

Taula 6.1.6. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar les mescles d'IHPO-Gly i DGEBA en diferents proporcions amb DDM.

Mostra	Proporció molar ^a	Transicions secundàries		Tg (°C)	
		T _g (°C)	DSC	E'' _{max}	tan δ _{max}
IM-7.1	-	-56	88	80	95
IDM-7	1.96/0.4	-44	95	100	108
IDM-5	1.41/0.59	-44	88	101	111
IDM-3	0.85/1.15	-42	73	131	138
IDM-1	0.28/1.72	-35	125	153	169
DM-0	-	-43	160	168	186

^a Proporció molar entre els dosglicidils.

6.2. Estudi de les propietats tèrmiques

6.2.1. Introducció

La susceptibilitat a la degradació tèrmica d'un polímer està determinada pel seu pes molecular, el seu grau d'entrecruament, l'estructura de la cadena principal i dels substituents, i dels grups finals que té. A més a més, també hi influeixen la presència de càrregues, pigments, estabilitzants, plastificants i retardants de la flama. Quan se supera una certa temperatura límit, comencen a produir-se els canvis químics que en la majoria dels casos condueixen a una pèrdua de les propietats del material. Existeix un gran nombre de mètodes que permeten l'estudi d'aquesta degradació tèrmica, que inclouen la mesura i el seguiment de les propietats físiques del material, la detecció de canvis químics o l'avaluació de la velocitat de degradació en funció del temps o de la temperatura. Entre les diferents tècniques emprades¹²³ es troben l'espectroscòpia d'infraroig (IR), la quimioluminiscència, la microscòpia electrònica d'escombrat (SEM) i les tècniques d'anàlisi tèrmic¹²⁴. Entre aquestes últimes destaca l'anàlisi termogravimètric (TGA) i la termogravimetria acoblada a diferents detectors, encara que també es poden emprar tècniques com ara la calorimetria diferencial de rastreig (DSC), l'anàlisi

¹²³ T. Zaharescu; *Polym. Test.*; **20**; 3 (2001).¹²⁴ E. A. Turi; *Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Academic Press (1997).

termomecànic (TMA) o l'anàlisi dinamomecànic (DMA). Totes aquestes tècniques tenen grans avantatges ateses les seves característiques de rapidesa, reproductibilitat, sensibilitat i versatilitat.

La termogravimetria (TGA) es basa en la mesura de la variació de la massa del material en front al temps i/o a la temperatura, i permet obtenir informació tant de la composició de la mostra (volàtils, monòmers, additius, càrregues, etc.), com de la seva estabilitat tèrmica i del seu procés de degradació. La mesura es pot dur a terme en atmosfera inert (nitrogen o argó) o bé en atmosfera oxidant (oxigen o aire), podent determinar el residu final, el qual pot ser relacionat amb la inflamabilitat d'un polímer¹²⁵. Així doncs, els materials resistents a la flama es caracteritzen per presentar una elevada estabilitat tèrmica en condicions anaeròbies i un residu elevat a altes temperatures¹²⁶. Aquest residu forma una capa protectora que limita la producció de gasos combustibles i/o fums tòxics, disminueix la calor de reacció i la conductivitat tèrmica i disminueix d'aquesta manera la inflamabilitat del material.

Com ja hem comentat anteriorment, el BAMPO és una amina fosforada que ha estat àmpliament descrita, i existeixen diferents treballs^{31,68,79} en els que s'han estudiat els seus mecanismes de degradació, mitjançant la tècnica de TGA, combinant-la amb altres tècniques que ajuden a caracteritzar el residu obtingut, com poden ser la ressonància magnètica nuclear de sòlids, l'espectroscòpia d'infraroig, o la difracció de raig X. Es troba descrit que aquesta amina no fa variar l'estabilitat tèrmica de la reïna epoxi, però sí que en fa augmentar la quantitat de residu carbonós obtingut al final de l'experiment i que també fa variar la composició dels gasos que es desprenen en la combustió: disminució d'aigua, hidrocarburs alifàtics i cetones, i augment d'hidrocarburs aromàtics. Això ens indica que la presència de BAMPO en la reïna epoxi fa modificar el seu mecanisme de degradació. El residu carbonós obtingut de la degradació tèrmica de reïnes epoxi curades amb BAMPO, és sensible a l'oxidació tèrmica ja que disminueix quan la degradació es fa en atmosfera d'aire enlloc d'una atmosfera de nitrogen.

La primera etapa de la degradació de la reïna epoxi sembla ser la descomposició tèrmica dels grups hidroxil secundaris mitjançant la deshidratació, que precedeix a l'escissió de la cadena (**figura 6.2.1.**). Els dobles enllaços C=C que es formen en aquesta etapa indueixen l'escissió en β dels enllaços alifàtics C-O o C-N. El mecanisme de fragmentació d'aquesta primera etapa de la descomposició tèrmica d'una reïna epoxi és conegut per compostos que no

¹²⁵ D. W. Van Krevelen; *Polymer*; **16**; 615 (1975).

contenen fòsfor. L'escissió dels enllaços C-N, C-O i C-C s'observa per sobre de 340°C on comença la pèrdua de pes en una reïna epoxi. A aquestes temperatures els mecanismes homolítics esdevenen importants i s'observa un increment de la concentració de radicals lliures en el residu sòlid.

