fenoles.

El decrecimiento en las bandas a 1108 cm^{-1} , $\nu(\text{COH, COC})$, (desaparece en la degradación en atmósfera de aire) y a 3380 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$, evidencian la pérdida de agua que, como se ha comprobado mediante TGA-MS, tiene lugar en las primeras etapas de la degradación.

El decrecimiento en la intensidad de las bandas a 2865 , 2926 y 2964 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos C-H alifáticos, y en la banda a 1361 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de flexión de los grupos C-H, la cual desaparece para la degradación en atmósfera de aire y se desplaza a 1357 cm^{-1} para la degradación en atmósfera de nitrógeno, indican que ha ocurrido la escisión de los enlaces C-C en una parte de la muestra.

Dos nuevas bandas, aunque de intensidad muy reducida, aparecen a 3360 y $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$. La primera es probablemente debida a vibraciones de tensión del grupo NH de aminas secundarias, mientras que la segunda puede atribuirse a vibraciones de tensión de los grupos NH en heterociclos¹⁴⁷. La nueva banda que aparece a 748 cm^{-1} puede corresponder a $\gamma(\text{NH})$ o a $\gamma(\text{NH}_2)$.



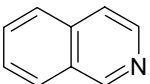
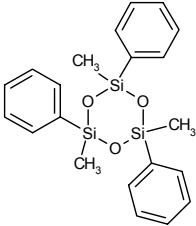
¹⁴⁷ S.V. Levchik, G. Camino, M.P. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes. *Polym. Degrad. Stab.* **60** (1998) 169.

La formación de un derivado del fenantreno (tabla 5.3.2) es debida a la policondensación de anillos bencénicos; esto quiere decir que también en las últimas etapas de degradación tienen lugar reacciones de deshidrogenación.

Así, se ha visto que las principales etapas de degradación son la eliminación de agua y la escisión de los enlaces C-O y C-N, con la volatilización de fragmentos de DGEBA. También, se ha encontrado que durante la degradación del DGEBA/DDM se forman heterociclos, aminas primarias y secundarias y compuestos aromáticos policíclicos.

En las tablas 5.3.4 y 5.3.5 se recogen los datos de las especies, que pudieron ser identificadas, desprendidas durante la degradación en condiciones isotérmicas a 325 °C en atmósfera de nitrógeno y a 350 °C en atmósfera de aire para el DGPMS/DDM.

Tabla 5.3.4. Especies desprendidas durante la degradación isotérmica a 325 °C de DGPMS/DDM en atmósfera de nitrógeno.

$t_{\text{retención}}$ (min)	m/z	Nombre	Estructura
1.55	78	Benceno	
8.75	107	p-toluidina	
9.24	129	Isoquinolina	
13.96	408	1,3,5-trifenil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano	

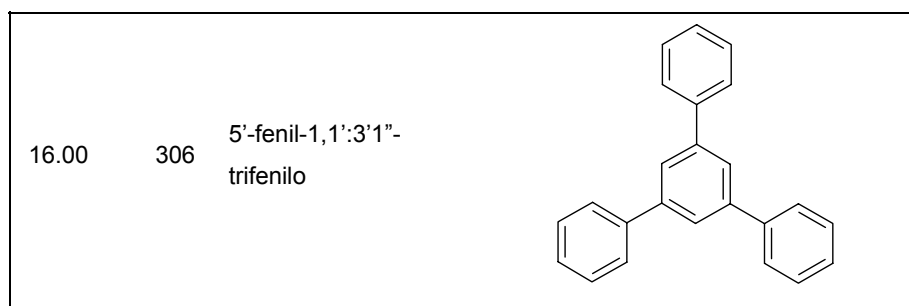
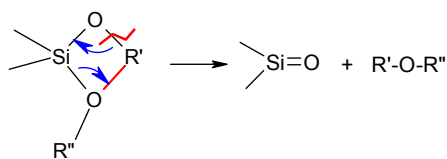


Tabla 5.3.5. Especies desprendidas durante la degradación isotérmica a 350 °C de DGPMS/DDM en atmósfera de aire.

t _{retención} (min)	m/z	Nombre	Estructura
1.98	78	Benceno	
12.63	98	Ftalato de bis(2-etilhexilo)	 $R = \text{---CH}_2\text{---CH} \begin{matrix} \text{(---CH}_2\text{---)}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{---CH}_3$
18.57	408	1,3,5-trifenil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano	

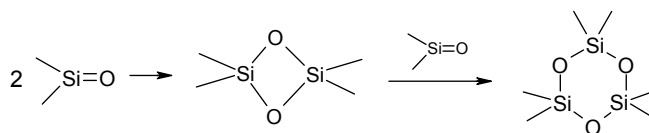
Entre los productos de degradación identificados se tiene un trímero cíclico de fenilmetilsiloxano; esto nos revela que una parte del silicio se ha eliminado de la fase condensada dando lugar a una reducción del contenido de silicio en el residuo. En la literatura¹⁴⁸ está descrita la formación de estos oligómeros cíclicos de siloxano por reacciones de condensación intramolecular de alcoxisilanos geminales (o alcoxisilanos con un grupo electroatractor geminal) a altas temperaturas para dar inicialmente silanonas. La generación de estas silanonas parece ocurrir a través de la formación de un estado de transición de 4 centros seguida por una transferencia de electrones sin separación de cargas como se muestra en el esquema 5.3.1.

¹⁴⁸ M.G. Moronkov; *J. Organometallic. Chem.*; **557** (1998) 143.
168



Esquema 5.3.1. Formación de silanonas a partir de alcoxisilanos geminales

La silanona formada en esta reacción, en las condiciones en las que tiene lugar la degradación del polímero, puede dar reacciones de ciclación al correspondiente oligociclosiloxano, como se muestra en el esquema 5.3.2. Usualmente, los hexaorganilciclotrisiloxanos $(RR'SiO)_3$ son los productos principales, por su estabilidad, de la ciclación de organosilanonas¹⁴⁹.



Esquema 5.3.2. Formación de hexaorganilciclotrisiloxanos

En la figura 5.3.3 se muestra el espectro FT-IR del residuo formado durante la degradación isotérmica a 325 °C del DGPMS/DDM en atmósfera de nitrógeno; para la degradación isotérmica a 350 °C en atmósfera de aire, el espectro FT-IR no presenta diferencias remarcables respecto al espectro del residuo de la degradación en atmósfera de nitrógeno.

¹⁴⁹ P. Lu, J.K. Paulasari, W.P. Weber; *Organometallics*, **15** (1996) 4649.

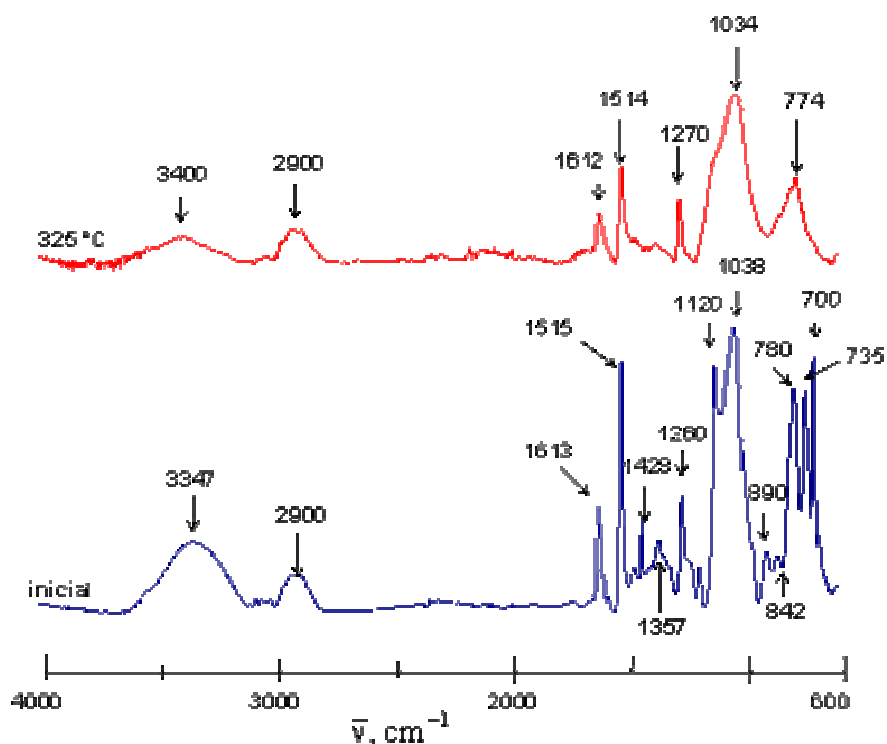


Figura 5.3.3. Espectro FTIR del residuo formado en la degradación isotérmica a 325 °C del DGPMS/DDM en atmósfera de nitrógeno.

Como se puede ver, la banda a 1120 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión del grupo $-(\text{CH-OH})-$, desaparece y la banda a 3347 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de tensión del grupo $-\text{OH}$, disminuye de intensidad. Esto significa que ha tenido lugar la deshidratación de los alcoholes secundarios.

La intensidad de la banda a 1515 cm^{-1} , característica de los grupos bencénicos tanto del DDM como del DGPMS, disminuye, lo que quiere decir que parte de los grupos aromáticos, han sido eliminados en forma de benceno y otros compuestos aromáticos, como se puede ver en las tablas 5.3.4 y 5.3.5. Estas observaciones son concordantes con las realizadas en los estudios por TGA-MS. Por otro lado, las bandas a $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$, que corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos C-H alifáticos y la banda a 1613 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de flexión del metileno, no muestran una variación grande en su intensidad. Estas observaciones nos llevan a concluir que en esta etapa aún no han tenido lugar, de forma importante, reacciones de escisión de cadena en los grupos alifáticos.

La intensidad de la banda a 1260 cm^{-1} , característica del grupo $\text{CH}_3\text{-Si}$, disminuye y las bandas a 1428 cm^{-1} y a 735 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de deformación y balanceo del $\text{CH}_3\text{-Si}$, desaparecen. Esto se ve justificado por la eliminación del fenilmetilsiloxano cíclico y la eliminación de metano observada en los estudios realizados por TGA-MS.

Las bandas a 1038 y 780 cm^{-1} , correspondientes al enlace Si-O se ensanchan, lo que nos indica la formación de un residuo rico en grupos Si-O.

La banda a 1357 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del enlace C(aromático)-N en aminas terciarias, disminuye de intensidad hasta volverse apenas apreciable. La banda a 1260 cm^{-1} , que corresponde a la tensión C (alifático)-N, está solapada con la banda del grupo $\text{CH}_3\text{-Si}$ y no es posible dar una conclusión respecto a su comportamiento. Sin embargo, la disminución de intensidad de la banda a 1357 cm^{-1} nos permite inferir que probablemente han tenido lugar reacciones de escisión de algunos enlaces C(aromático)-N, formándose aminas alifáticas secundarias y/o primarias que se han volatilizado.

En las tablas 5.3.6. y 5.3.7. se recogen los datos de las especies, que pudieron ser identificadas, desprendidas durante la degradación isotérmica a $420\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno y a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire del DGPMS/DDM. En la figura 5.3.4 se muestra el espectro FT-IR del residuo formado durante la degradación isotérmica a $420\text{ }^\circ\text{C}$ del DGPMS/DDM en atmósfera de nitrógeno; para la degradación isotérmica a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire, el espectro FT-IR no presenta diferencias destacables respecto al espectro del residuo de la degradación en atmósfera de nitrógeno.

Como característica principal en esta etapa de degradación, se puede ver que las especies desprendidas son mayormente las correspondientes a derivados de aminas aromáticas y de productos de escisión de las cadenas alifáticas.

Tabla 5.3.6. Especies desprendidas durante la degradación isotérmica a 420 °C de DGPMS/DDM en atmósfera de nitrógeno.


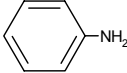
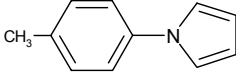
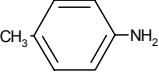
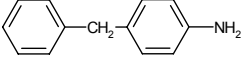
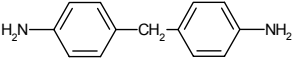
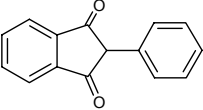
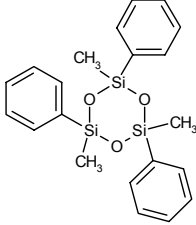
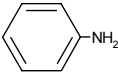
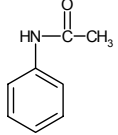
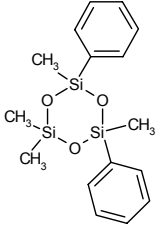
t_{retención} (min)	m/z	Nombre	Estructura
1.51	78	Benceno	
2.40	98	3,4-dimetil-2-penteno	$\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$
2.81	101	4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
5.63	93	Anilina	
8.05	157	1-(4-metilfenil)-1H-pirrol	
8.75	107	p-toluidina	
10.91	183	4-bencilanilina	
11.62	198	4,4'-diaminodifenilmetano	
12.21	222	2-fenil-2H-indeno-1,3-diona	
15.01	408	1,3,5-trifenil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano	

Tabla 5.3.7. Especies desprendidas durante la degradación isotérmica a 400 °C de DGPMS/DDM en atmósfera de aire.

$t_{\text{retención}}$ (min)	m/z	Nombre	Estructura
5.91	93	Anilina	
10.12	135	N-fenilacetamida	
11.58	346	1,3-difenil-1,3,5,5-tetrametilciclotrisiloxano	

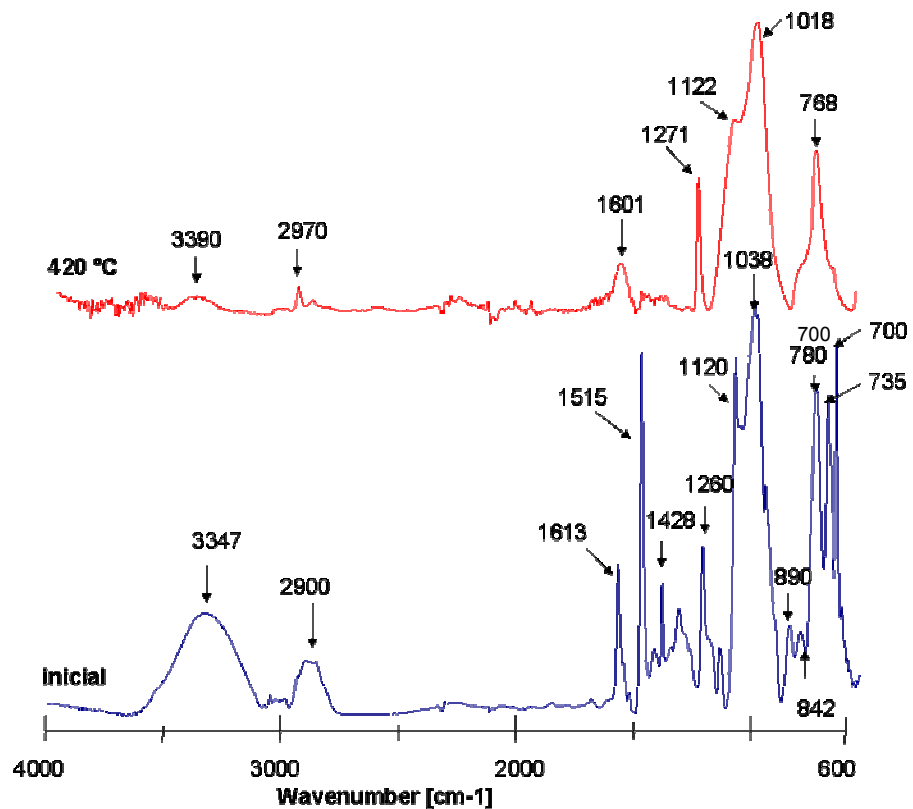
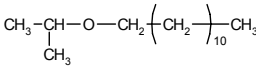
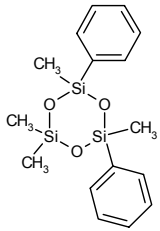


Figura 5.3.4. Espectro FTIR del residuo formado en la degradación isotérmica a 420 °C del DGPMS/DDM en atmósfera de nitrógeno.

En el espectro FTIR se puede ver que las bandas a 1120 y 3347 cm^{-1} prácticamente desaparecen, lo que significa la desaparición de los grupos OH. La banda a 1515 cm^{-1} , característica de los grupos aromáticos del DDM y del DGPMS, también desaparece. La intensidad de las bandas a $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ y a 1613 cm^{-1} (que aparece desplazada a 1601 cm^{-1}) disminuye apreciablemente, lo cual se atribuye a la eliminación de compuestos alifáticos durante la degradación. La banda a 1260 cm^{-1} , correspondiente al grupo CH_3Si , todavía puede observarse si bien desplazada a 1270 cm^{-1} , esto significa que en estas condiciones aún quedan grupos CH_3Si . Las bandas a 1038 y 780 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces Si-O, aparecen desplazadas a 1018 y 768 cm^{-1} .

