

5.1. Introducció

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

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

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

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

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

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

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

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

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

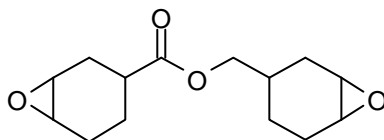


Figura 5.1: 3,4-epoxiciclohexancarboxilat de 3,4-epoxiciclohexilmetil (ECH)

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

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

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

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

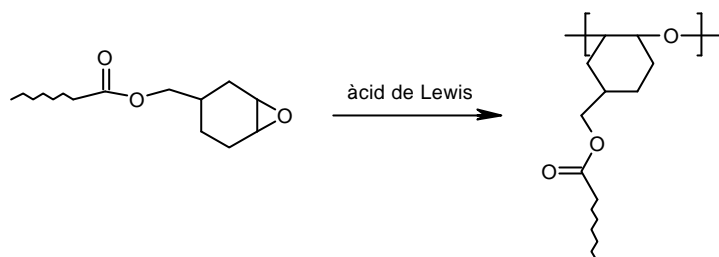
Per analogia amb la rei na de DGEBA, les reaccions esperades entre la rei na epoxi cicloalifàtica i la γ -butirolactona són: l'homopolimerització de l'epòxid, la reacció de l'epòxid amb la lactona, la copolimerització de l'epòxid amb el SOE generat en el medi de reacció i l'homopolimerització del SOE.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

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

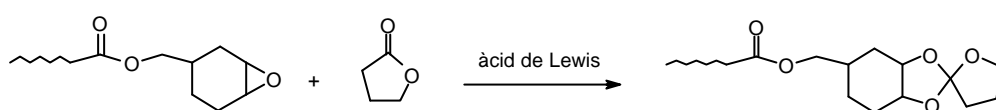
5.2.1. Estudi per DSC del procés de curat

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

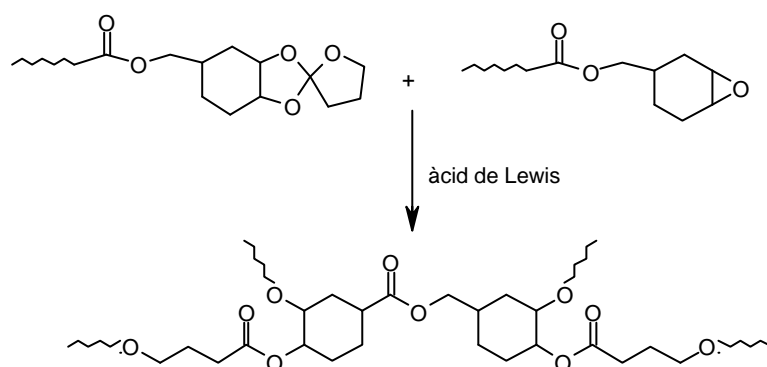
1. Homopolimerització de l'epòxid



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



3. Copolimerització de l'epòxid amb el SOE



4. Homopolimerització del SOE

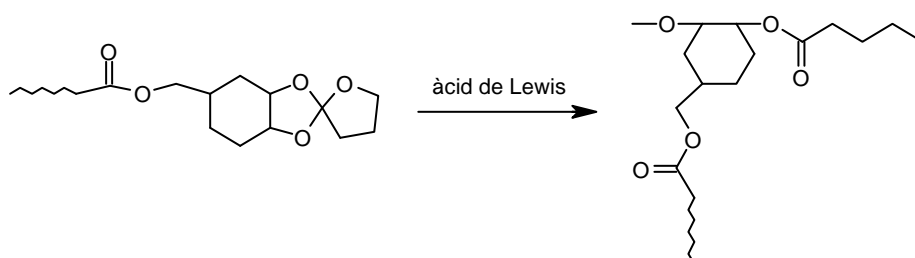


Figura 5.2: Reaccions que poden tenir lloc durant el curat catiònic d'una reina epoxi cicloalifàtica amb γ -butirolactona

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

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

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

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

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

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

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

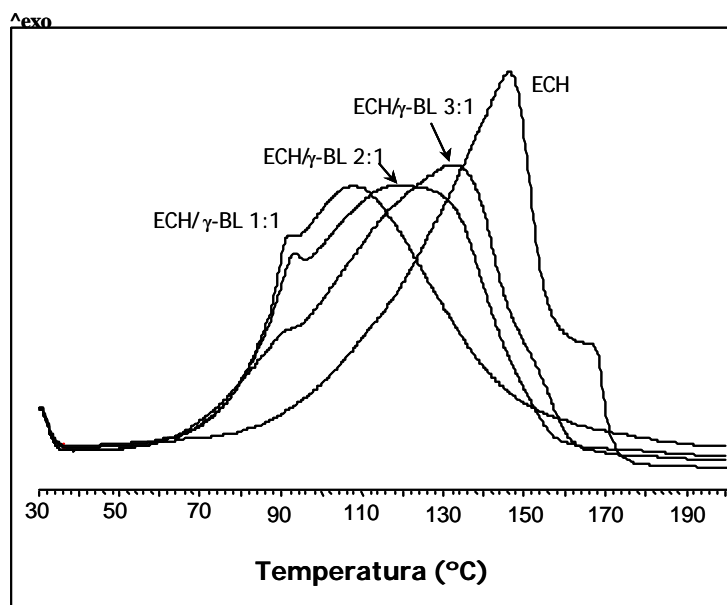


Figura 5.3: Corbes calorimètriques obtingudes a una velocitat d'escalfament de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pel curat de la ECH pura i de mesclures ECH/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

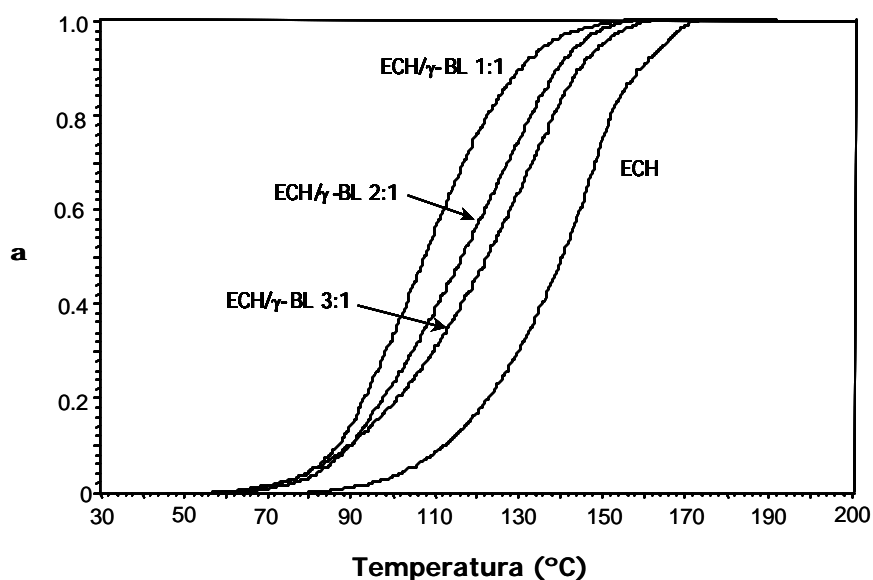


Figura 5.4: Graus de conversió front a temperatura de curat pel curat de la ECH pura i de mesclades ECH/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

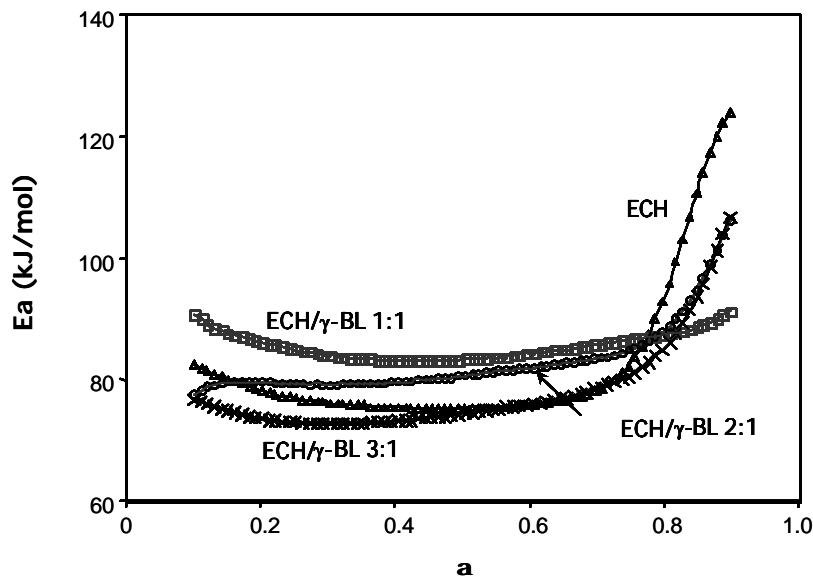


Figura 5.5: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de la ECH pura i de mescles ECH/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