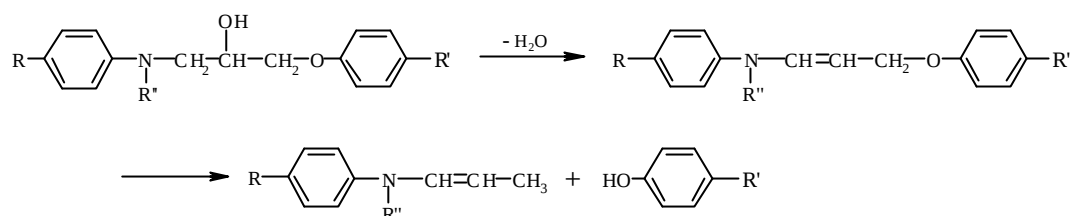


Figura 6.2.1. Esquema de les primeres etapes de la degradació tèrmica de les reïnes epoxi curades amb amines aromàtiques.

Sembla ser que el BAMPO, en aquesta etapa posterior, contribueix a la generació de radicals lliures en el residu sòlid el que es podria explicar per l'elevada mobilitat dels hidrògens del grup metil unit a P=O (**figura 6.2.2.**). Aquests radicals poden acumular-se i reaccionar, promovent la polimerització i la formació de restes carbonades, ja sigui per addició a les estructures insaturades o per combinació amb altres radicals que s'hagin format en etapes anteriors.

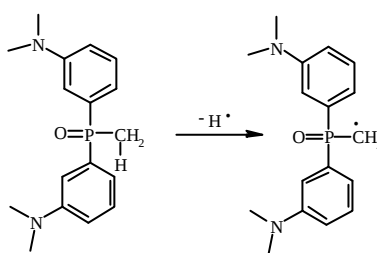


Figura 6.2.2. Esquema de la formació de radicals lliures a partir del BAMPO.

¹²⁶ M. Banks, J. R. Ebdon, M. Johnson; *Polymer*, **34**; 4547 (1993).

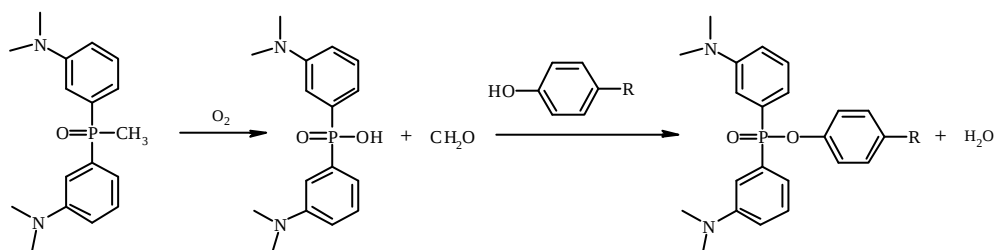
També es detecta la formació d'esters fosfòrics en la degradació tèrmica oxidativa, mitjançant l'oxidació del grup metil del BAMPO seguida de la interacció amb estructures fenòliques presents al medi generades en la degradació del DGEBA. (**figura 6.2.3.**).

Figura 6.2.3. Esquema de la formació d'esters fosfòrics a partir del BAMPO i compostos fenòlics presents al medi.

6.2.2. Prepolímer derivat de l'IHPO i DGEBA

A la **taula 6.2.1.** podem veure les dades obtingudes mitjançant l'anàlisi de TGA realitzat tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire de les mostres obtingudes en curar el prepolímer amb dues amines primàries (DAT i BAMPO). No s'observen grans diferències entre els dos materials obtinguts en entrecreuar el prepolímer amb les dues amines, ja que tots dos tenen una estabilitat tèrmica similar, tant en atmosfera d'aire com en atmosfera de nitrogen.

Taula 6.2.1. Propietats tèrmiques dels materials derivats dels prepolímers.



Agent de curat	%P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c	T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c
		(°C) ^a	(°C) ^b		(°C) ^a	(°C) ^b	
DAT	4.8	347	418	18	341	410	15
BAMPO	5.4	359	414	17	330	410	11

