L'última part d'aquest treball ha consistit en l'avaluació de les propietats mecàniques, tèrmiques i de resistència a la flama dels materials polimèrics sintetitzats. Així doncs s'han avaluat les propietats mecàniques per anàlisi termodinamomecànic, i s'han pogut establir relacions entre els diferents paràmetres i l'estructura química dels materials. També s'ha estudiat l'estabilitat tèrmica dels materials, relacionant la seva estructura química i la presència de fòsfor amb el procés de degradació i la formació de la resta carbonada a elevades temperatures. Finalment, la resistència a la flama s'ha avaluat aplicant el test UL-98, mètode emprat per a materials d'ús en electrònica per comprovar el seu comportament al foc pel que fa al temps de cremat, de propagació de la flama i del goteig del material quan crema.

Els materials es van curar seguint tots una mateixa pauta de curat i postcurat en motlles realitzats amb vials prèviament sil.lanitzats, per evitar l'adhesió de les mostres als motlles. En tots els casos, les mostres es van sotmetre al buit a una temperatura de 50°C durant 2 hores, després del qual es va incrementar la temperatura fins a 140°C. El curat es va dur a terme a aquesta temperatura durant 5 hores i el poscurat a 180°C durant 4 hores.

## 6.1. Estudi de les propietats mecàniques

#### 6.1.1. Introducció

Com ja hem mencionat anteriorment, les reïnes epoxi tenen una gran aplicació industrial gràcies a les seves bones propietats. Unes de les propietats que fan que aquests materials siguin tant àmpliament utilitzats són les propietats mecàniques, ja que tenen un elevat mòdul i una elevada força de tensió<sup>115</sup>.

Un dels mètodes més emprats per caracteritzar les propietats mecàniques de les reïnes epoxi és l'anàlisi termodinamomecànic (DMTA)<sup>105</sup>. Aquesta tècnica ens permet obtenir informació sobre les propietats mecàniques dels materials així com de les seves transicions tèrmiques, principals i secundàries, les quals no són identificables per altres mètodes d'anàlisi tèrmic. La tècnica es basa en aplicar una força oscil.latòria a la mostra i avaluar la seva resposta, donant-nos informació sobre la seva estructura, tant a nivell local com a nivell global. Aquests assaigs es poden realitzar en condicions isotèrmiques a una temperatura prefixada, o bé en

<sup>&</sup>lt;sup>115</sup> Y. W. Chen-Yang, H. F. Lee, C. Y. Yuan; J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.; 38;972 (2000).



condicions dinàmiques, en un interval de temperatura. Com que els materials no són completament elàstics, la deformació que experimenta el material no és instantània, sinó que es produeix al llarg del temps. Així el mòdul mesurat depèn del moment en el que es realitzi la mesura, ja que les cadenes o els seus segments tendeixen a adoptar la conformació d'equilibri que correspon a l'estat de tensió aplicada en el procés conegut com a relaxació. La tensió aplicada és del tipus sinusoïdal i s'expressa com:

## $\acute{0} = \acute{0}_0 \sin \, \grave{u} t$

on  $\mathbf{\hat{o}}_0$  és l'amplitud de la tensió aplicada i  $\mathbf{\hat{u}}$  és la freqüència de la mateixa tensió durant un temps *t*. Aquesta tensió provoca una deformació en la mostra de tipus sinusoïdal que correspon a una expressió com la següent:

$$a = E \circ_0 \sin u t$$

on  $\mathbf{a}$  és la deformació en funció del temps i  $\mathbf{E}$  és el mòdul del material. Atesa la dependència lineal de la tensió amb la deformació, la mateixa expressió es pot escriure com:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 \sin(\mathbf{u}t + \mathbf{a})$$

on  $\mathbf{a}$  representa la màxima deformació que pateix la mostra i  $\mathbf{\ddot{a}}$  és l'angle de desfasament entre la tensió aplicada i la deformació.

**Figura 6.1.1.** Representació del desfasament que existeix entre la tensió aplicada sobre la mostra i la deformació que experimenta.

A la **figura 6.1.1.** es pot veure una representació esquemàtica de la tensió aplicada i la deformació que pateix la mostra així com el desfasament que hi ha entre els dos senyals, a causa del temps de resposta del material a la tensió aplicada.

L'expressió de la resposta del material es pot escriure com:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 [\sin(\mathbf{u}t)\cos\mathbf{a} + \cos(\mathbf{u}t)\sin\mathbf{a}]$$

