

3.1. Introducció

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

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

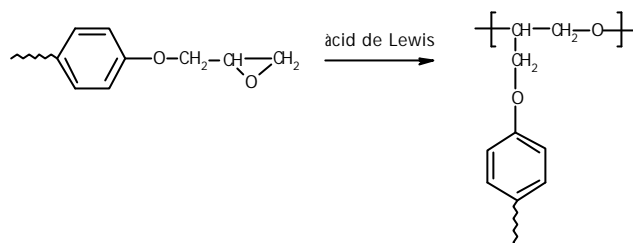
De l'estudi que van dur a terme van concloure que en la polimerització de l'epòxid en presència de la γ -BL no només tenia lloc la reacció d'homopolimerització de l'epòxid sinó que també la lactona s'incorporava al polímer a través de la formació de l'espiroortoester (SOE) com a intermedi. Per tant les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

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

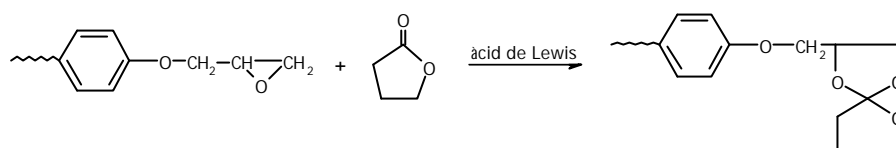
3.2. Estudi del curat de la mescla reïna de DGEBA/ γ -BL amb triflat d'iterbi com a iniciador

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

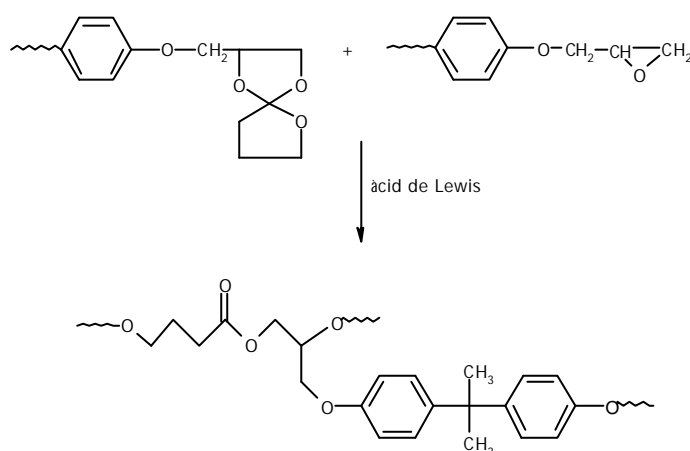
1. Homopolimerització de l'epòxid



2. Reacció de l'epòxid/ γ -butirolactona



3. Copolimerització de l'epòxid/SOE



4. Homopolimerització del SOE

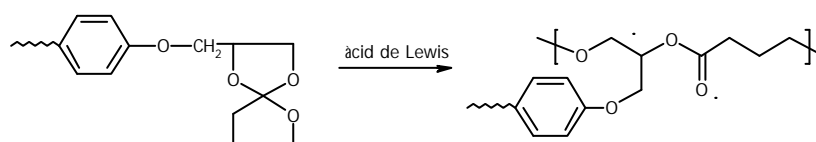


Figura 3.2: Reaccions que tenen lloc durant la copolimerització catònica d'una reina glicidilica amb γ -butirolactona

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

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

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

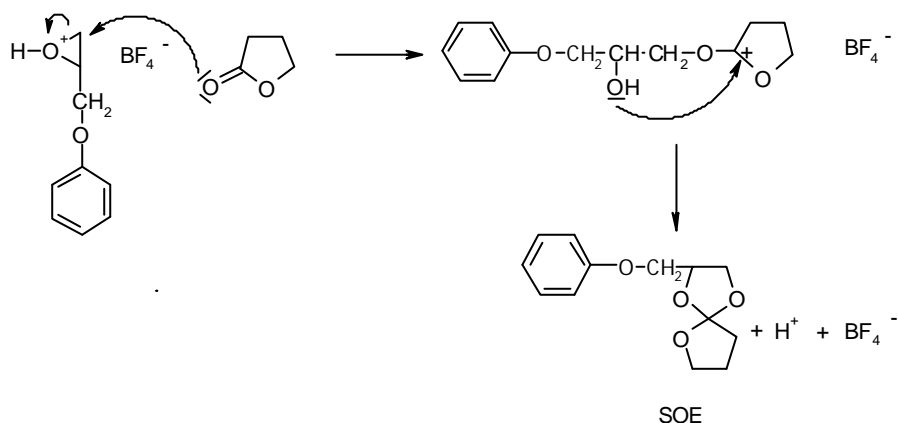


Figura 3.3: Reacció del PGE amb γ -BL que porta a l'obtenció del 2-fenoximetil-1,4,6-trioxaespiro [4.4] nonà

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

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

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

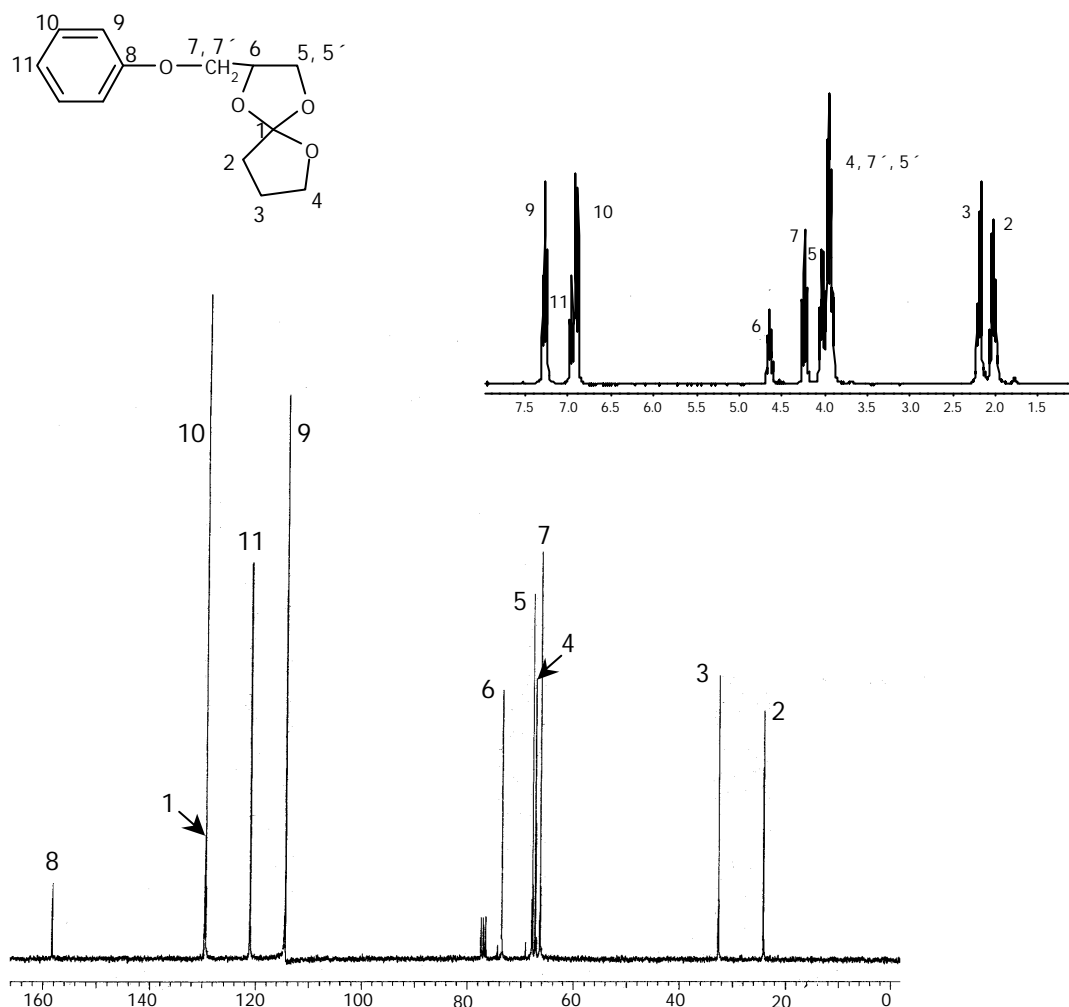


Figura 3.4: Espectre de RMN ^1H i ^{13}C del 2-fenoximetil-1,4,6-trioxaspiro [4.4] nonà en CDCl_3

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

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

3.2.1. Estudi per DSC del procés de curat

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

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

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

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

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

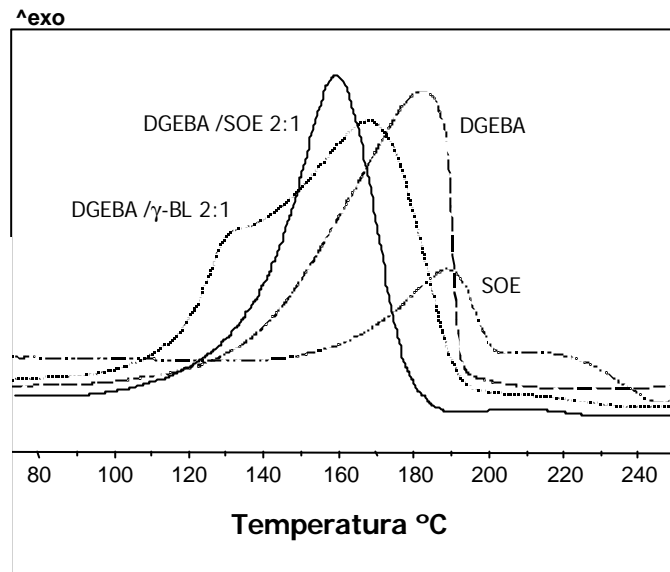


Figura 3.5: Corbes calorimètriques de reacció de les mostres DGEBA, DGEBA/SOE 2:1, DGEBA/ γ -BL 2:1 i SOE amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ com a catalitzador obtingudes a una velocitat d'escalfament de $10^\circ C/min$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

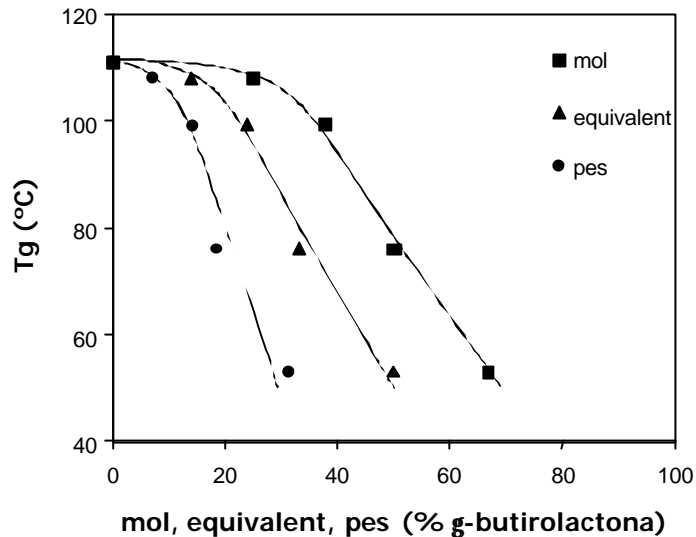


Figura 3.6: Representació de la variació de la Tg amb el contingut de g-BL en la mescla de reacció