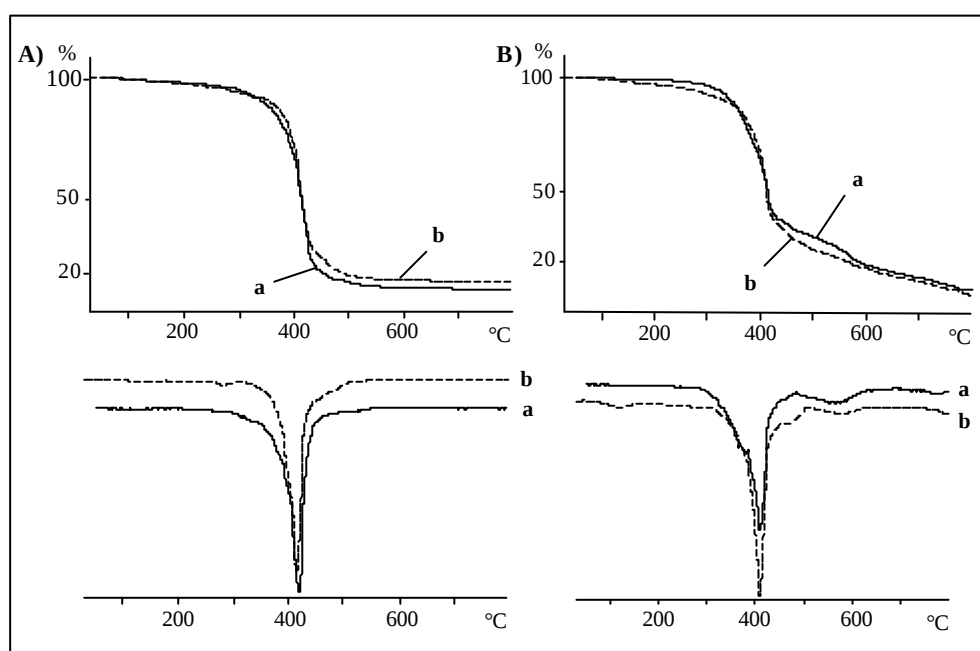
^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^c Residu carbonós que queda als 700°C.

Podem observar que en els dos casos els polímers són més estables en nitrogen que en aire, tot i que les diferències són petites. Cal destacar que tampoc s'observen diferències significatives en els residus obtinguts entre el prepolímer entrecreuat amb el DAT i el que ha estat entrecreuat amb l'amina fosforada (BAMPO), fet que indica que en aquest cas l'augment de la quantitat de fòsfor no influeix en la formació de més quantitat de residu.

La degradació dels polímers en atmosfera d'aire és un procés complex, en el que es poden intuir més d'una etapa de degradació, tal i com es pot veure a la **figura 6.2.4.**, ja que la primera derivada de les corbes de TGA realitzades en atmosfera d'aire, presenta un pic de gran intensitat, i es poden intuir altres pics que indiquen que el procés de degradació en aire és més complex que en nitrogen. També podem destacar que el fet d'introduir més fòsfor en l'agent de curat no influeix en el mecanisme de degradació del prepolímer entrecreuat, ja que no s'observen diferències significatives entre les derivades de les corbes de cada un dels materials,



ni en atmosfera de nitrogen ni en atmosfera d'aire.

Figura 6.2.4. Corbes de TGA i primeres derivades de les mateixes del prepolímer derivat de l'IHPO i DGEBA curat amb DAT(—) i BAMPO (---), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

6.2.3. Sistemes derivats de DGEBA

Com ja hem mencionat en el capítol anterior, l'estudi de la reacció d'entrecreuament del DGEBA amb amines primàries ha estat àmpliament descrit a la literatura¹⁰⁵, i també les propietats dels materials obtinguts. Tot i així es va decidir d'estudiar les propietats tèrmiques de les reines obtingudes del curat del DGEBA amb diferents amines primàries (HMDA, DAT, DDM, BAMPO i 2DOPO-A) per tal de comparar els resultats obtinguts amb els dels sistemes derivats del glicidil fosforilat.

Les corbes de TGA dels materials obtinguts en atmosfera de nitrogen i d'aire es mostren a la **figura 6.2.5**, juntament amb les seves derivades. A la **taula 6.2.2** es recullen les dades més representatives d'aquestes corbes: temperatura corresponent al 10% de pèrdua de pes ($T_{10\%}$), temperatura a la que la velocitat de degradació és màxima (T_{max}) i residu a 700°C. Com es pot observar, en atmosfera de nitrogen tant la $T_{10\%}$ com la T_{max} són més elevades en el cas del curat amb les amines aromàtiques, exceptuant el material obtingut del curat amb 2DOPO-A, que presenta una temperatura d'inici de la degradació menor i dues etapes en la corba derivada, que indiquen una major complexitat en el procés. El residu a elevada temperatura també són més elevats pels materials curats amb amines aromàtiques, sense que s'observi un efecte significatiu provocat per la presència de fòsfor.