^a Composicions expressades en relacions molars

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

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

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

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

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

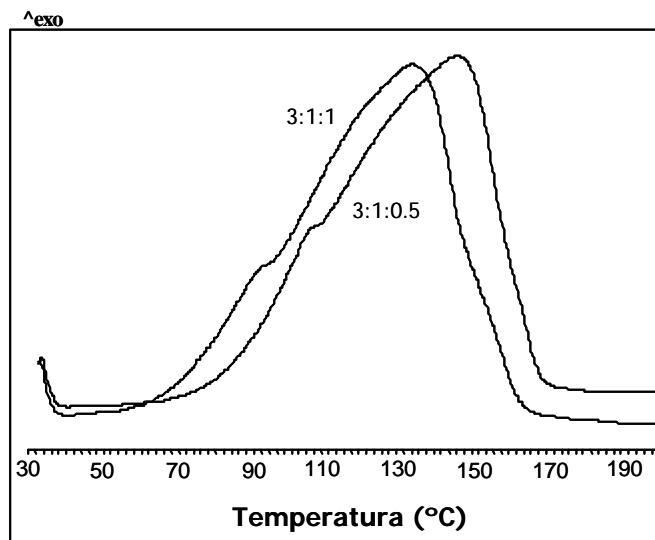
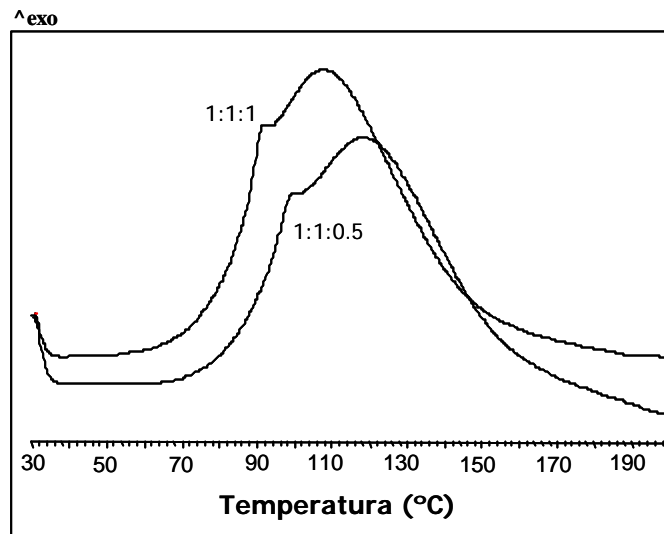


Figura 5.6: Corbes calorimètriques obtingudes a una velocitat d'escalfament de 10°C/min de les mesclades ECH/ γ -BL 1:1 i 3:1 catalitzades amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

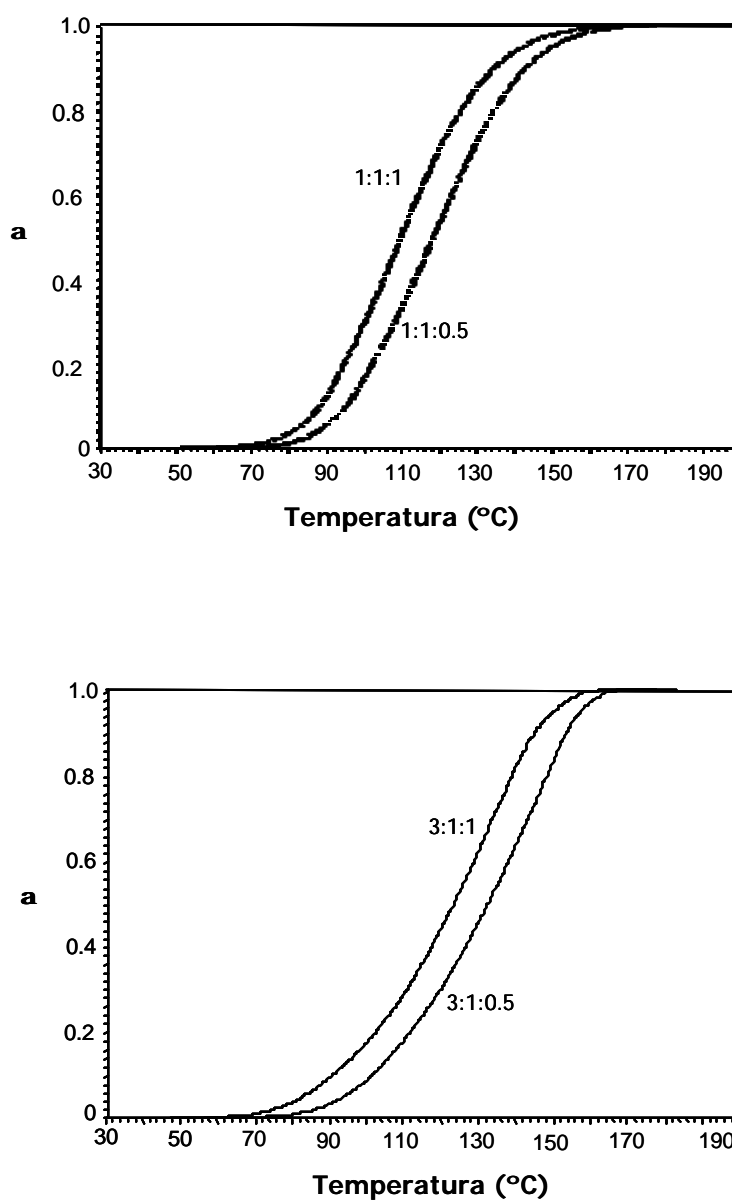


Figura 5.7: Grau de conversió front a la temperatura de curat de les mescles ECH/ γ -BL 1:1 i 3:1 catalitzades amb 0.5 i 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

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

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

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

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

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

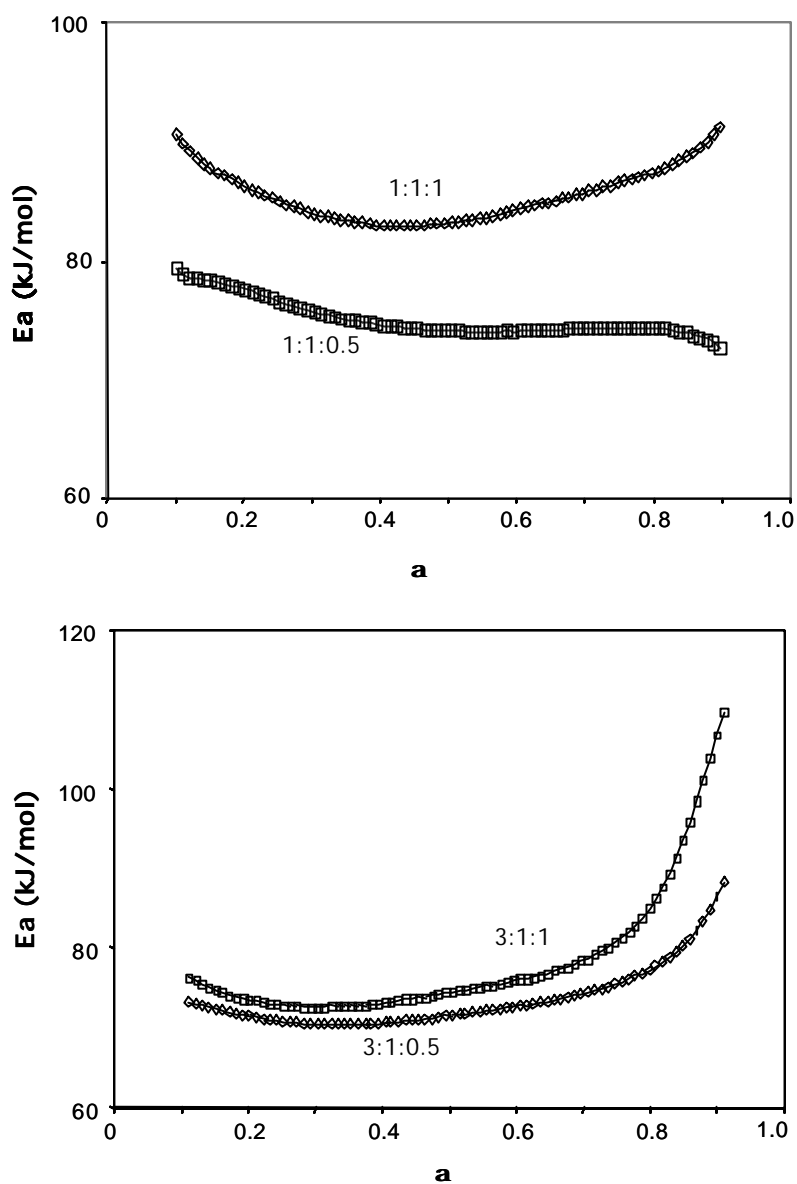


Figura 5.8: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió de les mescles ECH/ γ -BL 1:1 i 3:1 catalitzades amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2.2. Estudi per FTIR/ATR del procés de curat