A partir d'aquesta equació es pot calcular el mòdul complexe  $E^*$ , el mòdul elàstic o d'emmagatzematge E' i un mòdul imaginari o de pèrdua E'', mesurats en pascals  $(Pa)^{116}$ . El mòdul d'emmagatzematge representa la part de l'energia que el material absorbeix en cada cicle de deformació i que després retorna al sistema com a energia de recuperació, associant-se a la part del material que es comporta de forma elàstica. D'altra banda el mòdul de pèrdua representa la part de l'energia que no es recupera i que es dissipa en forma de calor, associant-se a la part viscosa del material. La relació entre aquests dos paràmetres, coneguda com a tangent de pèrdues (tan  $\ddot{a}$ ), reflexa la relació entre l'energia dissipada i la que s'emmagatzema en cada cicle de deformació:

$$E' = a_0 \sin \ddot{a}$$
  $E'' = a_0 \cos \ddot{a}$   $\tan \ddot{a} = E'/E'$ 

Com ja s'ha comentat anteriorment, quan s'aplica una tensió a un material que presenta propietats viscoelàstiques, les molècules o els segments que les formen, necessiten un cert temps per a reorganitzar-se, el temps de relaxació  $\mathbf{\hat{u}t}$ . En les experiències dinàmiques les propietats viscoelàstiques depenen del producte  $\mathbf{\hat{u}t}$  de manera que, per a un material determinat, si la freqüència  $\mathbf{\hat{u}}$  varia, també ho faran les propietats dinamomecàniques. En l'anàlisi dinamomecànic s'acostuma a treballar amb una freqüència fixa i es pren com a variable la temperatura, ja que a mesura que aquesta augmenta, el temps de relaxació disminueix. Així doncs, l'anàlisi termodinamomecànic permet estudiar també les transicions activades tèrmicament que tenen lloc en els materials. Quan la mesura es realitza a una temperatura menor a la que té lloc la transició, la tangent de pèrdues presenta valors baixos ja que la freqüència fixada és més gran que la velocitat a la qual el material tendeix a l'equilibri, és a dir, el seu temps de relaxació és molt més gran. L'estructura es comporta de forma rígida i elàstica i presenta valors alts per a E'. Si pel contrari, la mesura es realitza a temperatures superiors a les de la transició, el sistema assoleix l'estat d'equilibri de manera molt més ràpida que la que imposa la freqüència de l'experiment, és a dir, el temps de relaxació és molt més petit, pel qual tan *ä* i E' presenten valors baixos. En la zona de la transició, a mesura que augmenta la temperatura s'activa el moviment molecular de la cadena o dels segments involucrats en la transició, implicant un augment del fregament i de l'energia dissipada, que es tradueix en un augment de E''. Aquesta situació es manté fins que la freqüència imposada coincideix amb la tendència del sistema a assolir la conformació d'equilibri, punt en el que E'' presenta un màxim, corresponent al màxim d'energia que el sistema pot dissipar a causa del fregament. Un cop superat aquest màxim, l'estructura, que ara té més mobilitat, tendeix a l'equilibri més fàcilment i de manera més ràpida que la que imposa la freqüència de deformació, dissipant així menys energia i presentant valors cada vegada més baixos d'E''.

L'activació tèrmica de les transicions es pot descriure mitjançant l'expressió d'Arrhenius, que descriu la dependència del temps de relaxació  $\hat{\mathbf{0}}$  amb la temperatura<sup>117</sup>, i que es mostra a continuació:

$$\hat{o}(T) = \hat{o}_0 \exp\left(\frac{AE}{RT}\right)$$

on  $\hat{\mathbf{o}}_0$  és el factor pre-exponencial que representa la recíproca de la freqüència de treball,  $\mathbf{\ddot{A}E}$  és l'energia d'activació,  $\mathbf{R}$  és la constant dels gasos i  $\mathbf{T}$  és la temperatura absoluta. La representació del ln(ô) en front a 1/T genera una pendent (E/R), a partir de la qual es pot calcular l'energia d'activació associada a la transició. Aquesta energia d'activació és una font d'informació que permet conèixer el grau d'empaquetament que presenta el termoestable. Així doncs, com més empaquetada estigui una reïna, més gran haurà de ser l'energia d'activació que es necessitarà perquè es doni el procés de relaxació.

Les transicions tèrmiques en polímers, a més a més de com a variacions en el temps de relaxació, es poden descriure també en termes dels canvis en el volum lliure de les cadenes polimèriques. Aquest volum lliure es correspon amb el volum capaç d'acomodar canvis conformacionals de la cadena polimèrica. Si el volum lliure dels segments de la cadena

<sup>&</sup>lt;sup>116</sup> K. P. Menard; *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC press. Boca Raton (1999).

augmenta, també augmentarà la seva capacitat per experimentar canvis conformacionals, i això fa augmentar la mobilitat de les cadenes i per tant el mòdul disminueix. Aquestes transicions es coneixen com  $\tilde{a}$  o  $\hat{a}$  segons la temperatura a la que s'observen i el tipus de moviments que comporten, i junt amb la Tg, transició **a**, són determinants de la temperatura d'aplicació real



d'un material.

**Figura 6.1.2.** Representació ideal del comportament d'un polímer. La corba es divideix en sis regions que corresponen a: (1) moviments locals, (2) vibracions de tensió i deformació d'enllaços, (3) moviments en cadenes laterals o d'àtoms adjacents de la cadena, (4) regió de la Tg, (5) moviments coordinats en la part amorfa de la cadena (6) fusió.

