

4.1. Introducció

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

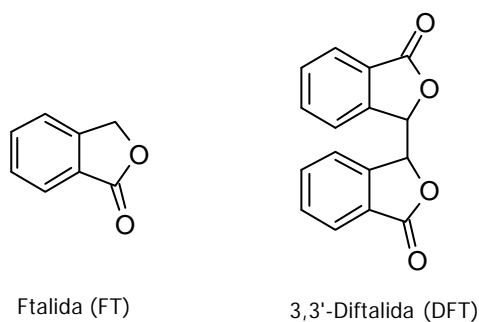


Figura 4.1: Estructures de les lactones aromàtiques utilitzades

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

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

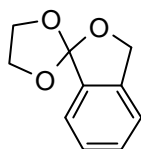
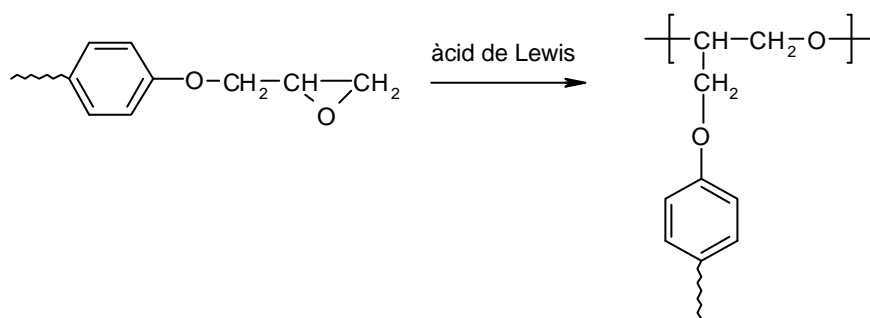


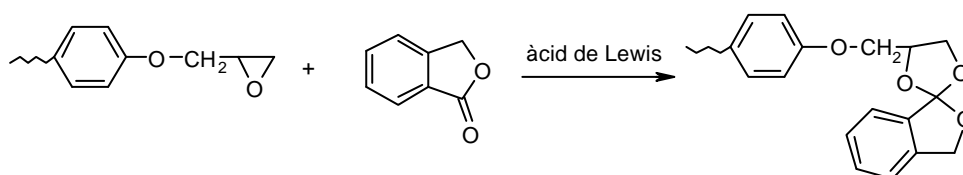
Figura 4.2: Estructura de l'espiroortoester obtingut per reacció de l'òxid d'etilè i la ftalida

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

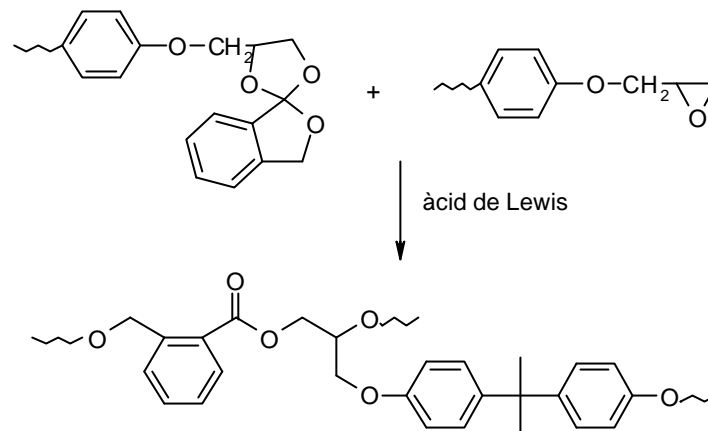
1. Homopolimerització de l'epòxid



2. Reacció de l'epòxid amb ftalida



3. Copolimerització de l'epòxid amb el SOE



4. Homopolimerització del SOE

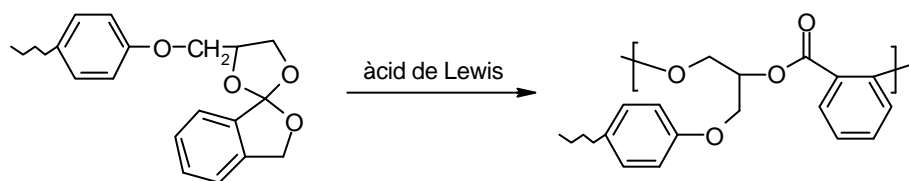


Figura 4.3: Reaccions que tenen lloc durant el curat en medi catiònic de la reï na de DGEBA amb ftalida

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

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

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

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

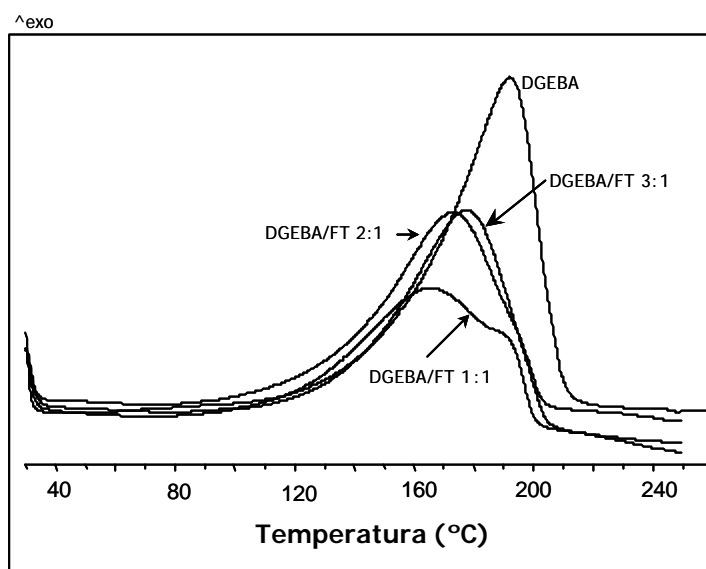


Figura 4.4: Corbes calorimètriques del curat de DGEBA pur i mescles de DGEBA/FT en diferents relacions molars catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$ obtingudes a una velocitat d'escalfament de $10^\circ C/min$

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

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

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

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

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

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

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

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

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

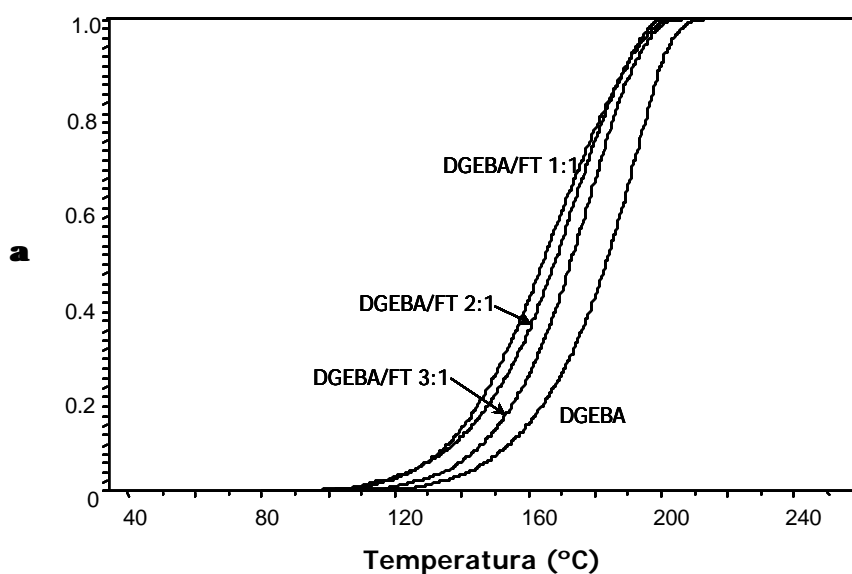


Figura 4.5: Grau de conversió front a temperatura de curat obtinguts per DSC dels diferents sistemes DGEBA/FT catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