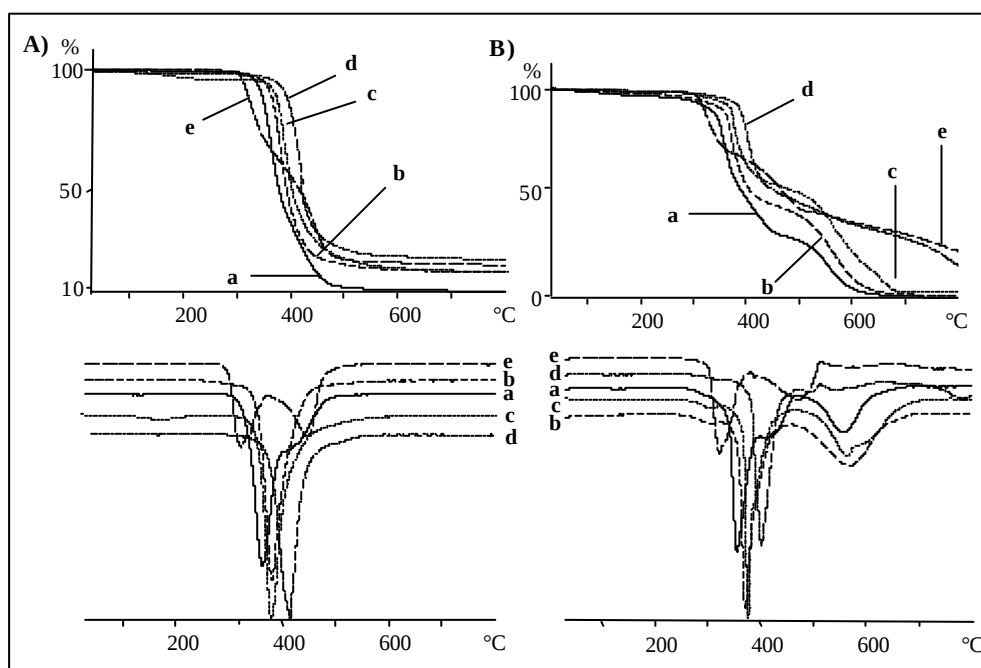


Figura 6.2.5. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes del DGEBA curat amb (a) HMDA (—), (b) DAT (---), (c) DDM (···), (d) BAMPO (-·-·-), i (e) 2DOPO-A (—), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Pel que fa als termogrames enregistrats en atmosfera d'aire, no s'observen variacions importants de les temperatures corresponents al 10% de pèrdua de pes ni de les temperatures corresponents a la velocitat màxima de degradació respecte a les obtingudes en atmosfera de nitrogen. El residu a elevada temperatura, però, sí que mostra que en el cas del curat amb amines fosforilades s'obtenen residus al voltant del 20%, mentre que quan la estructura final no conté aquest element es produeix la degradació total com calia esperar. Un altra diferència important és la forma de les corbes derivades que indica l'existència d'un procés a temperatures entre 500°C i 600°C, que correspon a la degradació oxidant de la resta carbonada i que s'observa només en aquells casos en què el material no conté fòsfor. Sembla ser doncs, que la presència de fòsfor inhibeix aquest procés degradatiu i produeix la formació d'un residu en atmosfera oxidant, comportament que es relaciona amb la millora de les propietats retardants de la flama del material.

Taula 6.2.2. Propietats tèrmiques dels materials derivats del DGEBA.

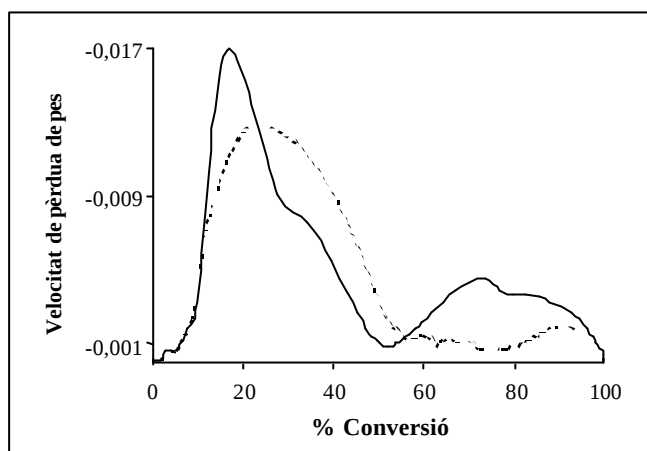
Agent de curat	%P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c	T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c
		(°C) ^a	(°C) ^b		(°C) ^a	(°C) ^b	
HMDA	-	345	362	13	326	353,556	0
DAT	-	363	379	16	349	370,568	0
DDM	-	367	382	18	368	375,566	0
BAMPO	3.3	387	413	22	387	400	21
2DOPO-A	2.4	319	323,445	19	319	320,471	23

^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^c Residu carbonós que queda als 700°C.

Per a il·lustrar millor aquesta diferència de comportament en la degradació en atmosfera oxidativa entre un material que conté fòsfor i un que no en conté, s'ha representat la velocitat de pèrdua de pes respecte a la pèrdua de pes (**figura 6.2.6**). Com es pot veure la velocitat de degradació de la mostra que conté fòsfor és significativament inferior a la de la mostra que no en conté per a pèrdues de pes superiors al 60%. Aquest comportament coincideix amb el



mecanisme d'actuació del fòsfor, que promou la formació d'un residu intumescent que dificulta la degradació a elevades temperatures en atmosfera oxidant.

Figura 6.2.6. Representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió en atmosfera de nitrogen del DGEBA curat amb DDM (—) i BAMPO (---).