A la **figura 6.1.2.** hi ha representat el comportament ideal d'un polímer, on podem observar les diferents transicions descrites anteriorment. A mesura que passem de temperatures molt baixes, en les que els moviments moleculars estan totalment restringits, a temperatures cada vegada més elevades, observem primer les transicions en estat sòlid. Mentre el material es va escalfant i es va expandint, augmenta el volum lliure de les molècules, i per tant es poden donar moviments d'enllaços localitzats i de cadenes laterals associats a la **transició ã** ( $T_{\tilde{a}}$ ). Si seguim escalfant, el volum lliure entre molècules seguirà augmentant, i hi haurà prou llibertat conformacional pel moviment de cadenes laterals senceres i petits grups localitzats d'àtoms, d'entre quatre i vuit enllaços, transició anomenada **transició â** ( $T_{\tilde{a}}$ ). Si continuem escalfant sobrepassarem la temperatura de transició vítria (Tg), o bé **transició á** ( $T_{\tilde{a}}$ ) en la que les cadenes tenen força llibertat de moviment i es perd la rigidesa.

<sup>&</sup>lt;sup>117</sup> P. K. Gallagher; *Thermal characterization of Polymeric Materials*; E. A. Turi (1997).

En aquest treball els experiments s'han dut a terme amb un anclatge de flexió en tres punts. Per tal de realitzar les mesures dins l'interval de linealitat de la viscoelasticitat, es van fer uns assaigos previs per determinar les dimensions de les provetes i l'amplitud de l'ona de deformació. Es va treballar a una freqüència fixa (1Hz) amb una amplitud de deformació de 20ìm, variant la temperatura amb rampes d'escalfament de 5°C/min, entre -100 i 250°C, tal i com es descriu a la part experimental. Així s'han estudiat els materials obtinguts en curar DGEBA, IHPO-Gly, HEDGE o les seves mescles amb DAT, DDM i BAMPO. En els casos de les reïnes derivades del curat amb HMDA i amb 2DOPO-A, els materials obtinguts mostraren una gran fragilitat que no va permetre l'estudi del seu comportament dinamomecànic.

### 6.1.2. Sistemes derivats de DGEBA

Es van obtenir les propietats dinamomecàniques en funció de la temperatura de les reïnes obtingudes del curat del DGEBA amb diferents amines, començant en l'estat vitri de cada mostra i fins a arribar a l'estat cautxú del material.

El valor del mòdul d'emmagatzematge, E', d'una mostra sòlida a temperatura ambient ens dóna informació sobre la rigidesa del material, és a dir, de la seva resistència a la deformació, i la seva variació en funció de la temperatura ens proporciona informació sobre les condicions límit en les que es poden utilitzar els materials termoestables. A la **figura 6.1.3.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat del DGEBA amb les tres amines citades anteriorment. Normalment aquests mòduls s'expressen en forma de logaritme per tal d'evidenciar els canvis importants en les propietats mecàniques durant la transició vítria. En les corbes registrades es poden apreciar les tres zones característiques: una zona a baixes temperatures que correspon a l'estat vitri del material, i on el mòdul d'emmagatzematge no presenta grans canvis en augmentar la temperatura; la zona de la transició vítria en la que les propietats mecàniques de la reïna canvien bruscament; i finalment, una zona a temperatures elevades que correspon al material en estat cautxú, i que novament presenta una baixa dependència del mòdul amb la temperatura<sup>71</sup>.



**Figura 6.1.3.** Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat del DGEBA amb (a) DAT (---), (b) DDM (---), i (c) BAMPO (---).

En l'estat vitri la duresa es relaciona amb els canvis de l'energia elàstica emmagatzemada en sotmetre el material a petites deformacions a causa de la resistència al moviment dels segments moleculars. El material obtingut del curat del DGEBA amb el BAMPO, que conté grups P=O en la seva estructura, sembla que és el que ofereix més resistència als moviments segmentals i per tant és capaç d'emmagatzemar millor l'energia elàstica, fet que es tradueix en un valor més gran del mòdul d'emmagatzematge en l'estat vitri. En general, es relacionen els valors elevats d'aquest paràmetre amb una elevada densitat d'entrecreuament, encara que alguns autors<sup>118-120</sup> proposen que aquesta densitat d'entrecreuament exerceix poca influència en la rigidesa del material en l'estat vitri, i que depèn més del volum lliure, la interacció entre cadenes, i l'empaquetament molecular. En el nostre cas, la flexibilitat de la xarxa entrecreuada i la seva capacitat per experimentar canvis configuracionals estan condicionades tant per la variació en l'estructura química que suposa el fet de variar l'estructura aromàtica de l'agent de curat, com per l'existència de grups P=O, que són molt polars i facilitarien la formació d'enllaços per ponts d'hidrogen. Aquest factor dificulta el moviment molecular al material final, i com a consequència es tradueix en un valor més gran del mòdul per a la mostra obtinguda del curat del DGEBA amb el BAMPO.

La variació del mòdul d'emmagatzematge, E', en funció de la temperatura ofereix informació sobre les condicions límit en les que es pot utilitzar el material termoestable. En

<sup>&</sup>lt;sup>118</sup> V. B. Grupta, L. T. Drzal, C. Y. Lee; *Polym. Eng. Sci.*; **25**; 812 (1985).

