

7.1. Reactius i dissolvents

Els dissolvents d'ús habitual al laboratori foren purificats mitjançant destil·lació abans de la seva utilització. L'amoníac gas (Carbueros Metálicos) fou utilitzat sense purificar, igual que l'àcid sulfúric (Prolabo), l'àcid nítric (Prolabo), l'àcid clorhídric (Prolabo), el sulfat magnèsic (Panreac), l'hidrogencarbonat de sodi (Prolabo) i l'hidròxid de sodi (Scharlau). La sílica gel utilitzada (Merck) era de tamany entre 0.040 i 0.060 mm.

L'òxid d'isobutil bis(hidroxipropil) fosfina és comercial, i fou cedit per Cytec Canada Inc. (de nom comercial Cyagard RF1243); l'òxid de 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantrè] (DOPO), fou cedit per l'empresa Aismalibar; tots dos es van utilitzar sense purificació prèvia. L'òxid de metildifenilfosfina (Aldrich), l'òxid de P-diclorofenilfosfina (Aldrich), la 4,4'-diaminobenzofenona (Aldrich), l'epiclorohidrina (EPC) (Fluka), l'1,6-hexandiol (Aldrich), el diglicidilèter del Bisfenol A (DGEBA, de nom comercial Epikote 828, Pes Equivalent (Teòric: 190g/eq; Experimental: 192.4g/eq)) (Shell), l'hidrogen sulfat de tetrabutilamoni (TBAH) (Aldrich) i el clorur d'estany dihidratat (Panreac) foren utilitzats sense purificació prèvia.

Els agents de curat 2,4-diaminotoluè (DAT) (Aldrich), 4,4'-diaminodifenilmetà (DDM) (Aldrich), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (Aldrich), hexametilendiamina (HMDA) (Merck), diciandiamida (DICY) (cedit per Aismalibar), trifluorur de bor monoetilamina (BF_3MEA) (Aldrich), trifluorur de bor dietilèter ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) (Aldrich), anhidrid ftàlic (Fluka) i anhidrid hexahidroftàlic (Fluka) també es van utilitzar sense purificació prèvia.

3.2. Tècniques de caracterització

Anàlisi elemental

Les anàlisis quantitatives del contingut en carboni, hidrogen i nitrogen es van realitzar amb un microanalitzador Carlo Erba EA 1108.

Els continguts en fòsfor es van determinar mitjançant un espectròmetre d'emissió per plasma Perkin Elmer 400. Les mostres es van sotmetre prèviament al mètode de digestió

corresponent a la normativa EPA (Environmental Protection Agency) en l'apartat de “*Microwave Assisted Acid Digestion*”, amb l'objectiu de reduir les interferències de matèria orgànica.

Anàlisis termodinamomecàniques (DMTA)

Els assajos termodinamomecànics van ser enregistrats en un aparell TA DMTA 2980, treballant amb les fixacions de flexió en tres punts per a mesurar les diferents transicions tèrmiques (mòduls d'emmagatzemament i pèrdua, E' i E'' , a més de la $\tan \delta$) en un interval de temperatures entre -100°C i $+250^{\circ}\text{C}$. Es va treballar a velocitats d'escalfament de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i una freqüència de 1Hz. Les mostres analitzades eren de geometria rectangular i tenien un gruix al voltant dels 2 mm. Les dades obtingudes foren analitzades mitjançant el programari Universal Analysis subministrat per TA instruments.

Anàlisis termogravimètriques (TGA)

Les anàlisis termogravimètriques van ser realitzades mitjançant una termobalança Mettler Toledo. Les mostres analitzades es trobaven al voltant dels 5 mg de pes. L'interval de treball era entre els 50°C i els 800°C essent $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ la velocitat d'escalfament emprada, sota atmosfera de nitrogen o aire sintètic amb un flux de 100 ml/min. Les dades foren analitzades mitjançant el programari Mettler STAR.

La calibració de la temperatura es va realitzar emprant dos estàndars, un d'indi (p. f. = 156.6°C) i l'altre d'alumini (p. f. = 660.4°C). Es van mesurar les temperatures d'inici del procés de degradació així com les temperatures en les que la velocitat d'aquest procés era màxima a més del residu carbonós a 700°C .

Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

Els estudis calorimètrics es van dur a terme amb els equips Mettler DSC821e i Mettler DSC822e. El tractament de les dades es va realitzar amb el programa STAR de la mateixa casa comercial. Es va treballar amb 5 mg de mostra aproximadament, utilitzant càpsules d'alumini perforades i sota atmosfera inert (N_2) amb un flux de 100 ml/min.