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

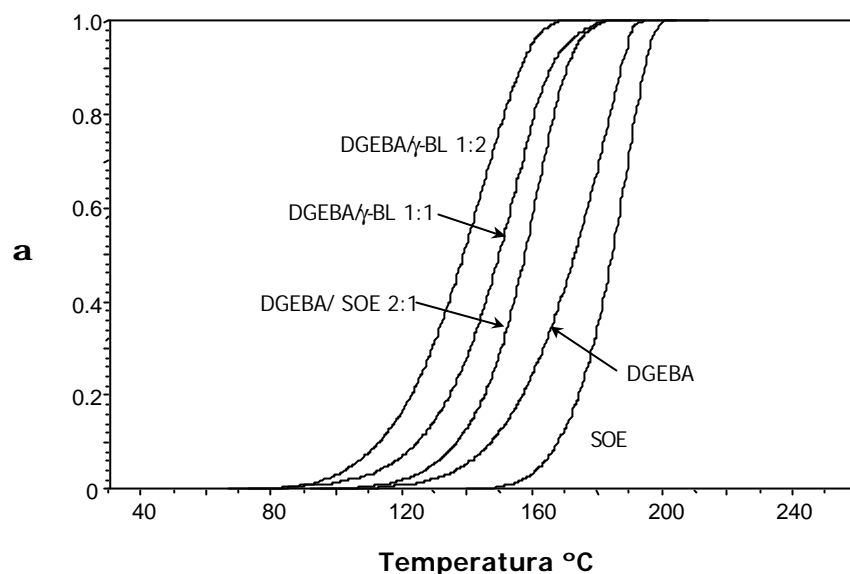


Figura 3.7: Gra de conversió front a temperatura de curat per a diferents mesclures DGEBA/g-BL i DGEBA/SOE i per l'homopolimerització del DGEBA i del SOE amb 1 phr de Yb(TfO)₃

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

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

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

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

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

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

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

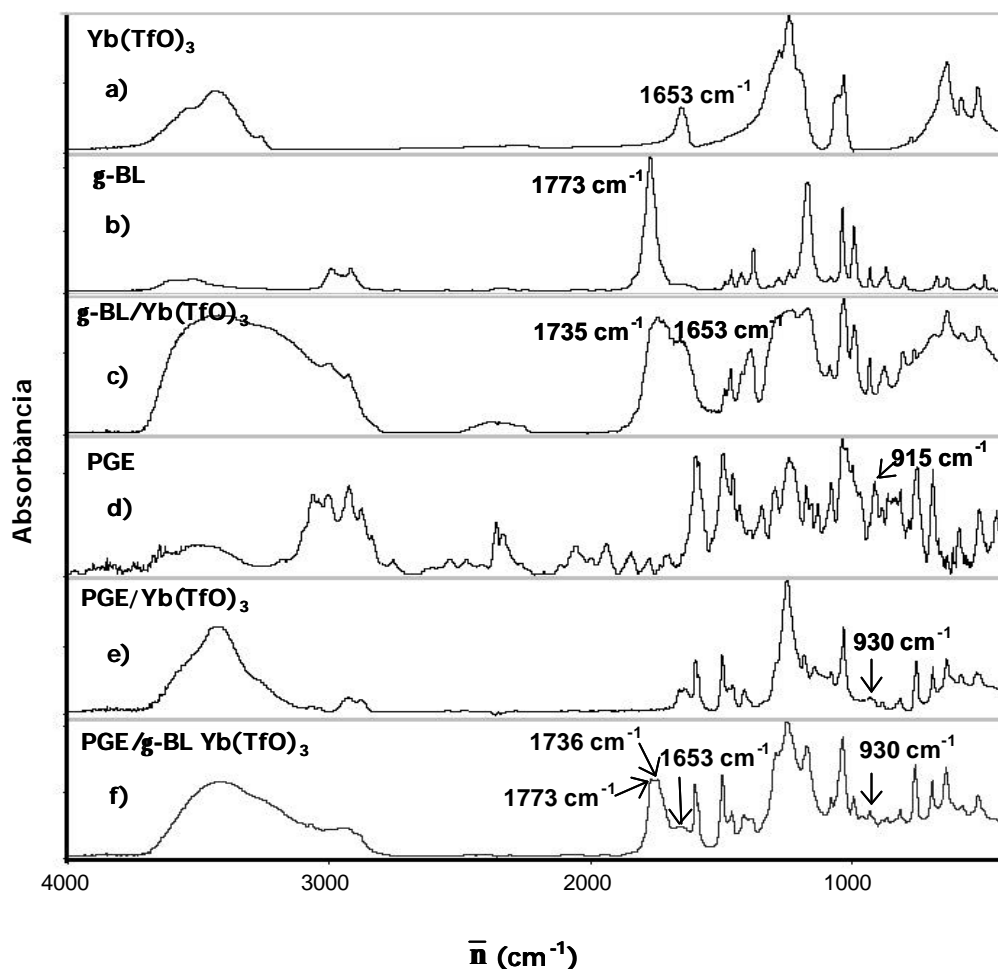


Figura 3.8: Espectres d'IR corresponents a) a) $\text{Yb}(\text{TfO})_3$; b) g-BL ; c) g-BL i $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:1; d) PGE pur; e) $\text{PGE}/\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:1 i e) $\text{PGE}/\text{g-BL}/\text{Yb}(\text{TfO})_3$ en relació molar 5:5:1

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

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

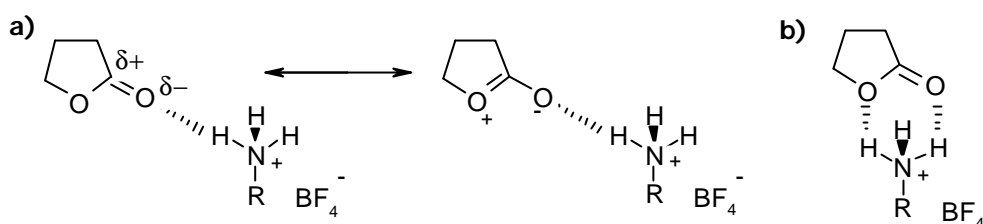


Figura 3.9: Coordinació del catalitzador BF_3/amina amb γ -butirolactona

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

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

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

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

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

3.2.3. Estudi de la cinètica de curat

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

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

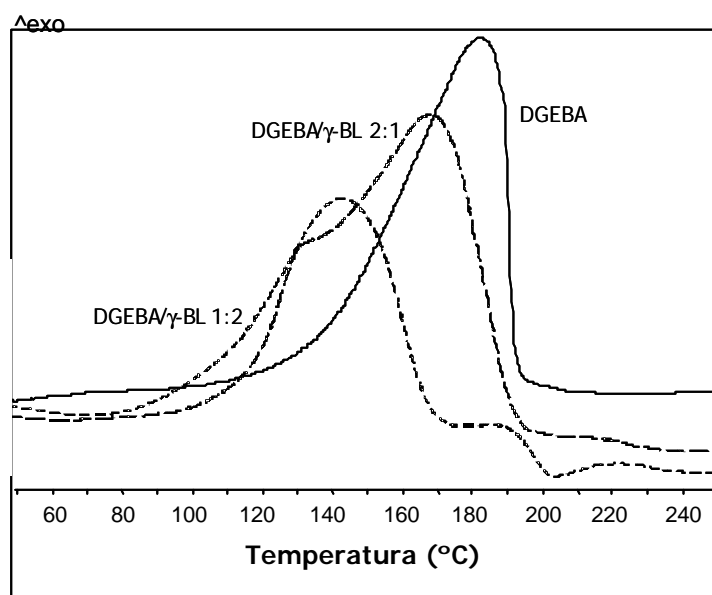


Figura 3.10: Corbes calorimètriques del curat de DGEBA pur i mesclades de DGEBA/ γ -BL en relacions molars 2:1 i 1:2 catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ obtingudes a una velocitat d'escalfament de 10°C/min

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

^a Composicions expressades en relacions molars

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

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

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

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

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

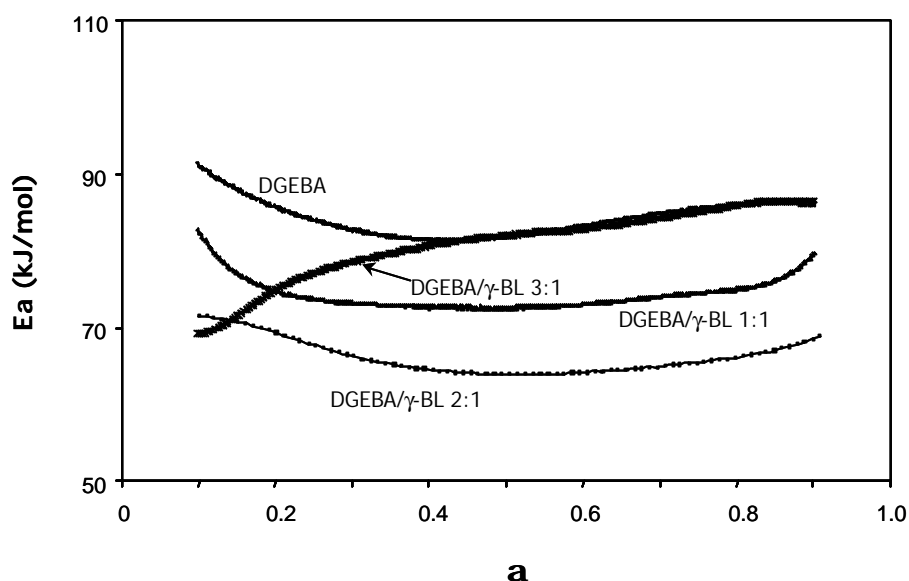


Figura 3.11: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels sistemes DGEBA, DGEBA/g-BL 2:1 i DGEBA/g-BL 1:2 catalitzats amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

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

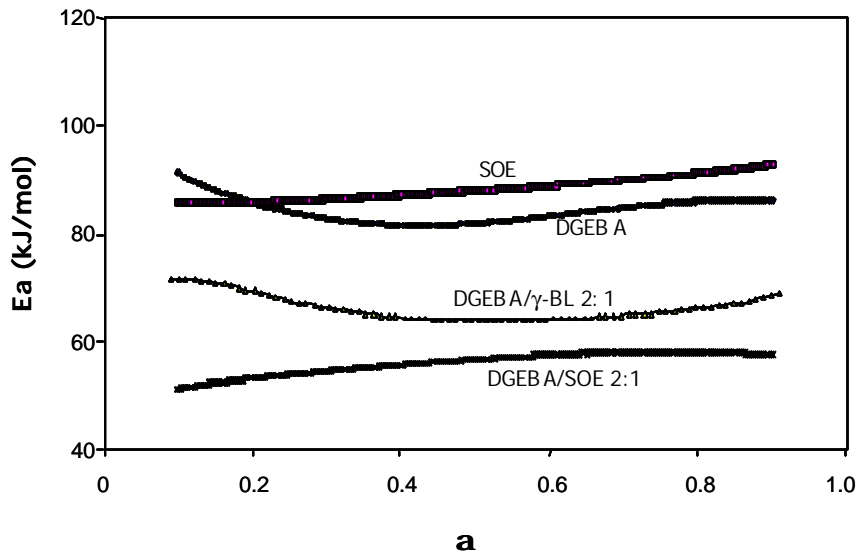


Figura 3.12: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels sistemes DGEBA, DGEBA/ γ -BL 2:1 i DGEBA/SOE 2:1 i SOE catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