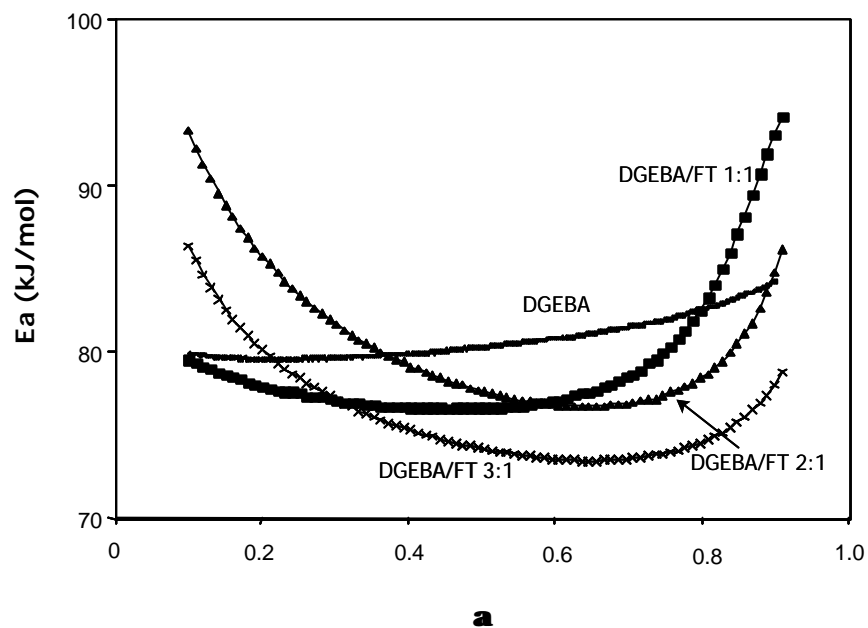


Figura 4.6: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de mesclures DGEBA/FT i de la DGEBA pura amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

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

^a Composicions expressades en relacions molars

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

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

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

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

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

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

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

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

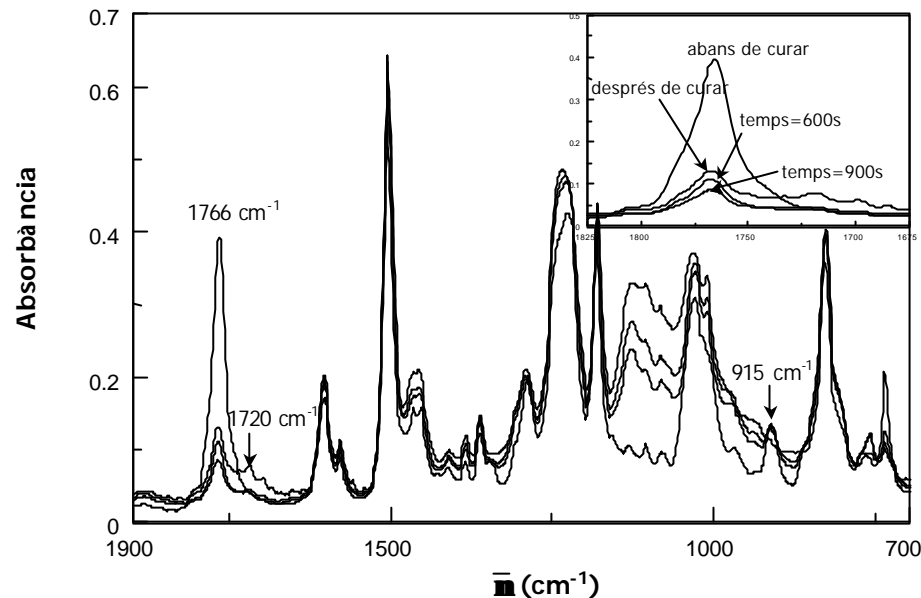


Figura 4.7: Espectres de FTIR a diferents temps de curat a 150°C d'una mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

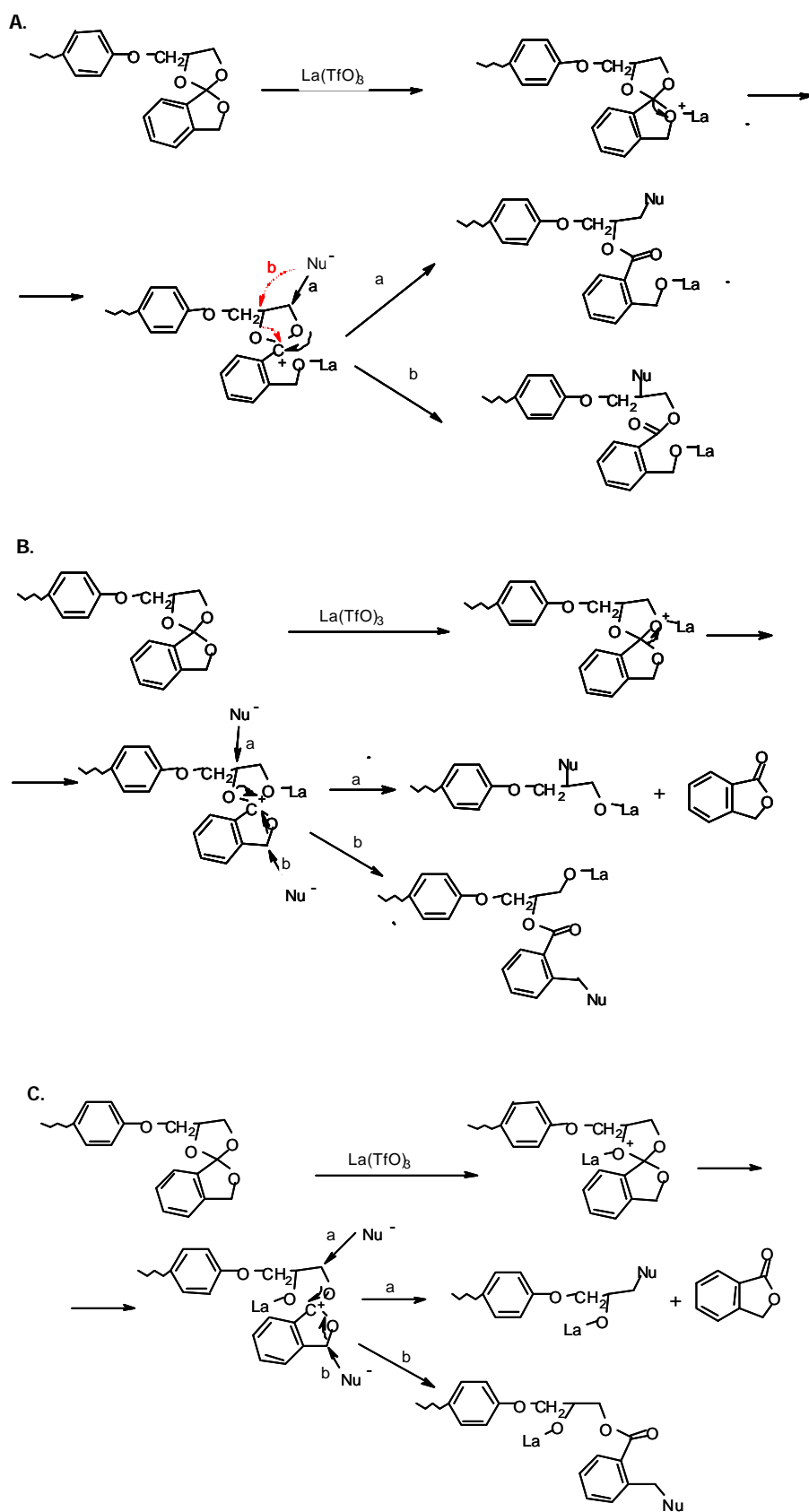


Figura 4.8: Evolució de la polimerització del SOE segons l'oxigen al que es coordini el lantà