En la tabla 5.3.8 se recogen los datos de las especies, que pudieron ser identificadas, desprendidas durante la degradación isotérmica a 620 °C de DGPMS/DDM en atmósfera de aire y en la figura 5.3.5 se muestra el espectro FTIR del residuo formado.

Tabla 5.3.8. Especies desprendidas durante la degradación isotérmica a 620 °C de DGPMS/DDM en atmósfera de aire.

$t_{\text{retención}}$ (min)	m/z	Nombre	Estructura
10.14	228	Dodecilisopropiléter	
11.58	346	1,3-difenil-1,3,5,5-tetrametilciclotrisiloxano	

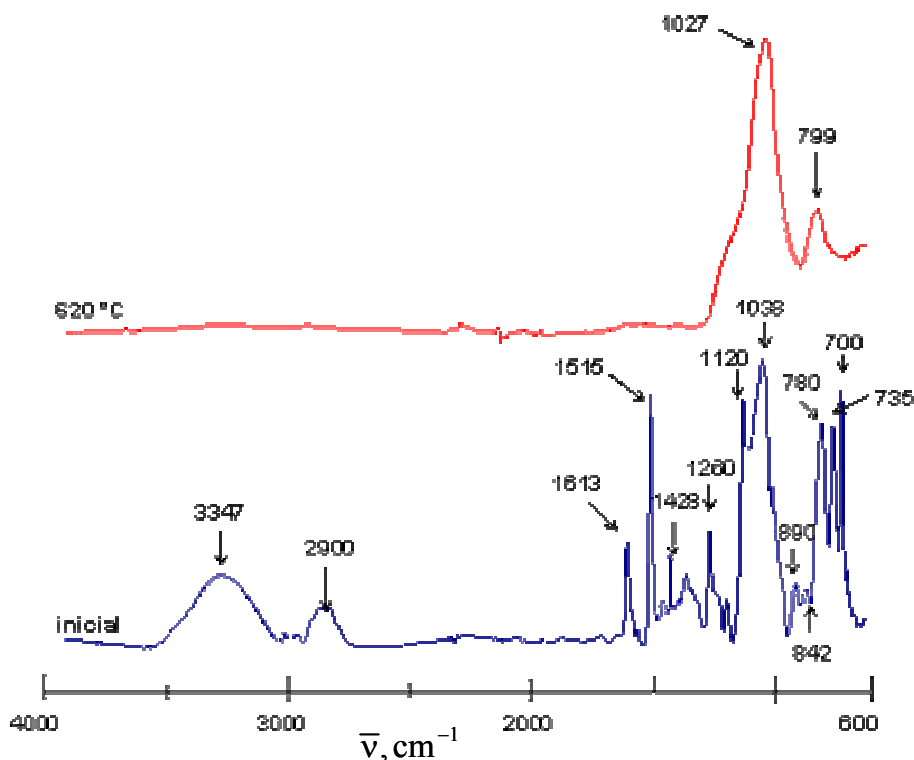


Figura 5.3.5. Espectro FTIR del residuo formado en la degradación isotérmica a 620 °C del DGPMS/DDM en atmósfera de aire.

Como se puede ver, en esta última etapa de degradación (degradación termo-oxidativa) se eliminan oligómeros cíclicos de siloxano y productos de reacciones de escisión de cadenas alifáticas; en esta etapa también existe un gran desprendimiento de CO_2 , como se evidenció en el estudio realizado por TGA-MS. En el espectro FTIR, se puede ver que en el residuo han desaparecido la totalidad de las bandas correspondientes a compuestos orgánicos y únicamente se pueden ver las bandas atribuidas a enlaces Si-O.

Los residuos obtenidos en las diferentes etapas de la degradación del polímero que contiene silicio fueron también analizados por difracción de rayos X (DRX). Así, en las figuras 5.3.6 y 5.3.7 se muestran los difractogramas para los residuos obtenidos a 325 y a 420 °C en atmósfera de nitrógeno.

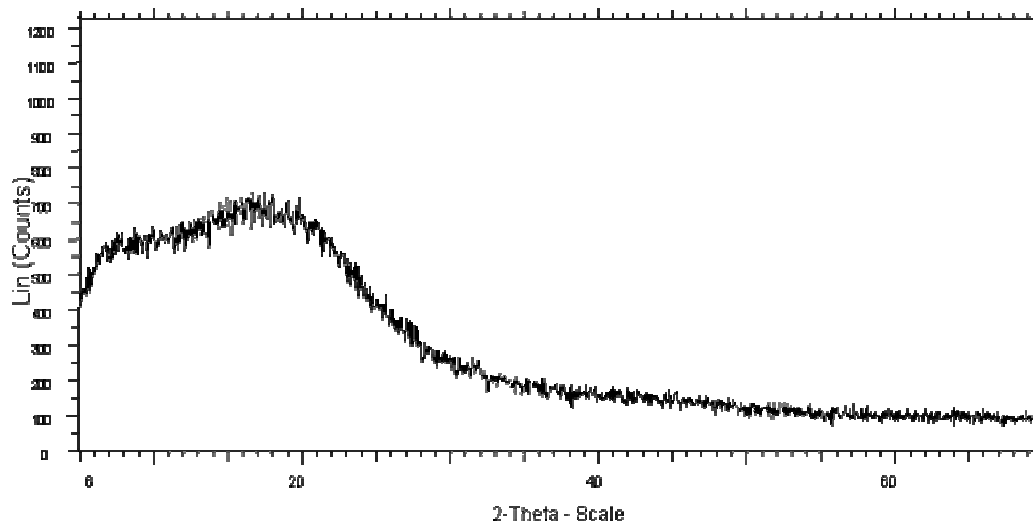


Figura 5.3.6. Diffractograma del residuo obtenido durante la degradación isotérmica del DGPMS/DDM a 325 °C en atmósfera de nitrógeno.

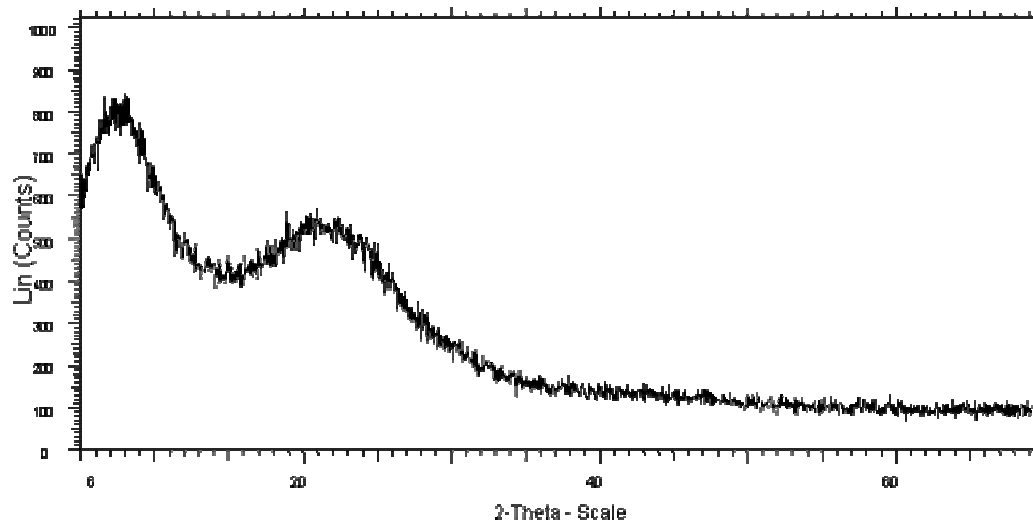


Figura 5.3.7. Diffractograma del residuo obtenido durante la degradación isotérmica del DGPMS/DDM a 420 °C en atmósfera de nitrógeno.

En la figura 5.3.6 se observa un pico bastante ancho, lo que nos indica la existencia de una estructura amorfa. En la figura 5.3.7 se distinguen 2 picos anchos, el primero aproximadamente a $2\theta=8^\circ$ y el segundo a $2\theta=22^\circ$. Este segundo pico corresponde a una reflexión característica de la sílice vítrea^{150, 151}.

¹⁵⁰ J.M. Fernández; *El vidrio*; CSIC, Fundación C. Nal. del vidrio. (1991).

¹⁵¹ Z. Shi-Chang, W.R. Cannon; *J. Am. Ceramics Soc.*; **67** (1984) 691.

Así, en este estudio se ha visto que la degradación del polímero obtenido del DGPMS curado con DDM comporta la formación de sílice en el residuo, como se muestra también en la figura 5.3.8. Por otro lado, parte del silicio es eliminado de la fase condensada durante la degradación en forma de oligómeros cíclicos de fenilmetilsiloxano.

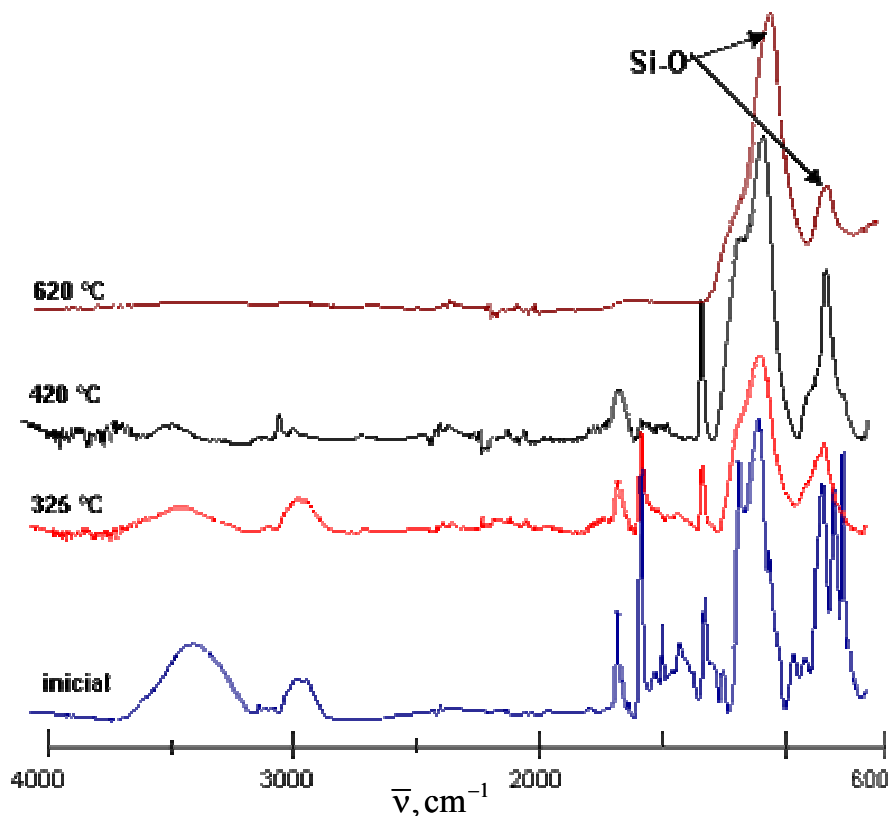
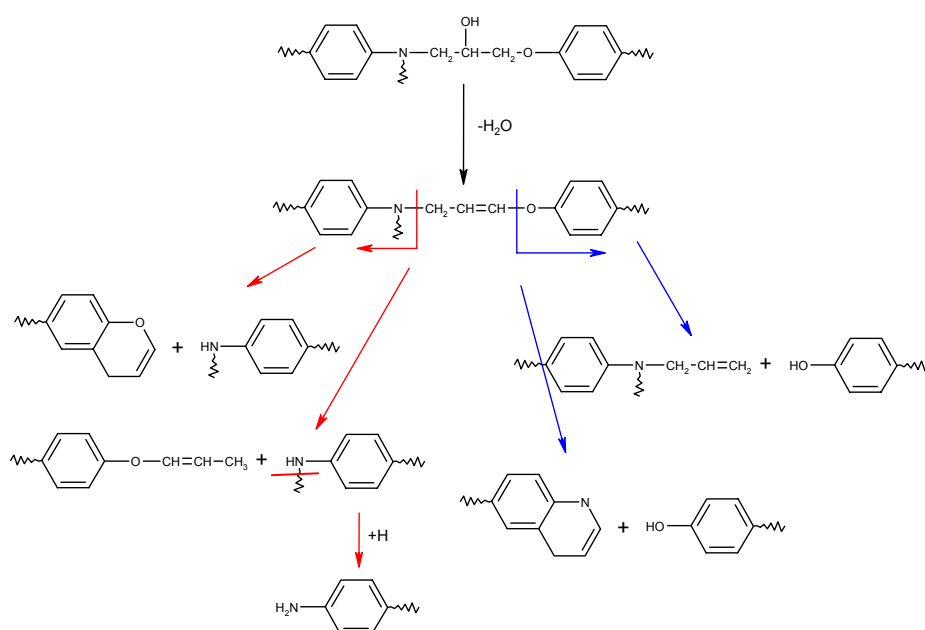


Figura 5.3.8. Espectros FTIR de los residuos formados en las distintas etapas de degradación del DGPMS/DDM.

De los resultados obtenidos en este estudio ha quedado establecido que, independientemente de la presencia del silicio, la degradación térmica de las resinas epoxi curadas con una diamina comienza en los grupos hidroxilo por medio de reacciones de deshidratación y/o deshidrogenación, como se muestra en el esquema 5.2.1. A temperaturas altas, la pirólisis produce la fisión de los enlaces más débiles, dando lugar a reacciones de escisión de cadena. Puntos de pirólisis como los enlaces C-N y los enlaces C-O pueden dar lugar a reacciones de formación de heterociclos¹⁴⁷, como se muestra en el esquema 5.3.3.; en el estudio de los productos de degradación se encontraron evidencias de la formación de heterociclos de este tipo.



Esquema 5.3.3. Degradación de resinas epoxi.

En la degradación térmica del polímero que contiene silicio se encontró que a altas temperaturas, tanto en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera de aire, éste reacciona formando SiO_2 , el cual probablemente forma una capa aislante, mejorando las propiedades retardantes a la llama del polímero, como quedó demostrado en el capítulo de propiedades. Sin embargo, parte del silicio es eliminado de la fase condensada en forma de oligómeros cíclicos de siloxano. Esta reducción del contenido de silicio de la fase condensada da lugar a una disminución de SiO_2 en el residuo, disminuyendo por tanto su eficiencia como capa aislante. Por otro lado, la formación de los oligómeros implica la absorción de parte del calor involucrado en la combustión, además de producir un efecto de dilución de los productos gaseosos; ambos fenómenos son favorables como efecto retardante a la llama.

5.4 Estudios de quimioluminiscencia

En los últimos años la quimioluminiscencia (QL) se ha convertido en una técnica competitiva en el análisis de polímeros, debido a las ventajas que ofrece con respecto a muchas técnicas convencionales^{152,153}. La quimioluminiscencia en los

¹⁵² D.R. Kohler, C. Krohnke; *Polym. Degrad. Stab.*; **61** (1998) 183.

polímeros es debida a la emisión de luz que acompaña a la descomposición térmica de los productos de degradación termo-oxidativa (hidroperóxidos), los cuales se forman durante el procesado o durante la vida útil del material bajo condiciones ambientales^{154, 155}.

En la literatura¹⁵⁶ se ha descrito la acumulación de una sustancia que produce quimioluminiscencia en resinas epoxi no curadas expuestas a condiciones ambientales. Resultados similares se encontraron para la muestra calentada en atmósfera de nitrógeno y para la resina curada.

Si convenimos en que la quimioluminiscencia observada en las resinas epoxi es debida principalmente a la formación de hidroperóxidos, la acumulación de éstos sería probablemente responsable de las primeras etapas de la degradación. En este trabajo se han realizado estudios de quimioluminiscencia de los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM y para el DGDPS/DDM, con el fin de establecer una relación entre el contenido de silicio y la formación de hidroperóxidos.

En los experimentos realizados en atmósfera de nitrógeno, figura 5.4.1 y tabla 5.4.1, aparecen dos picos de emisión. Un primer pico a temperaturas bajas, alrededor de 100-140 °C, que aparece a menores temperaturas para aquellas muestras que contienen silicio. En términos generales, la intensidad en el máximo es menor para las muestras que tienen mayor contenido del monómero que contiene silicio y aumenta conforme disminuye el contenido de silicio. Además, se puede observar que el desplazamiento de este máximo a temperaturas más altas correlaciona con el aumento de T_g .