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

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

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

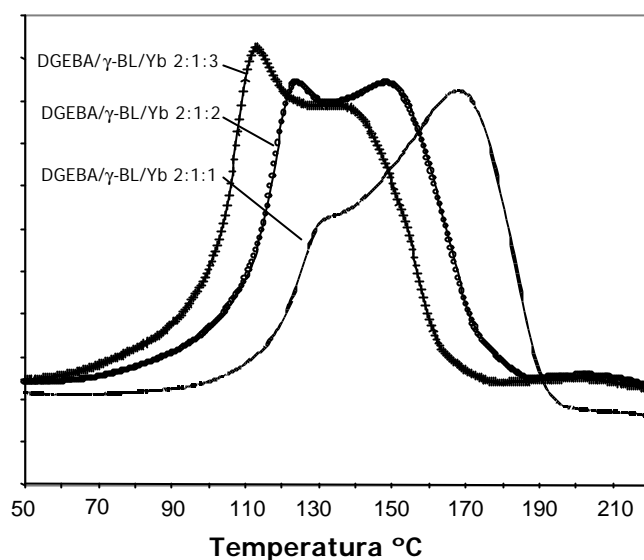


Figura 3.13: Corbes calorimètriques obtingudes a una velocitat d'escalfament de 10°C/min de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1, 2 i 3 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

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

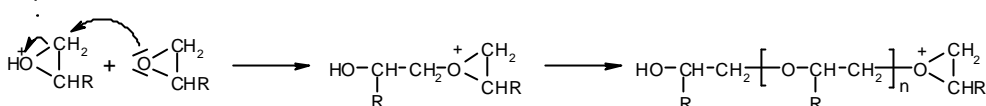
Proporció de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ (phr)	mols cat./eq. epoxi	DH (kJ/g)	DH ^a (kJ/eq)	Tg (°C)
1	0.00309	445	94.1	98
2	0.00618	450	96.1	91
3	0.00927	447	96.4	93

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

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

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

Mecanisme ACE



Mecanisme AM

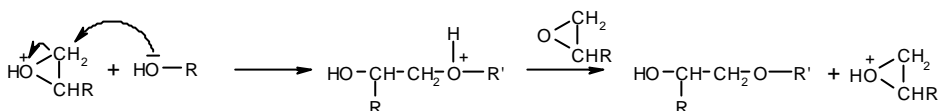


Figura 3.14: Esquema dels mecanismes de propagació de final de cadena activada (ACE) i de monòmer activat (AM)

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

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

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

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

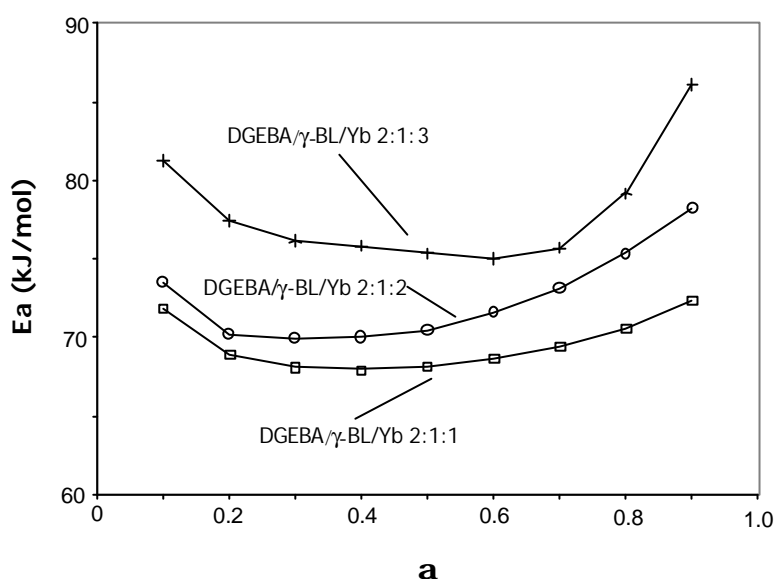


Figura 3.15: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de mesclades DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzada amb 1, 2 i 3 phr de $Yb(TfO)_3$

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

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

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

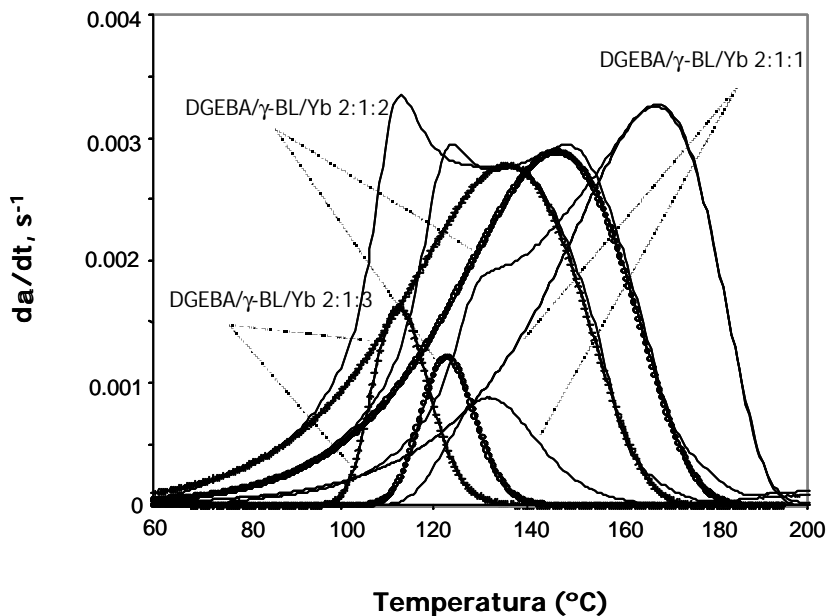


Figura 3.16: Deconvolució de les corbes calorimètriques en dos pics pel curat de mescles DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1, 2 i 3 phr de Yb(TfO)₃

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

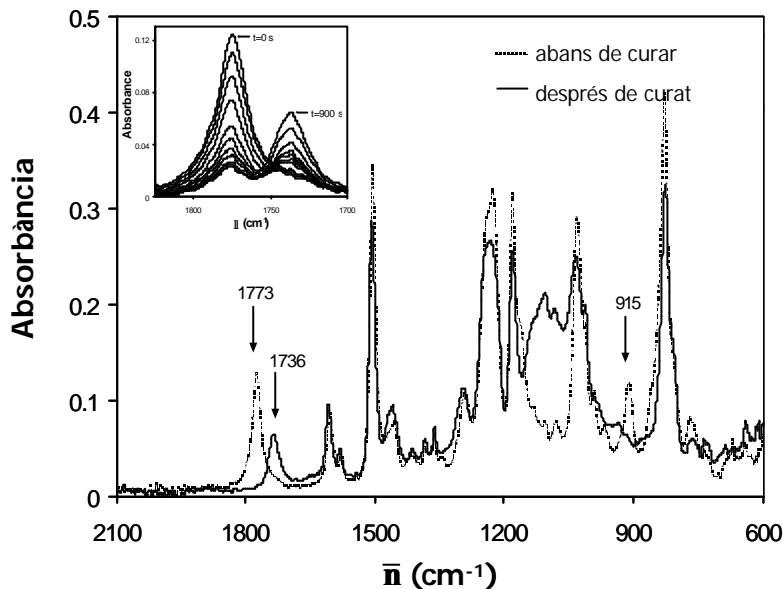


Figura 3.17: Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzada amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ abans i després de curar a 150°C . Inset: Evolució de les bandes de carbonil amb el temps pel mateix sistema

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

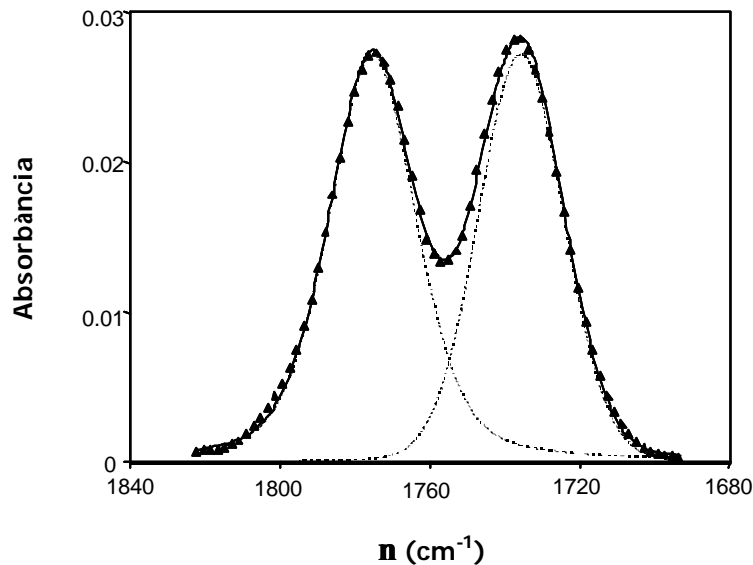


Figura 3.18: Zona de l'espectre de FTIR, que representa la deconvolució dels pics pel sistema DGEBA/g-BL curat durant 450 s a 150°C. Els símbols són les dades experimentals, les línies discontinues són els pics obtinguts per deconvolució i la línia contínua és la suma dels dos pics

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

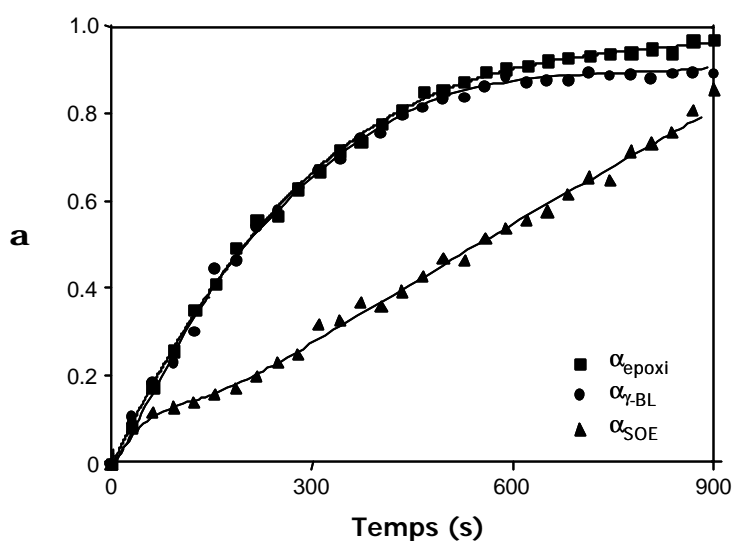


Figura 3.19: Conversions dels grups epoxi, g-BL i SOE determinades per FTIR front al temps pel curat a 150°C d'una mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