<sup>&</sup>lt;sup>119</sup> E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu; J. Mat. Sci; 24; 69 (1989).

arribar a temperatures properes a les de la Tg, les seves propietats mecàniques disminueixen bruscament pel qual és interessant conèixer a nivell tecnològic la temperatura a la que el material comença a perdre les propietats requerides per a una aplicació determinada. En el nostre cas, per cada una de les tres mostres obtingudes del curat del DGEBA amb les tres amines, s'observa una disminució del mòdul progressiva, al llarg de tot l'experiment, fins que en arribar a les temperatures properes a la Tg es produeix una disminució molt brusca del mòdul.

El mòdul d'emmagatzematge de la zona vítria es veu afectat per factors com ara la història tèrmica, i pel fet que el material no es trobi en el seu estat d'equilibri. Per això, el seu valor no és útil en l'estudi de la densitat de reticulació, sinó que aquest paràmetre s'ha d'avaluar a partir del mòdul d'emmagatzematge en la zona cautxú. La densitat d'entrecreuament d'un material termoestable es pot estimar mitjançant el plateau del mòdul elàstic en l'estat cautxú utilitzant la teoria de l'elasticitat del cautxú<sup>5,121</sup>:

# $E'=\hat{O}\tilde{o}RT$

on **E'** és el mòdul d'emmagatzematge en la zona cautxú ( $Tg + 30^{\circ}C$ ), **Ô** s'anomena "front factor" i el seu valor és la unitat per a cautxús ideals, **R** és la constant dels gasos, i **T** és la temperatura a la que es fa la mesura de E'. A l'expressió anterior, **õ** és la concentració de cadenes de la reïna, altrament coneguda com a densitat d'entrecreuament, o nombre de mols de cadenes de la xarxa per unitat de volum del material entrecreuat. Tot i així, aquesta teoria és estrictament vàlida per a materials de baixa densitat d'entrecreuament, i per tant en termoestables només es podrà emprar en comparacions qualitatives de nivells d'entrecreuament. A la **figura 6.1.3.** podem observar que els valors més grans de E'corresponen a les mostres obtingudes del curat del DGEBA amb BAMPO i DDM, mentre que la mostra obtinguda del curat amb DAT, presenta un valor menor. Això sembla indicar que les mostres amb una densitat d'entrecreuament similar, mentre que la del curat amb DAT tindria una densitat d'entrecreuament similar, mentre que la del curat amb DAT tindria una densitat d'entrecreuament inferior a la de les altres dues mostres.

També podem analitzar el pic de la tangent de pèrdua per tal d'obtenir informació qualitativa sobre l'estructura del polímer, ja que en funció de la seva alçada i de la seva amplada,

<sup>&</sup>lt;sup>120</sup> N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gerard; *Polymer*, **31**; 1245 (1990).

es pot avaluar la densitat d'entrecreuament i l'homogeneïtat de la reïna en canviar la composició del material. En general, com que tan *ä* és la relació entre la component viscosa i la component elàstica, podem assumir que la disminució de l'alçada del pic està associada a una menor mobilitat segmental, i a l'existència d'un menor nombre d'espècies capaces d'experimentar relaxació, i per tant és indicatiu d'una major densitat d'entrecreuament de les mostres. Tal i com podem observar a la **figura 6.1.4.**, l'alçada del pic de tan *ä* que s'associa a la capacitat de l'estructura per desenvolupar una major mobilitat en el procés de relaxació i per tant a la densitat d'entrecreuament, és més gran en el cas de la reïna obtinguda a partir del curat del DGEBA amb BAMPO. Aquest resultat fa pensar en una menor densitat d'entrecreuament per aquest material, mentre que la reïna curada amb DDM sembla presentar la major densitat d'entrecreuament, resultat que no concorda amb el trobat anteriorment.



**Figura 6.1.4.** Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat del DGEBA amb (a) DAT (----), (b) DDM (----), i (c) BAMPO (----).

En general, l'amplitud del pic a mitja alçada es fa més gran a mesura que els modes de ramificació augmenten, cosa que produeix una distribució d'estructures més àmplia, i per tant, l'interval de temperatures en el qual els diferents segments de la xarxa guanyen mobilitat es fa més gran. En el nostre cas, les mostres obtingudes del curat del DGEBA amb DAT, DDM i BAMPO, no van mostrar diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot observar a la **figura 6.1.4**.

<sup>&</sup>lt;sup>121</sup> A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. J. Indictor; J. Polym. Sci.; 54; 175 (1961).

L'anàlisi dinamomecànic també permet la mesura de la Tg dels materials entrecreuats, que es determina com el màxim del mòdul de pèrdues (E") que correspon a la caiguda inicial del mòdul d'emmagatzematge des del valor de l'estat vitri al valor de l'estat cautxú. Altrament, el màxim de la tangent de pèrdua (tan *ä*) també s'associa a la Tg i correspon al punt mig de la variació del mòdul d'emmagatzematge. A la **taula 6.1.1.** es recullen els valors de la Tg obtinguts de les dues mesures, junt als valors obtinguts per DSC. Si observem la taula podem veure que els valors del màxim de tan *ä* són més grans que els valors del màxim d'E", tal i com calia esperar. També podem observar que els valors de Tg obtinguts per DSC són similars als del màxim del mòdul de pèrdua en tots tres casos.