6.2.4. Sistemes derivats d'IHPO-Gly

Per tal de caracteritzar el nous sistemes derivats de l'IHPO-Gly en aquest apartat es descriuen en primer lloc els resultats de l'anàlisi termogravimètric dels materials obtinguts del curat catalític amb diferents iniciadors i amb quantitats estequiomètriques de DICY i HPA. En una segona part es comparen els resultats de TGA dels materials derivats del curat amb les amines primàries abans esmentades.

a). Sistemes derivats d'IHPO-Gly i DICY, DMAP, $BF_3 \cdot MEA$ o HPA

A la **taula 6.2.3.** podem observar les dades dels TGA realitzats, tant en atmosfera de N_2 com en atmosfera d'aire, dels polímers obtinguts del curat de l'IHPO-Gly amb catalitzadors catiònics ($BF_3 \cdot MEA$), catalitzadors aniònics (DMAP), i quantitats estequiomètriques d'agents de curat com ara el l'HPA o la DICY. A la taula es mostra la temperatura a la qual es produeix el 10% de la pèrdua de pes, la temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima, i el residu carbonós que queda als 700°C.

Taula 6.2.3. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly.

Agent de curat	%P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°}	T _{10%}	T _{max}	R _{700°}
		(°C) ^a	(°C) ^b	c ^c	(°C) ^a	(°C) ^b	c ^c
HPA	6.4	344	398	6	283	387	11
BF ₃ ·MEA	8.1	331	380	14	320	372	21
DMAP	8.4	349	396	13	316	377	29
DICY (3:1)	8.6	339	390	10	308	364	30

^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.^c Residu carbonós que queda als 700°C.

Si observem la temperatura a la que les reïnes perden el 10% en massa, i la temperatura que correspon a la màxima velocitat de pèrdua de massa, podem dir que tant en un cas com en l'altre, les reïnes són lleugerament menys estables en aire que en nitrogen.

En aquest cas els polímers obtinguts presenten residus elevats a alta temperatura en atmosfera de nitrogen, si es considera la seva estructura alifàtica. En atmosfera oxidant aquest residus augmenten com a conseqüència de la presència de fòsfor. Les corbes de TGA i les seves derivades (**figura 6.2.7.**) tant en aire com en nitrogen semblen indicar l'existència d'un procés de degradació majoritari exceptuant el material curat amb DICY que mostra un comportament més complex. Cal destacar que en atmosfera d'aire no s'observa la degradació oxidant del residu carbonós, a temperatures superiors a 560°C, fet que es justifica per la presència de fòsfor en l'estructura final del material.

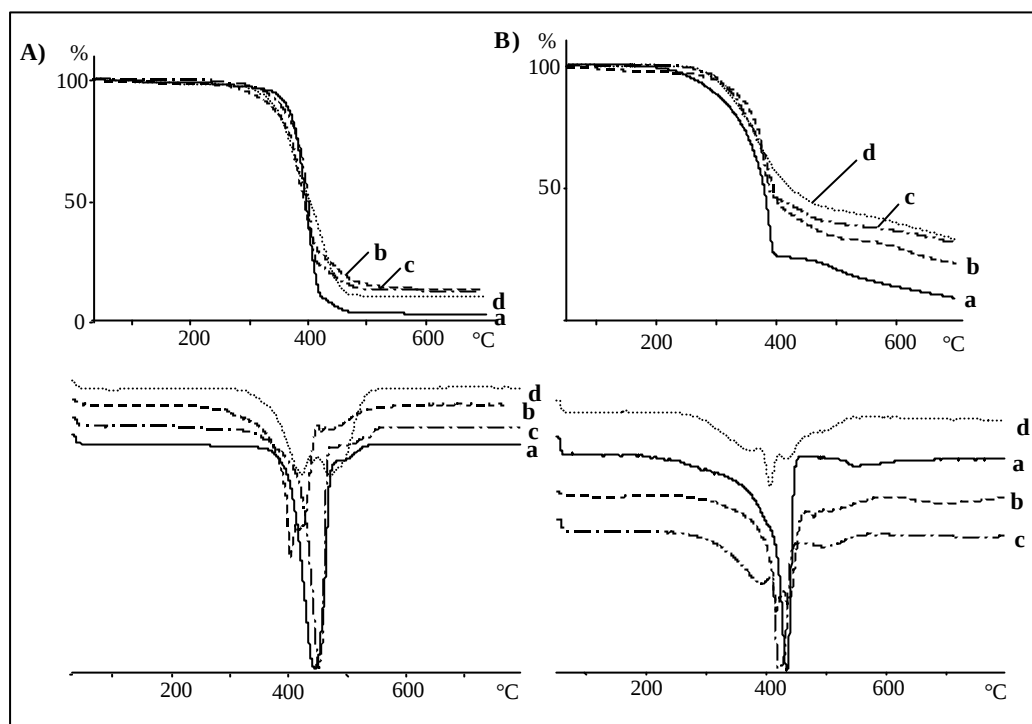


Figura 6.2.7. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes de l'IHPO-Gly curat amb (a) HPA(—), (b) BF₃MEA (---), (c) DMAP (---), i (d) DICY (···), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