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

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

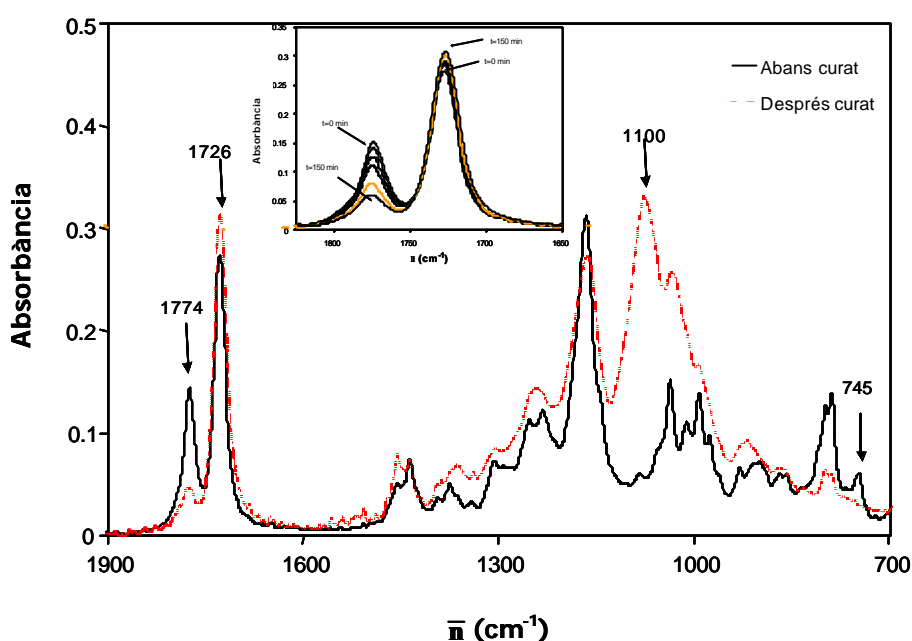


Figura 5.9: Espectres de FTIR de la mescla ECH/ γ -BL en proporció 2:1 catalitzada amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$ abans i després del curat a 80°C. Inset: Evolució de les bandes de carbonil amb el temps pel mateix sistema

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

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

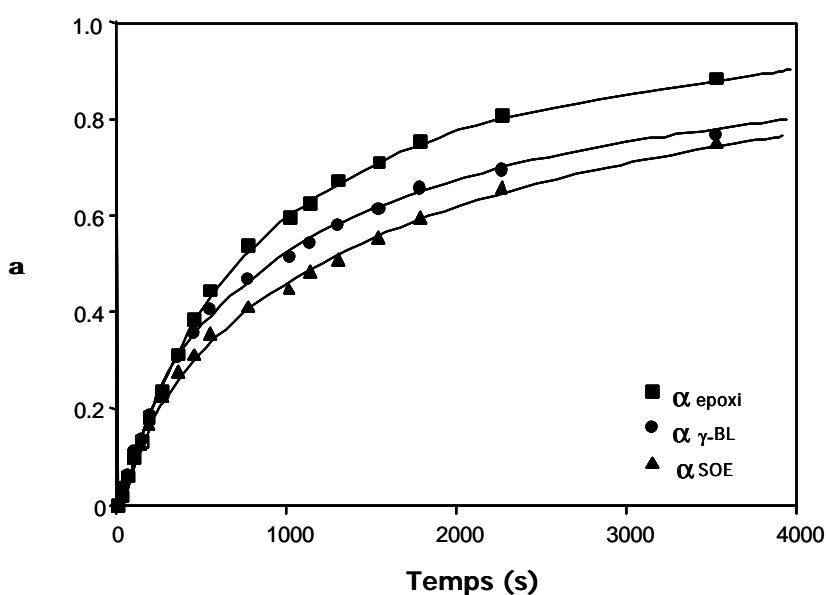


Figura 5.10: Conversions dels grups epoxi, γ -BL i SOE front al temps pel curat a 80°C en el FTIR de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

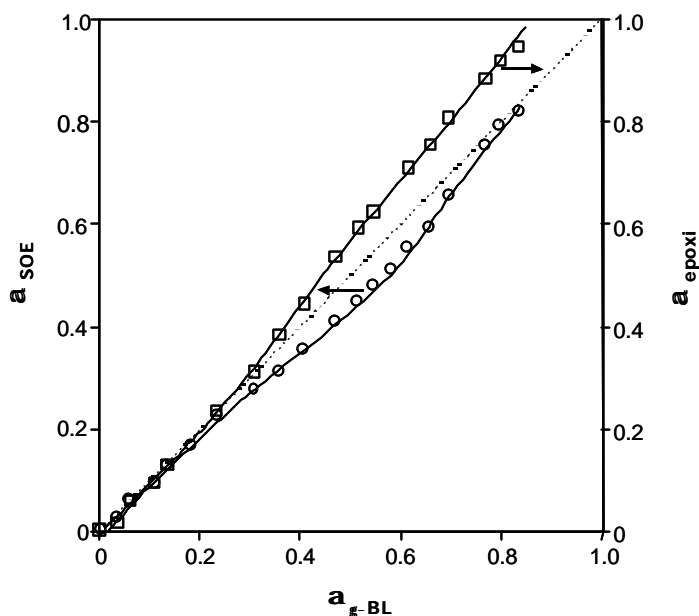


Figura 5.11: Corbes $\alpha_{\gamma\text{-BL}-\alpha\text{SOE}}$ i $\alpha_{\gamma\text{-BL}-\alpha\text{epoxy}}$ pel curat a 80°C en el FTIR de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

Si es comparen els estudis realitzats per FTIR de les copolimeritzacions de γ -BL amb reïnes glicidiliques i cicloalifàtiques es pot concloure que la lactona reacciona amb el DGEBA en major proporció quan es treballa amb mescles reïna/ γ -BL 2:1 amb 1 phr de catalitzador. Aquest fet podria ésser degut a dos factors diferents. D'una banda a la major reactivitat de la reïna cicloalifàtica degut a la major tensió interna de l'anell epoxidic¹⁴⁴ que afavoreix la seva homopolimerització front als altres processos. D'altra banda, com es pot veure a la figura 5.12, el SOE format a partir de la reïna cicloalifàtica i la γ -BL té dues posicions menys actives enfront a l'atac nucleòfil, degut al caràcter terciari del carboni veïns a l'oxigen activat per el catalitzador. Així dels tres possibles atacs dos d'ells estan estèricament impeditos per donar el poliester lineal.

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

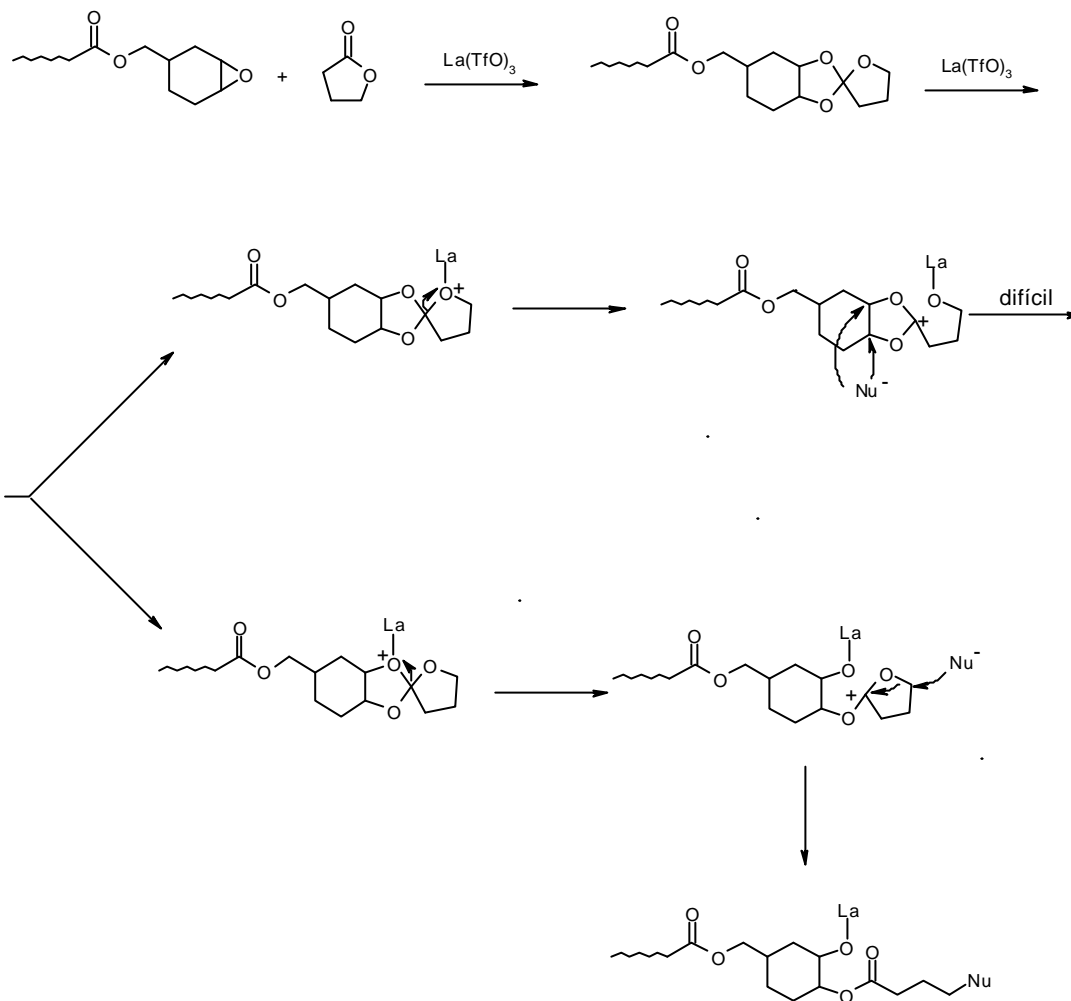


Figura 5.12: Mecanisme catiònic d'obertura de l'espiroortoester format a partir de la reina cicloalifàtica amb γ -BL