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

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

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

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

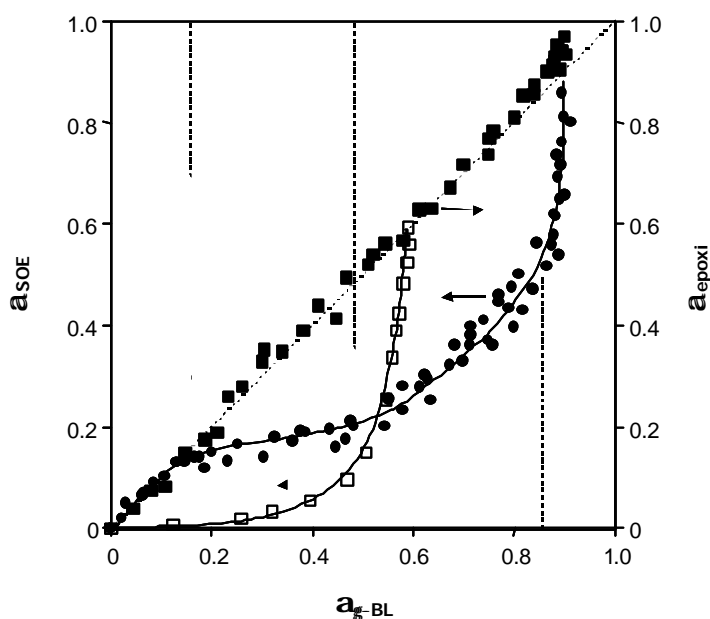


Figura 3.20: Corbes $a_{\text{g-BL}}-a_{\text{SOE}}$ i $a_{\text{g-BL}}-a_{\text{epoxy}}$ per a la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ curada en el FTIR a 100°C, 130°C i 150°C (símbols plens). Corba $a_{\text{g-BL}}-a_{\text{SOE}}$ per a la mescla DGEBA/g-BL 1:2 amb 1 phr de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

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

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

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

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

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

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

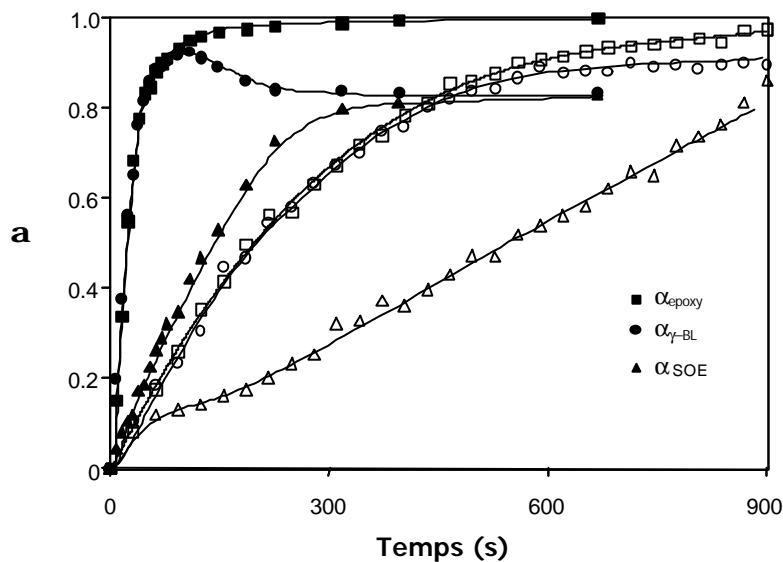


Figura 3.21: Conversions dels grups epoxi, g-BL i SOE front a temps pel curat en el FTIR/ATR a 150°C de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 3 phr (símbols plens) i 1 phr (símbols buits) d'iniciador

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

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

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

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

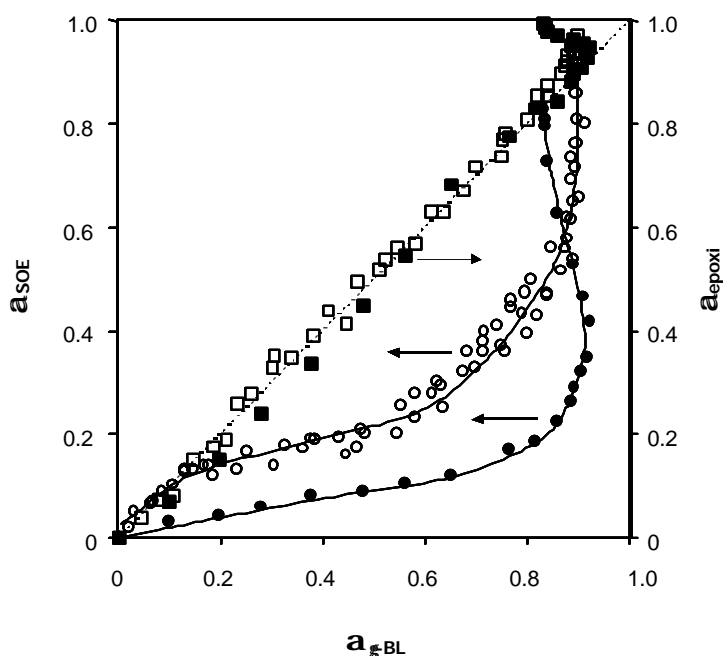


Figura 3.22: Corbes a_{g-BL} - a_{SOE} i a_{g-BL} - a_{epoxi} pel curat en el FTIR/ATR a 150°C de la mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 amb 3 phr (símbols plens) i 1 phr (símbols buits) d'iniciador

3.2.7. Estudi de la contracció durant el procés de curat

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

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

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

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

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

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

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

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

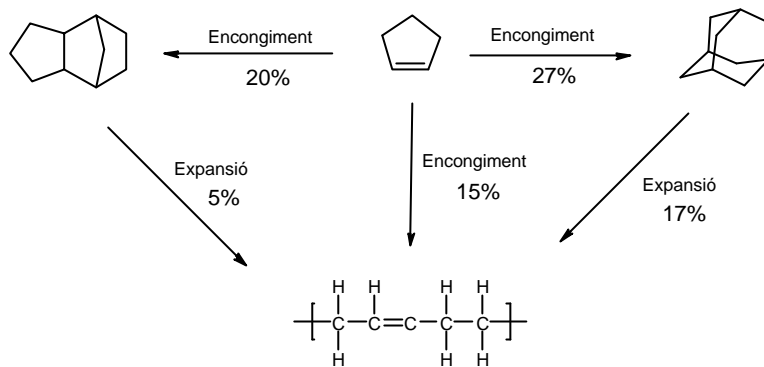


Figura 3.23: Canvis de volum calculats durant la polimerització hipotètica de hidrocarburs cíclics

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

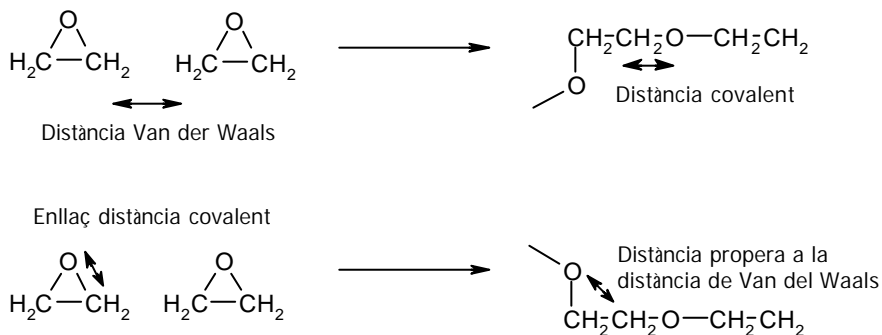


Figura 3.24: Representació de la variació de les distàncies d'enllaç durant la polimerització

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

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

Taula 3.6: Valors d'encongiment calculats per èters cíclics

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

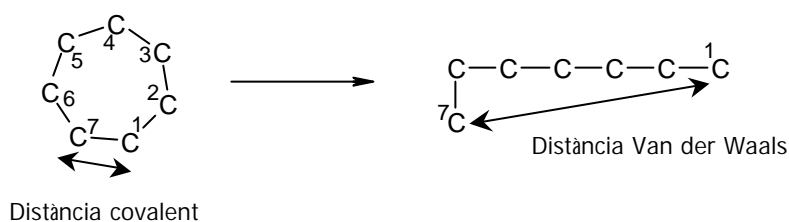


Figura 3.25: Representació de la variació de les distàncies d'enllaç durant la polimerització

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

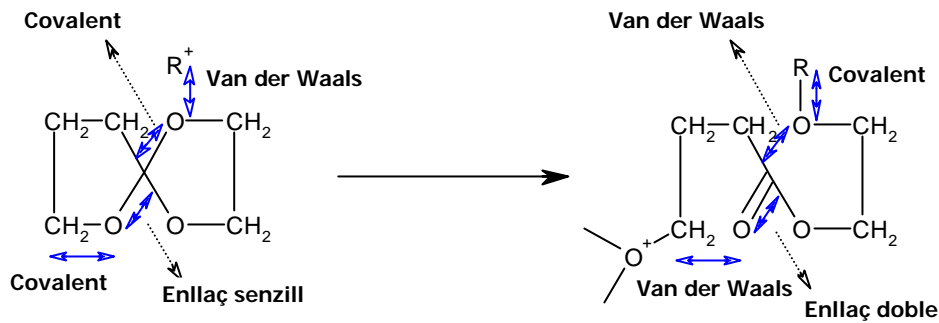


Figura 3.26: Representació de la variació de les distàncies d'enllaç durant l'homopolimerització d'epiroortoesters

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

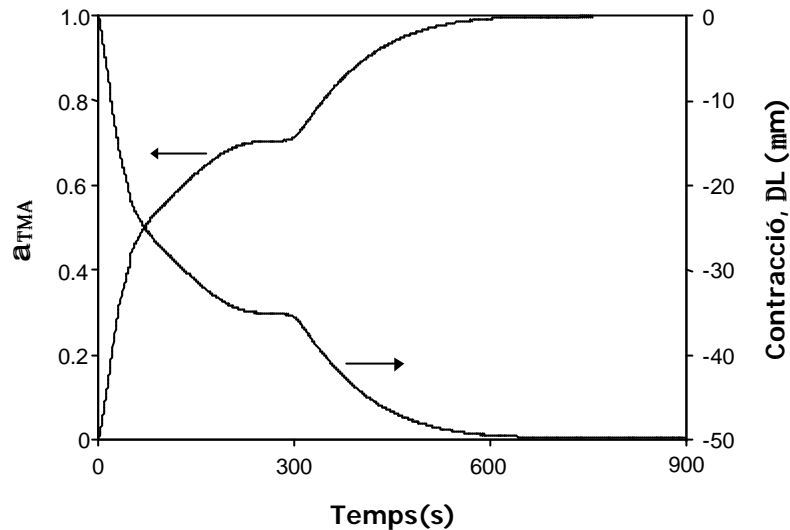


Figura 3.27: Representació de les dades de l'encongiment i a_{TMA} front a temps obtingudes pel curat d'una mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ a $150^\circ C$ en el TMA