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

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

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

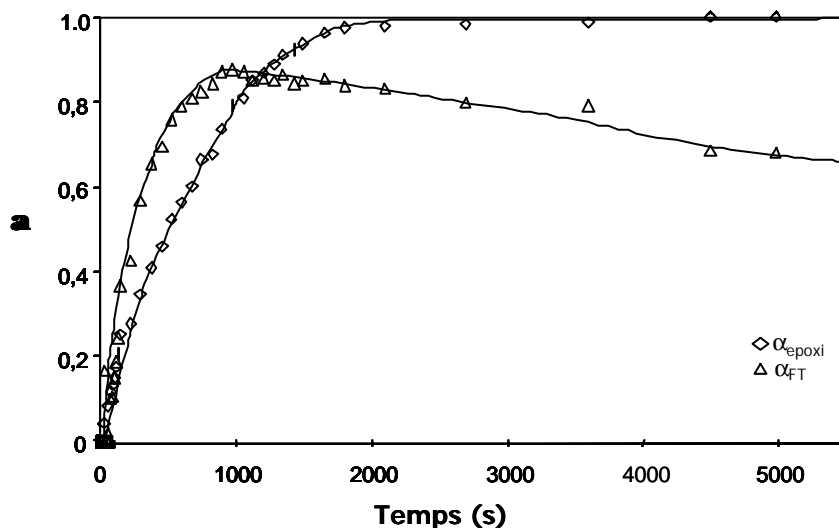


Figura 4.9: Conversions de l'epòxid i de la ftalida front a temps pel curat en el FTIR/ATR a 150°C d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

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

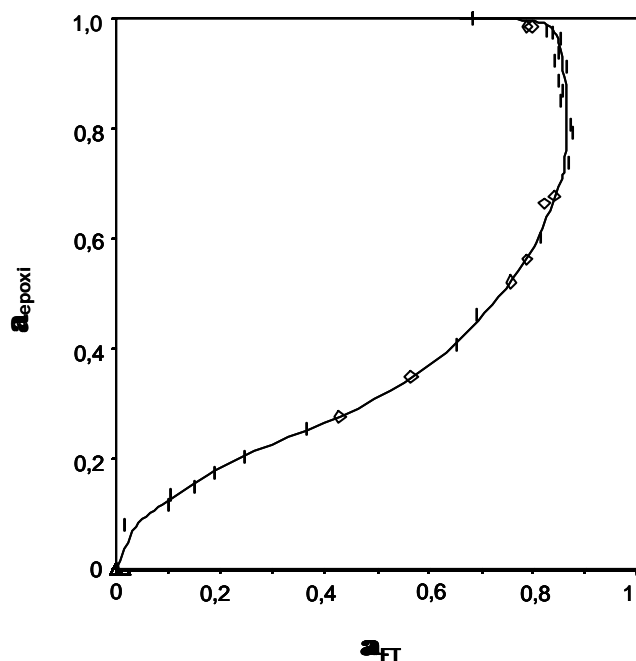


Figura 4.10: Corba a_{FT} - a_{epoxi} pel curat en el FTIR/ATR a 150°C d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

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

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

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

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

^a Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

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

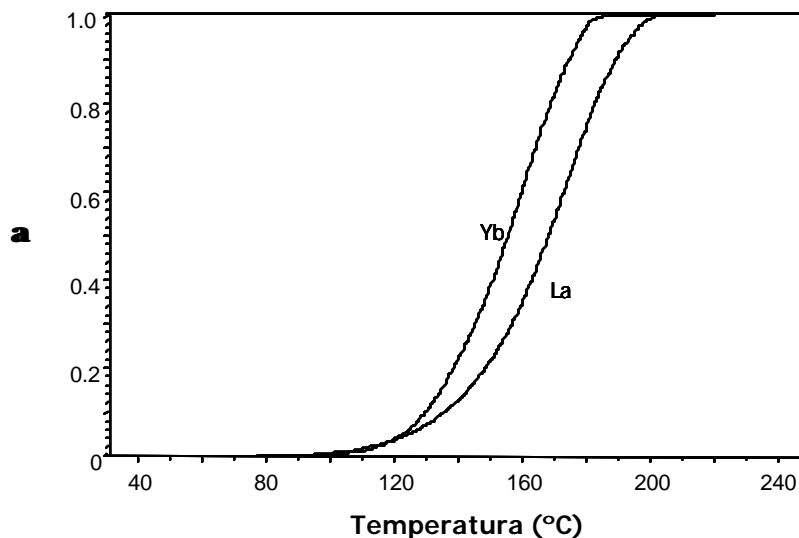


Figura 4.11: Graus de conversió front a temperatura de curat obtinguts per DSC de la mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de triflat de lantànid

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

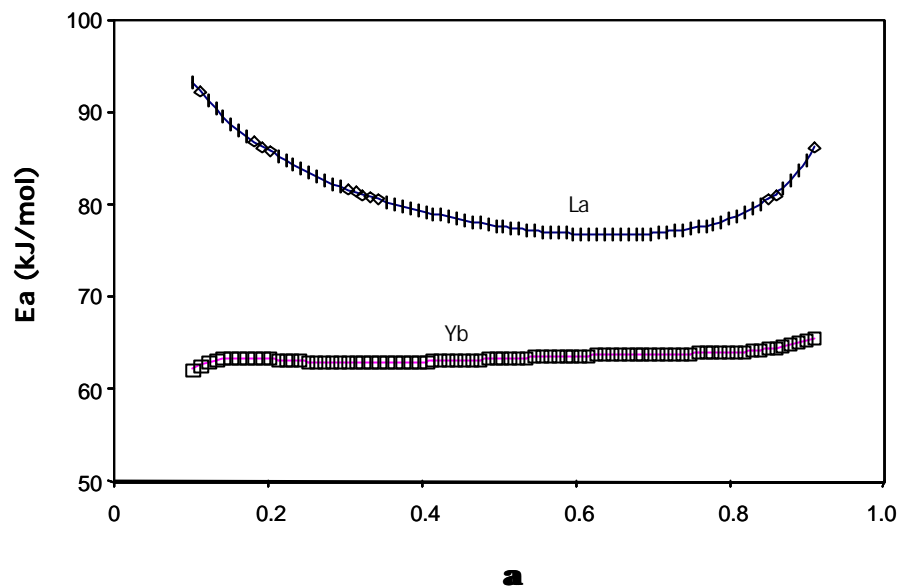


Figura 4.12: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió per a la mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de triflat de lantànid

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

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

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

^a Energia d'activació per α=0.5

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

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

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

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

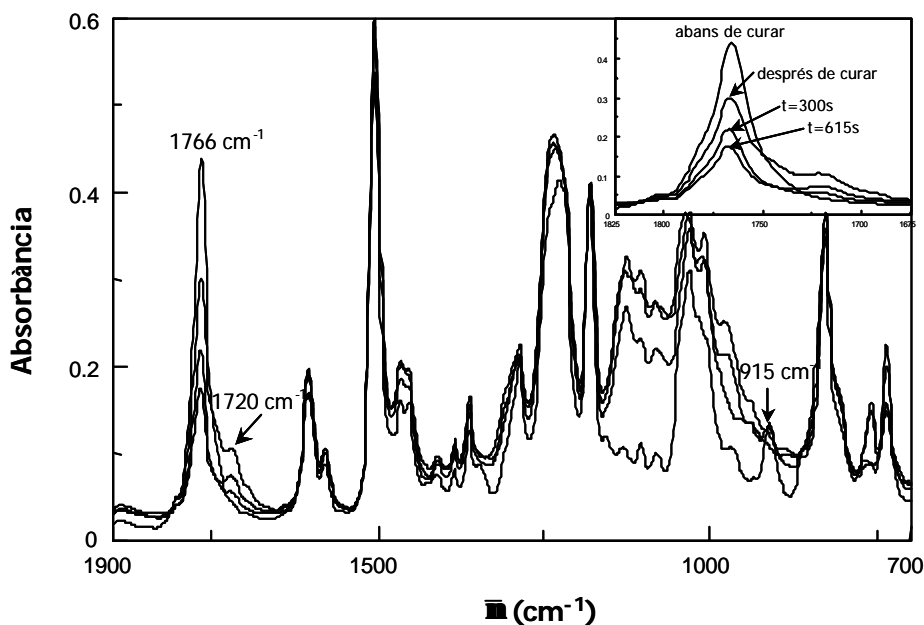


Figura 4.13: Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/FT 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ durant el procés de curat a 150°C