	Transicions secundàries	Tg (°C)		
Agent de curat	T <sub>â</sub> (°C)	DSC	E" <sub>max</sub>	tan ä <sub>max</sub>
DAT	-41	159	165	174
DDM	-43	160	168	186
BAMPO	-49	174	181	191

**Taula 6.1.1.** Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar el DGEBA amb diferents agents de curat.

A més a més de la Tg, en la representació del mòdul de pèrdues E'' també es pot observar una altre transició, a temperatures molt més baixes,  $-50^{\circ}$ C. En les reïnes epoxi existeixen dues transicions secundàries<sup>122</sup>, una relaxació  $\hat{a}$  que normalment apareix entre -70 i - $30^{\circ}$ C i que s'atribueix al moviment dels segments  $-[CH_2CH(OH)CH_2O]$ resultants de l'obertura de l'epòxid i una relaxació  $\tilde{a}$ , cap a  $-140^{\circ}$ C relacionada amb la mobilitat de les unitats metilèniques. En el nostre cas només vam poder observar la relaxació  $\hat{a}$ , associada als moviments dels segments de l'epòxid obert, ja que no es van realitzar els experiments a temperatures menors de  $-100^{\circ}$ C.

#### 6.1.3. Sistemes derivats d'IHPO-Gly

<sup>&</sup>lt;sup>122</sup> P. Guerrero, K. De la Caba, A. Valea, M. A. Corcuera, I. Mondragon; *Polymer*, 37; 2195 (1996).

També es va dur a terme l'estudi de les propietats dinamomecàniques mitjançant DMTA de les reïnes obtingudes a partir del curat d'IHPO-Gly amb les amines emprades en l'estudi del DGEBA (DAT, DDM i BAMPO), per caracteritzar aquests materials i comparar els resultats obtinguts en ambdós casos.



**Figura 6.1.5.** Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat de l'IHPO-Gly amb (a) DAT (---), (b) DDM (---), i (c) BAMPO (---).

A la **figura 6.1.5.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts. Podem observar que el comportament és similar al cas del DGEBA, tant pel que fa al valor del mòdul de l'estat vitri com de l'estat cautxú. Cal considerar que en aquest cas tots els materials contenen grups P=O en la seva estructura, que com ja s'ha esmentat faciliten la interacció entre cadenes i la formació d'enllaços per ponts d'hidrogen i sembla que en el cas en què l'agent de curat també conté aquestes unitats, la rigidesa del material és més elevada. Pel que fa a la densitat d'entrecreuament, sembla que ara les diferències entre els agents de curat siguin més acusades, i la major densitat d'entrecreuament observada correspon al cas en què s'ha emprat DDM com a agent de curat.

A la **figura 6.1.6.** hi ha representada la tan *ä* respecte a la temperatura, i podem observar que l'alçada del pic de tan *ä* que s'associa a la densitat d'entrecreuament és més gran per la mostra derivada de l'entrecreuament amb BAMPO, com ja succeïa en el cas del DGEBA. En aquest cas, les mostres obtingudes del curat de l'IHPO-Gly amb DAT, DDM i BAMPO, tampoc no van mostrar diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot observar a la **figura 6.1.6.** 



**Figura 6.1.6.** Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat de l'IHPO-Gly amb DAT (---), DDM (---), i BAMPO (---).

A la **taula 6.1.6.** es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims tant de tan  $\ddot{a}$  com del mòdul de pèrdua E'', junt als valors obtinguts per DSC. A més a més de la Tg, també podem observar la transició **b**, a temperatures més baixes, que ja hem comentat abans, i que apareix a temperatures semblants a les del cas del DGEBA.

Taula 6.1.6. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar l'IHPO-Gly amb diferents agents de curat.

	Transicions secundàries	Tg (°C)		
Agent de curat	$T_{\hat{a}}(^{\circ}C)$	DSC	E" <sub>max</sub>	tan ä <sub>max</sub>
DAT	-59	72	62	70
DDM	-56	88	80	95
BAMPO	-58	92	80	95

## 6.1.4. Sistemes derivats d'HEDGE

De la mateixa manera que en els dos casos anteriors, es va dur a terme l'estudi de les propietats dinamomecàniques mitjançant DMTA de les reïnes obtingudes a partir del curat de l'HEDGE, començant en l'estat vitri de cada mostra i fins a arribar a l'estat cautxú del material. Les amines utilitzades en aquest cas foren DDM i BAMPO, ja que el material obtingut del curat de l'HEDGE amb el DAT no presentava suficient integritat mecànica.

**Figura 6.1.7.** Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat de l'HEDGE amb (a) DDM (—), i (b) BAMPO (---).



A la **figura 6.1.7.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les reïnes obtingudes en curar l'HEDGE amb les dues amines citades. Podem observar que, igual que en el cas de les reïnes obtingudes del curat del DGEBA i de l'IHPO-Gly amb aquestes dues amines, obtenim un mòdul més elevat en l'estat vitri per al material curat amb BAMPO que per al material curat amb DDM. Així mateix, en l'estat cautxú s'aprecia un lleuger augment de la densitat d'entrecreuament en el cas del curat amb DDM.