5.2.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat

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

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

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

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

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

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

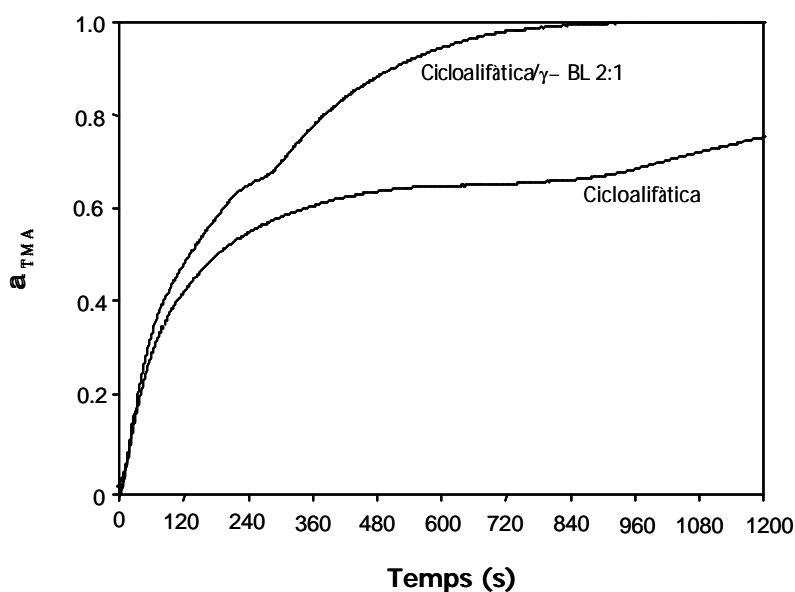


Figura 5.13: Grau de contracció respecte al temps pels sistemes ECH i ECH/ γ -BL curats a 80°C en el TMA amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

5.2.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

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

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

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

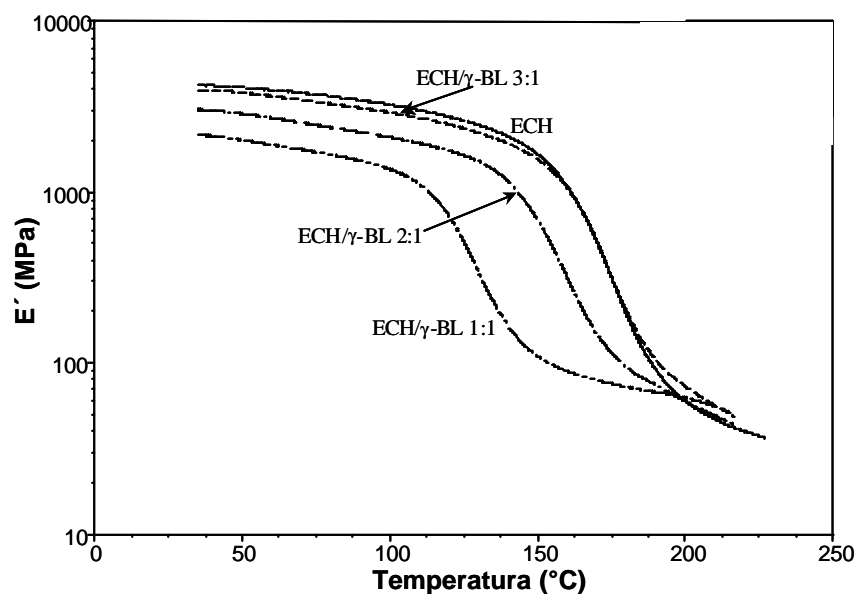


Figura 5.14: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzats amb 1 phr de $La(TfO)_3$

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

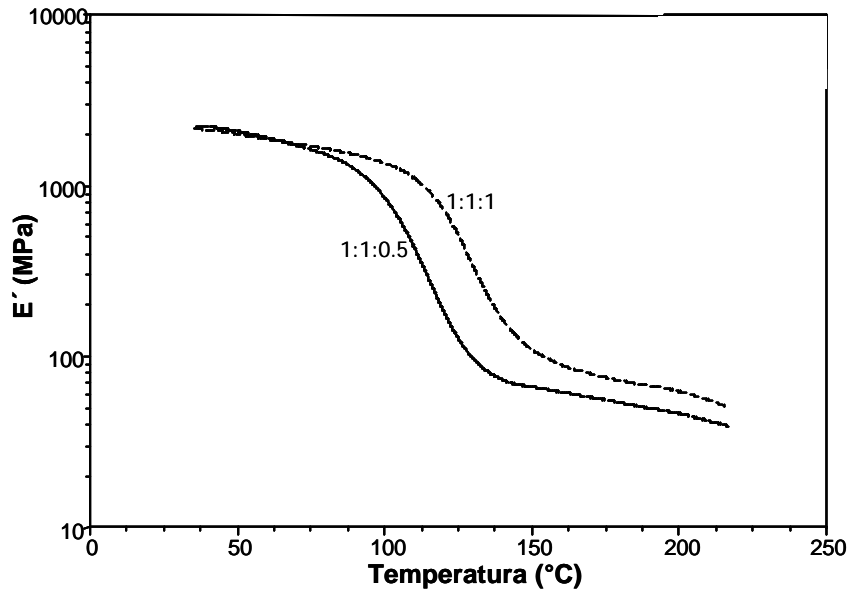


Figura 5.15: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 1:1 catalitzats amb 0.5 i 1 phr de $La(TfO)_3$

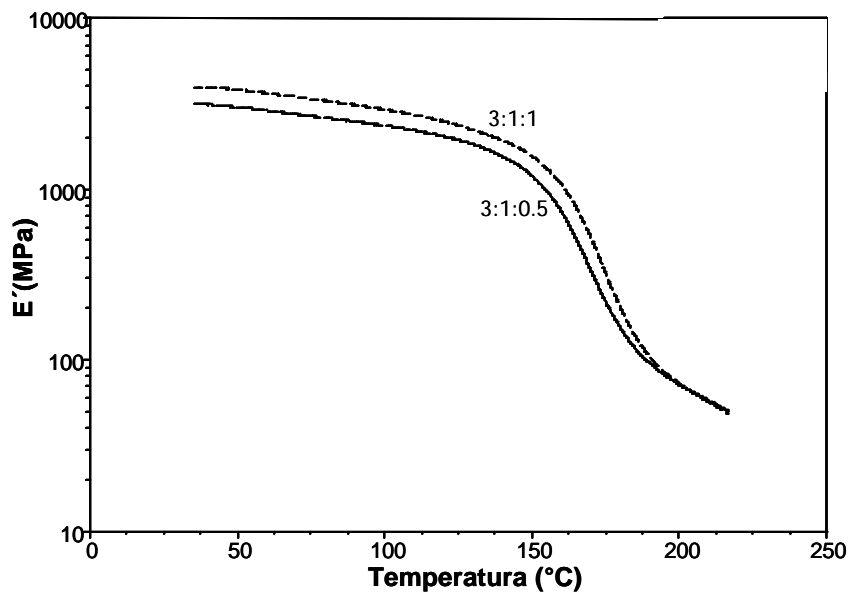


Figura 5.16: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 3:1 catalitzats amb 0.5 i 1 phr de $La(TfO)_3$