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

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

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

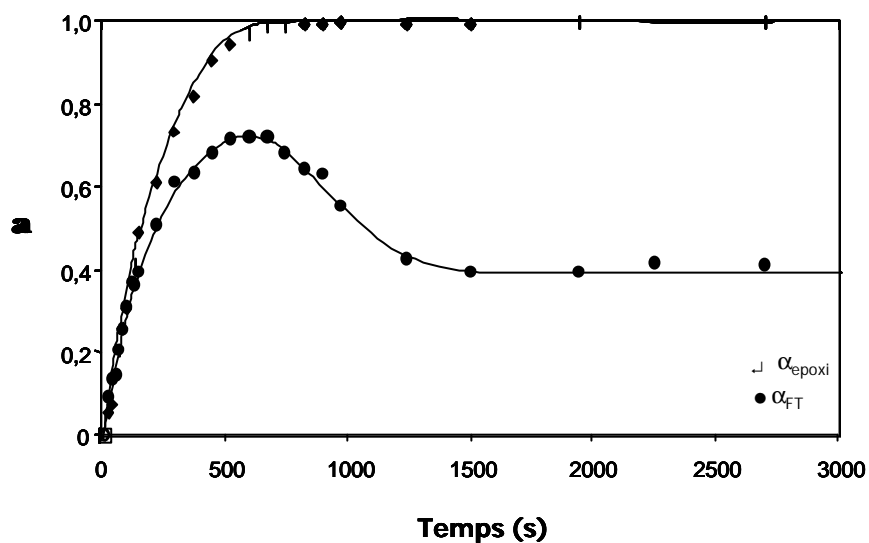


Figura 4.14: Conversions d'epoxi i ftalida front al temps de curat en el FTIR/ATR a 150°C d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

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

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

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

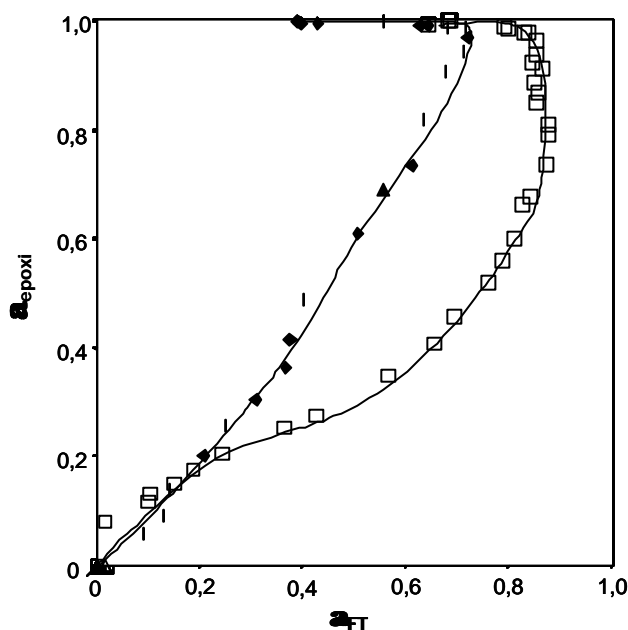


Figura 4.15: Corbes a_{epoxi} - a_{FT} pels curats de la mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzats amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ (símbols plens) i $La(TfO)_3$ (símbols buits) en el FTIR a 150°C

4.2.4. Estudi de la contracció durant el procés de curat

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

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

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

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

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

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

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

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

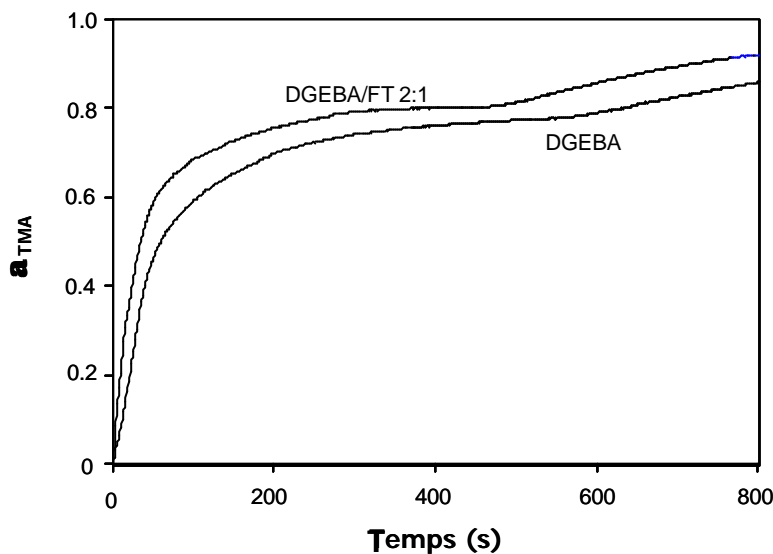


Figura 4.16: Representació de α_{TMA} front a temps pels curats a 150°C en el TMA del DGEBA pur i de la mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

4.2.5. Estudi de l'estabilitat tèrmica

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

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

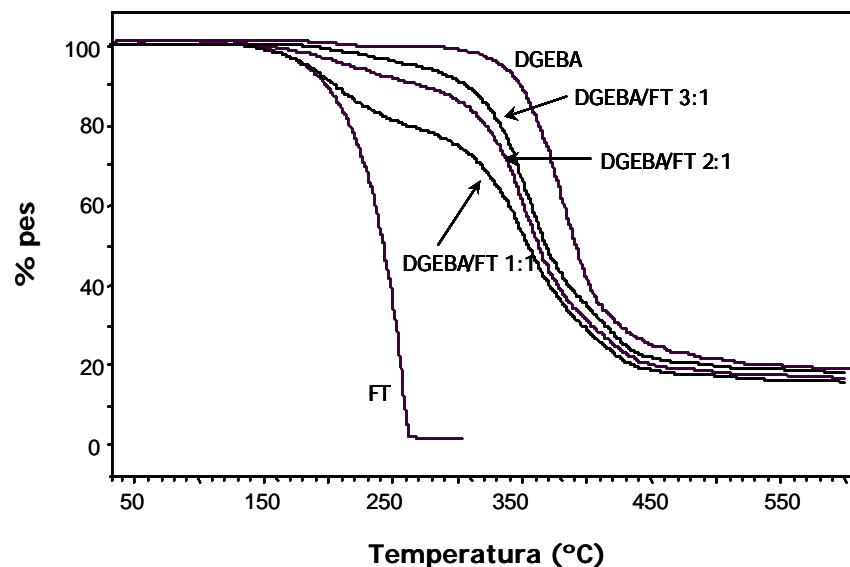


Figura 4.17: Corbes termogravimètriques dels materials curats amb 1 phr de $La(TfO)_3$ obtinguts a partir de DGEBA pur i DGEBA/FT en diferents relacions molars