¹⁵³ T. Corrales, C. Peinado, N.S. Allen, Edge, G. Sandoval, F. Catalina; *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*; **156** (2003) 151.

¹⁵⁴ D.J. Lacey, V. Dudler; *Polym. Degrad. Stab.*; **63** (1999) 165.

¹⁵⁵ A. Kron, B. Stemberg, T. Reitberg, N.C. Billingham; *Polym. Degrad. Stab.*; **53** (1996) 119.

¹⁵⁶ T. Suzuki, T. Sunose, I. Amasaki, T. Ozawa; *Polym. Degrad. Stab.*; **77** (2002) 87.

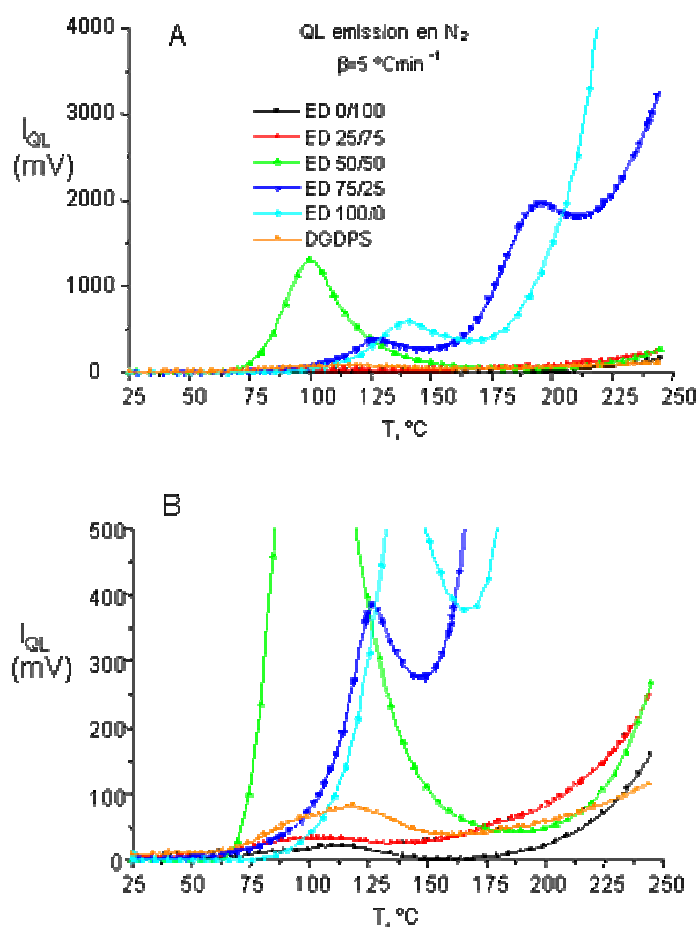


Figura 5.4.1. (A) Emisión de quimioluminiscencia en atmósfera de nitrógeno de los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM y del DGDPS/DDM. (B) ampliación.

El segundo pico es más intenso y aparece a temperaturas más altas; en la mayoría de los casos no llega a observarse porque se satura la señal (ED100/0) o porque probablemente aparece fuera del intervalo de temperaturas utilizado (para los que tienen mayor contenido de silicio). En general, los polímeros con silicio muestran mayor estabilidad y presentan áreas totales de emisión más bajas. En la figura 5.4.2 se muestran las gráficas de T_g y área de emisión frente al contenido de silicio para las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM. Puede verse que las áreas de emisión tienen una buena correlación con las T_g s y el contenido de silicio de los polímeros estudiados.

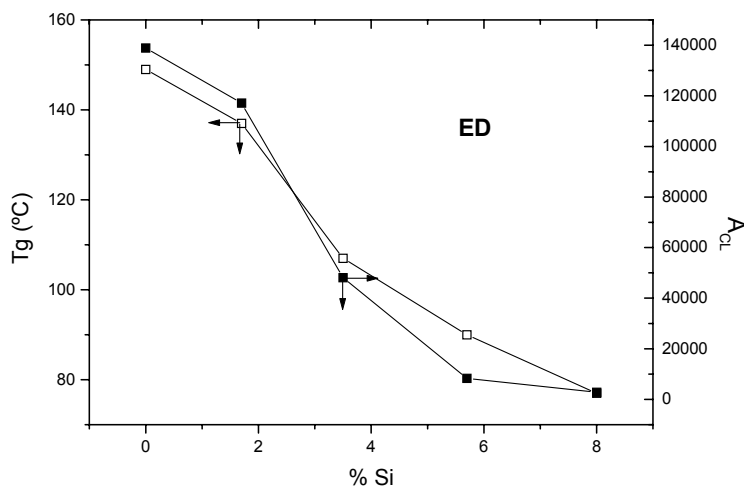


Figura 5.4.2. Áreas de emisión y T_g s para los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM.

La muestra DGDPS/DDM presenta un comportamiento similar al de las muestras ED 0-100/DDM y ED 25-75/DDM.

En la tabla 5.4.1 se recogen los datos de los parámetros de QL en atmósfera de nitrógeno, pudiendo observarse que los polímeros que muestran una menor área de emisión tienen un mayor residuo a altas temperaturas.

Tabla 5.4.1. Parámetros de quimioluminiscencia en atmósfera de nitrógeno de los polímeros estudiados.

muestra	% Si	Res (%)	T_g (°C)	$I_{CL\ max1}$ (mV)	T_{max1} (°C)	$I_{CL\ max2}$ (mV)	T_{max2} (°C)	$I_{QL\ at227^\circ C}$ (mV)	A_{CL}
ED 0-100	8.0	34	77	22	117	-	-	79	2804
ED 25-75	5.7	32	90	30	119	-	-	160	8353
ED 50-50	3.5	28	107	1310	99	-	-	116	48098
ED 75-25	1.7	24	137	384	126	1962	196	2156	117125
ED 100-0	0	17	149	606	141	>4000	-	6480	138906
DGDPS	6.5	36	94	82	119	-	-	89	9427

En atmósfera de oxígeno las señales son más intensas que en nitrógeno en todos los casos (figura 5.4.3), y la segunda señal aparece a temperaturas más bajas que en nitrógeno, solapada en algunos casos con el primer pico. Nuevamente, las muestras con silicio presentan mayor estabilidad a temperaturas altas.

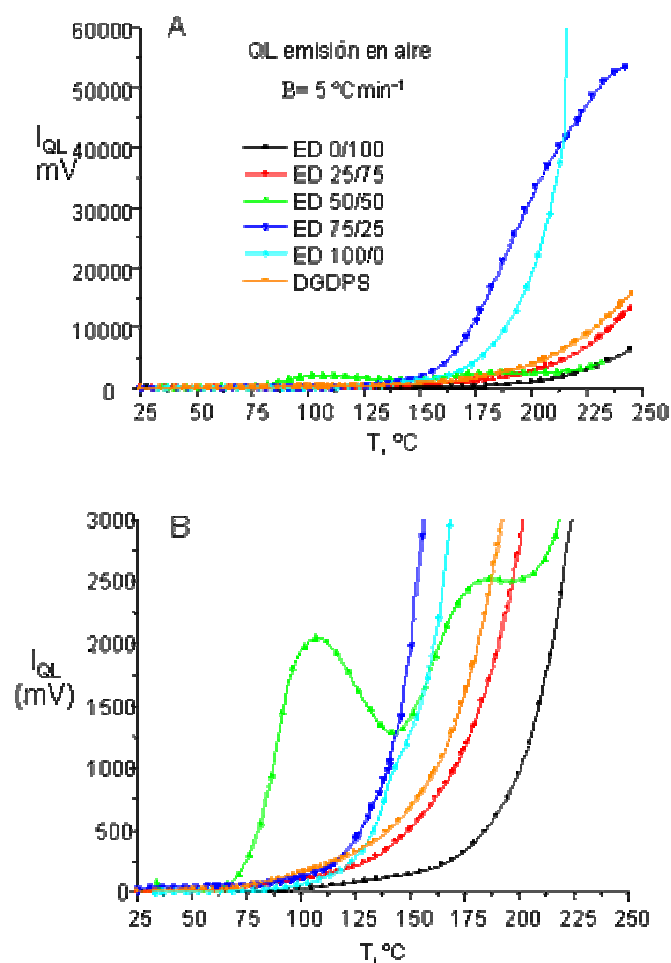


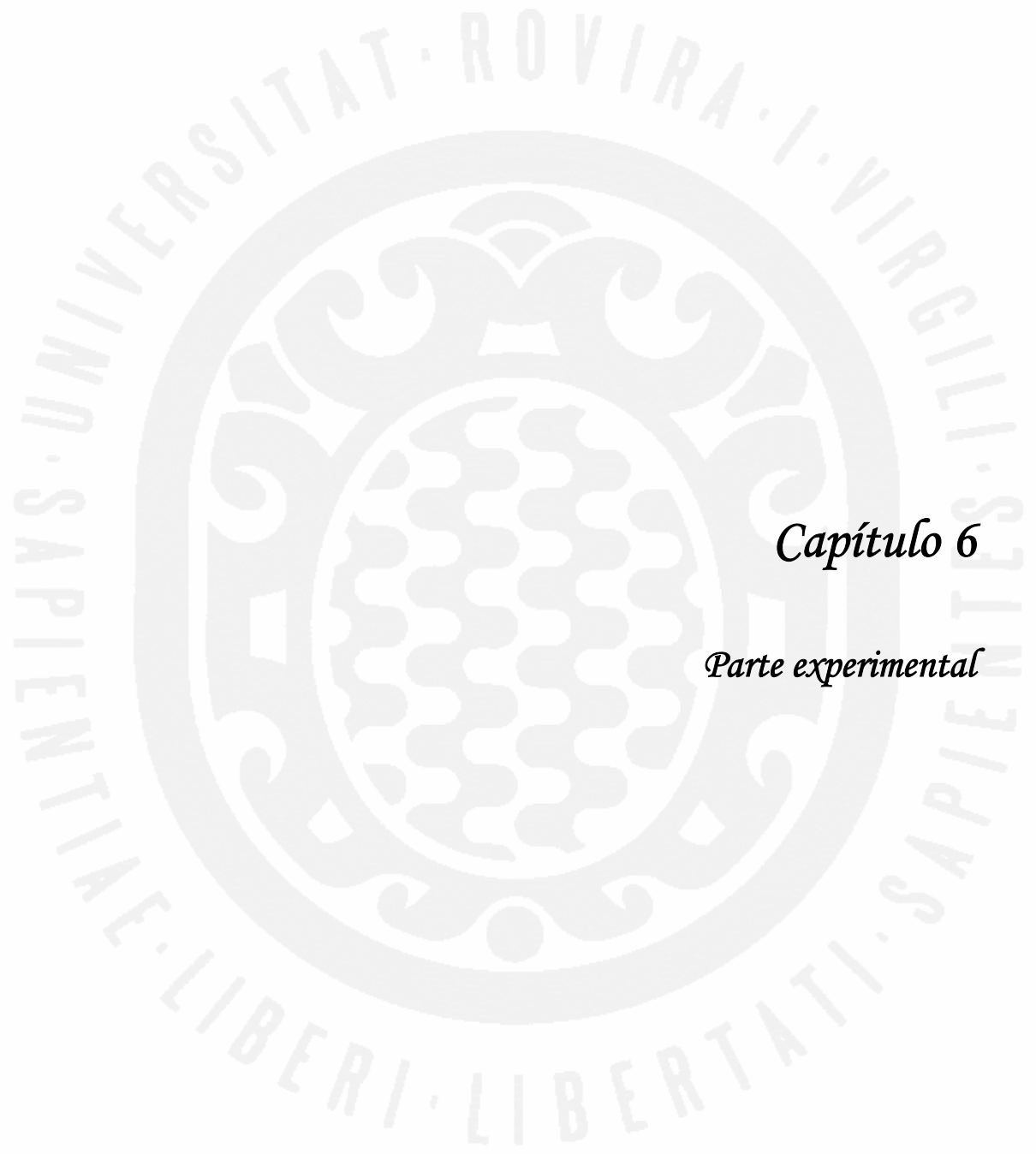
Figura 5.4.3.(A) Emisión de quimioluminiscencia en atmósfera de oxígeno de los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM y del DGDPS/DDM. (B) ampliación.

En la tabla 5.4.2 se recogen los parámetros de QL en atmósfera de oxígeno para las muestras estudiadas. Como se puede ver, al igual que en atmósfera de nitrógeno, el incremento de la cantidad del monómero que contiene silicio comporta en general una disminución en el área de emisión, lo que se puede interpretar como un incremento en la estabilidad del material.

Tabla 5.4.2. Parámetros de quimioluminiscencia en atmósfera de oxígeno de los polímeros estudiados.

muestra	% Si	Res. (%)	T _g (°C)	T _{iox} (°C)	I _{QL} a 227°C (mV)	A _{CL} 10 ⁻⁵
ED 0-100	8	34	77	186	3370	0.8
ED 25-75	5.7	32	90	154	7312	2.1
ED 50-50	3.5	28	107	120	3588	2.9
ED 75-25	1.7	24	137	139	48669	16.3
ED 100-0	0	17	149	114	71907	12.8
DGDPS	6.5	36	94	166	10064	2.6

Mediante esta técnica, la quimioluminiscencia, se ha comprobado que al mezclar una resina epoxi comercial (DGEBA) con un monómero que contiene silicio (DGPMS), la tendencia a formar especies quimioluminiscentes como los hidroperóxidos disminuye y, por consiguiente, aumenta la estabilidad a la degradación termo-oxidativa del material.



Capítulo 6

Parte experimental

6.1 Reactivos y disolventes

Los disolventes de uso habitual en el laboratorio fueron destilados y secados con los agentes desecantes adecuados en cada caso antes de su utilización. La anilina fue destilada sobre hidróxido de potasio a presión atmosférica y almacenada protegida de la luz con tamiz molecular de 4 Å. El ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el hidrogenocarbonato de sodio fueron suministrados por Prolabo, el hidróxido de sodio por Scharlau, la gel de sílice por Merck y el sulfato de magnesio anhidro y el bisulfito de sodio por Panreac.

El ácido m-cloroperbenzoico (MCPBA), la epiclorhidrina (ECH), el tetraisopropóxido de titanio, el hidrogenosulfato de benciltrimetilamonio, el fenilmetildimetoxisilano, el etoxifenildimetilsilano, el difenildimetoxisilano, el ácido tartárico y el alcohol alílico fueron suministrados por FLUKA y fueron usados tal y como se recibieron.

El diglicidiléter del bisfenol A (DGEBA de nombre comercial Epikote 828), de peso equivalente teórico 190 g/eq y experimental 192.4 g/eq, fue suministrado por Shell. El difenilsilanodiol, el 1,4-bis(dihidroxi-dimetilsilil) benceno, la hidracina monohidratada, el catalizador Pd/C, el feniltrimetoxisilano, el óxido de difenilmetilfosfina, el 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM), la 4,4'-diaminobenzofenona y el fenilglicidiléter (PGE) fueron suministrados por ALDRICH y fueron utilizados sin purificación previa.

El óxido de isobutil bis(hidroxi-propil) fosfina es comercial, y fue cedido por Cytec Canada Inc. (de nombre comercial Cyagard RF 1243); el óxido de 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno] (DOPO) fue cedido por la empresa AISMALIBAR; ambos se utilizaron sin purificación previa.

6.2 Técnicas de caracterización

Cromatografía de capa fina

Para distinguir los diferentes compuestos en cromatografía de capa fina se utilizaron placas de gel de sílice soportadas sobre aluminio 60 F254 de Merck. Los compuestos aromáticos fueron revelados mediante luz ultravioleta, mientras que para

otros se utilizaron diferentes sistemas de revelado específico para cada uno de los grupos funcionales de interés.

*Revelador de epóxidos terminales*¹⁵⁷. La solución reveladora de epóxidos consiste en una solución de 5 g de ioduro de sodio y 0.5 g de rojo de metilo en 100 ml de n-butanol seco. El revelado de las placas se realizó por pulverización de la solución sobre la placa eluida y posterior calentamiento de ésta. Las señales correspondientes al epóxido terminal destacan en amarillo sobre un fondo rojo.

Cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS)

Las muestras degradadas a diferentes temperaturas mediante un horno (Carbolite) conectado a un condensador, que permitía recoger los diferentes volátiles por arrastre de un flujo de nitrógeno o aire, se analizaron en el cromatógrafo de gases Hewler Packard 5890 con columna capilar Ultra 2 (entrecruzada al 5% PH ME Siloxane) acoplado a un detector cuadrupolar Hewler Packard 5989 A, provisto de doble fuente de ionización por impacto electrónico e ionización química (rango de 45-600, impacto electrónico 70 eV y temperatura de fuente de ionización 250°C).