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

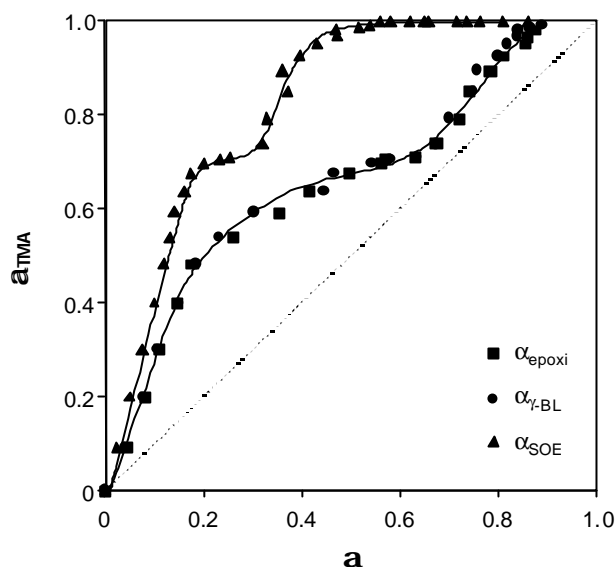


Figura 3.28: Corbes $a_{SOE}-a_{TMA}$, $a_{g-BL}-a_{TMA}$ i $a_{epoxy}-a_{TMA}$ pel curat a 150°C d'una mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

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

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

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

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

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

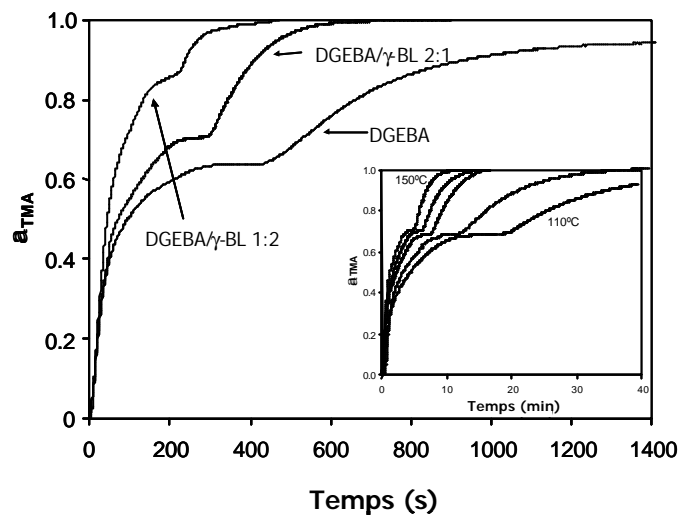


Figura 3.29: Grau de contracció respecte al temps pel curat a 150°C de DGEBA pur i dues mesclures DGEBA/g-BL catalitzats amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ determinat per TMA. Inset: Grau de contracció respecte a temps per el curat del sistema DGEBA/g-BL/Yb 2:1:1 en el TMA a 150, 140, 130, 120 i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

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

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

3.2.8. Estudi de l'estabilitat tèrmica

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

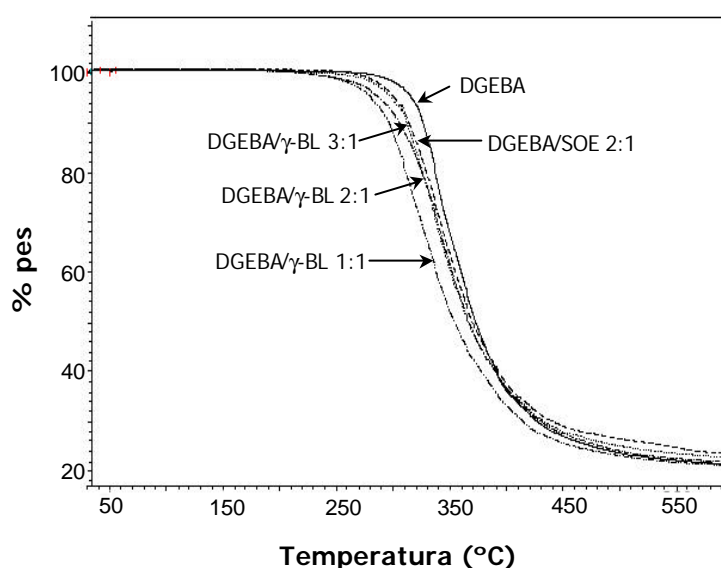


Figura 3.30: Corbes termogravimètriques de diferents materials termoestables obtinguts per curat de mescles de DGEBA/ γ -BL amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ sota atmosfera de N_2

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

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

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

3.2.9. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

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

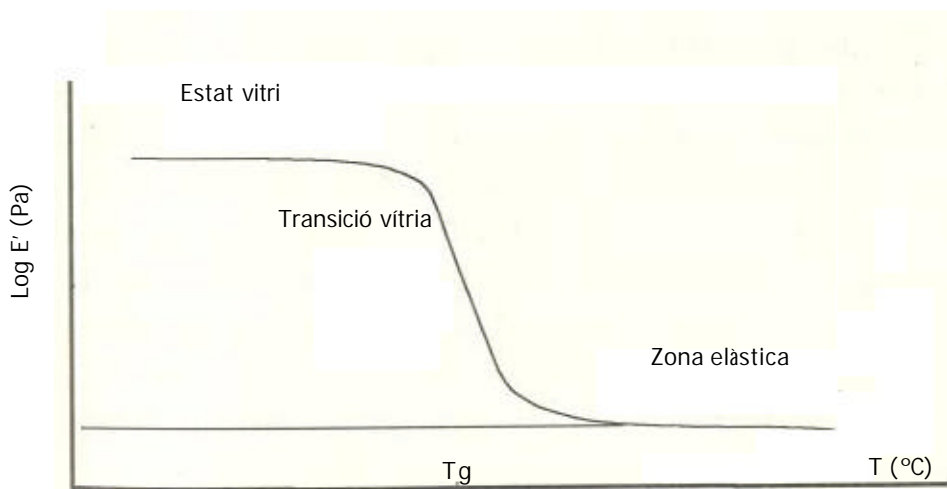


Figura 3.31: Variació del mòdul d'elasticitat amb la temperatura, on s'observa tres regions de comportament viscoelàstic diferent en el cas dels polímers entrecreuats

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

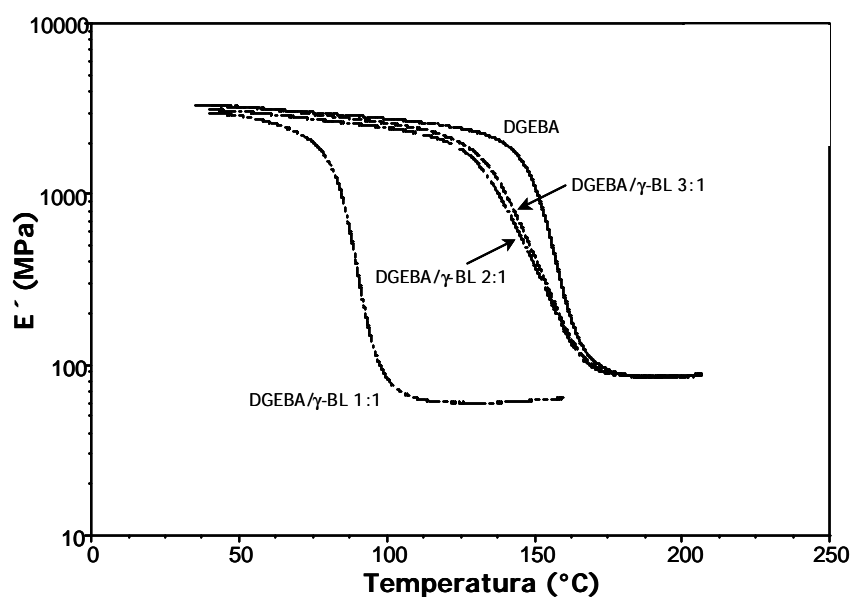


Figura 3.32: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/g-BL en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

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

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

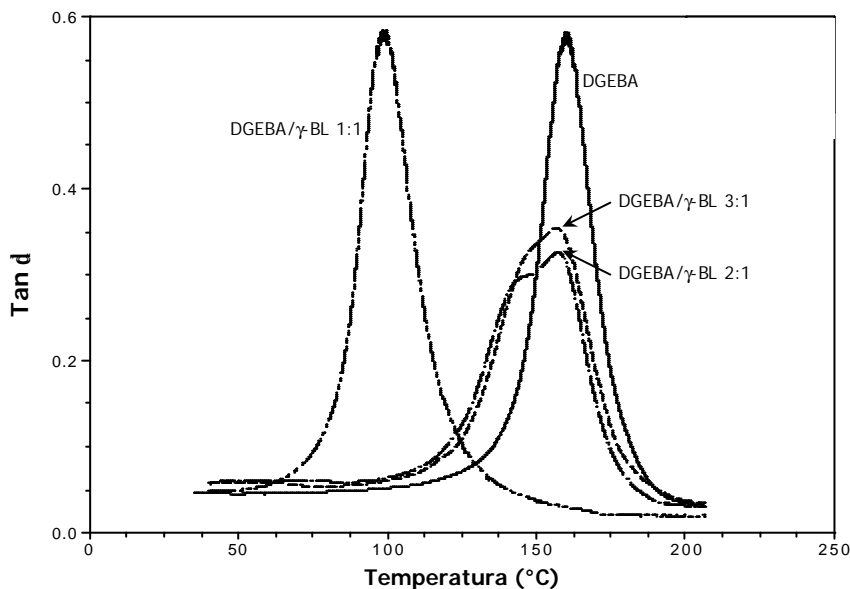


Figura 3.33: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$

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

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

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

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

^a Les composicions estan expressades en relacions molars

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

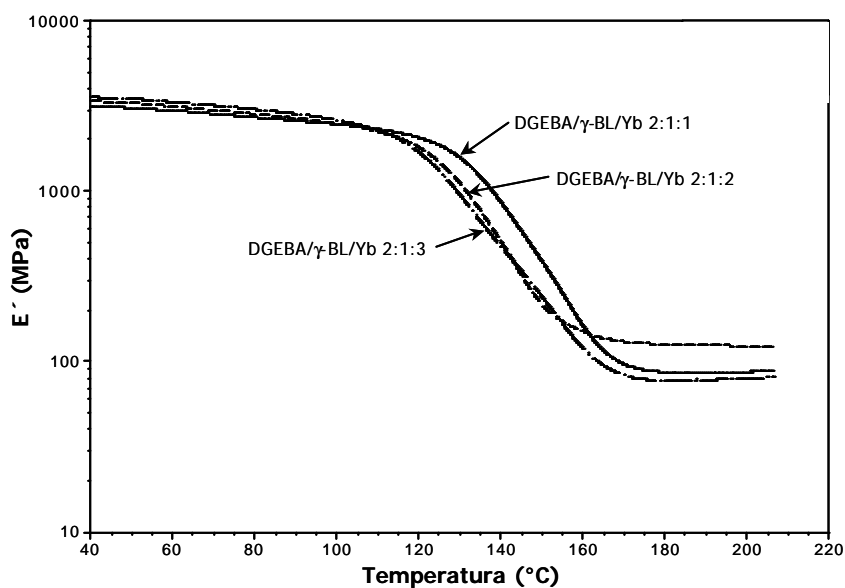


Figura 3.34: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/g-BL 2:1 catalitzats amb diferents proporcions de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