4.2.6. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

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

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

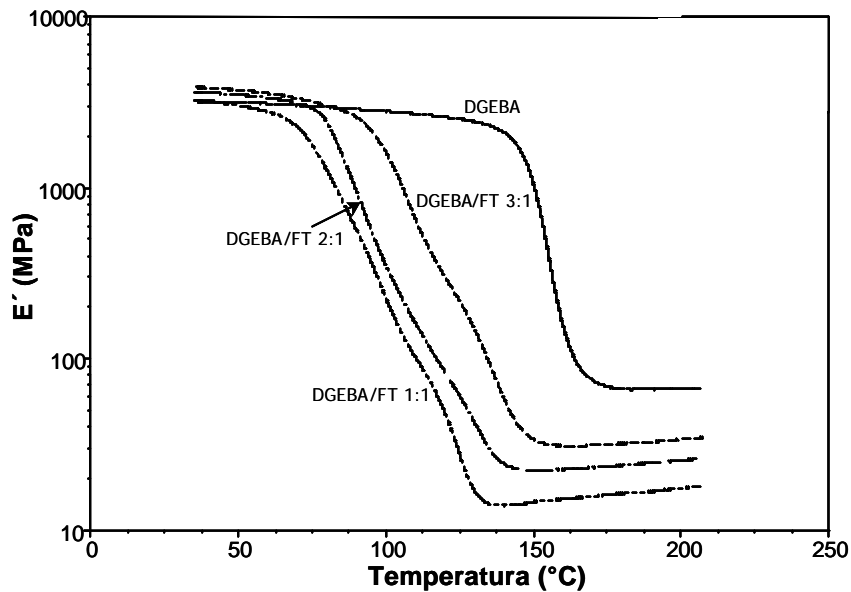


Figura 4.18: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/FT en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

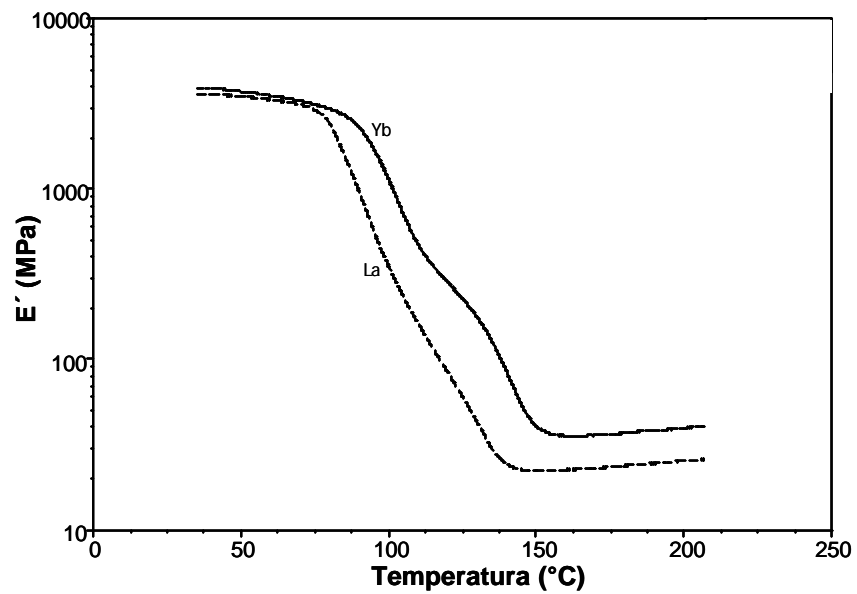


Figura 4.19: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$ o $Yb(TfO)_3$

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

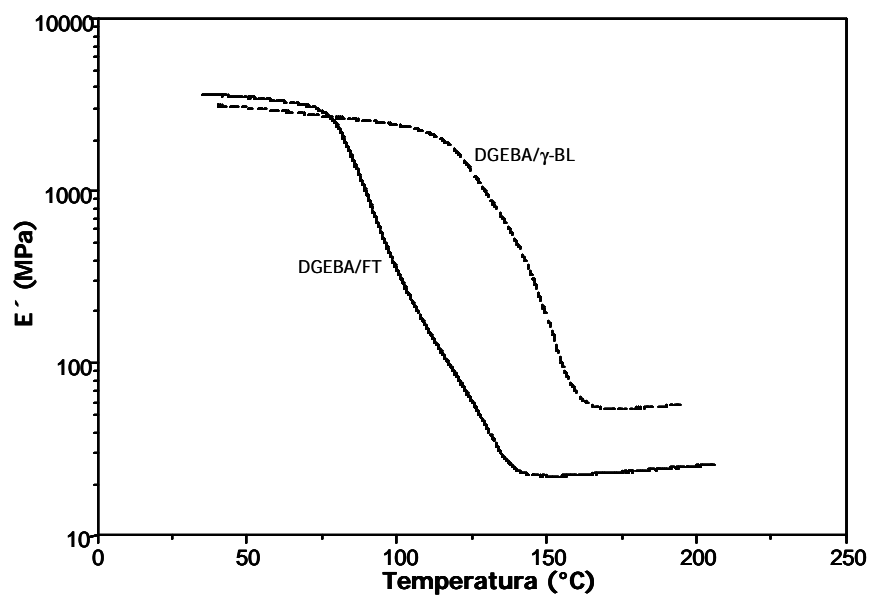


Figura 4.20: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mesclades DGEBA/FT 2:1 i DGEBA/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

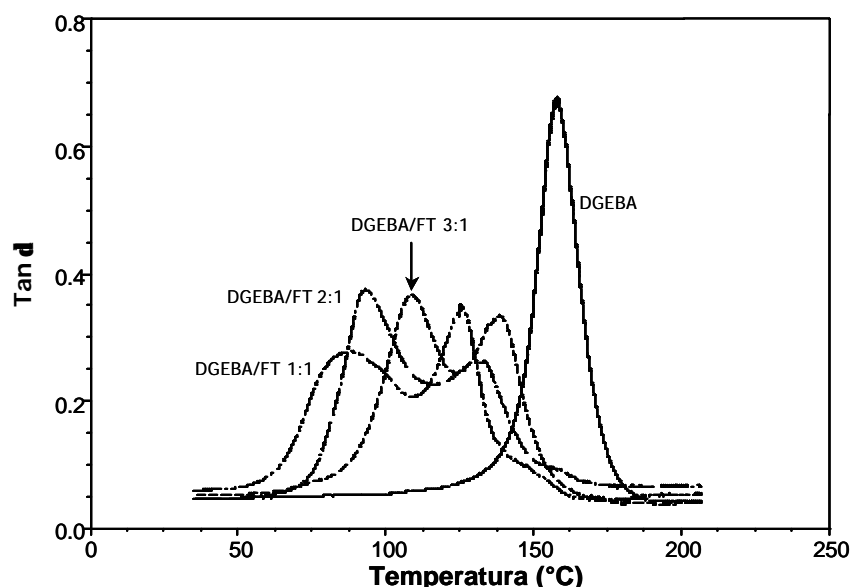


Figura 4.21: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mesclures DGEBA/FT en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

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

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

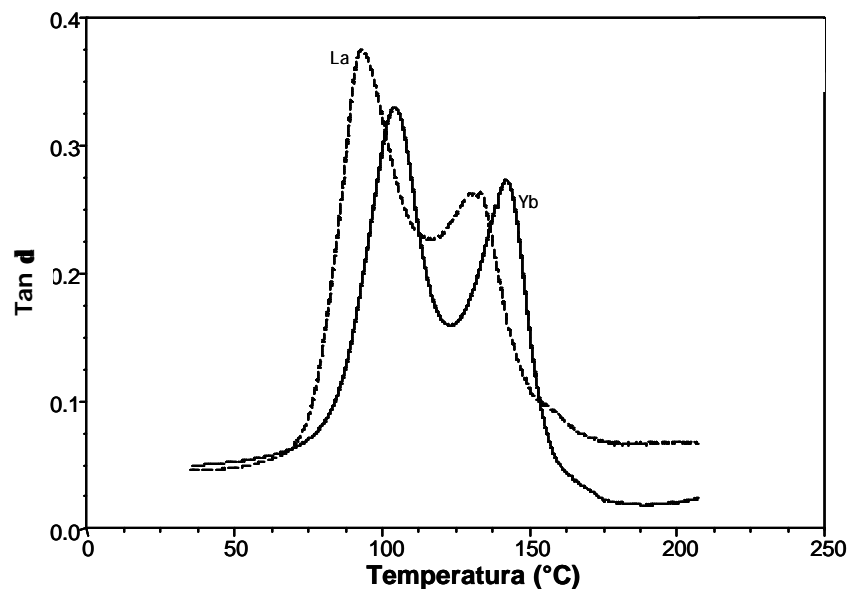


Figura 4.22: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/FT 2:1 catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$ o $Yb(TfO)_3$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