Determinación del equivalente epóxido

Para la determinación del equivalente epóxido se empleó el método de Jay³⁶ y Dijkstra-Dahmen en la variante Ciba³⁸.

Se pesó una cantidad del epóxido a determinar del orden de 0.001 equivalentes, con la precisión de diezmilésima de gramo, dentro de un erlenmeyer de 100 ml, y se disolvió en 10 ml de cloroformo seco sobre tamiz molecular. Se añadieron 10 ml de ácido acético glacial y 2.5 g de bromuro de tetraetilamonio. Se agitó la mezcla mecánicamente hasta la total disolución de los reactivos y se añadieron 2 gotas de una disolución acética de violeta cristal. Al mismo tiempo se preparó una disolución de ácido perclórico en ácido acético, a partir de la disolución de 0.1 equivalentes de HClO₄ (~8.6 ml) en un volumen de ácido acético que se enrasó a 1 litro después de añadir 40 ml de anhídrido acético previamente destilado. La disolución

¹⁵⁷ J.G. Buchanan, J.C.P. Schwartz; *J. Chem. Soc.*; 4773 (1962).

de ácido perclórico se estandarizó valorando las disoluciones de peso conocido (~0.16 g) de ftalato ácido de potasio en ácido acético, y tomando como punto final el cambio a color verde. Finalmente se valoró la disolución de la mezcla con la disolución de ácido perclórico, realizando previamente un ensayo en blanco. El equivalente epóxido se calculó a partir de la expresión:

$$E.E = \frac{W}{(A - B)N}$$

donde W es el peso de la sustancia problema expresado en miligramos, A es el volumen de ácido perclórico consumido en la valoración de la muestra problema expresado en mililitros, B es el volumen de ácido perclórico expresado en mililitros consumido en la determinación del blanco y N es la normalidad de la disolución de ácido perclórico en ácido acético.

Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro ATR-FTIR JASCO 680.

Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR)

Los espectros NIR fueron registrados con un espectrofotómetro InfraAlyzer 500 Bran-Luebbe equipado con una celda para líquidos operando en modo reflectancia. Los espectros se registraron durante la reacción cada 4 nm, entre 1100 y 2500 nm. Para cada experimento, los datos fueron adquiridos cada 5 minutos hasta el final de la reacción. La reacción se consideró acabada cuando no se observaron más cambios en los espectros.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P fueron registrados en un equipo Varian Gemini 300 o 400 con transformada de Fourier, operando a 300 MHz o 400 MHz para ^1H , a 75.4 MHz o 100.6 MHz para ^{13}C y 161.9 MHz para ^{31}P . Los disolventes utilizados fueron cloroformo deuterado (CDCl_3) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6). Los desplazamientos se indican en ppm tomando como referencia interna el

tetrametilsilano (TMS) y las constantes de acoplamiento son expresadas en Hz. Los desplazamientos químicos de ^{31}P se referenciaron externamente con H_3PO_4 .

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido fue utilizada para determinar las exotermas de reacción del proceso de curado, así como para determinar las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los polímeros obtenidos. El equipo utilizado fue un Mettler Toledo DSC 821e. Se trabajó aproximadamente con 5 mg de muestra, utilizando cápsulas de aluminio y bajo atmósfera inerte (N_2) con un flujo de 100 ml/min.

La calibración de temperatura se llevó a cabo utilizando muestras estándar de indio (p.f.=156.6 °C) y zinc (p.f.=419.5 °C). El flujo de calor se calibró con una muestra de indio.

Para determinar las entalpías de curado de las mezclas preparadas para el estudio cinético por DSC dinámico, los experimentos dinámicos fueron realizados con velocidades de calentamiento de 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min. La determinación de las temperaturas de transición vítrea se realizó con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Los valores de la T_g fueron considerados como la temperatura correspondiente al punto medio de la variación de capacidad calorífica.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue realizado para estudiar la estabilidad térmica de los polímeros. Los termogramas fueron obtenidos usando una termobalanza de Mettler Toledo TGA/SDTA 851e/LF/1100. Las muestras analizadas, con un peso aproximado de 10 mg, fueron introducidas en polvo en un crisol de alúmina de 70 μl . Los experimentos se realizaron, según los requerimientos de los mismos, en atmósfera de aire sintético o de nitrógeno. Los experimentos dinámicos se llevaron a cabo a varias velocidades de calentamiento entre 2 °C/min y 20 °C/min, midiéndose la pérdida de peso de la muestra como función de la temperatura, mientras que en los experimentos isotérmicos se midió la pérdida de peso como función del tiempo. El flujo de gas utilizado fue de 100 ml/min.

La calibración de la temperatura se realizó utilizando dos muestras estándar de indio (p.f.=156.6) y aluminio (p.f.= 660.6).

Análisis termodinamomecánico (DMTA)

Los experimentos termodinamomecánicos se han llevado a cabo con un equipo TA DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer TA instruments con muestras en barras de dimensiones 10 x 6 x 3 mm³ en un modo de deformación de flexión en tres puntos (*three point bending*) con barridos de temperatura entre -100 y 250 °C a una velocidad constante de calentamiento de 5 °C/min, aplicando una fuerza estática de 10 mN y una frecuencia de 1Hz. Para cada muestra se realizaron ensayos previos para determinar la amplitud de la deformación y la frecuencia de la fuerza aplicada para asegurar la realización de las medidas en la zona de viscoelasticidad lineal.

Los estudios de gelificación se realizaron con muestras de la mezcla glicidilo/amina soportadas en fibra de vidrio. Los análisis se llevaron a cabo en modo de cizalla, utilizando un *shear sandwich clamp*, en régimen dinámico con una velocidad de calentamiento de 2.5 °C/min para determinar la temperatura de gelificación y, en régimen isotérmico para determinar el tiempo de gelificación. Los experimentos se realizaron a varias frecuencias y con una amplitud de 30 µm.

Quimioluminiscencia

La emisión de quimioluminiscencia de las muestras fue obtenida usando un equipo CL400 ChemiLUME desarrollado por Atlas Electric Devices Co. Para llevar a cabo los experimentos de quimioluminiscencia se utilizaron muestras de dimensiones 4x4x1 mm³.

Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X (DRX) se han registrado utilizando un difractómetro Siemens D5000 provisto de un monocromador curvado de grafito de haz difractado, ventanas soller de haz incidente y difractado, ventanas de entrada al detector de 0.03° y un contador de centelleo como detector.

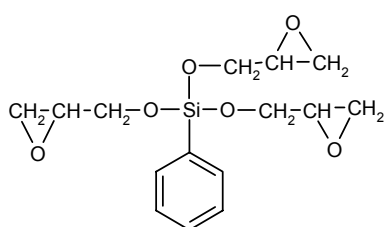
Test del índice limitante de oxígeno (LOI)

Los valores de LOI fueron medidos en un equipo stanton redcroft; los experimentos se llevaron a cabo con barras de 100x6x4 mm³.

En este test se emplea un tubo de vidrio resistente al calor en posición vertical de un mínimo de 75 mm de diámetro interior y un mínimo de 450 mm de altura, en el cual una muestra de 70 a 150 mm de largo, 6.5 mm de ancho y 3.0 mm de espesor es sostenida verticalmente por la parte inferior por una mordaza, una mezcla de oxígeno y nitrógeno de composición conocida pasa a través del tubo de vidrio con un flujo ascendente de 4±1 cm/s. La muestra es encendida en la parte superior con una llama, la cual es luego retirada, y se determina la atmósfera que permite sostener la llama de la muestra. El índice de oxígeno es la concentración mínima de oxígeno, en una mezcla oxígeno-nitrógeno, que permite quemar 50 mm de la muestra o mantener el fuego durante 3 minutos.

6.3 Síntesis de monómeros

Síntesis del feniltriglicidiloxisilano (TGPS)



Se hicieron reaccionar 10.0 g (0.052 mol) de feniltrimetoxisilano (PTMOS) y 23.1 g (0.312 mol) de glicidol y 0.26 g de tetraisopropóxido de titanio. La reacción se llevó a cabo con agitación magnética a temperatura ambiente y se dio por acabada al cabo de

10 horas obteniéndose un líquido transparente viscoso. El progreso de la reacción fue seguido por c.c.f, utilizando como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo en relación 8:2 (v/v); una vez eluidas, las placas se revelaron con revelador de epóxidos terminales.

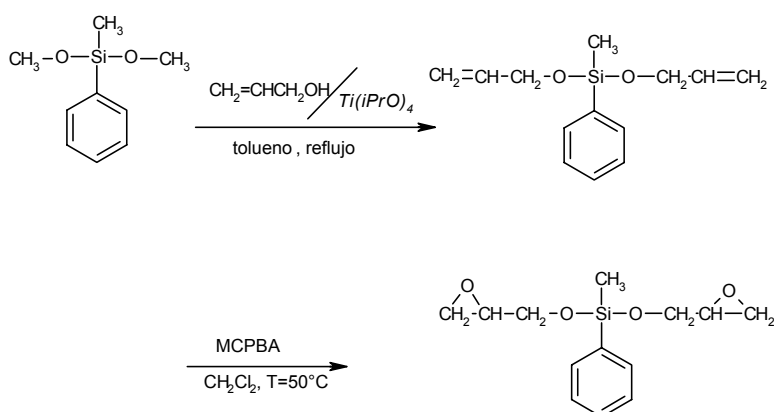
La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo en proporciones 8:2 y como fase estacionaria gel de sílice neutra. El rendimiento de la síntesis fue del 70%.

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.65 (2H, m); 7.42 (3H, m); 4.03 (3H, dd, 12.0, 3.2 Hz); 3.75 (3H, dd, 12.0, 5.2 Hz); 3.15 (3H, m); 2.78 (3H, dd, 4.4, 2.8 Hz); 2.65 (3H, dd, 4.4, 2.8 Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 134.9 (d) ; 132.2 (s) ; 130.6 (d); 127.9 (d) 63.8 (t); 52.0 (d); 44.5 (t).

Síntesis del fenildiglicidiloximetilsilano (DGPMS)

La síntesis del fenildiglicidiloximetilsilano se llevó a cabo en dos etapas, en la primera etapa se realizó la transesterificación del fenilmetildimetoxisilano con alcohol alílico y en la segunda etapa tuvo lugar la epoxidación de los dobles enlaces alílicos.



Transesterificación

En un matraz de 3 bocas de 500 ml conectado a un refrigerante de reflujo con un tubo de CaCl_2 en la parte superior, se hicieron reaccionar 10 g (0.055 mol) de fenilmetildimetoxisilano con 40 g (0.688 mol) de alcohol alílico en presencia de 0.3 g (0.001 mol) de tetraisopropóxido de titanio. La reacción se llevó a cabo a reflujo de tolueno (200 ml) con agitación permanente durante 24 horas. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía de capa fina (c.c.f.) utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo 5/3 (v/v), hasta la desaparición de la referencia del producto de partida.

Terminada la reacción, el crudo de reacción se lavó dos veces (150 ml cada una) con una solución de ácido tartárico al 3% (m/v), dos veces (150 ml) con NaHCO₃ al 5% (m/v), una vez con 150 ml de agua y una última vez con 200 ml de una solución saturada de NaCl. Realizados los lavados, se secó la capa orgánica con MgSO₄ anhidro, se filtró y se eliminó el tolueno y los restos de alcohol alílico por destilación a presión reducida en el rotavapor. El producto fue utilizado en la siguiente etapa sin purificar.

Epoxidación

En un matraz de 3 bocas de 1 l conectado a un refrigerante de reflujo con un tubo de CaCl₂ en la parte superior, se hicieron reaccionar 10 g (~ 0.043 mol) del producto crudo obtenido en la etapa anterior con 30 g (0.174 mol) de ácido *m*-cloroperbenzoico disueltos en 250 ml de CH₂Cl₂ con agitación magnética durante 48 horas y manteniendo la temperatura del baño a 50°C. La reacción fue seguida por c.c.f. utilizando un revelador de epóxidos terminales y como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo 7/3 (v/v), hasta la desaparición de la referencia del producto de partida. La actividad oxidante del MCPBA fue controlada con papel de KI/almidón.

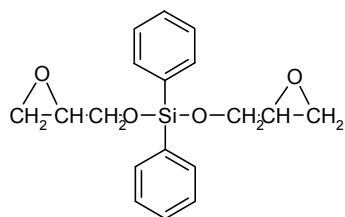
Finalizada la reacción, el crudo se lavó dos veces (200 ml cada una) con una solución de sulfito de sodio al 5% (m/v) para reducir el ácido *m*-cloroperbenzoico sin reaccionar, verificando el resultado con el papel de KI/almidón. Seguidamente, se realizaron tres lavados (200 ml cada uno) con NaHCO₃ al 5% (m/v), dos lavados con agua y uno con 200 ml de una solución saturada de NaCl. Posteriormente se secó la capa orgánica con MgSO₄ anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente en el rotavapor.

La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo en proporciones 9:2 y como fase estacionaria gel de sílice neutra. El rendimiento de la síntesis fue del 70%.

RMN de ¹H (CDCl₃/TMS, δ (ppm)): 7.65 (2H, m); 7.42 (3H, m); 4.03 (2H, dd, 12.0, 3.2 Hz); 3.75 (2H, dd, 12.0, 5.2 Hz); 3.15 (2H, m); 2.78 (2H, dd, 4.4, 2.8 Hz); 2.65 (2H, dd, 4.4, 2.8 Hz); 0.42 (3H, s).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 134.0 (d) ; 132.2 (s) ; 130.4 (d); 127.9 (d) 63.6 (t); 52.0 (d); 44.5 (t) ; -4.4 (q).

Síntesis del difenildiglicidiloxisilano (DGDPS)

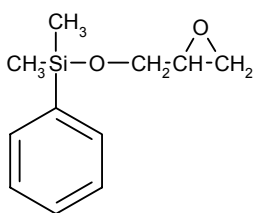


La síntesis del DGDPS se llevó a cabo a partir del difenildimetoxisilano siguiendo el procedimiento utilizado en la síntesis del DGPMS. La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo en proporciones 7:2 y como fase estacionaria gel de sílice neutra. El rendimiento de la síntesis fue del 65%.

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.65 (4H, m); 7.42 (6H, m); 4.03 (2H, dd, 12.0, 3.2 Hz); 3.75 (2H, dd, 12.0, 5.2 Hz); 3.15 (2H, m); 2.78 (2H, dd, 4.4, 2.8 Hz); 2.65 (2H, dd, 4.4, 2.8 Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 134.9 (d) ; 132.2 (s) ; 130.6 (d); 127.9 (d) 63.8 (t); 52.0 (d); 44.5 (t).

Síntesis del fenilglicidiloxidimetilsilano (GDMPS)



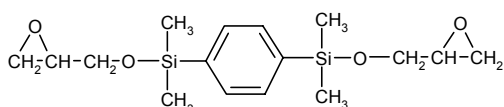
La síntesis del GDMPS se llevó a cabo a partir del etoxifenildimetilsilano siguiendo el procedimiento utilizado en las síntesis del DGPMS y el DGDPS. En la primera etapa de esta síntesis, el etanol formado durante la reacción fue eliminado del matraz utilizando un equipo soxhlet que contenía tamiz molecular de 3 Å. En esta etapa el tiempo de reacción fue de 48 horas. El producto obtenido fue purificado mediante cromatografía de columna (eluyente: hexano/acetato de etilo 8/2) antes de realizar su epoxidación. El rendimiento en esta etapa fue del 65%.

La epoxidación se llevó a cabo de la forma explicada anteriormente. El producto obtenido fue purificado por cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo 9/1. El rendimiento global de la síntesis fue del 41%.

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.58 (2H, m); 7.39 (3H, m); 3.81 (1H, dd, 11.9, 3.3 Hz); 3.60 (1H, dd, 11.9, 5.2 Hz); 3.08 (1H, m); 2.75 (1H, dd, 5.0, 4.2 Hz); 2.58 (1H, dd, 5.0, 2.8 Hz); 0.40 (3H, s).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 137.2 (s); 133.4 (d); 129.7 (d); 127.8 (d); 63.8 (t); 52.1 (d); 44.6 (t); -1.8 (q).

Síntesis del 1,4-bis(glicidiloxidimetilsilil)benceno (BGDMSB)



La síntesis del BGDMSB se llevó a cabo en dos etapas; en la primera etapa se realizó la condensación del 1,4-

bis(hidroxicidimetilsilil)benceno con alcohol alílico y en la segunda etapa tuvo lugar la epoxidación de los dobles enlaces.

