

2.1. Reactius i dissolvents

El diglicidilèter del bisfenol A, (DGEBA, Epikote 828; eq. ep. 187) i la reïna cicloalifàtica 3,4-epoxiclohexancarboxilat de 3,4-epoxiclohexilmetil (ECH, Araldite CY 179; eq. ep. 126) han estat subministrats per les empreses *Shell* i *Vantico* respectivament.

El fenilglicidilèter (PGE), l'òxid de ciclohexè, la γ -butirolactona (γ -BL) i la 3,3'-diftalida (DFT) són de la casa *Aldrich* i la ftalida (FT) de *Merck*.

Com a catalitzadors es van utilitzar el trifluorur de bor eterat de *Fluka* i diferents triflats de lantànid (lantà, iterbi, samari, erbi i disprossi) tots ells d'*Aldrich*.

Els reactius emprats en aquest treball han estat utilitzats sense purificació prèvia.

Els únics dissolvents utilitzats han estat l'acetona, el butanol, èter etílic i el metanol prèviament destil·lats segons els procediments habituals.

2.2. Tècniques de caracterització

2.2.1. Espectroscòpia d'infrarroig (FTIR)

Els espectres foren enregistrats en un espectrofotòmetre *Bruker Equinox 55* amb transformada de Fourier que cobreix la regió entre 4000 i 400 cm^{-1} . Les mostres es van preparar en forma de films sobre pastilles de KBr.

El seguiment de les reaccions, mitjançant un procés de curat isoterm, va ser dut a terme entre 80°C i 150°C utilitzant un espectrofotòmetre FTIR *Bomem Michelson MB 100* amb una resolució de 4 cm⁻¹ en el mode d'absorbància, acoblat a un *ATR Specac-Teknokroma* amb control de temperatura i un cristall de diamant on es col·locava la mostra.

2.2.2. Ressonància magnètica nuclear (RMN)

Els espectres de ¹³C i ¹H es van enregistrar en un espectrofotòmetre *Varian Gemini 300* o *400* amb transformada de Fourier que opera a 300 MHz o 400MHz pel ¹H i a 75.4 MHz o 100.6 MHz pel ¹³C. Com a dissolvent es va utilitzar cloroform deuterat (CDCl₃) i com a referència interna el tetrametilsilà (TMS). Les dades s'expressen en parts per milió respecte al TMS.

2.2.3. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Els estudis calorimètrics van ser duts a terme en un aparell *Mettler DSC-821e* o *Mettler DSC-822e* amb un software *Mettler Toledo Start^e System*. Les mostres (de l'ordre de miligrams) es van introduir en càpsules d'alumini estàndard perforades i es va utilitzar com a referència una càpsula buida. L'estudi es va fer sota atmosfera de nitrogen amb un flux de 100 ml/min a velocitats d'escalfament entre 2-15°C/min.

La calibració de temperatura es va dur a terme utilitzant mostres estàndard d'indi (p.f.=156.6°C) i zinc (p.f.=419.5°C). El flux de calor es va calibrar amb una mostra d'indi.

2.2.4. Anàlisi termogravimètrica (TGA)

Les anàlisis termogravimètriques van ser realitzades en una termobalança *Mettler Toledo TGA/SDTA851^e*. Les dades foren analitzades per mitjà del programa *Mettler STAR*.

El pes de les mostres oscil·lava entre 5 i 10 mg. L'interval de treball es trobava entre 50 i 600°C, sent la velocitat d'escalfament de 10°C/min en atmosfera de nitrogen amb un flux de 100ml/min.

La calibració de temperatura es va realitzar emprant dos estàndards d'indi i alumini.

2.2.5. Anàlisi termodinamomecànica (DMTA)

Els assatjos termodinamomecànics van ser duts a terme en un aparell *TA DMTA 2980* per mesurar les diferents transicions tèrmiques: mòdul d'emmagatzematge (E'), mòdul de pèrdua (E'') i tangent de pèrdues ($\tan \delta$) de les mostres curades. Es va utilitzar la mordassa *three point bending* de 10 cm amb una freqüència de 1 Hz. Les mostres, tallades en forma prismàtica, presentaven una amplada entre 3 i 5 mm, un gruix de 1.3 i 1.4 mm i una llargària aproximada de 2.5 cm. Els escombrats dinàmics es van realitzar en l'interval de temperatures de 35 fins a 210°C a una velocitat d'escalfament de 5°C/min.

Les dades obtingudes foren analitzades mitjançant el programa *Universal Analysis* subministrat per *TA Instruments*.

2.2.6. Anàlisi termomecànica (TMA)

Les anàlisis termomecàniques van ser realitzades sota atmosfera de nitrogen utilitzant un aparell *Mettler-Toledo TMA40*. L'encongiment, que pateix la mostra durant el curat, va ser mesurada aplicant una força de 0.01 N. Les mostres, impregnades en un suport de fibra de vidre silanitzada, van ser col·locades entre dos discs de Al_2O_3 . El curat isoterm es va realitzar a diferents temps i a temperatures entre 110 i 150°C.

2.2.7. Punts de fusió

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell *Büchi 510 Melting Point*, utilitzant capil·lars oberts.