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

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

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

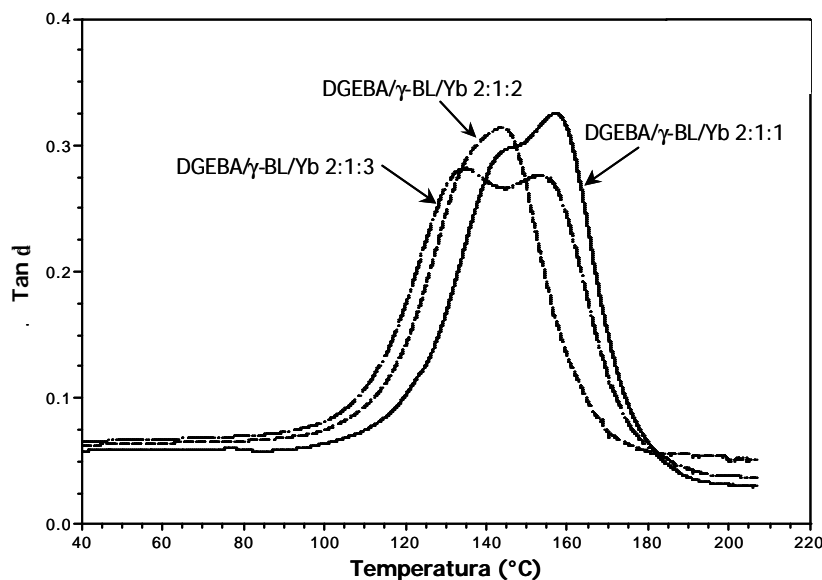


Figura 3.35: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mescles DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb diferents proporcions de $Yb(TfO)_3$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

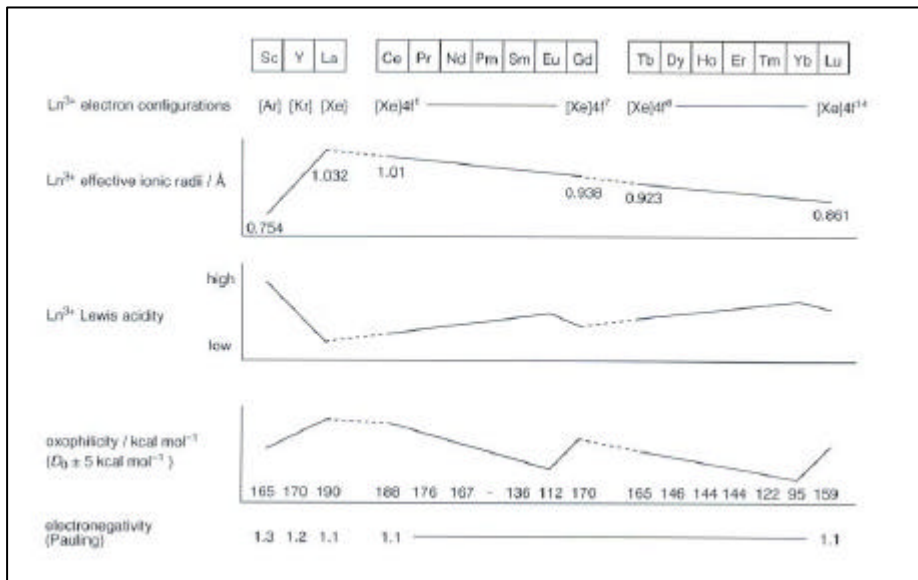


Figura 3.36: Característiques dels lantànids i les terres rares i dels cations corresponents. D_0 = energia de dissociació de l'enllaç metall-oxigen.

3.3.1. Estudi per DSC del procés de curat

A l'igual que amb el triflat d'iterbi es va fer un estudi similar per al DGEBA pur i per a diferents mesclades de DGEBA/ γ -BL amb relacions molars de 1:1, 2:1 i 3:1 utilitzant 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$ com a catalitzador.

A la figura 3.37 es poden veure les corbes calorimètriques corresponents als escanaments dinàmics de mostres de DGEBA pur i de les mesclades de DGEBA amb γ -BL utilitzant 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$.

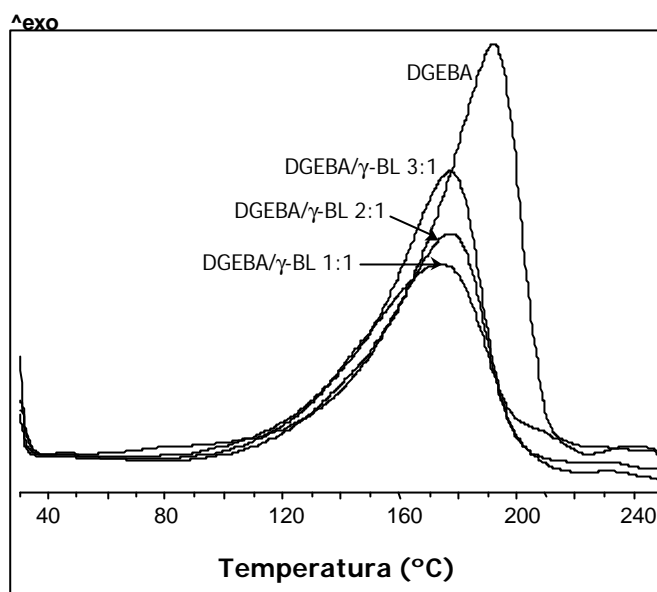


Figura 3.37: Dades calorimètriques obtingudes per DSC de les mescles DGEBA/ γ -BL amb diferents proporcions molars catalitzades per 1 phr dels diferents triflat de lantànid

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

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

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

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

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

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

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

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

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

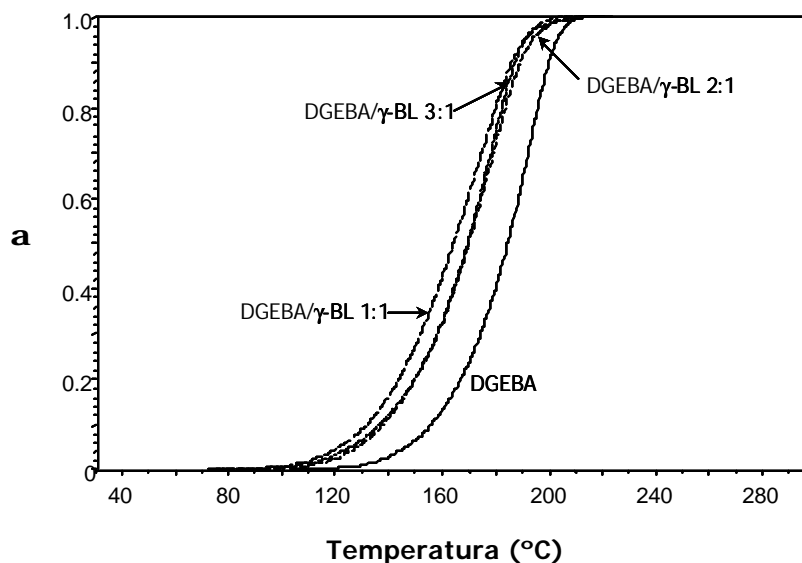


Figura 3.38: Grau de conversió front a temperatura de curat obtinguts dinàmicament per DSC dels diferents sistemes DGEBA/g-BL catalitzats per 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

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

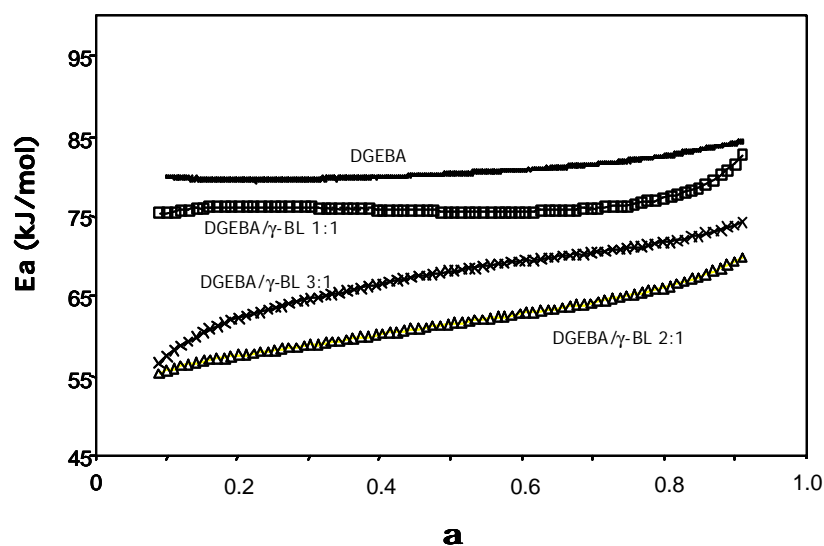


Figura 3.39: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat del DGEBA pur i de mescles DGEBA/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