Condensación

En un matraz de 3 bocas de 250 ml conectado a un equipo soxhlet que contenía tamiz molecular de 4 Å y a un refrigerante de reflujo con un tubo de CaCl_2 en la parte superior, se hicieron reaccionar 0.50 g (0.0022 mol) de 1,4-bis(hidroxicidimetilsilil)benceno con 10 g (0.17 mol) de alcohol alílico en presencia de 0.019 g. (6.6×10^{-5} mol) de tetraisopropóxido de titanio. La reacción se llevó a cabo a reflujo de tolueno (100 ml) con agitación permanente durante 48 horas. El avance de la reacción fue seguido por c.c.f., utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo 5/3 (v/v), hasta la desaparición de la referencia del producto de partida. Terminada la reacción, el crudo se lavó dos veces (150 ml cada una) con una solución de ácido tartárico al 3% (m/v), dos veces (150 ml) con NaHCO_3 al 5% (m/v), una vez con 150 ml de agua y una última vez con 200 ml de una solución saturada de NaCl .

Realizados los lavados, se secó la capa orgánica con MgSO_4 anhidro, se filtró y se eliminó el tolueno y los restos de alcohol alílico por destilación a presión reducida en el rotavapor. El producto fue utilizado en la siguiente etapa sin purificar.

Epoxidación

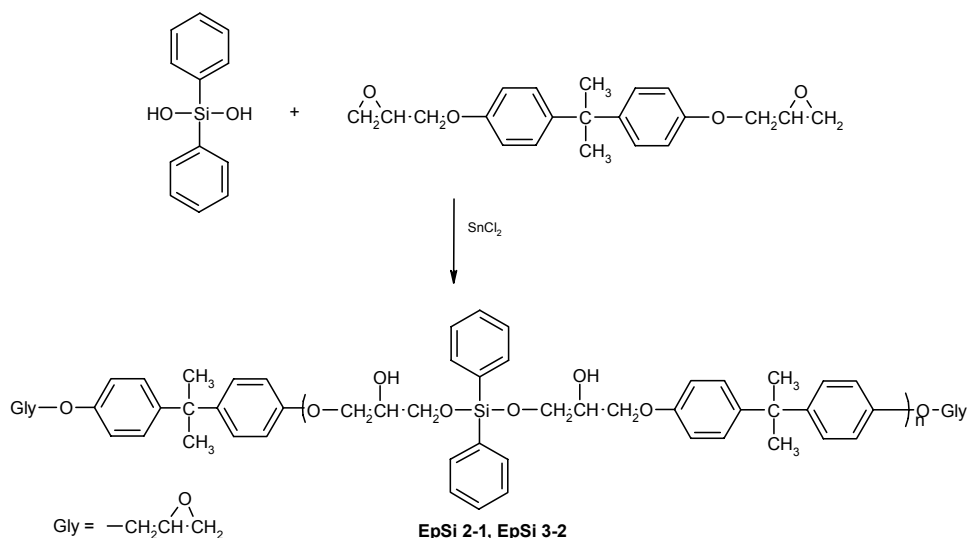
En un matraz de 3 bocas de 100 ml conectado a un refrigerante de reflujo con un tubo de CaCl_2 en la parte superior, se hicieron reaccionar 0.64 g (0.002 mol) del producto obtenido en la etapa anterior con 2.4 g (0.010 mol) de ácido *m*-cloroperbenzoico disueltos en 50 ml de CH_2Cl_2 con agitación permanente durante 36 horas y manteniendo la temperatura del baño a 50°C . La reacción se siguió por c.c.f., utilizando un revelador de epóxidos terminales y como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo 5/3 (v/v), hasta la desaparición de la referencia del producto de partida. La actividad oxidante del MCPBA fue controlada con papel de KI/almidón. Finalizada la reacción, el crudo se lavó dos veces (40 ml cada una) con una solución de sulfito de sodio al 5% (m/v) para reducir el ácido *m*-cloroperbenzoico sin reaccionar, verificando el resultado con el papel de KI/almidón. Seguidamente, se realizaron tres lavados (40 ml cada uno) con NaHCO_3 al 5% (m/v), dos lavados con agua y uno con 40 ml de una solución saturada de NaCl .

Posteriormente se secó la capa orgánica con MgSO_4 anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente en el rotavapor. La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo en proporciones 7:2 y como fase estacionaria gel de sílice neutra. El rendimiento de la síntesis fue del 58%.

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.58 (4H, s); 3.82 (2H, dd, 12.0, 3.3 Hz); 3.60 (2H, dd, 12.0, 5.4 Hz); 3.09 (2H, m); 2.76 (2H, dd, 5.2, 4.1 Hz); 2.59 (2H, dd, 5.2, 2.9 Hz); 0.42 (12H, s).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 139.7 (s) ; 132.8 (d); 63.8 (t); 52.1 (d); 44.6 (t); -1.9 (q).

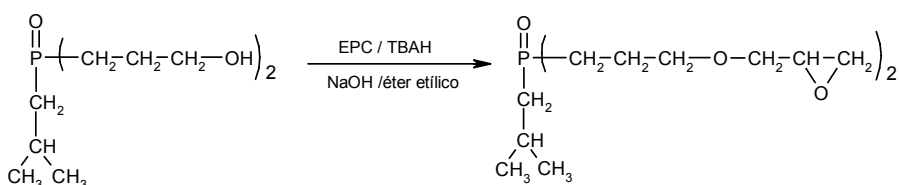
Síntesis de los prepolímeros DGEBA/DPSD (EpSi)



El EpSi 2-1 se preparó a partir de una mezcla homogénea de 6.0 g (0.0158 mol) de epikote 828 (DGEBA), 1.7 g (0.0079 mol) de difenilsilanodiol (DPSD) y 4 mg de cloruro de estaño (II). La reacción se llevó a cabo a 180 °C durante 30 minutos con agitación mecánica. Se obtuvo un sólido gomoso transparente. EEW= 510 g/mol

El EpSi 3-2 se preparó de forma similar al EpSi 2-1 a partir de 4.5 g (0.0118 mol) de DGEBA, 1.7 g (0.0079 mol) de DPSD y 3.1 mg de cloruro de estaño (II). La reacción se llevó a cabo a 165 °C. EEW= 713 g/mol

Síntesis del óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter) fosfina (IHPOGly)



A una suspensión de 10 g (250 mmol) de hidróxido de sodio en 10'0 ml de éter etílico se añadieron 18.5 g (12.8 ml, 200 mmol) de epiclorhidrina (ECH), 0.39 g (1.16 mmol) de hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (TBAH) y 4.44 g (20 mmol) de óxido de isobutilbis(hidroxiopropil) fosfina. La reacción se completó en 5 horas a temperatura

ambiente. La mezcla se filtró a vacío, se evaporó el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purificó por cromatografía flash utilizando acetato de etilo/metanol 4:1 como eluyente, obteniéndose un aceite de color anaranjado. Rendimiento: 77%. Equivalente epóxido 165.12 g/eq (teórico= 167.19 g/eq).

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 3.74 (2H, dd, 2.8 Hz, 11.6 Hz); 3.58-3.48 (4H, m); 3.33 (2H, dd, 6.0, 11.6 Hz); 3.14-3.10 (2H, m); 2.78 (2H, t, 5.2 Hz); 2.58 (2H, dd, 2.8 Hz, 5.2 Hz); 2.15-2.03 (1H, m); 1.87-1.73 (8H, m); 1.59 (2H, dd, 6.8 Hz, 10.8 Hz); 1.06 (6H, d, 6.4 Hz).

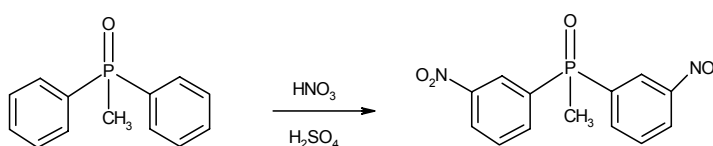
RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 71.64 (t); 71.5 (t); 50.9 (d); 44.3 (t); 37.0 (dt); 25.7 (dt); 24.9 (q); 23.5 (d); 22.4 (t).

RMN de ^{31}P ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$, δ (ppm)): 48.59.

Síntesis del óxido de bis(*m*-aminofenil)metil fosfina (BAMPO)

La síntesis del BAMPO se llevó a cabo en dos etapas; en la primera etapa se realizó la nitración del óxido de difenilmetilfosfina y en la segunda etapa se llevó a cabo la reducción de los grupos nitro a grupos amino.

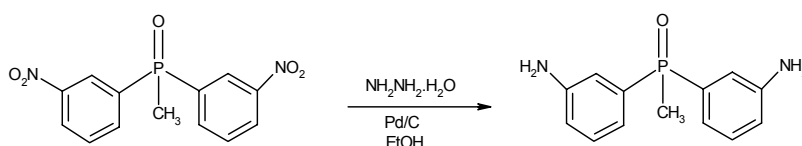
Nitración



En un baño de agua-hielo se disolvieron 3.73 g (0.017 mol) de óxido de difenilmetilfosfina en 11 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se agitó durante 30 minutos aproximadamente, hasta disolución total. En otro baño de hielo se preparó una mezcla $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ en las proporciones siguientes: 3.29 g (0.052 mol) de HNO_3 fumante (aproximadamente 50% de exceso respecto al estequiométrico) y 8 ml de H_2SO_4 concentrado. Una vez enfriada, la mezcla ácida fue transferida a un embudo de adición y se hizo gotear sobre la disolución. La reacción se llevó a cabo durante 2 horas entre 0-5°C y otras tres horas a temperatura ambiente una vez que la adición se terminó. La reacción se siguió por c.c.f, utilizando acetato de etilo como eluyente.

Acabada la reacción, la mezcla fue vertida sobre una mezcla agua/hielo precipitando el producto. El producto crudo se filtró y se lavó con agua fría repetidas veces. Finalmente, el producto fue recrystalizado en etanol absoluto 2 veces, obteniéndose 3.7 g. de producto puro. Rendimiento: 70%, p.f.: 191-193 °C.

Reducción con hidracina



En un matraz de tres bocas provisto de refrigerante de reflujo, embudo de adición y agitación magnética vigorosa, se introdujeron 3.5 g (0.011 mol) de óxido de bis(m-nitrofenil)metil fosfina y 35 ml de etanol. La mezcla fue purgada con argón durante media hora y posteriormente fue calentada a 50°C.

A continuación, se adicionó una pequeña cantidad de Pd/C (~0.015 g) y 15 g (0.30 mol) de monohidrato de hidracina (12 veces la cantidad estequiométrica) fueron adicionados gota a gota. La evolución de gas desde la mezcla denota que la reacción ocurre. Cuando se notó una evolución suave de gas, se adicionó una segunda porción de catalizador y se calentó a reflujo. El seguimiento de la reacción fue llevado a cabo por c.c.f.

Al cabo de 6 horas la reacción se dio por acabada. A continuación, se adicionó aproximadamente 1 g de carbón activo y se dejó un reflujo suave durante una hora más.

La solución se dejó enfriar bajo argón y se filtró sobre celita, obteniéndose una solución clara de color naranja. Se eliminó el etanol en el rotavapor y el sólido se lavó con acetona fría.

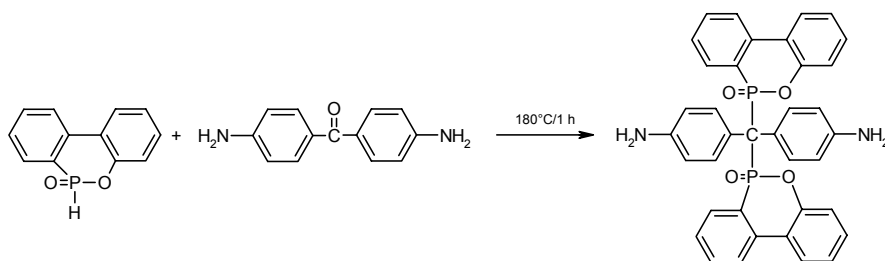
Se obtuvieron 1.92 g de un sólido blanco. Punto de fusión: 153-154°C . Rendimiento: 68%.

RMN de ^1H (DMSO- d_6 /TMS, δ (ppm)): 7.10 (2H, td, 3.2 Hz, 7.6 Hz); 6.82 (2H, dd, 1.6 Hz, 13.2 Hz); 6.77 (2H, m); 6.67 (2H, dt, 1.2 Hz, 8.0 Hz); 5.33 (4H, s); 1.8 (3H, d, 13.2 Hz).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 /TMS, δ (ppm)): 148.8 (d); 135.7.1 (d); 129.1 (dd); 117.0 (dd); 116.4.1 (dd); 115.1 (dd); 16.0 (dq).

RMN de ^{31}P (DMSO- d_6 /H $_3$ PO $_4$, δ (ppm)): 28.9

Síntesis del bis(4-aminofenil)-bis(9,10-dihidro-9-oxa-10-oxo-10-fosfafenantrenil) metano (2DOPO-A)



En un matraz se mezclaron 1 g (0.0047 mol) de 4,4'-diaminobenzofenona (DABP) y 2.04 g (0.0094 mol) de DOPO y se calentó a 180 °C. La reacción fue llevada a cabo en fusión durante 1 hora, obteniéndose un sólido de color naranja. La reacción fue seguida por cromatografía de capa fina, empleándose acetato de etilo como eluyente. El producto crudo se lavó con etanol caliente, obteniéndose 2.1 g de un sólido blanco (rendimiento = 69%).

IR (KBr): 3400-3200 cm^{-1} (NH $_2$); 3000 cm^{-1} (=CH); 1500 cm^{-1} (P-Ph); 1200 cm^{-1} (P=O); 1100 y 900 cm^{-1} (P-O-Ph).

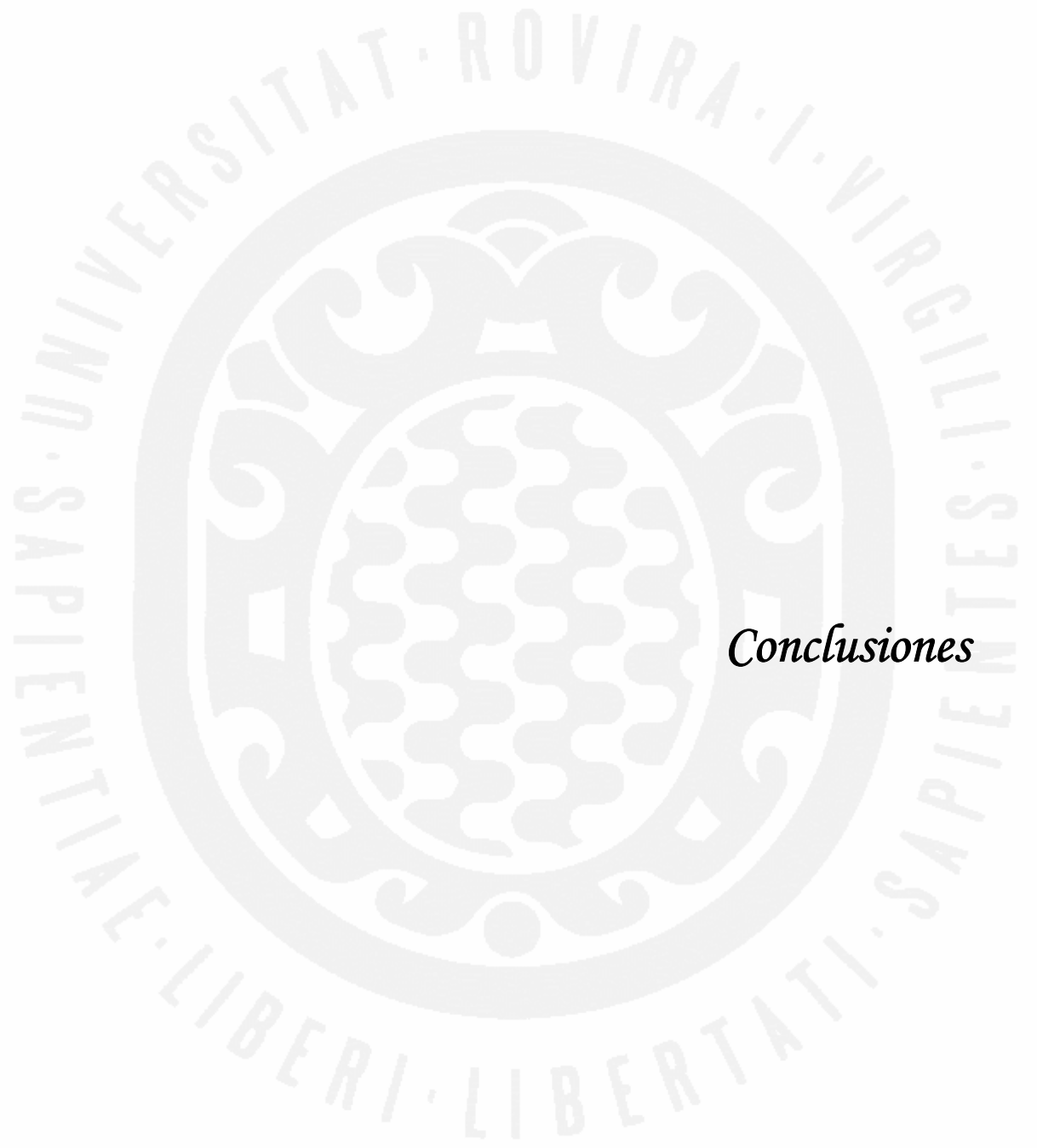
RMN de ^{31}P (DMSO- d_6 /H $_3$ PO $_4$, δ (ppm)): 32.4 ; 30.7.