A la **figura 6.1.8.** hi ha representada la tan  $\ddot{a}$  respecte a la temperatura, i podem observar que l'alçada del pic de tan  $\ddot{a}$ , que s'associa a la densitat d'entrecreuament, no és gaire diferent en tots dos casos, a diferència del que passava en les reïnes obtingudes del curat del DGEBA i de



103

l'IHPO-Gly. Així doncs, arribem a la mateixa conclusió que a la que havíem arribat amb el valor d'E' en l'estat cautxú, observant les alçades de les tan *ä* podríem dir que el material que té una densitat d'entrecreuament menor és l'obtingut del curat amb BAMPO, i el que la tindria major seria el material obtingut del curat amb DDM.

**Figura 6.1.8.** Tangent de pèrdua en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat de l'HEDGE amb (a) DDM (—), i (b) BAMPO (---).

En aquest cas, igual que en el cas de l'IHPO-Gly, les mostres obtingudes del curat de l'HEDGE amb DDM i BAMPO tampoc van mostrar diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot observar a la **figura 6.1.8**.

A la **taula 6.1.3.** es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims de tan  $\ddot{a}$  i del mòdul de pèrdua E", junt als valors obtinguts per DSC. La representació dels mòduls de pèrdua respecte a la temperatura de les mostres obtingudes en curar l'HEDGE amb els dos agents de curat, mostren les transicions corresponents a les Tg's, així com la transició  $\hat{a}$  ja descrita per als sistemes DGEBA i IHPO-Gly.

	Transicions secundàries	Tg (°C)		
Agent de curat	T <sub>â</sub> (°C)	DSC	E" <sub>max</sub>	tan ä <sub>max</sub>
DDM	-43	50	79	87
BAMPO	-48	82	91	101

Taula 6.1.3. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar l'HEDGE amb diferents agents de curat.

Finalment, el comportament termodinamomecànic de les mostres obtingudes a partir de les diferents reïnes epoxi i amb diferents agent de curat, DDM o BAMPO es compara a la **figura 6.1.9.** Com es pot veure, la major densitat d'entrecreuament estimada a partir del valor del mòdul d'enmagatzematge a l'estat cautxú, correspon a les mostres derivades de DGEBA o HEDGE entrecreuades amb DDM o BAMPO, mentre que les mostres derivades d'IHPO-Gly



presenten una menor densitat d'entrecreuament. Aquest resultat posa de manifest l'efecte de

l'estructura química del diglicidil en la densitat d'entrecreuament.

**Figura 6.1.9.** Mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat (a) del DGEBA (—), (b) de l'IHPO-Gly (---), i (c) de l'HEDGE (----) amb (A) DDM i (B) BAMPO.

#### 6.1.5. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/HEDGE

## a). Mescles curades amb DAT

Com ja hem comentat al capítol anterior, per tal de disminuir la quantitat de fòsfor present en les reïnes finals obtingudes en el curat de l'IHPO-Gly amb el DAT, es van afegir diferents quantitats d'HEDGE en les mescles abans de curar, de manera que es van obtenir reïnes epoxi fosforades amb un 1, 3, 5 i 7% de fòsfor en la reïna final. En tots els casos, però, es van obtenir mostres amb unes propietats mecàniques molt dolentes, i no va ser possible aconseguir provetes adequades per realitzar les mesures de DMTA. Així doncs no es va poder realitzar l'estudi de les propietats dinamomecàniques de les mostres obtingudes en el curat del sistema IHPO-Gly/HEDGE amb DAT.

#### b). Mescles curades amb DDM

De la mateixa manera que en el cas anterior, per tal de disminuir la quantitat de fòsfor present en les reïnes finals obtingudes en el curat de l'IHPO-Gly amb el DDM, es van afegir diferents quantitats d'HEDGE en les mescles abans de curar, de manera que es van obtenir reïnes epoxi fosforades amb un 1, 3, 5 i 7% de fòsfor en la reïna final. Així doncs, es va realitzar l'estudi de les propietats dinamomecàniques mitjançant DMTA dels materials obtinguts, començant com en els casos anteriors en l'estat vitri de cada mostra i fins a arribar al seu estat cautxú.

A la **figura 6.1.11.** es troben representats els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les reïnes obtingudes del curat de les mescles d'IHPO-Gly i d'HEDGE en diferents proporcions amb DDM. Podem observar que en l'estat vitri no s'observen grans diferències en el valor del mòdul, essent aquest similar en tots els casos. En augmentar la

temperatura el valor del mòdul va disminuint progressivament, fins que en arribar a temperatures properes a les de la Tg els materials comencen a perdre les seves propietats mecàniques i el mòdul disminueix bruscament.



**Figura 6.1.11.** Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE amb DDM: (a) IM-7.1(---), (b) IHM-7(-----), (c) IHM-5 (----), (d) IHM-3 (----), (e) IHM-1 (---), (f) HM-0 (-----).