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

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

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

^a Composicions expressades en relacions molars

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

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

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

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

3.3.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat

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

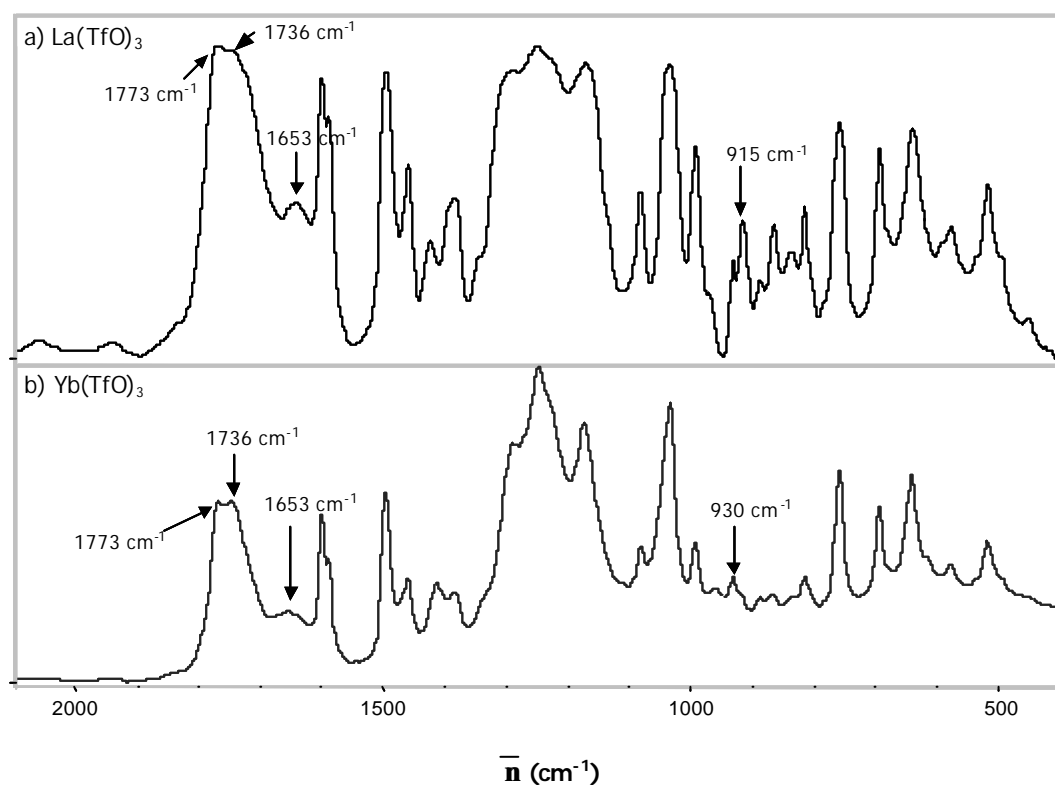


Figura 3.40: Espectres de FTIR de a) mescla de PGE/ γ -BL/La(TfO)₃ i b) mescla de PGE/ γ -BL/Yb(TfO)₃ en relacions molars 5:5:1.

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

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

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

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

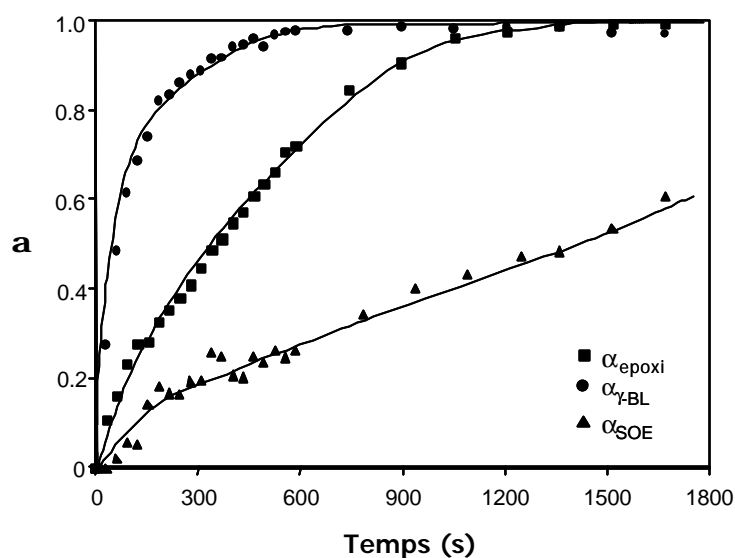


Figura 3.41: Conversions dels grups epoxi, γ -BL i SOE front a temps pel curat en el FTIR/ATR a 150°C de mescles DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

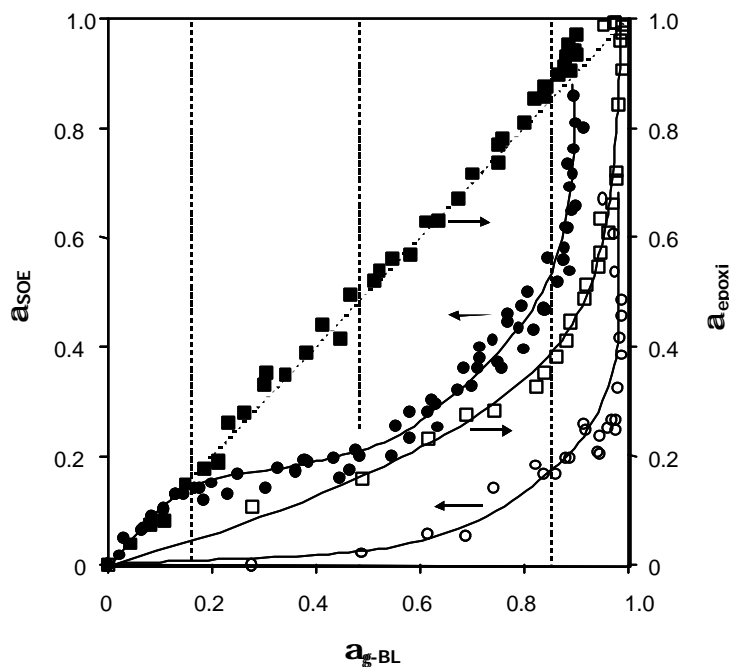


Figura 3.42: Corbes $a_{g-BL}-a_{SOE}$ i $a_{g-BL}-a_{epoxy}$ pel curat en el FTIR/ATR a 150°C de mescles DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ (símbols plens) i amb 1 phr de $La(TfO)_3$ (símbols buits)

3.3.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat

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

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

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

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

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

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

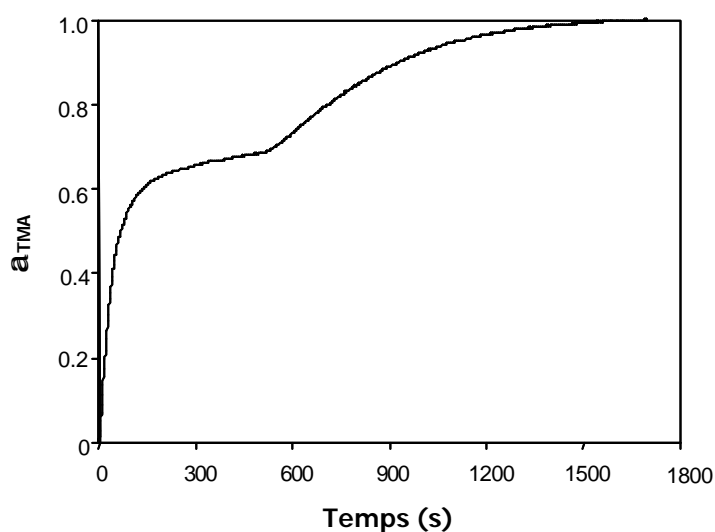


Figura 3.43: Representació de a_{TMA} front al temps pel curat a 150°C en el TMA de la mescla DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

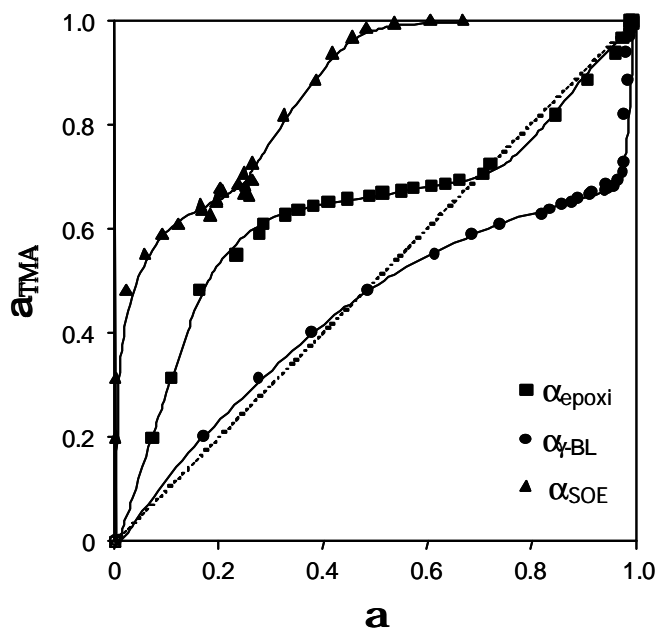


Figura 3.44: $a_{SOE}-a_{TMA}$, $a_{epoxi}-a_{TMA}$ i $a_{g-BL}-a_{TMA}$ del curat a 150°C en el FTIR/ATR de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 amb 1 phr de $La(TfO)_3$

3.3.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

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

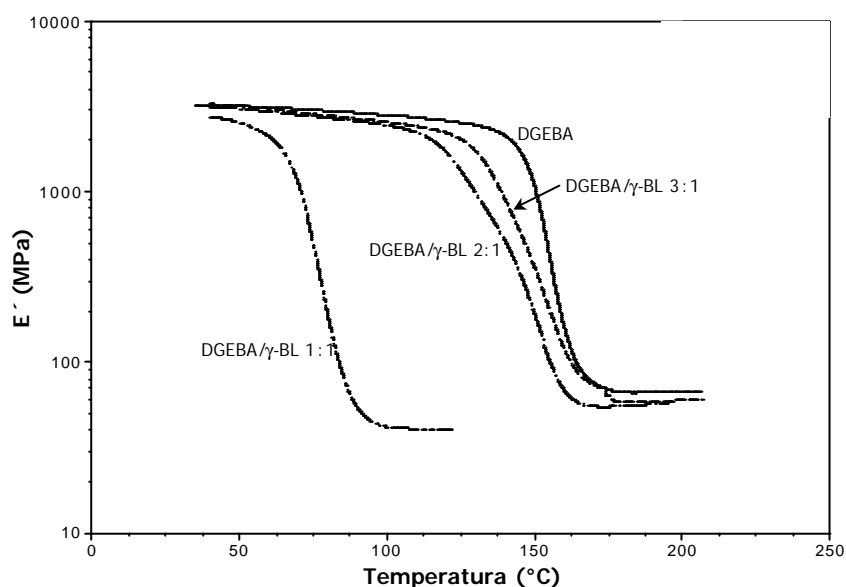


Figura 3.45: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

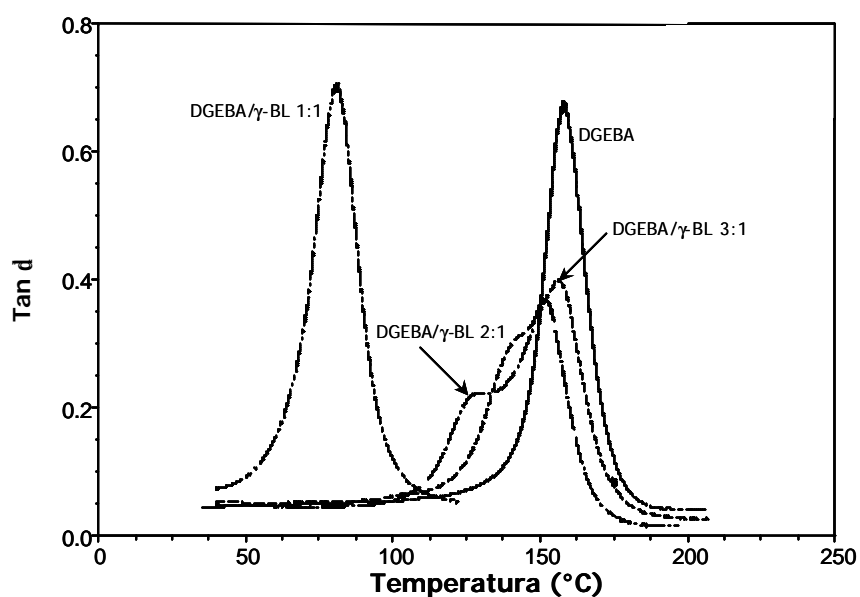


Figura 3.46: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mescles DGEBA/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzats per 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