6.4 Preparación de los polímeros

Los polímeros se prepararon a partir de la mezcla de una disolución del monómero glicídico en un disolvente volátil y la disolución del agente de curado en el mismo disolvente. Después se evaporó el disolvente a temperatura ambiente y se secó al vacío.

Las mezclas fueron curadas en moldes de aluminio de $10 \times 0.6 \times 0.3 \text{ mm}^3$ en las condiciones previamente establecidas

Para el curado de DGEBA con 2DOPO-A y de los prepolímeros EpSi con DDM, los reactivos se mezclaron mecánicamente y posteriormente fueron curados por moldeo bajo presión en una prensa hidráulica.



Conclusiones

1. Se ha determinado que la presencia del silicio produce un aumento en la reactividad del epóxido probablemente debido a efectos electrónicos. Además, se ha observado que no existe efecto sustitución, es decir, la reactividad de la amina primaria es la misma que la de la amina secundaria.
2. La caracterización cinética del curado de las mezclas DGEBA/DGPMS con DDM ha permitido determinar que la presencia del DGPMS reduce la importancia del camino autocatalítico en el curado debido a la alta reactividad del DGPMS.
3. Las resinas epoxi sililadas termoestables muestran una disminución de la T_g con el incremento del porcentaje de silicio. Esta disminución está relacionada con un aumento del volumen libre debido a la mayor longitud de los enlaces Si-O.
4. El estudio termodinamomecánico de los materiales obtenidos permite observar la relajación β característica de las resinas epoxi, además de la transición vítrea. En los polímeros DGEBA/DGPMS/DDM se observa que la densidad de entrecruzamiento disminuye conforme aumenta el contenido del monómero que contiene silicio.
5. Para los polímeros obtenidos de las mezclas DGEBA/DGPMS curadas con DDM, se determinó que la temperatura inicial de pérdida de peso disminuye conforme aumenta el contenido del monómero que contiene silicio. Esta menor estabilidad térmica puede atribuirse a la menor estabilidad de los enlaces Si-C frente a los enlaces C-C.
6. Los polímeros DGEBA/DGPMS/DDM muestran un incremento del LOI a partir de un contenido de silicio del 3%. En los polímeros que contienen silicio y fósforo, se encontraron evidencias de la existencia de sinergia entre los dos heteroátomos.
7. La degradación de los polímeros que contienen silicio, tanto en atmósfera inerte como oxidante, conlleva la formación de oligómeros cíclicos de fenilmetilsiloxano, lo que implica que parte del silicio abandona la fase condensada. El residuo contiene silicio como SiO_2 , formando probablemente

una capa aislante que actúa como barrera térmica y de transferencia de masa disminuyendo de esta manera la producción de volátiles.

- ¹ C.A. May; *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2^a ed., Marcel Dekker, Inc., Nueva York; (1998).
- ² G.C. Ramsay, V.P. Dowling; *Materials Forum*; **19** (1995) 163.
- ³ J.R. Ebdon, M.S. Jones; *Flame Retardants*, vol. 3. p. 2397, *Polymeric Materials Encyclopedia*; J.C. Salamone, ed., CRC Press, Boca Ratón; (1996).
- ⁴ J.H. Troitzsch; *International Plastics Flammability Handbook*; 2^a ed., 43, Hanser, Munich; (1990).
- ⁵ J. Green; *Flammability and Flame Retardants in Plastics*; RAPRA Review Report Pergamon Press Oxford; **44** (1991) 20.
- ⁶ A. Tkac; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*; **19** (1981) 1495.
- ⁷ J.J. Pitts; *Flame Retardancy of Polymeric Materials*; vol. 1, p. 162, W.C. Kuryla, A.J. Papa, ed. Marcel Dekker Inc.; (1973).
- ⁸ S.Y. Lu, I. Hamerton; *Prog. Polym. Sci.*; **27** (2002) 1661.
- ⁹ W. Von Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler; *J. Vinyl & Additive Technology*; **3** (1997) 175.
- ¹⁰ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *Polymer*; **39** (1998) 5819.
- ¹¹ S. Hörold; *Polym. Deg. Stab.*; **64** (1999) 427.
- ¹² R.P. Kambour, J.E. Corn, S. Miller, G.E. Niznik; *J. Appl. Polym. Sci.*; **20** (1976) 3275.
- ¹³ R.P. Kambour, W.V. Ligon, R.P. Rusell; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*; **16** (1978) 327.
- ¹⁴ A. Factor, K.N. Sannes, A.M. Colley; *J. Fire Flamm.*; **12** (1981) 101.
- ¹⁵ R.P. Kambour; *J. Appl. Polym. Sci.*; **26** (1981) 847.
- ¹⁶ D.R. Olson; *Proceeding of the 15^o Int. Conf. on fire safety*; (1990) 328.
- ¹⁷ J. Lichtenhan, J. Gilman; *Silicon-Based Flame Retardants*, p. 367, *Fire retardancy of polymeric materials*; ed. A. F. Grand, Ch. A. Wilkie; (2000).
- ¹⁸ G.H. Hsiue, Y.L. Liu, J. Tsiao; *J. Appl. Polym. Sci.*; **78** (2000) 1.
- ¹⁹ T. Kasemura, S. Takahashi, K. Nishisara, C. Komatu; *Polymer*; **34** (1993) 3416.
- ²⁰ J.J. Williams, M.J. Abad, L. Barral, D.P. Fasce; *Macromolecules*; **3** (2003) 3128.
- ²¹ S.-T. Lin, S.K. Huang; *Eur. Polym. J.*; **33** (1997) 365.
- ²² G.H. Hsiue, W.J. Wang, F.C. Chang; *J. Appl. Polym. Sci.*; **73** (1999) 1231.
- ²³ W.J. Wang, L.H. Perng, G.H. Hsiue, F.C. Chang; *Polymer*; **41** (2000) 6113.
- ²⁴ B.Ellis, ed; *Chemistry and technology of epoxy resins*, 2^a ed. Chapman & Hall, New York; (1993).
- ²⁵ C.S. Wang, J.Y. Shieh; *Polymer*; **39** (1998) 5819.
- ²⁶ C.S. Wu, Y.L. Liu, Y.S. Chiu; *Polymer*; **43** (2002) 4277.

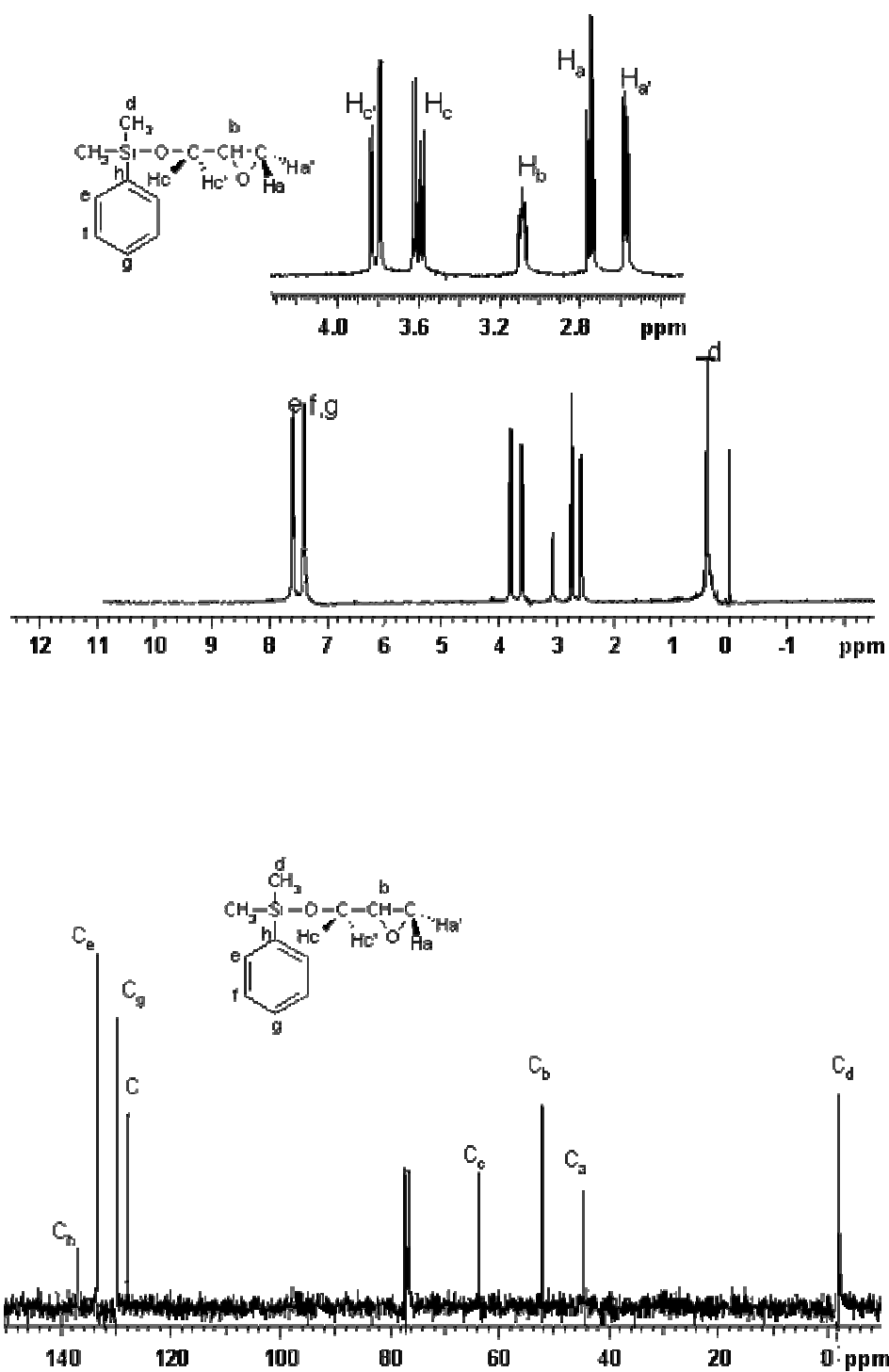
- ²⁷ Y.L. Liu, Y.C. Chiu, C.S. Wu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **87** (2003) 404.
- ²⁸ S. Maiti, S. Barnejee, S.K. Palit; *Prog. Polym. Sci.*; **18** (1993) 227.
- ²⁹ D. Derouet, F. Morvan, J.C. Brosse; *J. Appl. Polym. Sci.*; **62** (1996) 1855.
- ³⁰ Y.L. Liu, G.H. Hsiue, Y.S. Chiu, R.I. Ieng, L.H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61** (1996) 613.
- ³¹ C.S. Cho, L.W. Chen, S.C. Fu, T.R. Wu; *J. Polym Res.*; **5** (1998) 59.
- ³² C.S. Wang, J.Y. Shieh; *J. Appl. Polym. Sci.*; **73** (1999) 353.
- ³³ C.S. Wang, C.H. Lin; *Polymer*; **42** (2001) 1869.
- ³⁴ C.S. Wang, C.H. Lin; *Polymer*; **41** (2000) 8579.
- ³⁵ M.A. Espinosa; Tesis doctoral: *Nuevos polímeros retardantes a la llama: Sistemas novlaca- benzoxazina-epoxi*; Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, España (2003).
- ³⁶ R.R. Jay; *Anal. Chem.*; **36** (1964) 667.
- ³⁷ R. Djistra, E. Dahmen; *Anal. Chem. Acta*; **31** (1964) 36.
- ³⁸ B. Dobinson, W. Hoffmann, B.P. Stara; *The determination of epoxy groups*, p. 40, ed. Pergamon Press; (1970).
- ³⁹ M.J. Alcón, G. Ribera, M.Galià, V. Cádiz; *Polymer*; **44** (2003) 7291.
- ⁴⁰ J.M. Montornès, J.A. Reina, J.C. Ronda; *Macromol. Chem. Phys.*; **202** (2001) 917.
- ⁴¹ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P.A. Martínez; *Tetrahedron*; **41** (1985) 763.
- ⁴² G. Mouzin, H. Cousse, J. P. Rie, A. Duflos; *Synthesis*; (1983) 117.
- ⁴³ L. Najem, M.E. Borredon; *Synth. Commun.*; **24** (1994) 3021.
- ⁴⁴ I.K. Varma, U. Gupta; *J. Macromol. Sci. A: Chem.*; **23** (1986) 19.
- ⁴⁵ Y.L. Liu; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*; **40** (2002) 359.
- ⁴⁶ S. Sourour, M.R. Kamal ; *Thermochim. Acta*; **14** (1976) 41.
- ⁴⁷ J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25** (1992) 979.
- ⁴⁸ L. Xu, J.H. Fu, J.R. Schlup; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **35** (1996) 963.
- ⁴⁹ S. Paz-Abuin, A. López –Quintela, M. Varela, M. Pazos; *Polymer*; **38** (1997) 3117.
- ⁵⁰ M. Garrido, I. Lázaro, M.S. Larrechi, F.X. Rius; *Anal. Chimica Acta*; **515** (2004) 65.
- ⁵¹ J. Mijovic, S. Andjelic, C.F. Winnie Yee; *Macromolecules*; **28** (1995) 2797.
- ⁵² J.M. Salla, X. Ramis ; *Polym. Eng. Sci.*; **36** (1996) 835.
- ⁵³ K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe; *J. Polym Sci.*; **A8** (1970) 1357.
- ⁵⁴ E. Grigat, R. Putter; *Angew. Chem. Int.*; **6** (1967) 206.
- ⁵⁵ D.A. Shimp, S.J. Ising; *Polym. Mat. Sci. Eng.*; (1992) 66.
- ⁵⁶ B.A. Rozenberg; *Adv. Polym. Sci.*; **75** (1986) 113.
- ⁵⁷ K. Dusek; *Adv. Polym Sci.*; **78** (1985) 1.
- ⁵⁸ K.C. Cole ; *Macromolecules*; **24** (1991) 3093.
- ⁵⁹ M.E. Ryan, A. Dutta; *Polymer*; **20** (1979) 203.

- ⁶⁰ A. Dutta , M.E. Ryan ; *J. Appl. Polym. Sci.*; **24** (1979) 635.
- ⁶¹ S.P. Abuin, M.P. Pellin, L. Nunes ; *J. Appl. Polym. Sci.*; **41** (1990) 2155.
- ⁶² C.C. Riccardi, R.J.J. Williams; *Polymer*; **27** (1986) 913.
- ⁶³ L. Chiao; *Macromolecules*; **23** (1990) 1286.
- ⁶⁴ J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25** (1992) 979.
- ⁶⁵ L. Xu, J.H. Fu, J.R. Schlup; *J. Am. Chem. Soc.*; **116** (1994) 2821.
- ⁶⁶ C.W. Wise, W.D.Cook, A.A. Goodwin; *Polymer*; **38** (1997) 3251.
- ⁶⁷ M.R. Kama; *Polym. Eng. Sci.*; **14** (1974) 23.
- ⁶⁸ B. Ellis; *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, p. 93, B. Ellis., Ed. Chapman & Hall, Nueva York; (1994).
- ⁶⁹ J.M. Barton; *Adv. Polym. Eng. Sci.*; **72** (1985) 111.
- ⁷⁰ S.P. Abuin, M.P. Pellin, L. Nuñez; *J. Appl. Polym. Sci.*; **48** (1993) 905.
- ⁷¹ S. Wasserman, G.P. Johari; *J. Appl. Polym. Sci.*; **53** (1994) 331.
- ⁷² S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli; *Macromolecules*; **29** (1996) 1867.
- ⁷³ J. Málek, J.M. Criado; *Thermochim. Acta*; **164** (1990) 199.
- ⁷⁴ J. Málek, J.M. Criado; *Thermochim. Acta*; **203** (1992) 25.
- ⁷⁵ S. Vyazovkin; *Anal. Chem.*; **76** (2004) 3299.
- ⁷⁶ E.A. Turi, ed.; *Thermal characterization of polymeric materials*, vol. 2, Academic Press; (1997).
- ⁷⁷ H. Friedman; *J. Polym. Sci.*; C (1963) 183.
- ⁷⁸ J.H. Flynn, L.A. Wall; *J. Res. Nat. Bur. Standards*; **70A** (1966) 487.
- ⁷⁹ T. Ozawa; *Bull. Chem. Soc. Japan*; **38** (1965) 1881.
- ⁸⁰ C.D. Doyle; *J. Appl. Polym. Sci.*; **5** (1961) 285.
- ⁸¹ A. W. Coats, J.P. Redfern; *Nature*; **207** (1964) 290.
- ⁸² S. Vyazovkin, D. Dollimore; *J. Chem. Inform. Comput. Sci.*; **36** (1996) 42.
- ⁸³ X Ramis, J.M. Salla, C. Mas, A. Mantecón, A. Serra; *J. Appl. Pol. Sci.*; **92** (2004) 381.
- ⁸⁴ H.E. Kissinger; *Anal. Chem.*; **29** (1957) 1702.
- ⁸⁵ X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla; *Polymer*; **44**(2003) 2067.
- ⁸⁶ S. Vyazovkin, W. Linert; *Int. Rev. Phys. Chem.*; **14** (1995) 355.
- ⁸⁷ S. Vyazovkin ; *Int. J. Chem. Kinet.* ; **28** (1996) 95.
- ⁸⁸ S. Vyazovkin, A.I. Lesnikovich, V.A. Lyutsko ; *Thermochim. Acta*; **165** (1990) 17.
- ⁸⁹ S. Vyazovkin, G.F. Levchik, V.I. Gorchachko, A.I. Vyazovkina ; *Thermochim. Acta*; **215** (1993) 315.
- ⁹⁰ P.J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*; **63** (1941) 3083.
- ⁹¹ K. Dusek, M. Ilavsky, S. Lunak; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*; **53** (1975) 29.