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

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

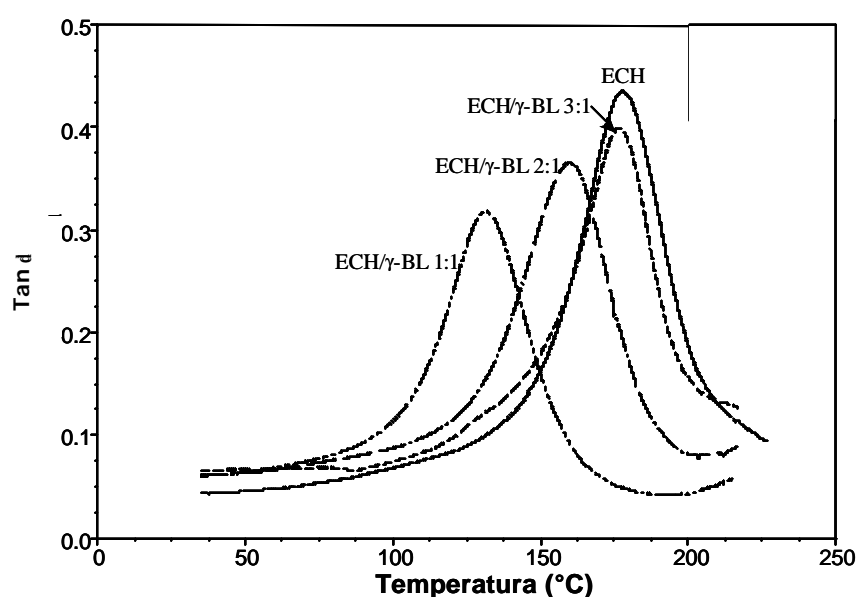


Figura 5.17: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzat per 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

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

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

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

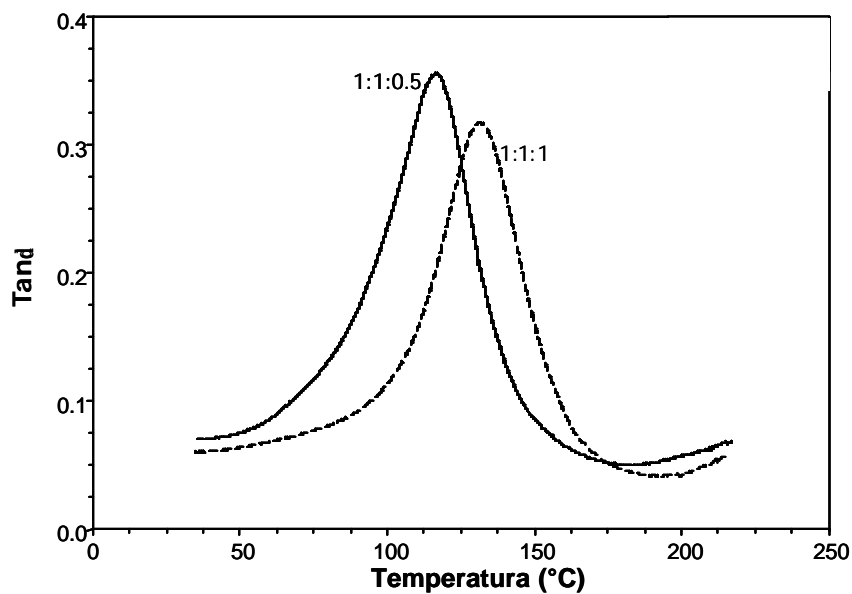


Figura 5.18: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 1:1 catalitzats amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

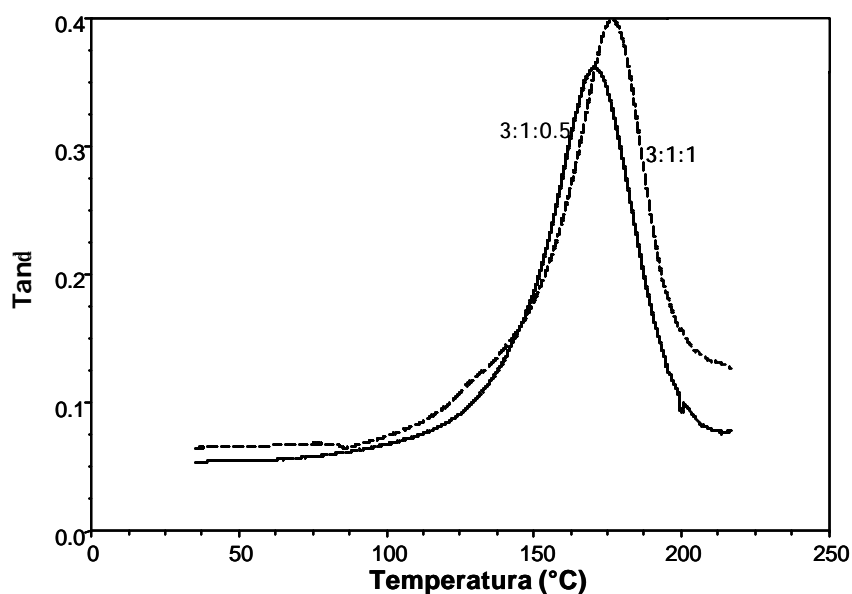


Figura 5.19: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 3:1 catalitzat amb 0.5 i 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

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

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

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

5.3.1. Estudi per DSC del procés de curat

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

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

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

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

^b Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

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

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

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

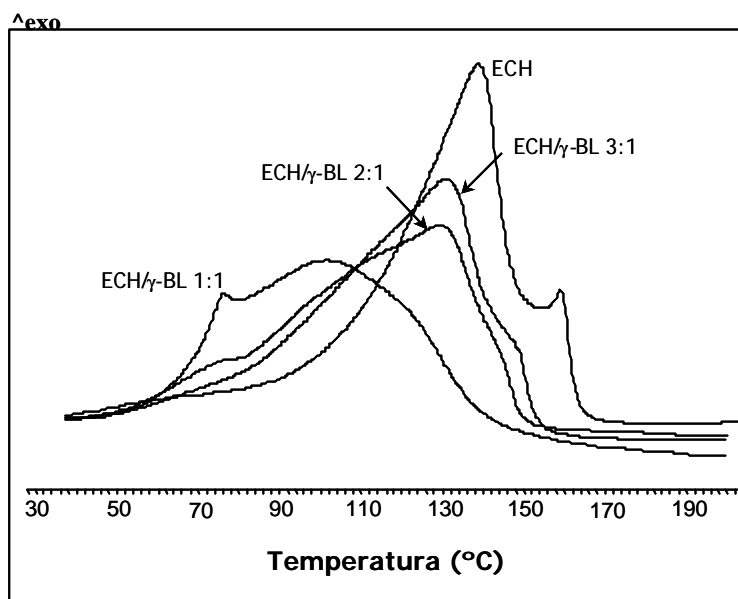


Figura 5.20: Corbes calorimètriques de curat obtingudes a una velocitat d'escalfament de 10°C/min per a diferents mesclures ECH/γ-BL i per a la resina cicloalifàtica pura amb 1 phr de $Sm(TfO)_3$

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

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

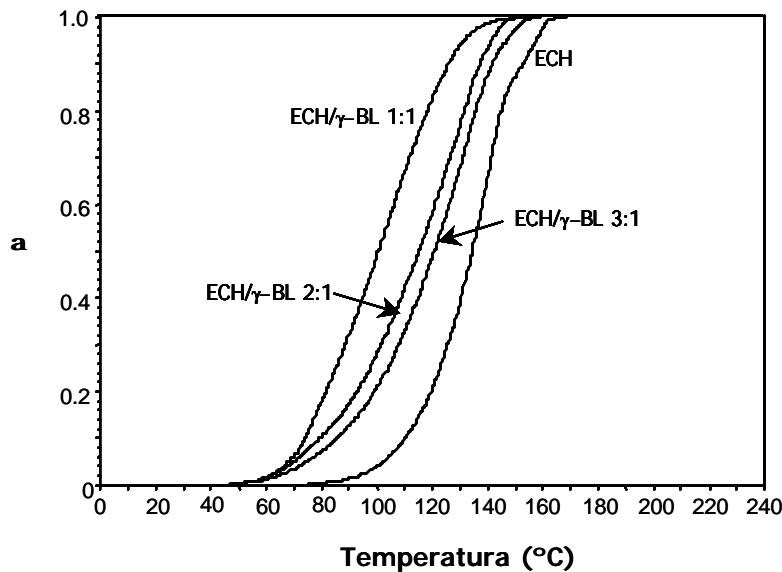


Figura 5.21: Graus de conversió front a temperatura de curat de ECH pura i de mescles ECH/ γ -BL catalitzat amb 1 phr de $\text{Sm}(\text{TfO})_3$