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

^a Les composicions estan expressades en relacions molars

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

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

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

3.4.1. Estudi per DSC del procés de curat

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

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

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

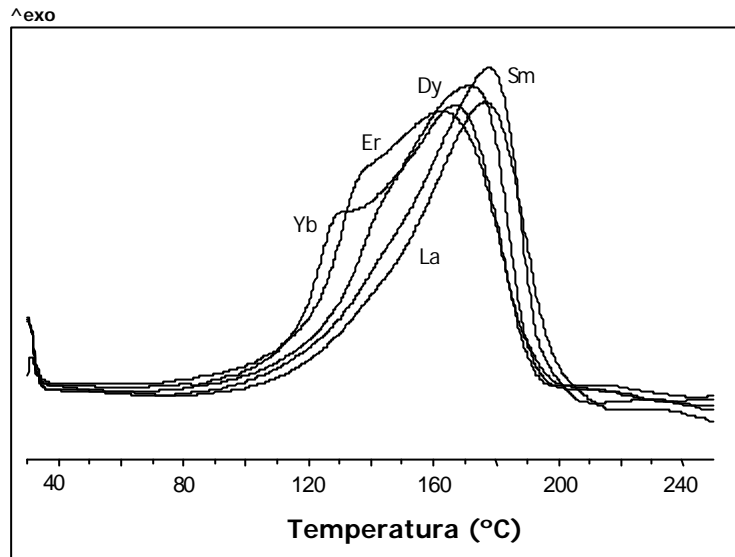


Figura 3.47: Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min de curat de la mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

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

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

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

^a Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

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

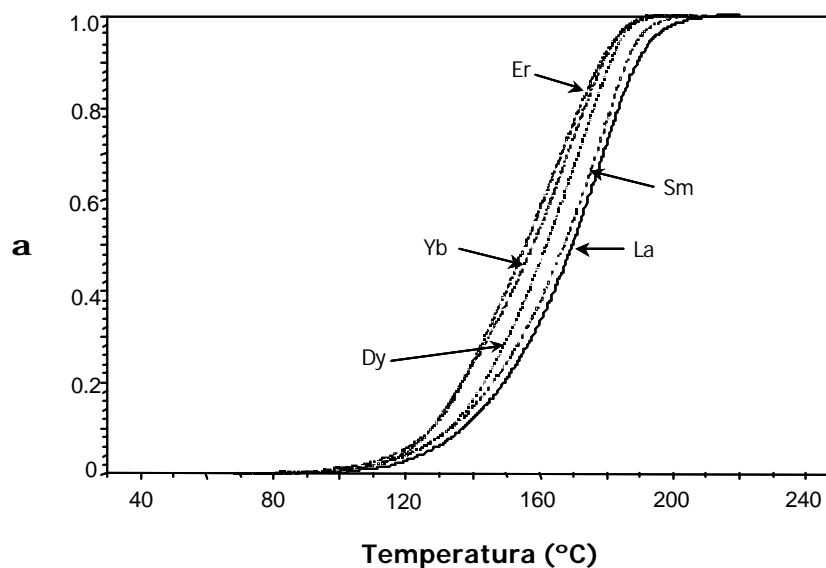


Figura 3.48: Grau de conversió front a temperatura del curat d'una mescla DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.4.2. Estudi de la contracció durant el procés de curat

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

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

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

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

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

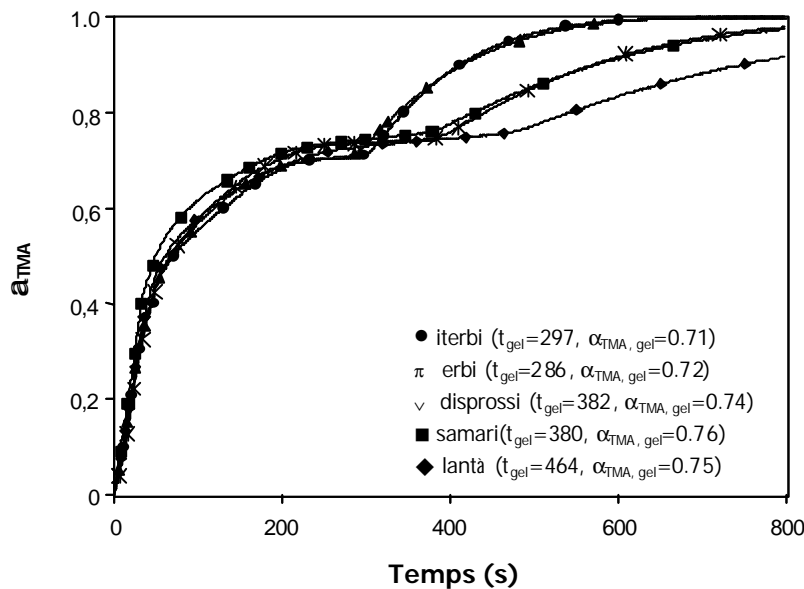


Figura 3.49: Grau d'encongiment front al temps de curat de les mescles DGEBA/ γ -BL amb relació molar 2:1 catalitzades amb 1 phr dels diferents triflat de lantànid curades al TMA a 150°C

3.4.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

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

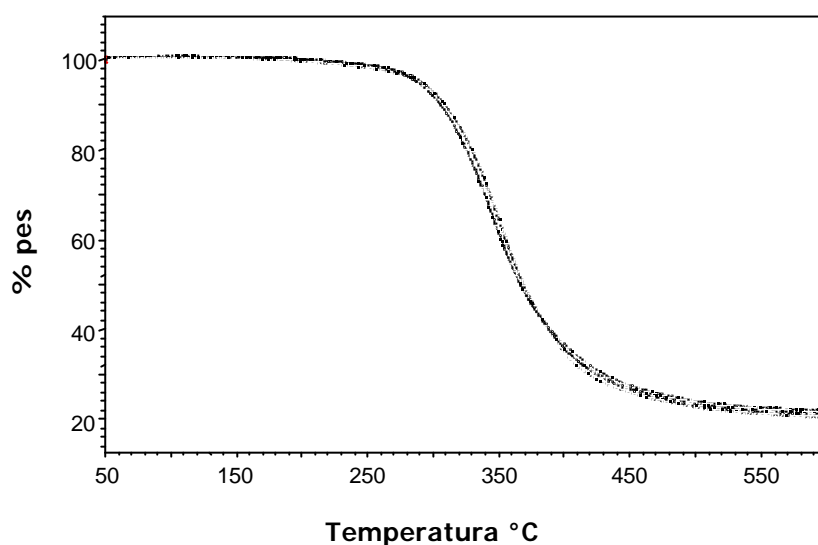


Figura 3.50: Corbes termogravimètriques dels sistemes DGEBA/g-BL en relació molar 2:1 catalitzats amb 1 phr dels diferents triflat de lantànid sota atmosfera de N_2

3.4.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

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

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

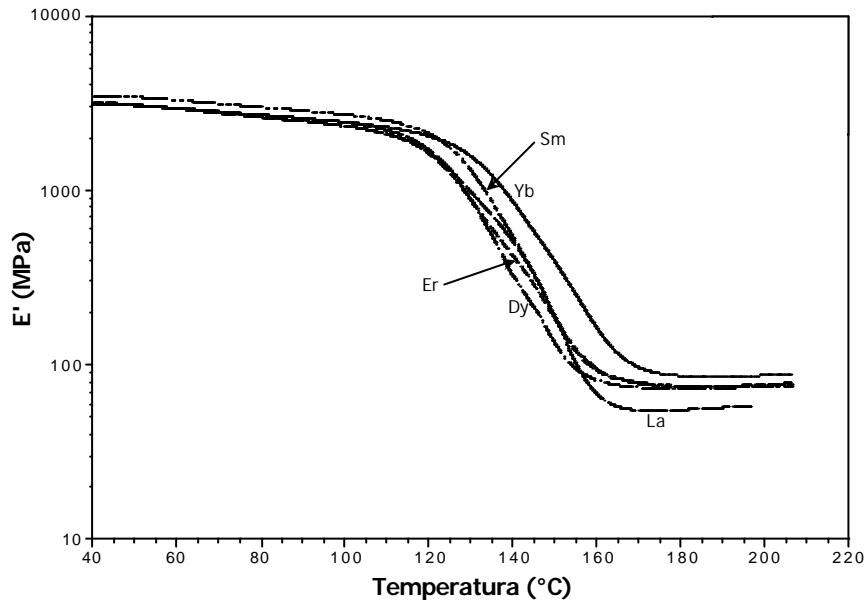


Figura 3.51: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura del material obtingut per curat DGEBA/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

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

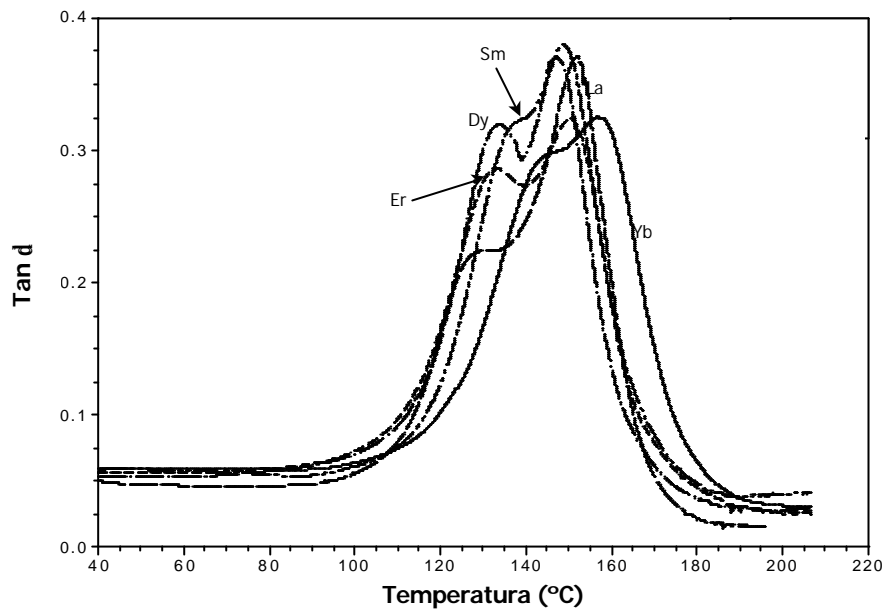


Figura 3.52: Comparació de la tangente de pèrdues del material obtingut per curat DGEBA/g-BL 2:1 catalitzat per 1 phr dels diferents triflats de lantànid

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

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