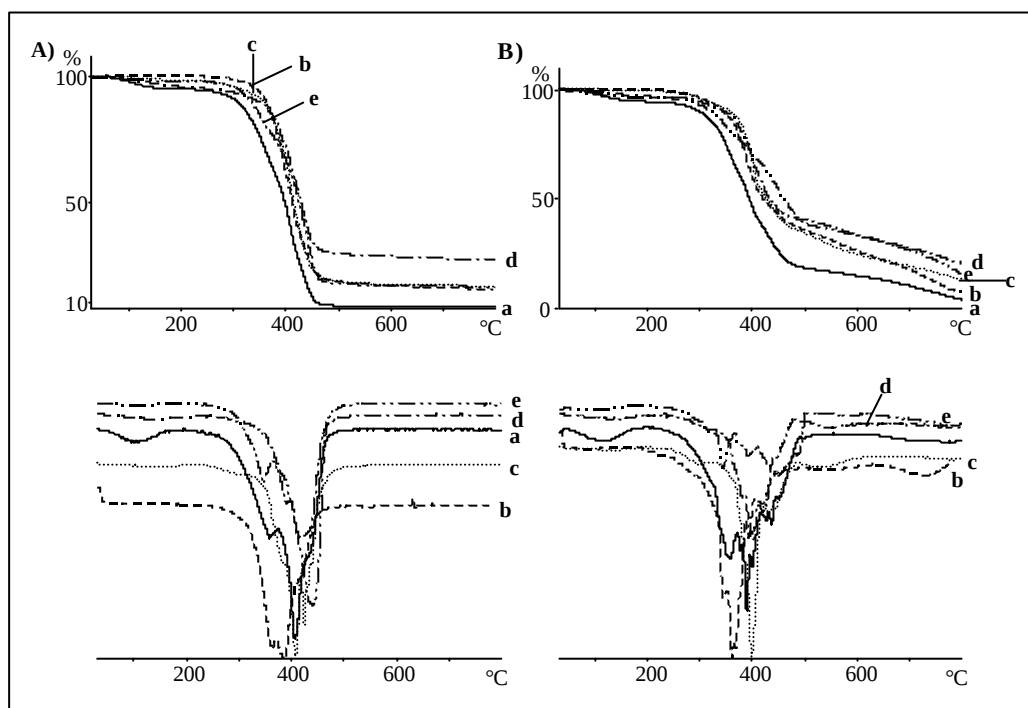
b). Sistemes derivats d'IHPO-Gly i amines primàries

Paral·lelament es va realitzar el curat de l'IHPO-Gly amb les mateixes amines emprades per a curar el DGEBA, per tal de comparar les seves propietats. Així, es van emprar l'HMDA, el DAT, el DDM, el BAMPO i la 2DOPO-A per realitzar l'estudi de les propietats termogravimètriques de les mostres.

Les corbes obtingudes en atmosfera de nitrogen i d'aire es recullen a la **figura 6.2.8**, juntament amb les seves derivades i a la **taula 6.2.4**. podem veure les dades més representatives. Podem observar que el material obtingut del curat amb l'amina alifàtica és el menys estable tèrmicament tant en atmosfera de N₂ com en atmosfera d'aire. Així mateix observem que no hi ha diferències significatives en quant a l'estabilitat tèrmica dels materials obtinguts en el curat de l'IHPO-Gly amb les amines aromàtiques, sigui l'experiment realitzat en atmosfera de nitrogen o d'aire. Sí que observem però, que les temperatures de degradació en atmosfera de nitrogen són lleugerament superiors a les obtingudes en atmosfera d'aire, i que els residus a 700°C són més elevats per les amines aromàtiques en ambdues atmosferes. També es pot

observar que en atmosfera d'aire es mantenen aquests residus com a conseqüència de la presència de fòsfor en totes les mostres.

Figura 6.2.8. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes de l'IHPO-Gly curat amb (a) HMDA (—), (b) DAT (---), (c) DDM (···), (d) BAMPO (-·-·-), i (e) 2DOPO-A (— · — · —), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.



Les corbes derivades indiquen l'existència de més d'una etapa de degradació en tots els casos i no s'observa l'aparició del procés de degradació oxidativa de la resta carbonada, que es produeix a temperatures superiors a 500°C i que s'havia observat en els casos anteriors en què el material no contenia fòsfor en la seva estructura.

Taula 6.2.4. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly.

Agent de curat	% P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c	T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c
		(°C) ^a	(°C) ^b		(°C) ^a	(°C) ^b	

HMDA	7.9	306	405	8	297	389	10
DAT	7.8	357	400	15	344	385	18
DDM	7.1	357	424	17	354	397	19
BAMPO	10.2	349	412	28	346	400	28
2DOPO-A	7.2	333	437	17	321	340,390,450	27