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

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

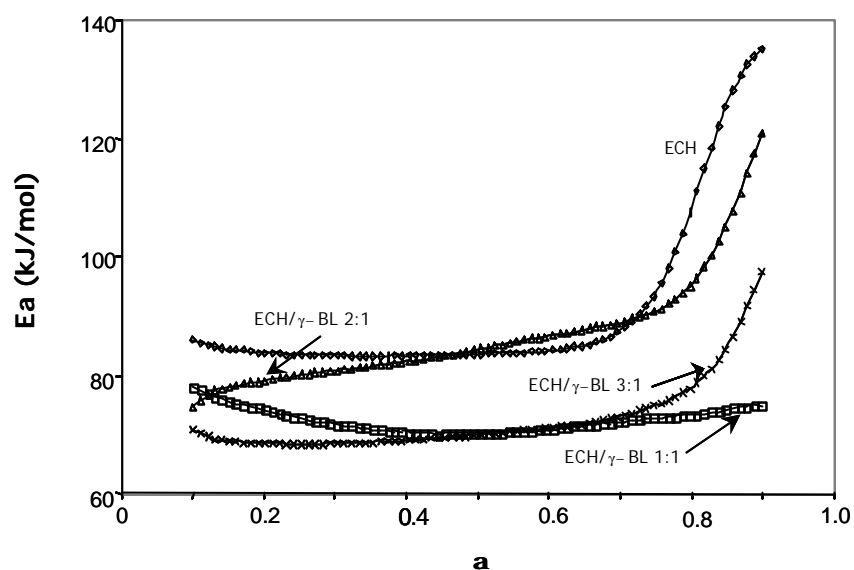


Figura 5.22: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de la reina cicloalifàtica pura i les diferents mescles ECH/ γ -BL amb 1 phr de $Sm(TfO)_3$

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

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

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

^a Composicions expressades en relacions molars

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

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

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

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

5.3.2. Estudi de la contracció durant el procés de curat

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

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

Taula 5.9: *Valors de les densitats i de l'encongiment dels diferents sistemes estudiats catalitzats amb 1 phr de $Sm(TfO)_3$*

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

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

5.3.4. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

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

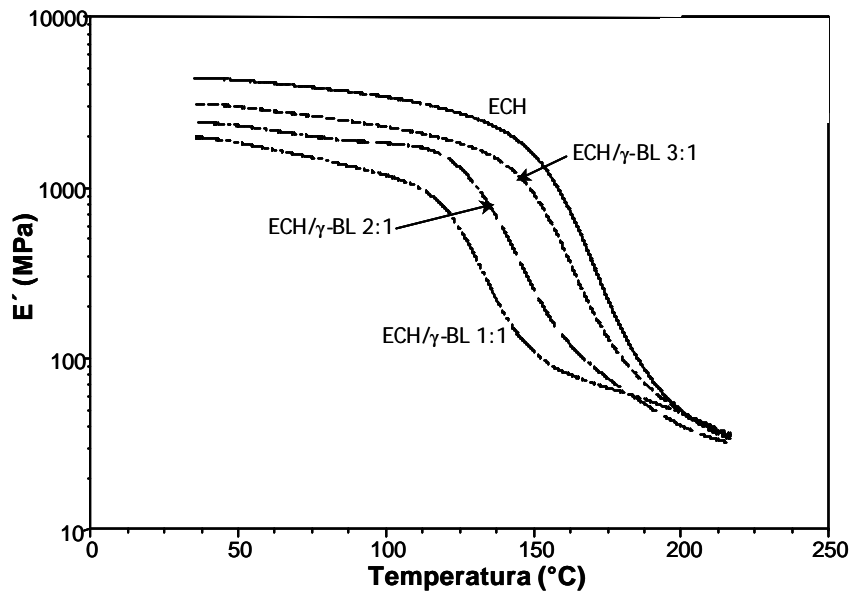


Figura 5.23: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de mescles ECH/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzat amb 1 phr de $\text{Sm}(\text{TfO})_3$

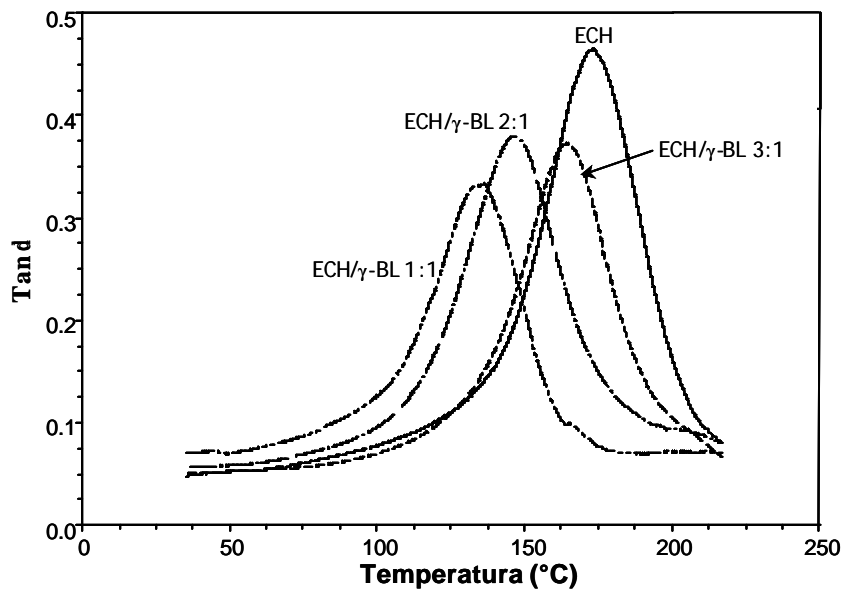


Figura 5.24: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat de mescles ECH/ γ -BL en diferents proporcions molars catalitzat per 1 phr de $\text{Sm}(\text{TfO})_3$

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

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

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

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

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

5.4.1. Estudi per DSC del procés de curat

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

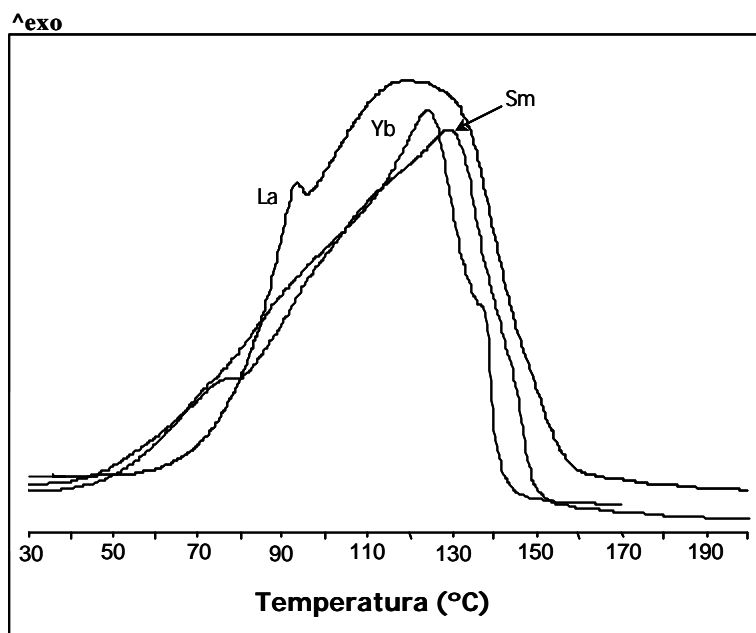


Figura 5.25: Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de la mescla ECH/γ-BL en relació molar 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

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

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

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

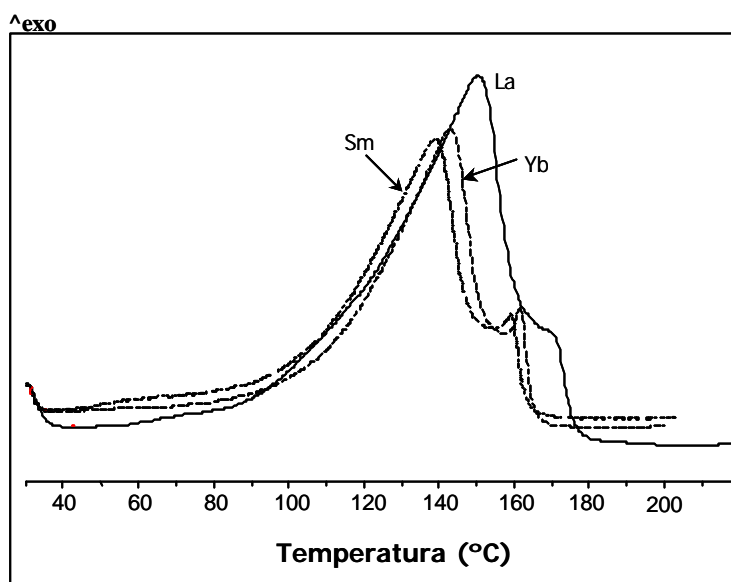


Figura 5.26: Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de la reina ECH pura catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