Si ens fixem en la zona de l'estat cautxú del material, podem veure que el mòdul és més gran en les mostres que menys contingut de fòsfor tenen, i els valors més petits corresponen a les mostres amb un contingut de fòsfor més gran. Això indicaria que les mostres amb menor quantitat de fòsfor, inclosa l'obtinguda del curat de l'HEDGE amb DDM que no conté fòsfor, tenen una densitat d'entrecreuament més gran que les que tenen un contingut de fòsfor més elevat.

A la **figura 6.1.12.** hi ha representada la tan *ä* respecte a la temperatura i podem observar que l'alçada del pic és similar en tots els casos, excepte en el cas de la mostra obtinguda del curat de la mescla que conté un 5% de fòsfor que seria una mica més gran que els altres, i que indicaria que té una densitat d'entrecreuament lleugerament menor. En canvi, en el cas de la mostra obtinguda del curat de la mescla que conté un 3% de fòsfor s'observa que presenta un pic amb una alçada lleugerament menor a la de la resta, el que indicaria que la densitat d'entrecreuament superior, fet que difereix de les observacions del mòdul en estat cautxú.



**Figura 6.1.12.** Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE amb DDM: (a) IM-7.1 (— -), (b) IHM-7 (— - -), (c) IHM-5 (---), (d) IHM-3 (---), (e) IHM-1 (—), (f) HM-0 (——).

Igual que en la majoria dels casos estudiats fins ara, tampoc en aquest cas s'observen diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot veure a la **figura 6.1.12.**, i també s'observa en tots els casos la presència d'un petit pic sobre els  $-50^{\circ}$ C corresponent a la relaxació  $\hat{a}$  dels materials.

A la **taula 6.1.4.** es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims tant de tan  $\ddot{a}$  com del mòdul de pèrdua E", junt als valors obtinguts per DSC. Si observem la taula podem veure que també en aquest cas els valors del màxim de tan  $\ddot{a}$  són més grans que els valors del màxim d'E", igual que en tots els estudis fets fins ara.

**Taula 6.1.4.** Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar l'IHPO-Gly, l'HEDGE i el sistema IHPO-Gly/HEDGE amb DDM.

Transicions secundàries

Tg (°C)

Agent de curat	Proporció molar <sup>a</sup>	$T_{\hat{a}}(^{\circ}C)$	DSC	E" <sub>max</sub>	tan ä <sub>max</sub>
IM-7.1	-	-56	88	80	95
IHM-7	1.95/0.05	-52	72	78	90
IHM-5	1.25/0.75	-48	87	94	103
IHM-3	0.75/1.25	-59	83	73	90
IHM-1	0.2/1.8	-41	77	84	89
HM-0	-	-43	50	79	87

<sup>a</sup> Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/HEDGE.

Com ja hem comentat abans, a temperatures baixes, sobre els -50°C, es pot observar una altra transició, que igual que hem vist en tots els estudis realitzats fins ara, es tracta d'una transició  $\hat{a}$  que està provocada pel moviment dels segments dels epòxids oberts.

Arribem a la conclusió doncs que el percentatge d'IHPO-Gly present en les mostres obtingudes del curat amb DDM de les mescles d'IHPO-Gly i HEDGE en diferents proporcions, no influeix gaire en la densitat d'entrecreuament de les mostres, tot i que s'observa una lleugera diferència que sembla indicar que la major presència de fòsfor desafavoriria l'entrecreuament de la mostra, fent que aquelles que continguin més quantitat d'aquest element tinguessin una densitat d'entrecreuament menor.

## 6.1.6. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/DGEBA

## a). Mescles curades amb DAT

Es van analitzar les propietats termodinamomecàniques mitjançant DMTA, començant com en els casos anteriors en l'estat vitri de cada mostra i fins a arribar al seu estat cautxú, de les reïnes obtingudes a partir del sistema IHPO-Gly/DGEBA/DAT amb diferents proporcions d'IHPO-Gly i DGEBA, de manera que les mostres tenien diferents percentatges de fòsfor en la seva estructura, essent aquest d'1, 3, 5 i 7%.

A la **figura 6.1.13.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les diferents mostres obtingudes, i podem veure que en l'estat vitri no s'observen grans diferències en el valor del mòdul essent aquest similar en tots els casos. Podem observar que, igual que passava en les mescles realitzades amb IHPO-Gly i HEDGE, a mesura que anem augmentant la temperatura el valor del mòdul va disminuint progressivament fins que en arribar a temperatures properes a les de la Tg els materials comencen a perdre les seves propietats mecàniques i el mòdul disminueix bruscament.

**Figura 6.1.13.** Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA amb DAT: (a) IT-7.8 (—), (b) IDT-7 (— -), (c) IDT-5 (——), (d) IDT-3 (— - -), (e) IDT-1 (---), (f)DT-0 (---).

Si ens fixem en la zona de l'estat cautxú del material, podem veure que en aquest cas les diferències en el valor del mòdul es fan més grans, i que aquest augmenta a mesura que disminueix la proporció d'IHPO-Gly. Això sembla indicar que la introducció del glicidil fosforilat alifàtic comporta una disminució de la densitat d'entrecreuament.