^b Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

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

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

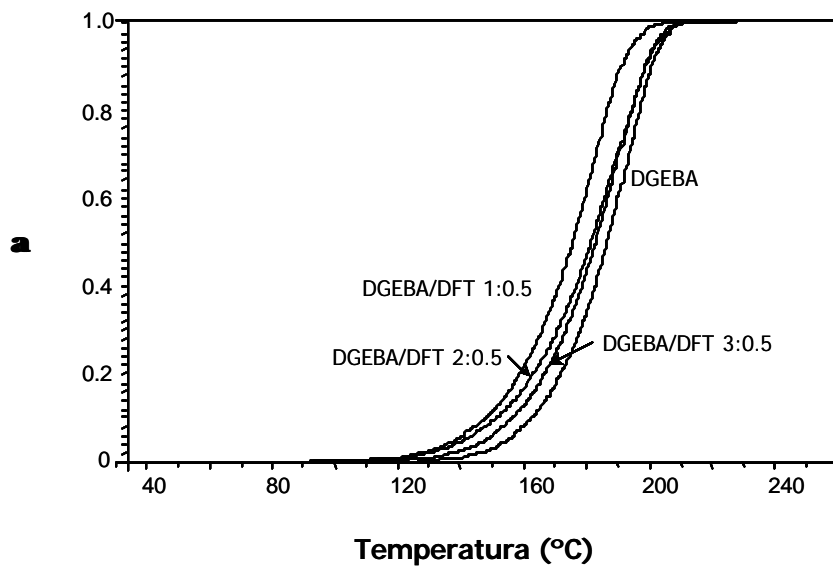


Figura 4.23: Graus de conversió front a temperatura de curat obtinguts per DSC dels diferents sistemes DGEBA/DFT catalitzats amb 1 phr $La(TfO)_3$

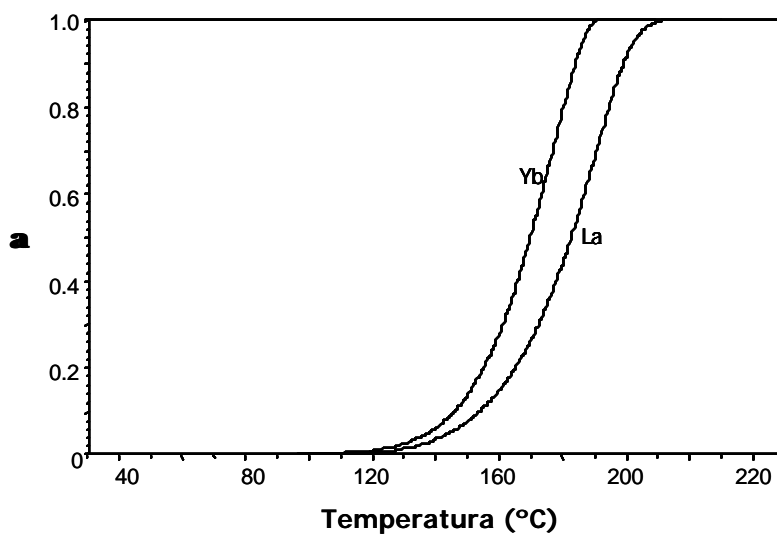


Figura 4.24: Graus de conversió front a temperatura de curat obtinguts per DSC de la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzat amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ i $La(TfO)_3$

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

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

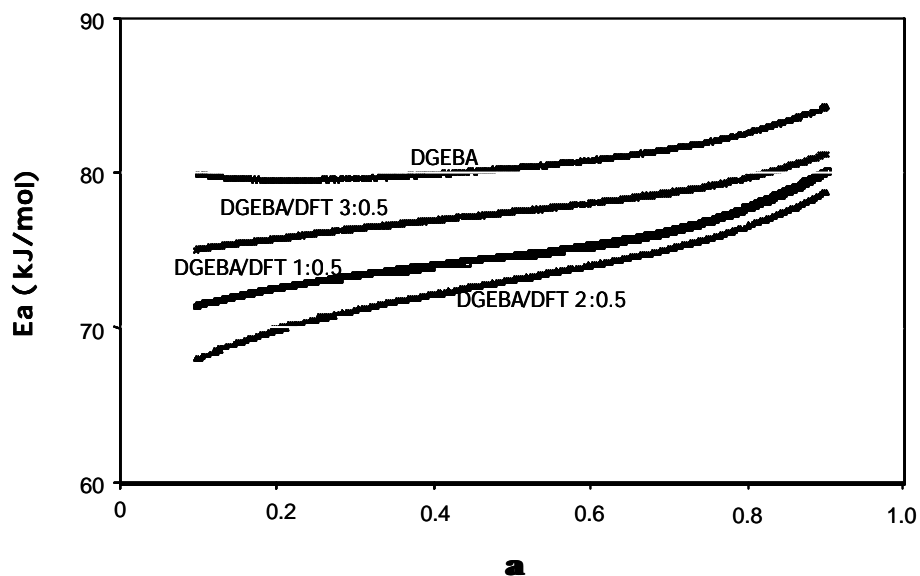


Figura 4.25: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió per a les diferents formulacions molars DGEBA/DFT catalitzades amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

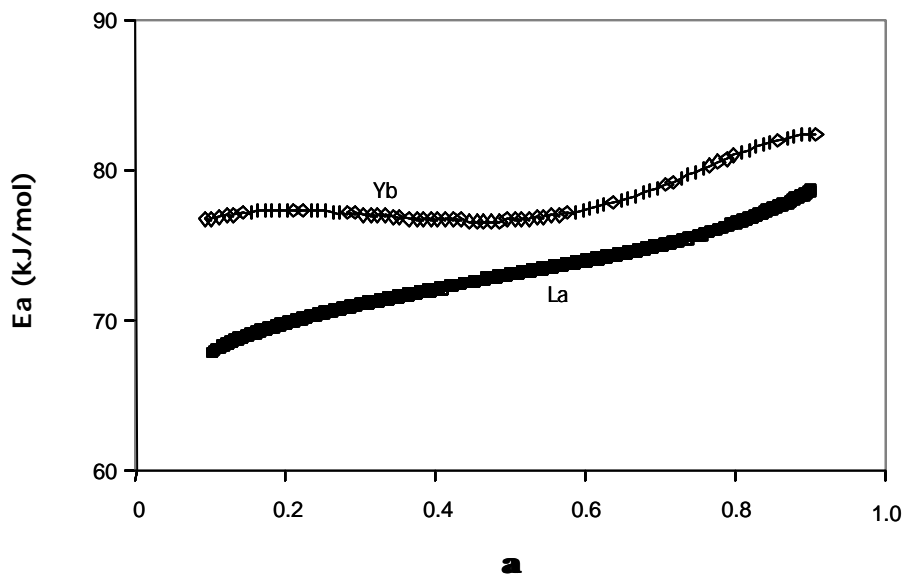


Figura 4.26: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió per a la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzada amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$ i de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

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

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

^a Composicions de comonòmers expressades en relacions molars

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

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

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

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

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

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

4.3.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat

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

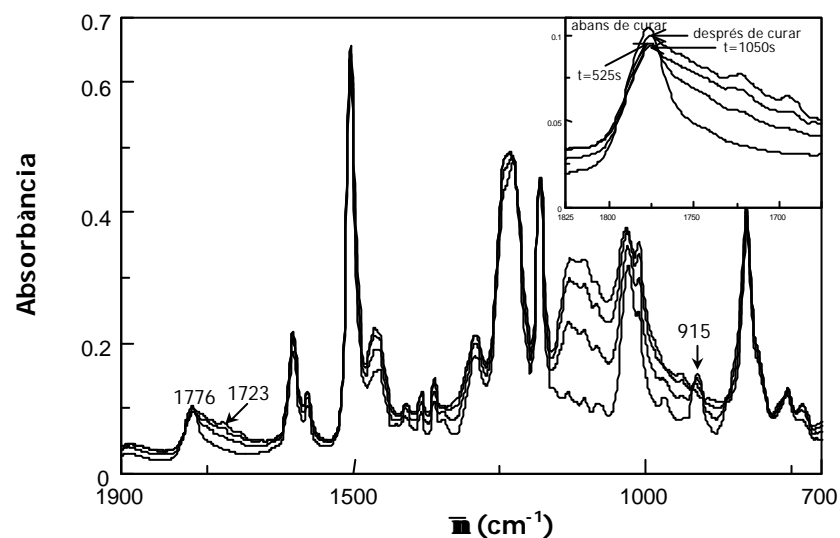


Figura 4.27: Espectres de FTIR de DGEBA/DFT 2:0.5 durant el procés de curat a 150°C catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