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

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

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

^a Les entalpies estan expressades per equivalent de grup epoxi

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

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

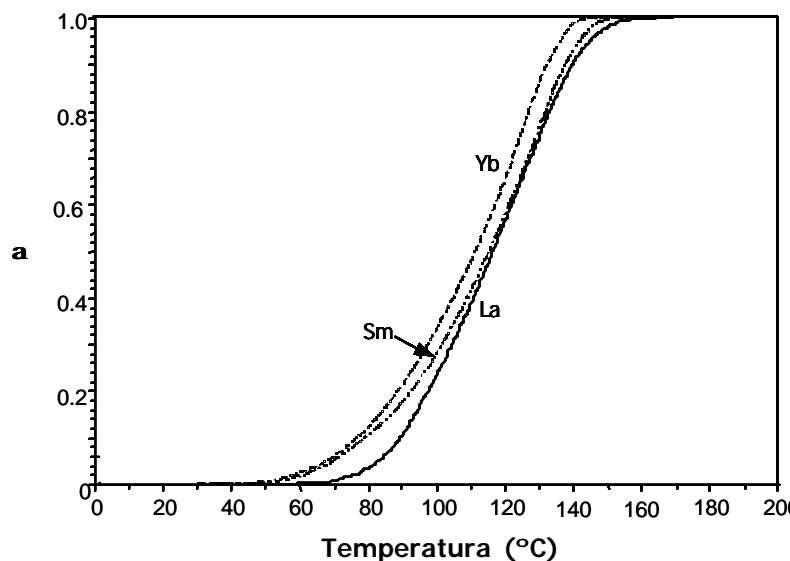


Figura 5.27: Graus de conversió front a temperatura pel curat per DSC de mescles ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

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

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

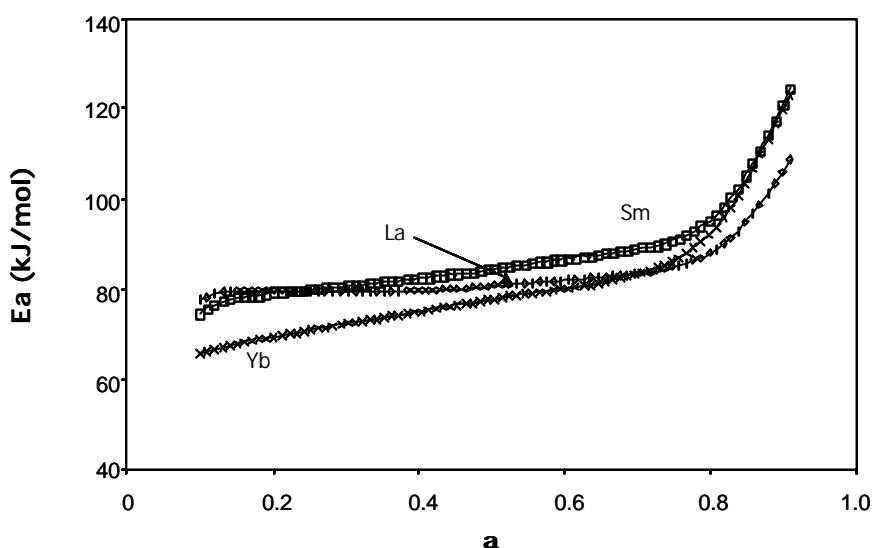


Figura 5.28: Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel curat de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

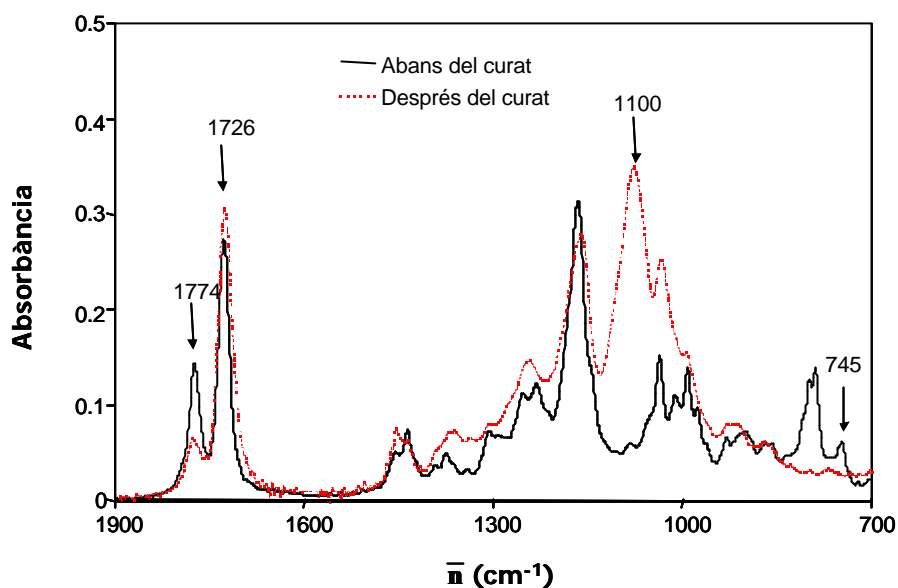


Figura 5.29: Espectres de FTIR abans i després de curat a 80°C de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$

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

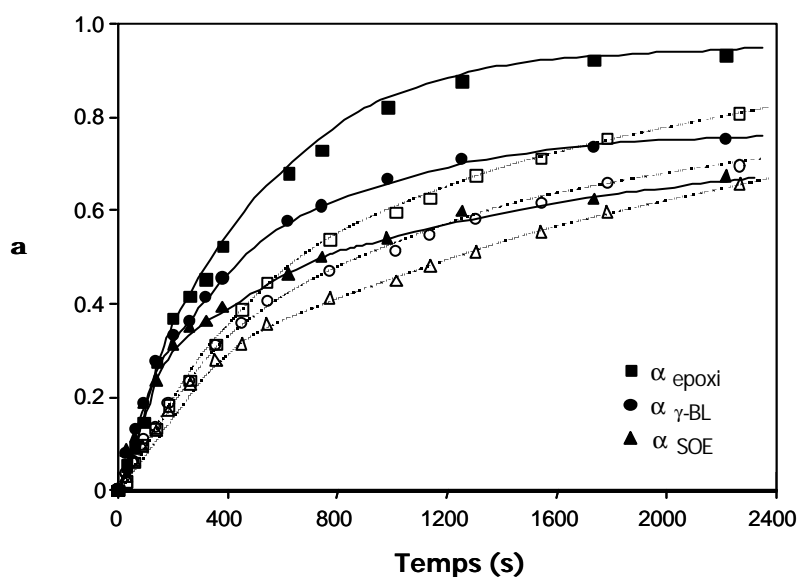


Figura 5.30: Conversions dels grups epoxi, γ -BL i SOE front al temps pel curat de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ (símbols plens) i de $\text{La}(\text{TfO})_3$ (símbols buits)

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

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

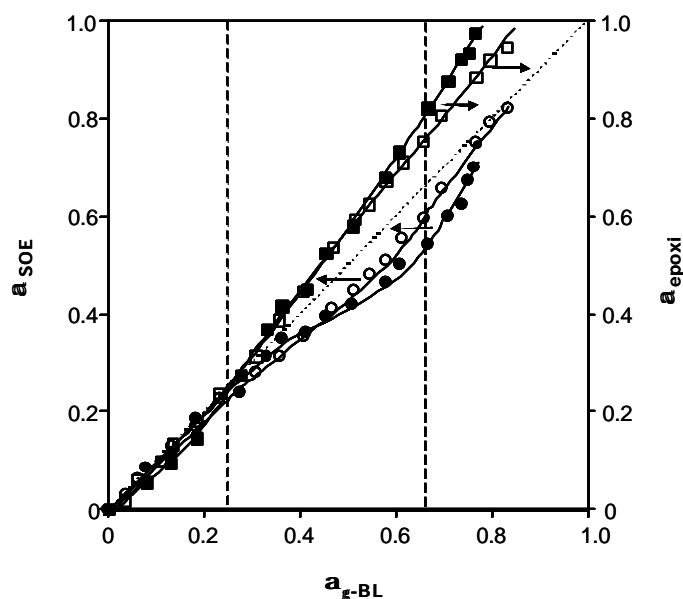


Figura 5.31: Corbes $\alpha_{\gamma\text{-BL}}-\alpha_{\text{SOE}}$ i $\alpha_{\gamma\text{-BL}}-\alpha_{\text{epoxy}}$ pel curat de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ (símbols plens) i de $\text{La}(\text{TfO})_3$ (símbols buits)

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

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

5.4.3. Estudi de la contracció durant el procés de curat

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

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

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

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

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

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

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

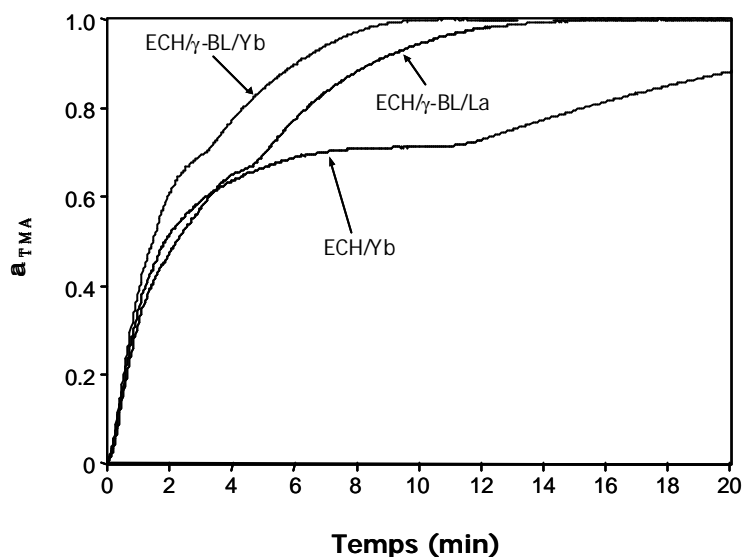


Figura 5.32: Grau de contracció respecte al temps pel curat en el TMA a 80°C de la reïna ECH pura catalitzat amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ i de la mescla ECH/ γ -BL 2:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{TfO})_3$ o $\text{La}(\text{TfO})_3$