**Figura 6.1.14.** Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA amb DAT: (a) IT-7.8 (—), (b) IDT-7 (—-), (c) IDT-5 (——), (d) IDT-3 (— --), (e) IDT-1 (---), (f) DT-0 (---).

A la **figura 6.1.14.** hi ha representada la tan *ä* respecte a la temperatura i podem observar que l'alçada del pic augmenta en augmentar la proporció d'IHPO-Gly en la mostra curada, el que indica que en augmentar el seu percentatge disminueix la densitat d'entrecreuament de les mostres. Aquesta observació concorda amb les extretes dels valors del mòdul en estat cautxú.

Igual que en la majoria dels casos estudiats fins ara, tampoc en aquest cas s'observen diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot observar a la **figura 6.1.14.**, on també s'aprecia la presència d'un petit pic sobre -50°C corresponent a una transició  $\hat{a}$  dels materials.

		Transicions secundàries		Tg	(°C)
Mostra	Proporció molar <sup>a</sup>	T <sub>â</sub> (°C)	DSC	E" <sub>max</sub>	tan ä <sub>max</sub>
IT-7.8	-	-59	72	62	70
IDT-7	1.8/0.2	-53	86	68	78
IDT-5	1.3/0.7	-51	105	92	100
IDT-3	0.8/1.2	-50	122	109	118
IDT-1	0.25/1.75	-40	128	146	152
DT-0	-	-41	159	165	174

**Taula 6.1.5.** Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar les mescles d'IHPO-Gly i DGEBA en diferents proporcions amb DAT.

<sup>a</sup> Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly7HEDGE.

A la **taula 6.1.5.** es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims tant de tan *ä* com del mòdul de pèrdua E", junt als valors obtinguts per DSC. Si observem la taula podem veure que també en aquest cas els valors del màxim de tan *ä* són més grans que els valors del màxim d'E", igual que en tots els estudis fets fins ara. Podem observar també que els valors de Tg obtinguts per DSC són més similars als del màxim de tan *ä* exceptuant els casos de les mostres IDT-1 i DT-0.

## b). Mescles curades amb DDM

Es van analitzar les propietats dinamomecàniques mitjançant DMTA, començant com en els casos anteriors en l'estat vitri de cada mostra i fins a arribar al seu estat cautxú, de les



reïnes obtingudes a partir del sistema IHPO-Gly/DGEBA/DDM amb diferents proporcions d'IHPO-Gly i DGEBA, de manera que les mostres tenien diferents percentatges de fòsfor en la seva estructura, essent aquest d'1, 3, 5 i 7%.

A la **figura 6.1.15.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les diferents mostres obtingudes, i podem observar que els valors del mòdul en estat vitri són molt similars en tots els casos.

**Figura 6.1.15.** Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA amb DDM: (a) IM-7.1(— -), (b) IDM-7 (—), (c) IDM-5 (---), (d) IDM-3 (---), (e) IDM-1 (— -), (f) DM-0 (—).

Si ens fixem en la zona de l'estat cautxú del material, podem veure que també en aquest cas les diferències en el valor del mòdul es fan més grans, i que aquest augmenta a mesura que disminueix la quantitat d'IHPO-Gly disminuint la densitat d'entrecreuament de les mostres.

A la **figura 6.1.16.** hi ha representada la tan *ä* respecte a la temperatura i podem observar que l'alçada del pic és similar en els casos en què les mostres contenen una major quantitat d'IHPO-Gly. En canvi, en els casos de les mostres obtingudes del curat de la mescla que conté un 1% de fòsfor i de la de DGEBA curada amb DDM, s'observa que presenten un pic amb una alçada menor que la de la resta, indicant que la densitat d'entrecreuament per aquestes

mostres és lleugerament superior. Aquests resultats tornen a coincidir amb els extrets dels valors del mòdul en estat cautxú.



**Figura 6.1.16.** Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA amb DDM: (a) IM-7.1 (— -), (b) IDM-7 (—), (c) IDM-5 (---), (d) IDM-3 (---), (e) IDM-1 (— - -), (f) DM-0 (—).

Igual que en la majoria dels casos estudiats fins ara, tampoc en aquest cas s'observen diferències significatives en l'amplada del pic, i s'aprecia la presència d'un petit pic sobre -  $50^{\circ}$ C corresponent a una transició  $\hat{a}$  dels materials.

A la **taula 6.1.6.** es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims tant de tan  $\ddot{a}$  com del mòdul de pèrdua E", junt als valors obtinguts per DSC. Si observem la taula podem veure que també en aquest cas els valors del màxim de tan  $\ddot{a}$  són més grans que els valors del màxim d'E", igual que en tots els estudis fets fins ara.

Arribem a la conclusió doncs que la proporció d'IHPO-Gly present en les mostres obtingudes del curat, tant amb DAT com amb DDM dels sistemes IHPO-Gly/DGEBA, modifica la densitat d'entrecreuament de manera que els sistemes més rics en el glicidil alifàtic semblen tenir un valor menor d'aquest paràmetre. De manera concordant s'observa la variació esperada en la Tg.