^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

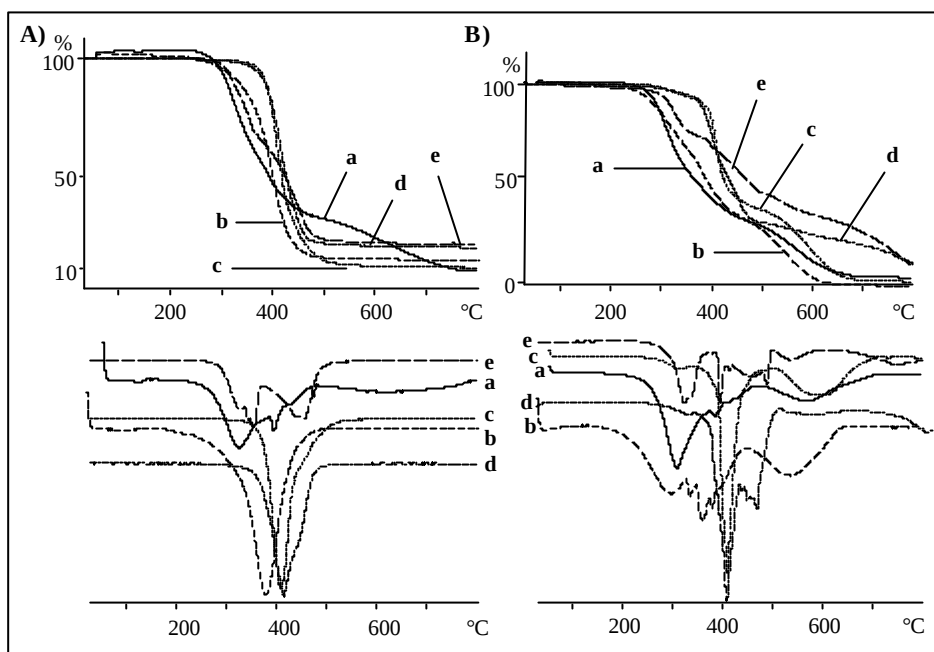
^c Residu carbonós que queda als 700°C.

6.2.5. Sistemes derivats d'HEDGE

Es va dur a terme l'anàlisi de les propietats tèrmogravimètriques de les mostres obtingudes en curar l'HEDGE amb les mateixes diamines emprades per al curat tant del DGEBA com de l'IHPO-Gly (l'HMDA, el DAT, el DDM, el BAMPO i la 2DOPO-A).

A la **taula 6.2.5.** hi ha recollides les dades obtingudes mitjançant l'anàlisi de les corbes de TGA realitzades tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire, corbes que es representen a la **figura 6.2.10.**

Figura 6.2.10. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes de l'HEDGE curat amb (a) HMDA (—), (b) DAT (---), (c) DDM (···), (d) BAMPO (-·-·-), i (e) 2DOPO-A (——), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

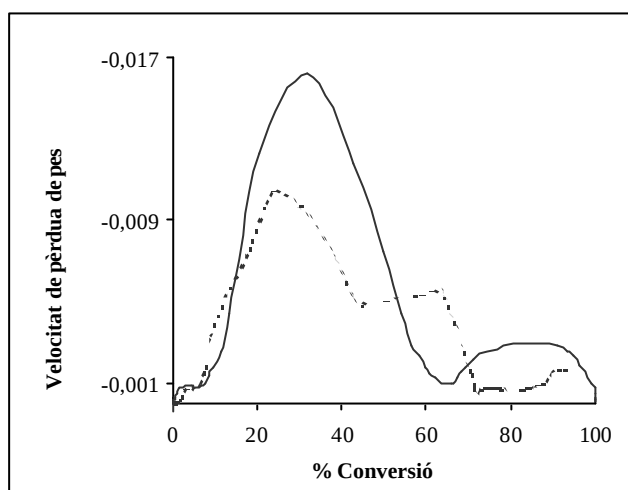


El comportament observat és similar al descrit a l'apartat anterior, essent les temperatures de degradació lleugerament superiors en atmosfera de nitrogen que d'aire. La diferència més significativa és la total degradació en atmosfera oxidant que es produeix quan l'agent de curat no conté fòsfor, així com el fet que no indueix la formació de residus a alta temperatura.

En les corbes de TGA d'aquests processos de degradació queda reflectida una vegada més la complexitat del procés que es produeix ja que s'observa més d'una etapa tant en l'anàlisi fet en atmosfera de nitrogen com en el fet en atmosfera d'aire, tal i com es pot veure a la **figura 6.2.10**. Les corbes derivades mostren una major complexitat en aire, a més de l'aparició de la degradació oxidativa a temperatures superiors a 500°C per les amines no fosforilades.

Taula 6.2.5. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'HEDGE.

Agent de curat	%P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c	T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c
		(°C) ^a	(°C) ^b		(°C) ^a	(°C) ^b	
HMDA	-	309	324	8	288	308,568	0
DAT	-	331	399	14	282	377,540	0



DDM	-	390	414	12	385	408,595	0
BAMPO	4.4	383	413	20	376	400	21
2DOPO-A	2.9	322	355,454	20	315	323,394,488	23

^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^c Residu carbonós que queda als 700°C.

En aquest cas, igual que en el cas del DGEBA, també es va realitzar la representació de la velocitat de pèrdua de pes respecte a la pèrdua de pes, per tal de veure la diferència de comportament en la degradació en atmosfera oxidativa, entre una mostra que conté fòsfor i una altra que no en conté (**figura 6.2.11.**).