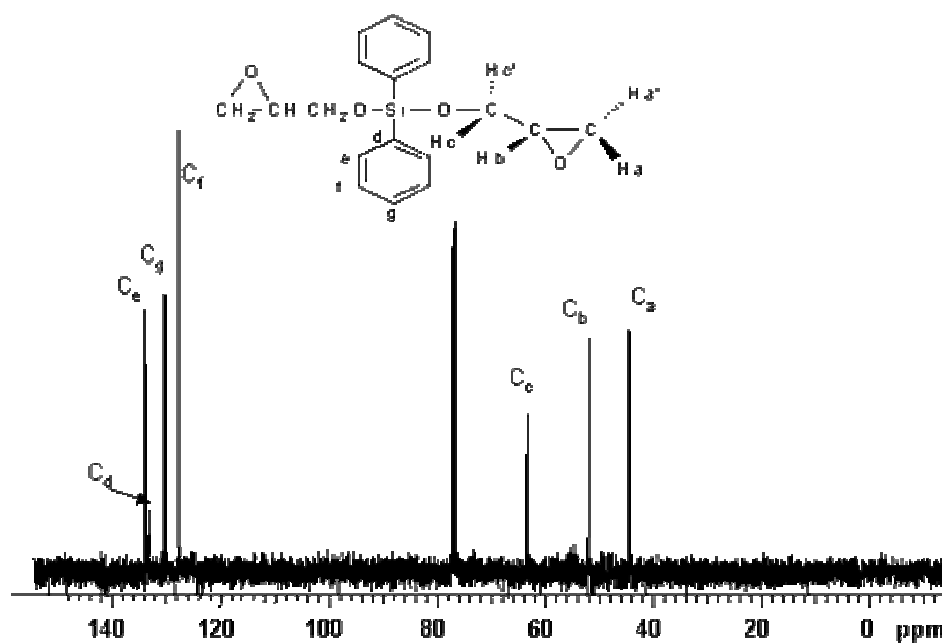
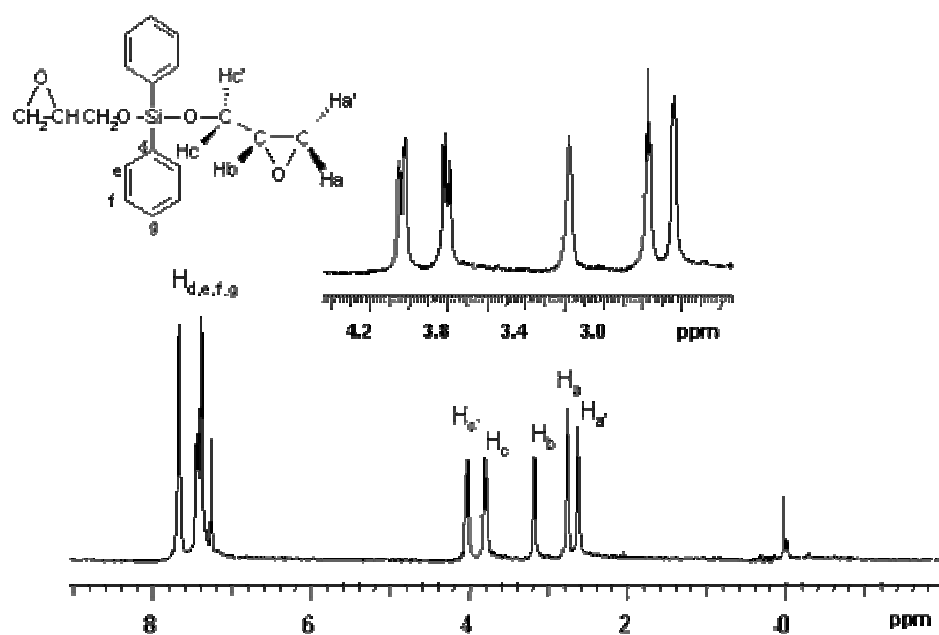
- ⁹² G. Boiteux, P. Dublineau, M. Feve, c. Mathieu, G. Seytre, J. Ulanski ; *Polym. Bull.*; **30** (1993) 441
- ⁹³ M. Fev; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*; **30** (1989) 95.
- ⁹⁴ H.H. Winter; *Polym. Eng. Sci.*; **27** (1987) 1698.
- ⁹⁵ G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele; *Thermochim. Acta*; **268** (1995) 121.
- ⁹⁶ The Mathworks, MATLAB versión 6.5, Natick, MA, 2002.
- ⁹⁷ The Mathworks, Optimization Toolbox, Versión 2.0, Natick, M.A, 1998.
- ⁹⁸ A. De Juan, R. Tauler; *Anal. Chim. Acta*; **500** (2003) 195.
- ⁹⁹ R. Tauler, A. Izquierdo-Ridorsa, E. Casassas; *Chemom. Intell. Lab. Syst.*; **18** (1993) 293.
- ¹⁰⁰ A. Izquierdo-Ridorsa, J. Saurina, S. Hernández-Cassou, R. Tauler; *Chemom. Intell. Lab. Syst.*; **38** (1997) 183.
- ¹⁰¹ J.J. Kelly, C.H. Barlow, T.M. Jinguji, J.B. Callis; *Anal. Chem.*; **61** (1989) 313.
- ¹⁰² D. L. Massart, B. Vandeginste, L. Buydens, S. De Jong, P. Lewi, J. Smeyers-Verbeke; en *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics : Part A*; Elsevier: Amsterdam, (1997) 541.
- ¹⁰³ W. Windig, J. Guilment; *Anal Chem.*; **63** (1991) 1425.
- ¹⁰⁴ M. Ghaemy, M. Barghamadi, H. Behmadi; *J. Appl. Polym. Sci.*; **94** (2004) 1049.
- ¹⁰⁵ N.A. St. John, G.A. George; *Progr. Polym. Sci.*; **19** (1994) 755
- ¹⁰⁶ L. Shechter, J. Wynstra, R.P. Kurkijy; *Ind. Eng. Chem.*; **48** (1956) 94.
- ¹⁰⁷ I.R. Smith; *Polymer*, **2** (1965) 95.
- ¹⁰⁸ G.J. Buist, a. J. Hagger, B.J. Howlin, J.R. Jones, M.J. Parker, J.M. Barton, W.W. Wrigt; *Polym. Commun.*; **31** (1990) 265.
- ¹⁰⁹ S. Swier, B. Van Mele; *Thermochim. Acta.*; **411** (2004) 149.
- ¹¹⁰ N.S. Enikolopiyan; *Pure Appl. Chem.*; **48** (1976) 317.
- ¹¹¹ G.J. Buist, J.M. Barton, B.J. Howlin, J.R. Jones, M.J. Parker; *J. Mater. Chem.*; **6** (1996) 911.
- ¹¹² V. Spacek, J. Pouchly, J. Biroš; *Eur. Polym. J.*; **23** (1987) 377.
- ¹¹³ J. Mijovic, J. Wijaya. *Macromolecules*; **27** (1994) 7589.
- ¹¹⁴ R.B. Prime; *Polym. Eng. Sci.*; **13** (1973) 365.
- ¹¹⁵ C.C. Riccardi, R.J.J. Williams; *J. Appl. Polym. Sci.*; **32** (1986) 3445
- ¹¹⁶ J. Mijovic, J. Kim, J. Slaby; *J. Appl. Polym. Sci.*; **29** (1984) 1449.
- ¹¹⁷ F.Y.C. Boey, W. Qiang; *Polymer*; **41** (2000) 2081.
- ¹¹⁸ J.M. Kenny; *J. Appl. Polym. Sci.*; **51** (1994) 761.
- ¹¹⁹ F.G.A.E. Huguein, M.T. Klein; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div.*; **24** (1985) 166.

- ¹²⁰ A. Moroni, J. Mijovic, E. Pearce, C.C. Foun; *J. Appl. Polym. Sci.*; **32** (1986) 3761.
- ¹²¹ C.C. Riccardi, H.E. Adabbo, R.J.J. Williams; *J. Appl. Polym. Sci.*; **29** (1984) 2481.
- ¹²² M. Cassettari, G. Salvetti, E. Tombari, S. Veronesi, G.P. Johari; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*; **31** (1993) 199.
- ¹²³ D. Verchere, H. Sauterau, J.P. Pascault, C.C. Riccardi, S.M. Moschiar, R.J.J. Williams; *Macromolecules*; **23** (1990) 725.
- ¹²⁴ S. Paz-Abuin, M. Pazos Pellin, M. Paz-Pazos, A. López-Quintela; *Polymer* ; **38** (1997) 3795.
- ¹²⁵ ASTM E 1640-94 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis; *Annual Book of ASTM standards*; vol 08.02 (1995)
- ¹²⁶ A.V. Tobolsky, D.W. Carlson, N.J. Indocor; *J. Polym. Sci.*; **54** (1961) 175.
- ¹²⁷ X. Yang, P.C. Painter, M.M. Coleman; *Macromolecules*; **25** (1992) 2156.
- ¹²⁸ V.B. Gupta, L.T. Drzal, C.Y. Lee; *Polym. Eng. Sci.* ; **25** (1985) 812.
- ¹²⁹ E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu ; *J. Mat. Sci.* ; **24** (1989) 69.
- ¹³⁰ N. Amdouni, H. Sauterau, J.F. Gerard ; *Polymer*; **31**(1990) 1245.
- ¹³¹ D.J. Liaw, B. Y. Liaw; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*; **37** (1999) 4591
- ¹³² J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers; *Organic Chemistry*; p. 1287, Oxford University Press, (2004).
- ¹³³ U. Quittmann, L. Lecamp, W. El Khabit, B. Youssef, C. Brunel; *Macromol. Chem. Phys.*; **202** (2001) 628.
- ¹³⁴ P. Budrugaec, D. Homentcovschi, E. Segal; *J. Therm. Anal. Cal.*; **63** (2001) 457.
- ¹³⁵ J.M. Salla, J.M. Morancho, A. Cadenato, X. Ramis; *J. Therm. Anal. Cal.*; **72** (2003) 719.
- ¹³⁶ S. Vyazovkin; *Intern. J. Chem. Kinetics*; **28** (1996) 95.
- ¹³⁷ S. Vyazovkyn; *J. Comput. Chem.*; **22** (2001) 178.
- ¹³⁸ P. Budrugaec, A.L. Petre, E. Segal; *J. Thermal Anal.*; **47** (1996) 123.
- ¹³⁹ Y.L. Liu, G.H. Sigue, C.W. Lan, Y.S. Chiu; *Polym. Degrad. Stab.*; **67** (2000) 137.
- ¹⁴⁰ J. Málek; *Thermochim. Acta*; **200** (1992) 257.
- ¹⁴¹ S. Montserrat, J. Málek, P. Colomer; *Thermochim. Acta*; **313** (1998) 83.
- ¹⁴² J. Málek; *Thermochim. Acta*; **267** (1995) 61.
- ¹⁴³ J. Málek, J.M. Criado, J. Sesták, J. Militký; *Thermochim. Acta*; **153** (1989) 429.
- ¹⁴⁴ J. Málek; *Thermochim. Acta*; **200** (1992) 257.
- ¹⁴⁵ C. L. Chiang, M. Chen-Chi, F.Y. Wang, H.C. Kuan; *Eur. Polym. J.* ;**39** (2003) 825.
- ¹⁴⁶ B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair; *Fire and Polymers*; p. 349; (2001).

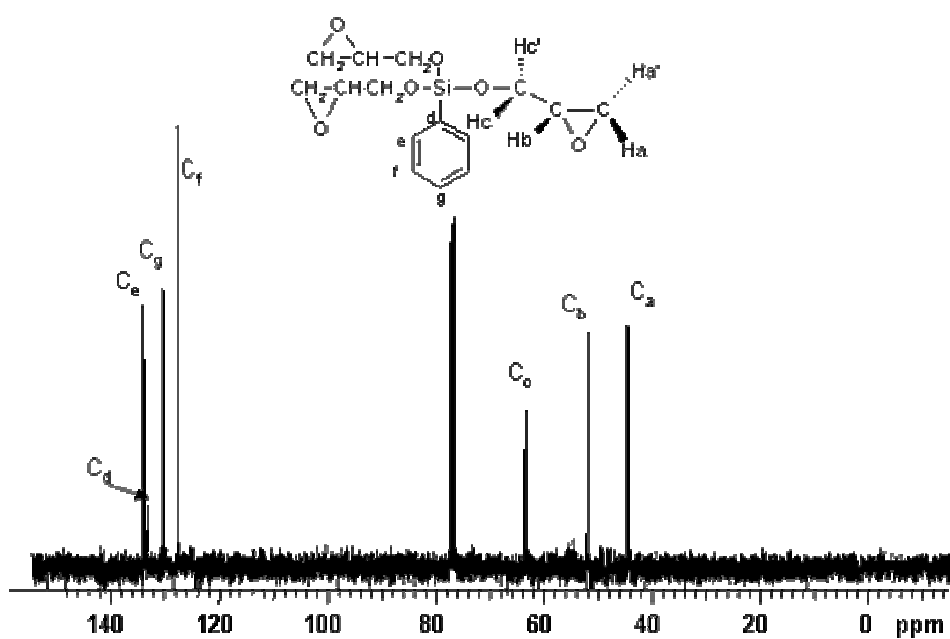
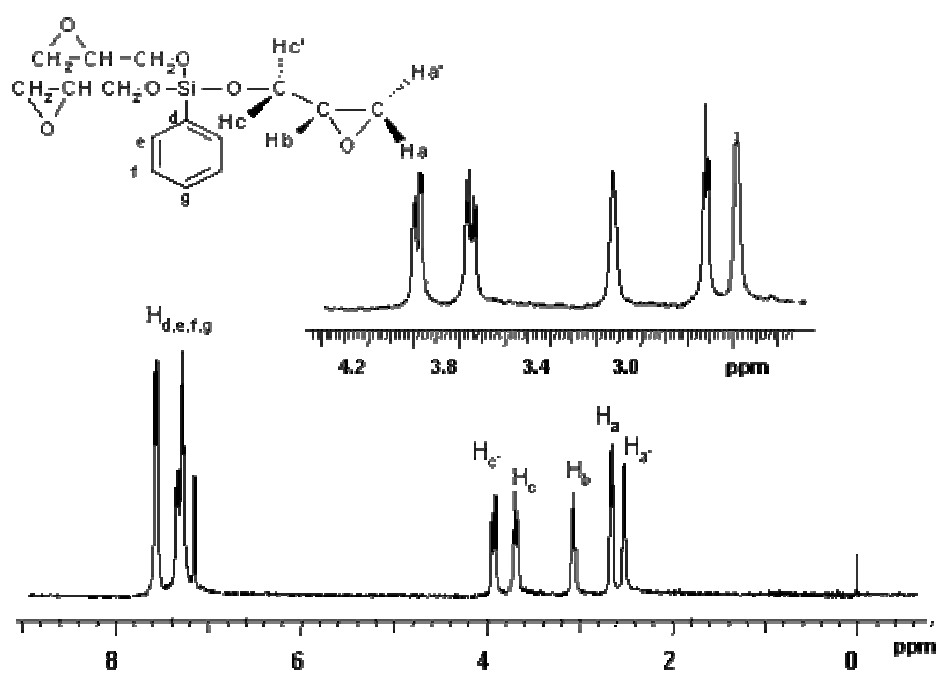
- ¹⁴⁷ S.V. Levchik, G. Camino, M.P. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes. *Polym. Degrad. Stab.* **60** (1998) 169.
- ¹⁴⁸ M.G. Moronkov; *J. Organometallic. Chem.*; **557** (1998) 143.
- ¹⁴⁹ P. Lu, J.K. Paulasari, W.P. Weber; *Organometallics*; **15** (1996) 4649.
- ¹⁵⁰ J.M. Fernández; *El vidrio*; CSIC, Fundación C. Nal. del vidrio. (1991).
- ¹⁵¹ Z. Shi-Chang, W.R. Cannon; *J. Am. Ceramics Soc.*; **67** (1984) 691.
- ¹⁵² D.R. Kohler, C. Krohnke; *Polym. Degrad. Stab.*; **61** (1998) 183.
- ¹⁵³ T. Corrales, C. Peinado, N.S. Allen, Edge, G. Sandoval, F. Catalina; *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*; **156** (2003) 151.
- ¹⁵⁴ D.J. Lacey, V. Dudler; *Polym. Degrad. Stab.*; **63** (1999) 165.
- ¹⁵⁵ A. Kron, B. Stemberg, T. Reitberg, N.C. Billingham; *Polym. Degrad. Stab.*; **53** (1996) 119.
- ¹⁵⁶ T. Suzuki, T. Sunose, I. Amasaki, T. Ozawa; *Polym. Degrad. Stab.*; **77** (2002) 87.
- ¹⁵⁷ J.G. Buchanan, J.C.P. Schwartz; *J. Chem. Soc.*; 4773 (1962).