5.4.4. Estudi de l'estabilitat tèrmica

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

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

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

¹⁴⁶ <http://w.w.w.loctite.com>

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

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

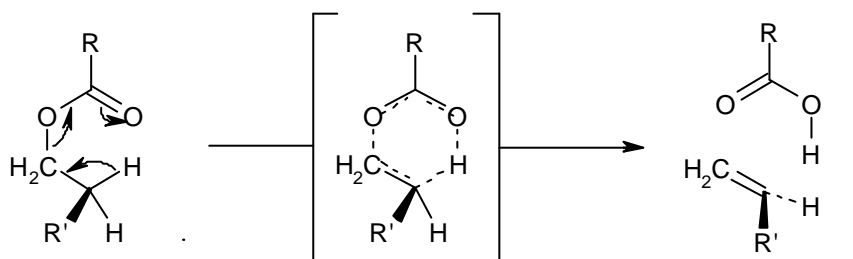


Figura 5.33: Mecanisme de piròlisi d'esters

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

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

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

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

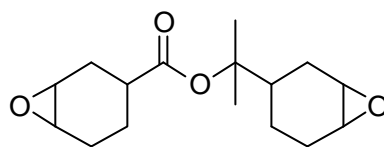


Figura 5.34: *Reina cicloalifàtica amb grups ester terciaris*

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

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

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

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

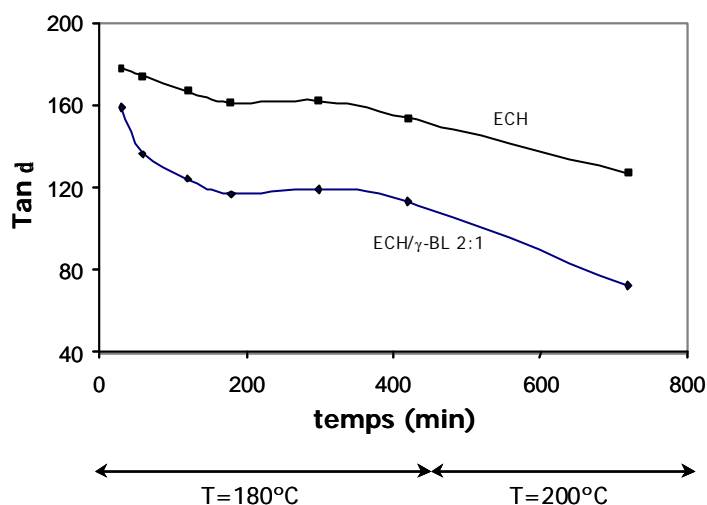


Figura 5.35: Variació de la temperatura del màxim de $\tan \delta$ front a temps dels materials obtinguts per curat a 180°C de ECH i de mescla ECH/ γ -BL 2:1 catalitzat amb 1 phr de $\text{La}(\text{TfO})_3$

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

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

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

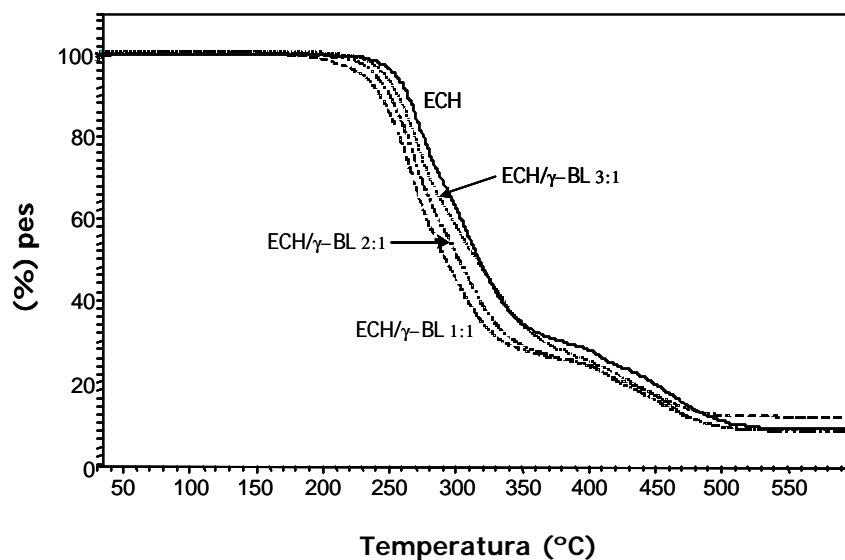


Figura 5.36: Corbes termogravimètriques dels materials obtinguts per curat de mescles en diferents relacions molars ECH/γ-BL catalitzat amb 1 phr de $La(OTf)_3$

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

5.4.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

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

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

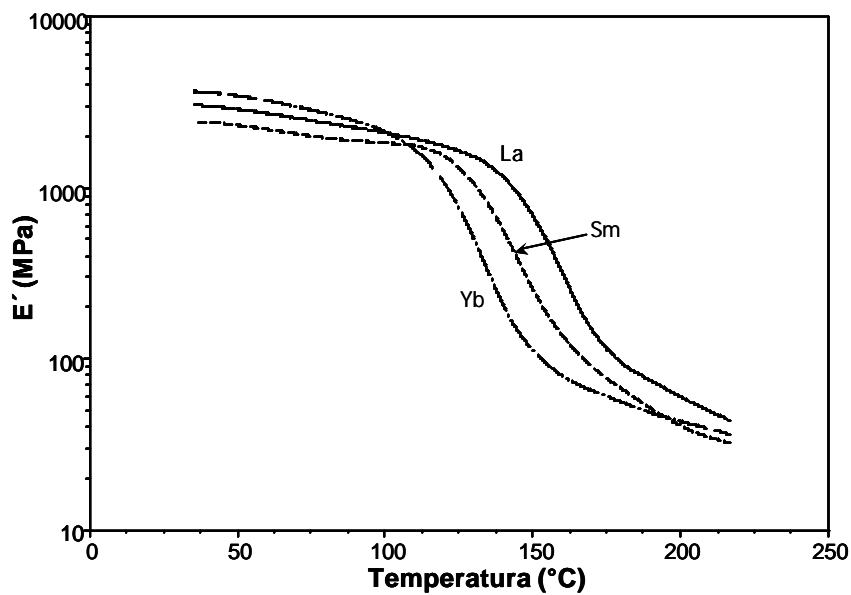


Figura 5.37: Mòdul d'emmagatzematge (E') en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 2:1 molar catalitzats amb 1 phr de triflat de lantànid

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

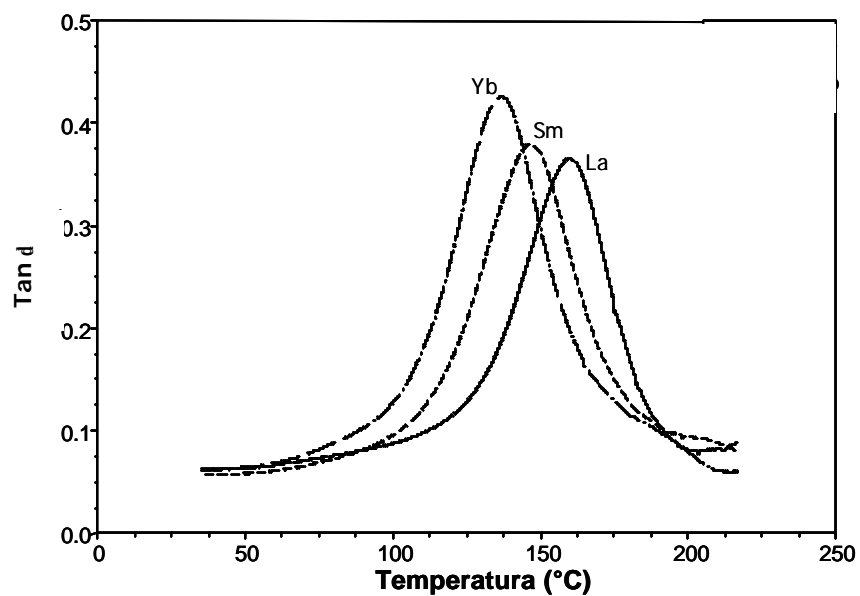


Figura 5.38: Comparació de la tangent de pèrdues dels materials obtinguts per curat d'una mescla ECH/ γ -BL 2:1 molar catalitzats amb 1 phr de triflat de lantànid

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

Assaig	Lantànid	Tan δ_{\max} (°C)
1	La	159
2	Sm	154
3	Yb	137