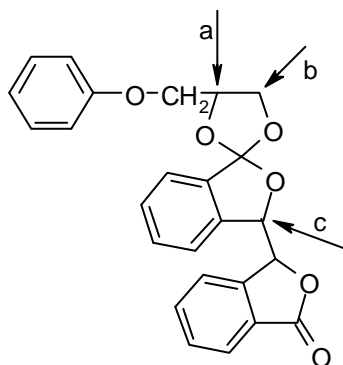


Figura 4.28: Posicions d'atac d'un nucleòfil al SOE procedent de la DFT

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

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

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

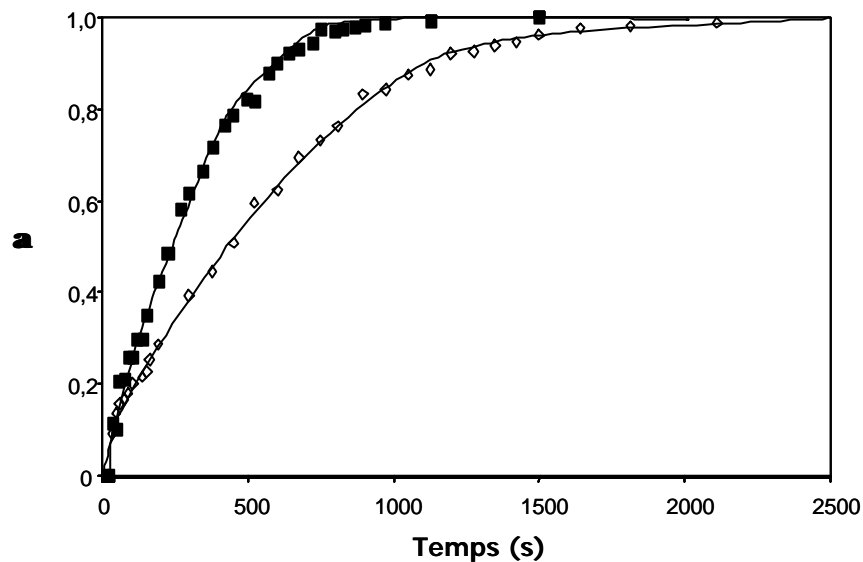


Figura 4.29: Conversió del grup epoxi front a temps pel curat de la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzada amb 1 phr de $Yb(TfO)_3$ (símbols plens) i amb 1 phr de $La(TfO)_3$ (símbols buits)

4.3.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat

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

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

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

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

^a Composicions de comonòmers expressades en relacions molars

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

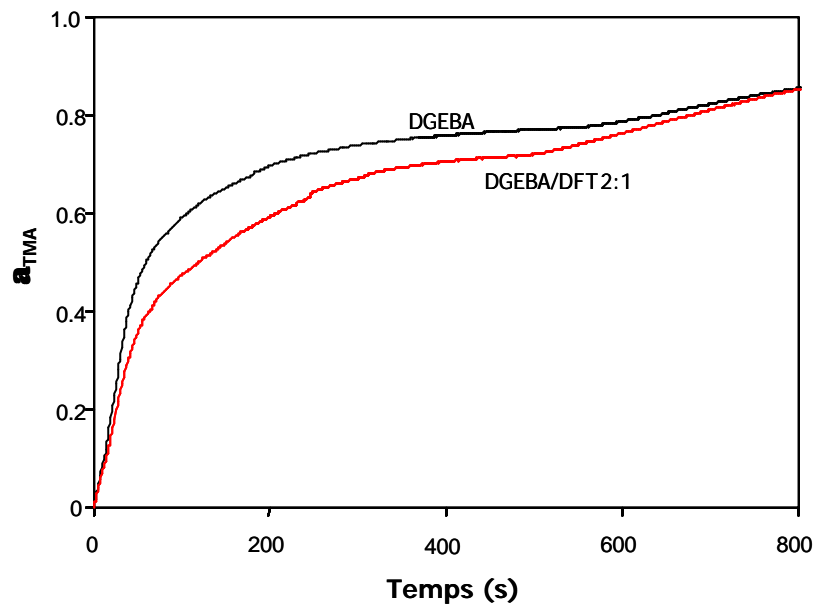


Figura 4.30: Representació de α_{TMA} front a temps pel curat a 150°C en el TMA del DGEBA i de la mescla DGEBA/DFT 2:0.5 amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

4.3.4. Estudi de l'estabilitat tèrmica

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

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

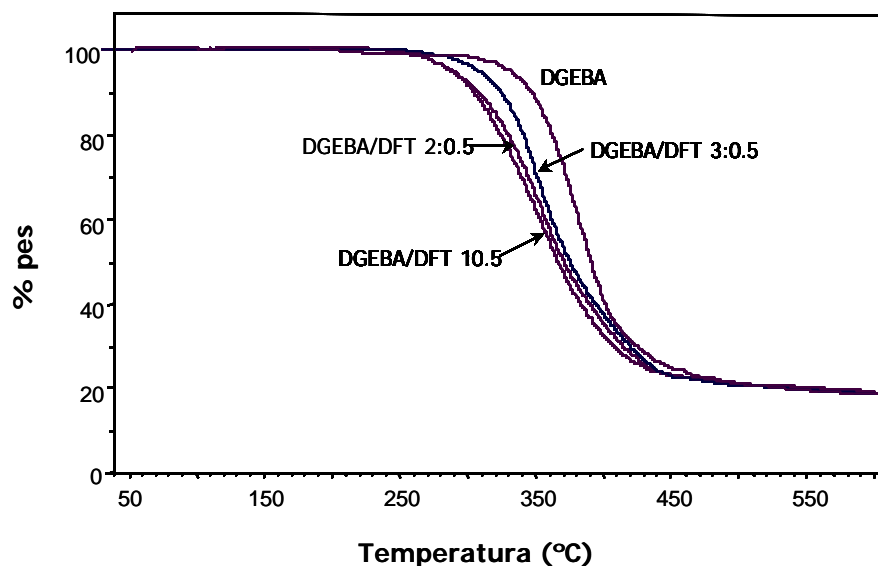


Figura 4.31: Corbes termogravimètriques en atmosfera de N_2 de les mostres curades DGEBA/DFT amb diferents relacions molars catalitzades amb 1 phr de $La(OTf)_3$