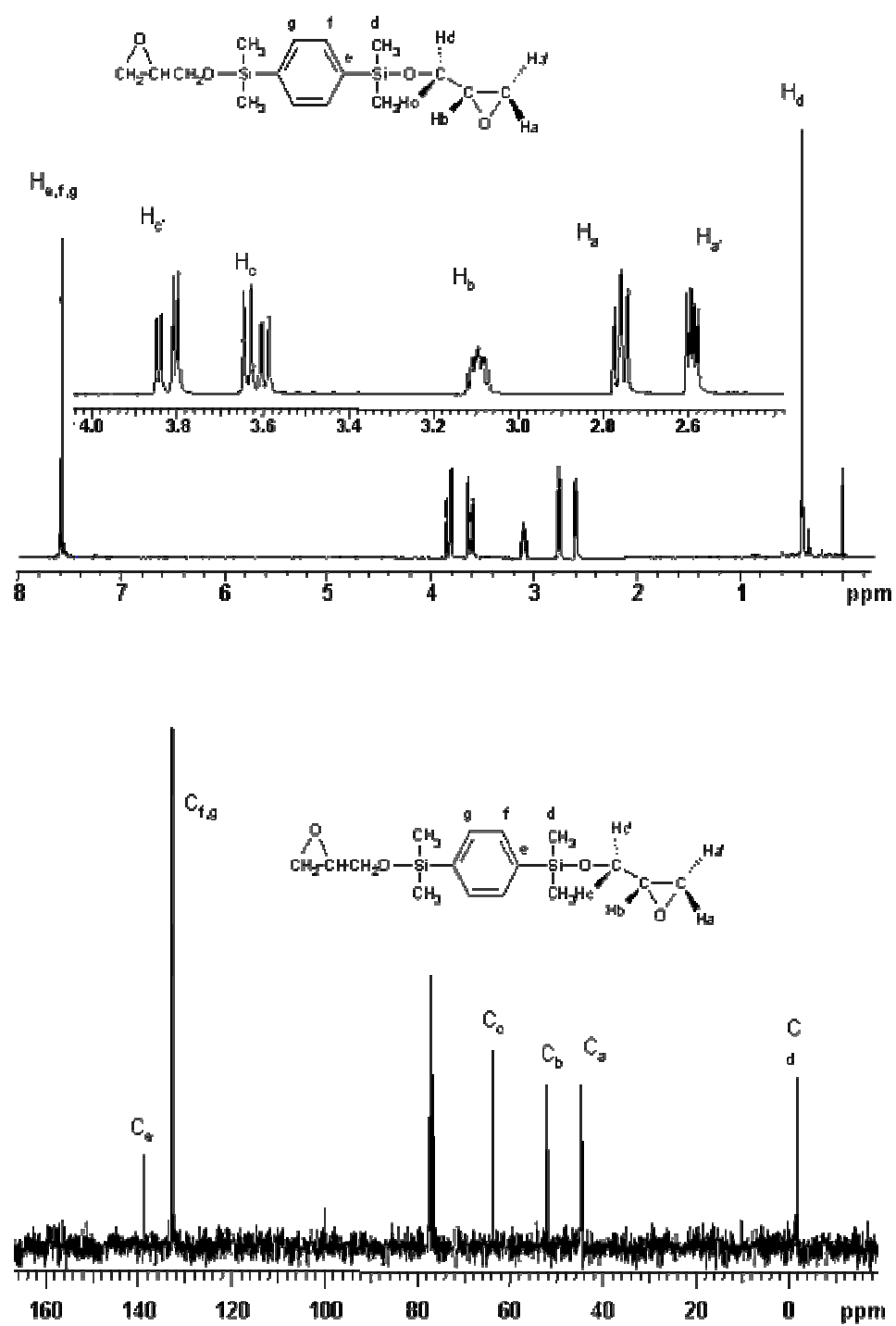
Anexo 1. Espectros de RMN de ¹H y ¹³C del GDMPS en CDCl₃.



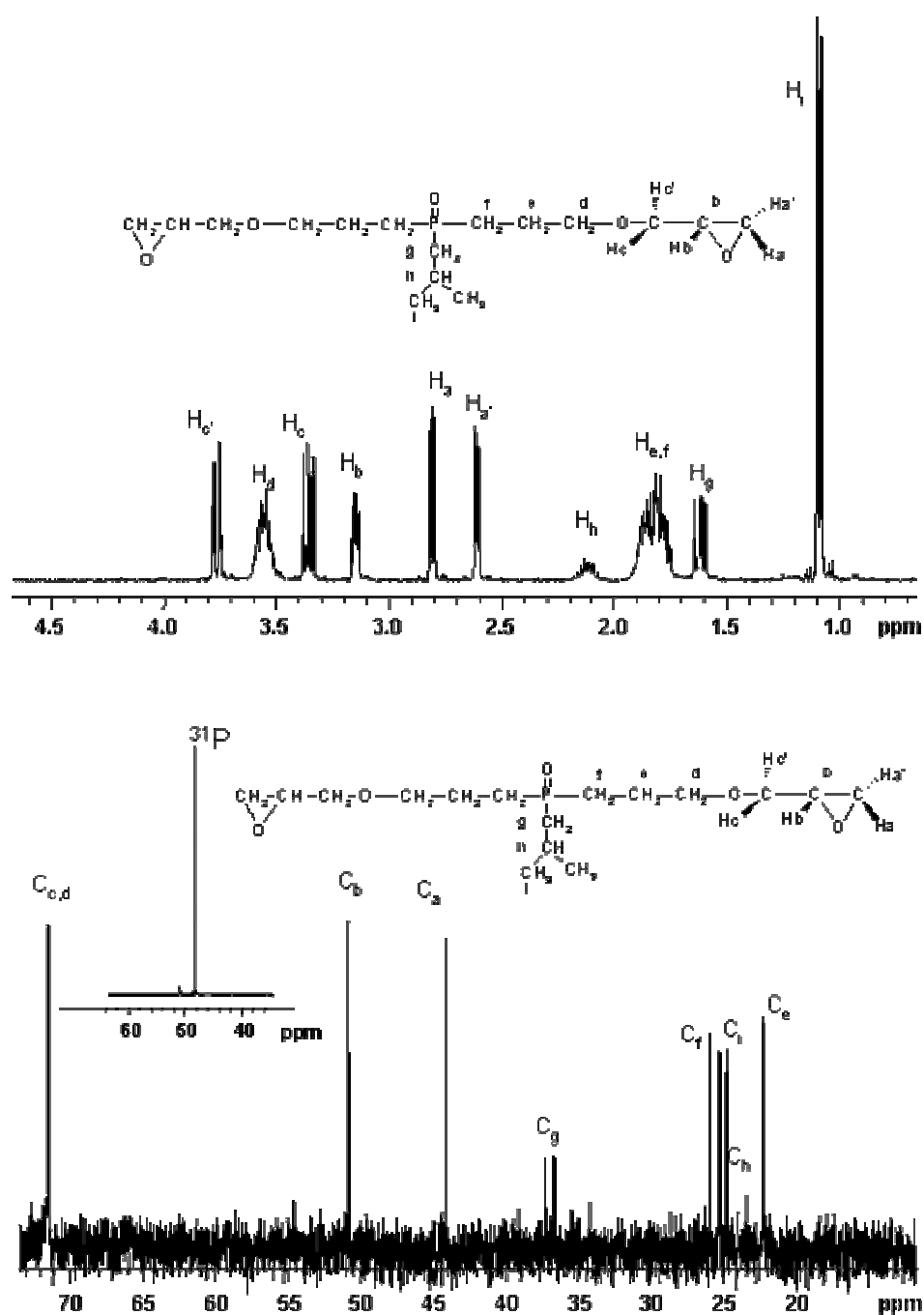
Anexo 2. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del DGDPs en CDCl_3 .



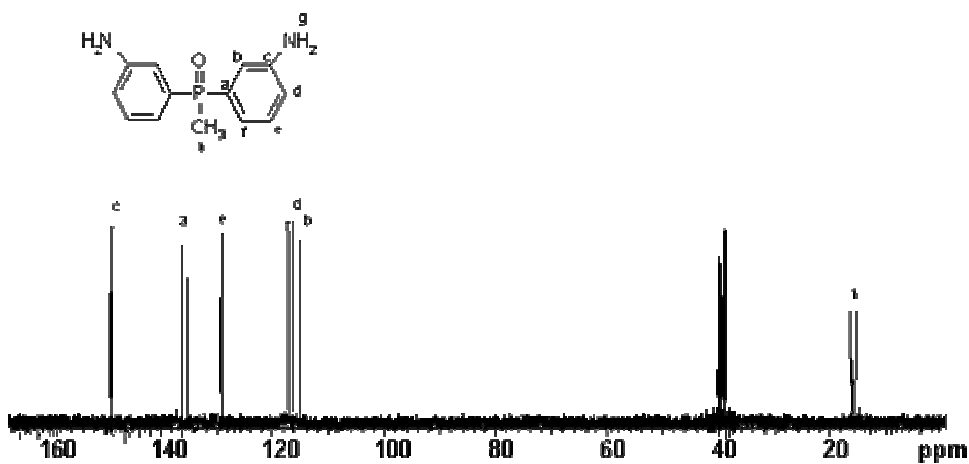
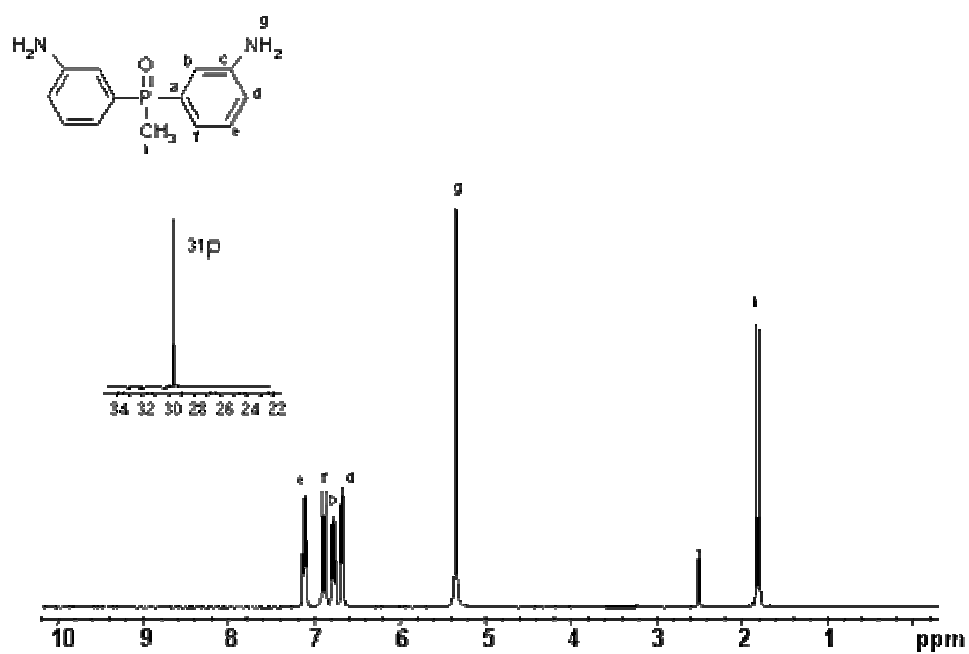
Anexo 3. Espectros de RMN de ¹H y ¹³C del TGPS en CDCl₃.



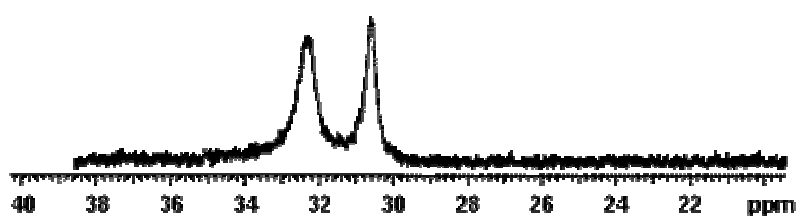
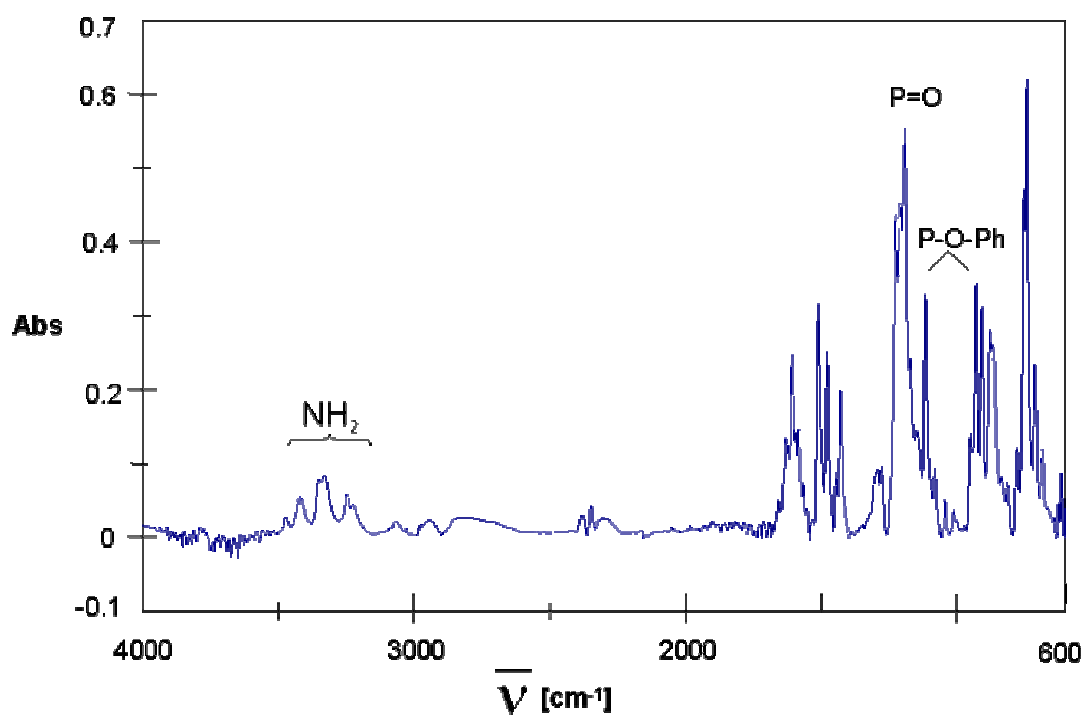
Anexo 4. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del BGDMSB en CDCl_3 .



Anexo 5. Espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P de IHPOGly en DMSO-d₆.



Anexo 6. Espectro de RMN de ¹H, de ¹³C y de ³¹P del óxido de BAMPO en DMSO-d₆.



Anexo 7. Espectro de FTIR y de RMN de ³¹P en DMSO-d₆ de 2DOPO-A.