Les experiències dinàmiques per determinar les entalpies de curat de les barreges preparades es van realitzar a una velocitat d'escalfament de 10°C/min, mentre que per determinar les temperatures de transició vítria (Tg) la velocitat d'escalfament fou de 20°C/min.

La calibració de temperatures 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.

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C i ^{31}P

Els espectres de RMN de ^1H , ^{13}C i ^{31}P van ser enregistrats en un espectròmetre Varian Gemini 300 o 400 amb transformada de Fourier, operant a 300 MHz o 400 MHz per ^1H , a 75.4 MHz o 100.6 MHz per ^{13}C , i a 161.9 MHz per ^{31}P . Els dissolvents emprats van ser cloroform deuterat (CDCl_3) i aigua deuterada (D_2O). Els desplaçaments s'indiquen en ppm prenent com a referència interna el tetrametilsilà (TMS) en el cas de ^1H i ^{13}C , i un capil·lar d'àcid fosfòric (H_3PO_4) en el cas de ^{31}P .

Revelador d'epòxids terminals

La solució reveladora d'epòxids es va preparar en dissoldre 5 g de iodur de sodi i 0.5 g de roig de metil en 100 ml d'n-butanol sec. El revelat de les plaques es realitzà per polvorització de la solució sobre la placa eluïda i posterior escalfament d'aquesta. Els senyals corresponents a l'epòxid terminal destaquen en groc sobre el fons rosat.

Revelador d'alcohols

La solució reveladora d'alcohols es va preparar en dissoldre 0.5 g de vainillina i 2 ml d'àcid sulfúric en 100 ml d'èter etílic. El revelat de les plaques es realitzà en submergir la placa en la solució reveladora i posterior escalfament d'aquesta. Els senyals corresponents a alcohols destaquen en lila fosc sobre fons rosat clar. També revela els senyals d'epòxid.

Determinació de l'equivalent epòxid

Per a la determinació de l'equivalent epòxid es va emprar el mètode de Jay⁸² i Djistra-Dahmen⁸³ en la variant Ciba⁸⁴.

Es pesa una quantitat de la mostra a determinar de l'ordre de 0.001 equivalents, amb precisió de deumilèsima de gram, dins d'un erlenmeyer de 100 ml, i es dissol en 10 ml de

cloroform assecat sobre tamís molecular. S'hi afegeixen 10 ml d'àcid acètic glacial i 2.5 g de bromur de tatraetilamoni. S'agita la mescla mecànicament fins a la total dissolució dels reactius i s'hi addicionen dues gotes d'una dissolució acètica de violeta cristall.

Al mateix temps es prepara una dissolució d'àcid perclòric en àcid acètic 0.1 N, a partir de la dissolució de 0.1 equivalents de HClO_4 (8.61 ml) en un volum d'àcid acètic que s'enrasa a un litre després d'afegir 40 ml d'anhidrid acètic (prèviament destil·lat per tal d'eliminar les impureses que enfosqueixen la dissolució). La dissolució d'àcid perclòric s'estandarditza valorant dissolucions d'un pes conegut (aproximadament 0.16 g) de ftalat àcid de potassi en àcid acètic, utilitzant com a indicador la solució de violeta cristall en àcid acètic, i prenent com a punt final el canvi de color a verd.

Finalment es valora la dissolució de la mescla amb la dissolució de l'àcid perclòric, realitzant abans un assaig en blanc. L'equivalent epòxid es calcula a partir de l'expressió:

$$\text{E.E.} = W / [(A-B) * N]$$

Essent:

W: pes de la substància problema expressat en mg.

A: volum d'àcid perclòric consumit a la valoració de la mostra problema en ml.

B: volum d'àcid perclòric en ml consumit a la determinació del blanc.

N: normalitat de la dissolució d'àcid perclòric en àcid acètic.

Punts de fusió

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

Test UL-94 V modificat¹²⁹

Aquest test d'Underwriters Laboratories és un mètode similar als estàndards de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) o Nacional Fire Protection Association (NFPA).

Les mostres es van preparar seguint la mateixa metodologia que per a les mostres de l'anàlisi dinamomecànic. Així, els materials es van curar seguint tots una mateixa pauta de curat i postcurat en motlles realitzats amb vials prèviament