4.3.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

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

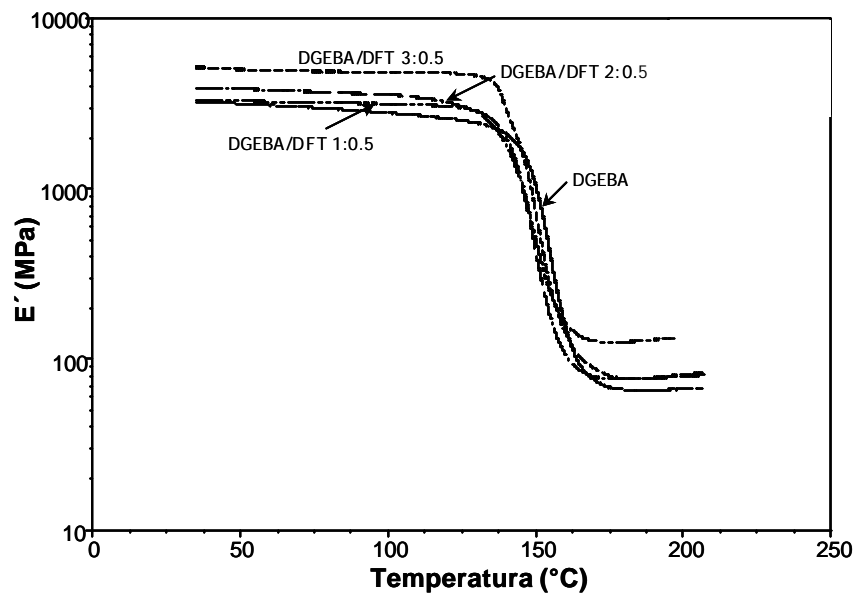


Figura 4.32: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/DFT en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

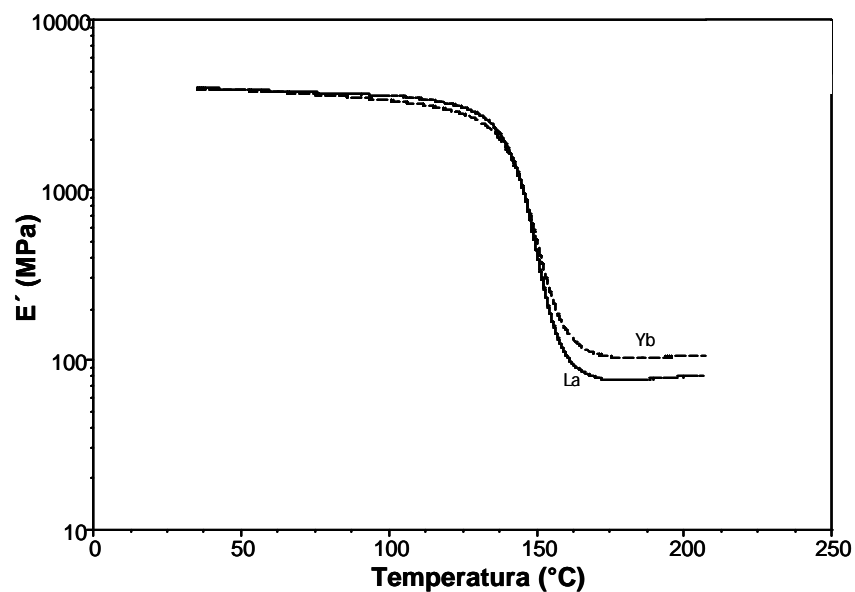


Figura 4.33: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$ o $Yb(TfO)_3$

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

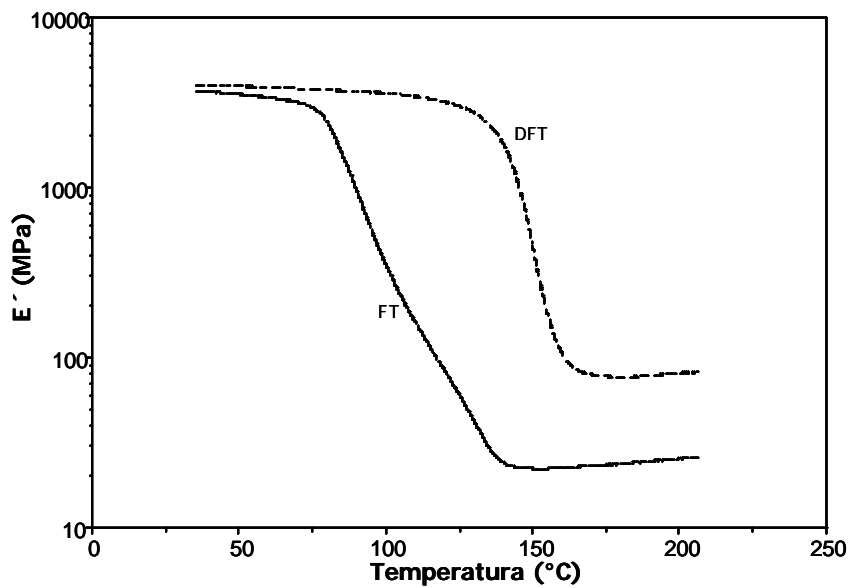


Figura 4.34: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles DGEBA/FT 2:1 i DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

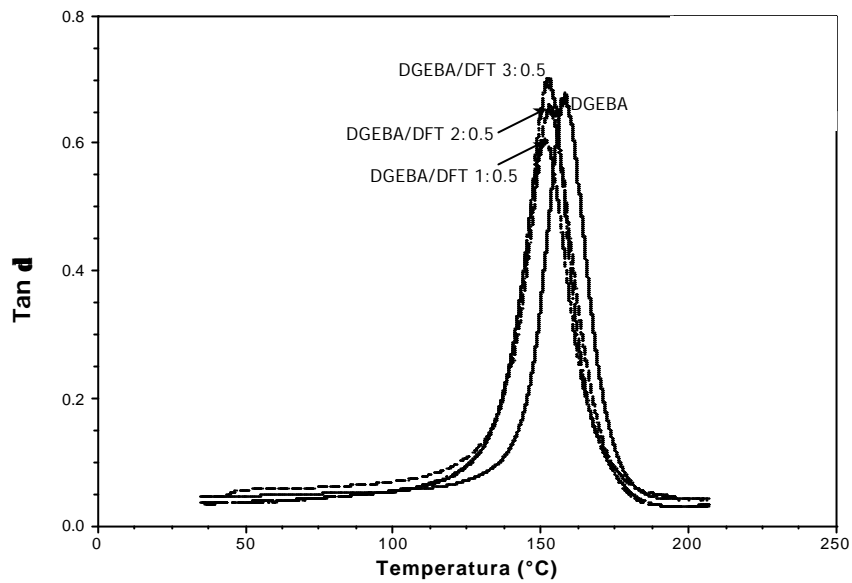


Figura 4.35: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mescles DGEBA/DFT en diferents proporcions molars catalitzats per 1 phr de $La(TfO)_3$

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

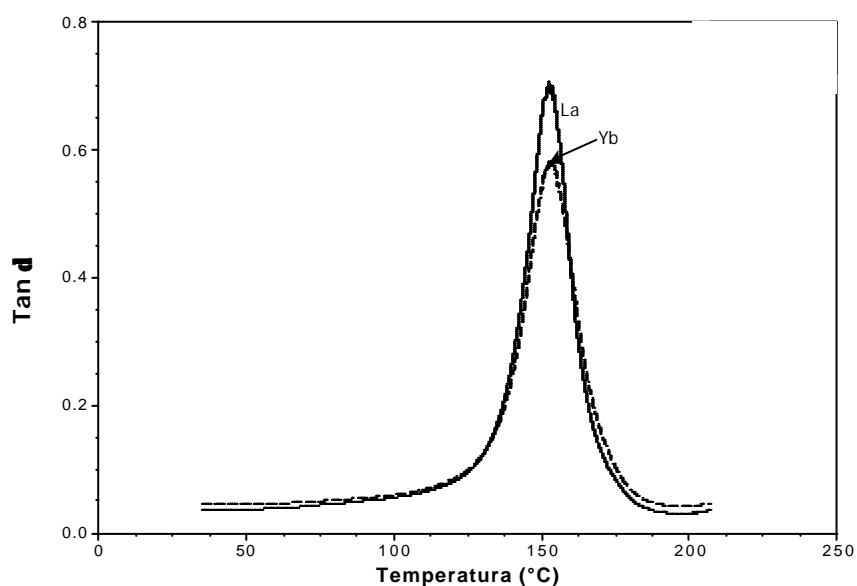


Figura 4.36: Comparació de la tangent de pèrdues del material obtingut per curat de mescles DGEBA/DFT 2:0.5 catalitzats amb 1 phr de triflat d'iterbi i de lantà

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

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

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

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