2.2.8. Mesura de densitats i contracció global

Les densitats de les mostres líquides van ser mesurades en un bany termostatitzat a 30°C amb un picnòmetre de 10 ml. Primer es va determinar el seu volum utilitzant aigua, aprofitant la correlació densitat-temperatura que es troba a la

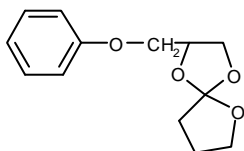
literatura.⁹⁸ Després es va omplir el picnòmetre amb el material abans de curar i mitjançant diferències de pes es van determinar les seves densitats.

Les densitats dels materials curats també van ser mesurades a 30°C però en aquest cas amb un picnòmetre de boca ampla de 25 ml. El volum del picnòmetre es va mesurar també utilitzant aigua. Després es va introduir la mostra dins del picnòmetre i es va mesurar el volum d'aigua que desplaça. A partir del pes de la mostra i del volum mesurat amb el picnòmetre es va calcular la densitat de la mostra.

La contracció global o encongiment experimentat durant el procés de curat es va calcular mitjançant la següent expressió:

$$\text{Encongiment} = \frac{\mathbf{I}_{\text{final}} - \mathbf{I}_{\text{inicial}}}{\mathbf{I}_{\text{inicial}}} \times 100$$

2.3. Síntesi del 2-fenoximetil-1,4,6- trioxaspiro [4. 4] nonà³²



En un matràs de tres boques de 50 ml i sota atmosfera d'argó, es van introduir 25 grams (0.3 mols) de γ -butirolactona amb 0.2 cm³ (0.0016 mols) de trifluorur de bor eterat sota agitació magnètica. Refredant la mescla en un bany d'aigua i mantenint aquesta a una temperatura d'entre 24 i 32°C s'afegeix gota a gota, mitjançant un embut d'addició, 7.5 grams (0.05 mols) de fenilglicidilèter durant 20 minuts. Després d'addicionar-lo tot, la mescla de reacció es va deixar a la mateixa temperatura durant aproximadament 50 minuts. La solució groga resultant es va tractar amb 5 cm³ de hidròxid sòdic al 40% per descompondre el catalitzador àcid i es va destil·lar a buit. Entre 83 i 90°C a 14 mm de Hg es va eliminar la γ -butirolactona en excés. Després, a 125-131°C a 0.3 mm de Hg van destil·lar 7.9 grams de l'ortoester cru. L'ortoester obtingut es va tractar amb 10 grams d'hidròxid sòdic al 10% sota agitació magnètica, es va afegir èter i es va extreure. La fase etèria es va assecar sobre sulfat magnesi anhidre, es va rotavaporar i s'obtingué una massa cristal·lina

⁹⁸ R. C. Weast, Ed., "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, INC. 1977- 1978, F-5. New York.

blanca amb un punt de fusió de 54-66°C. Es va recristal·litzar dues vegades amb n-butanol i dues vegades amb metanol:acetona 8:2. El producte resultant tenia un punt de fusió de 80-81°C i es va obtenir amb un rendiment del 21%.

La mateixa reacció es va repetir utilitzant el triflat de lantà obtenint un resultat similar.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS, δ (ppm)): 2.02 (1H, m), 2.19 (1H, m), 3.95 (3H, m), 4.06 (1H, m), 4.24 (1H, t), 4.63 (1H, m), 6.91 (1H, m), 6.95 (1H, m) i 7.28 (1H, m)

¹³C-RMN (CDCl₃/TMS, δ (ppm)): 24.17 (t), 32.65 (t), 66.36 (t), 67.27 (t), 67.86 (t), 73.60 (d), 114.43 (d), 121.09 (d), 129.39 (d), 129.59 (s), 158.35 (s).

2.4. Preparació de les mostres

2.4.1. Mescla reïna epoxi/iniciador

En un vial es va addicionar la quantitat requerida de DGEBA o 3,4-epoxiciclohexancarboxilat de 3,4-epoxiciclohexilmetil i 1 phr d'agent de curat (1 gram per 100 grams de reïna). La mescla va ser agitada manualment amb una espàtula amb l'objectiu d'obtenir una mescla homogènia.

2.4.2. Mescla reïna epoxi/lactona/iniciador

Les mescles van ser preparades dissolvent prèviament l'iniciador amb la corresponent quantitat de lactona i després sobre aquesta mescla es va addicionar la reïna sota agitació magnètica per obtenir una mescla homogènia.

Per a les mescles que contenen lactones sòlides o SOEs prèviament es van barrejar en un morter les corresponents quantitats de lactona i d'iniciador i després es va addicionar la reïna amb agitació manual per obtenir una mescla homogènia.

Les proporcions de les mescles són: reïna epoxi/lactona o SOE en relació molar i l'iniciador es troba en phr respecte el total dels dos primers components.

2.4.3. Preparació de les mostres per l'anàlisi termodinamomecànica

La mescla preparada segons el mètode anterior es va posar en un motlle constituït per dues peces metàl·liques amb un separador intermedi de teflon troquelat que deixa una cel·la de 43x9 mm. Per evitar que el material un cop curat s'enganxi sobre el metall es va fer un recobriment amb un esprai de teflon. Un cop introduïda la mescla es va tancar el motlle subjectant-lo amb dues pinces Hoffman. El curat es va dur a terme en una estufa a la temperatura i temps escollits. Un cop acabat el curat i les mostres refredades a temperatura ambient, es van tallar amb un disc de diamant amb l'aparell *Struers Miniton*. La mida de les mostres va ser mesurada amb un peu de rei.