També en aquest cas podem observar que la velocitat de degradació de la mostra que conté fòsfor és significativament inferior a la de la mostra que no en conté per a pèrdues de pes superiors al 60%. Una vegada més veiem que aquest comportament coincideix amb el mecanisme ja esmentat d'actuació del fòsfor, capaç de promoure la formació d'un residu intumescents que dificulta la degradació a elevades temperatures en atmosfera oxidant.

Figura 6.2.11. Representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió en atmosfera de nitrogen de l'HEDGE curat amb DDM (—) i BAMPO (---).

6.2.6. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/HEDGE

Les reïnes obtingudes del curat de les mescles d'IHPO-Gly i HEDGE, tant amb DAT com amb DDM, es van caracteritzar també mitjançant una anàlisi termogravimètrica, i les dades obtingudes es recullen a les **taules 6.2.6. i 6.2.7.** Les corbes enregistrades es poden veure a les **figures 6.2.12. i 6.2.13.**

En atmosfera de nitrogen, tant la temperatura corresponent al 10% de pèrdua de pes com la temperatura corresponent a la màxima velocitat de pèrdua de pes no varien en funció de la quantitat de fòsfor present. Això indica que en absència d'oxigen el fòsfor present en les mostres no influeix en la velocitat de pèrdua de massa ni en l'estabilitat tèrmica del polímer final. En canvi, en presència d'aire observem un lleuger augment de l'estabilitat tèrmica dels polímers en augmentar el percentatge de fòsfor, ja que tant la temperatura a la que s'ha perdut el 10% del seu pes com la temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima, augmenten.

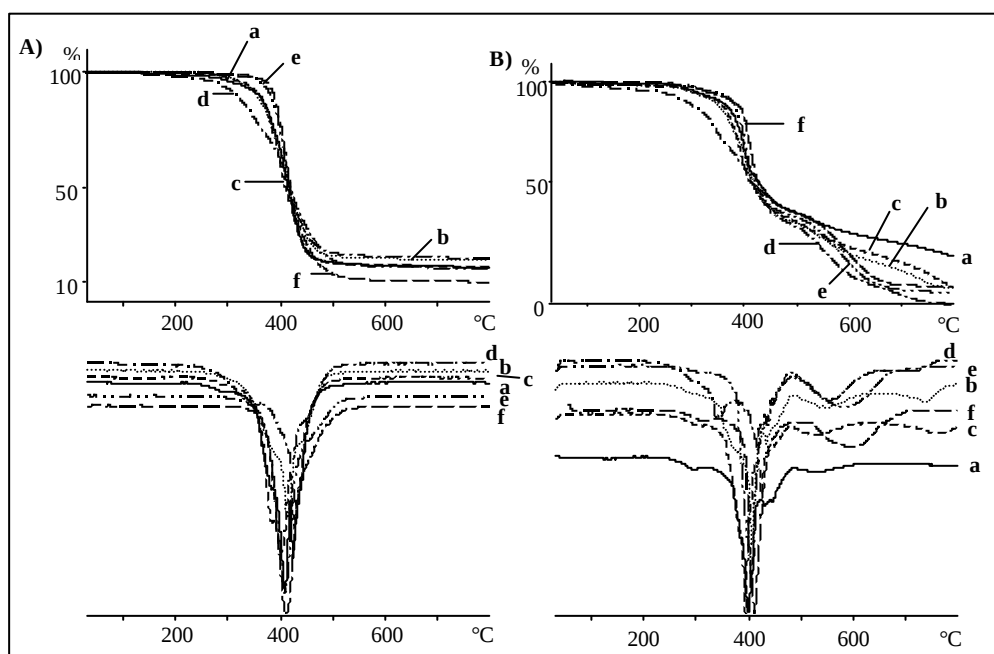


Figura 6.2.12. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes dels sistemes: (a) IT-7.8 (—),

(b) IHT-7 (···), (c) IHT-5 (---), (d) IHT-3 (- - -), (e) IHT-1 (- · - · -), i (f) HT-0 (—), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Els resultats obtinguts pels residus carbonosos a 700°C en atmosfera de nitrogen no permeten establir una relació entre la proporció de fòsfor i aquest paràmetre, al contrari del que es troba descrit a la literatura¹²⁵. D'altra banda, en atmosfera d'aire, s'observa que la presència de fòsfor induïx la formació d'un residu carbonós, sense que es pugui relacionar el valor d'aquest residu i la quantitat de fòsfor present a l'estructura. En comparar les mesclures curades amb els dos agents de curat no s'observen diferències significatives.

Taula 6.2.6. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly/HEDGE i DAT.

Mostra	Proporció molar ^a	P (%)	Nitrogen			Aire		
			T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d
IT-7.8	1/0	7.8	357	400	15	344	385	18
IHT-7	0.850/0.150	7.0	368	406	16	338	381	16
IHT-5	0.575/0.425	5.0	364	398	27	288	371	20
IHT-3	0.325/0.675	3.0	363	392	25	285	359,514	14
IHT-1	0.100/0.900	1.0	370	402	14	282	375,525	9
HT-0	0/1	0.0	331	399	14	282	377,540	0

^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/HEDGE.

^b Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

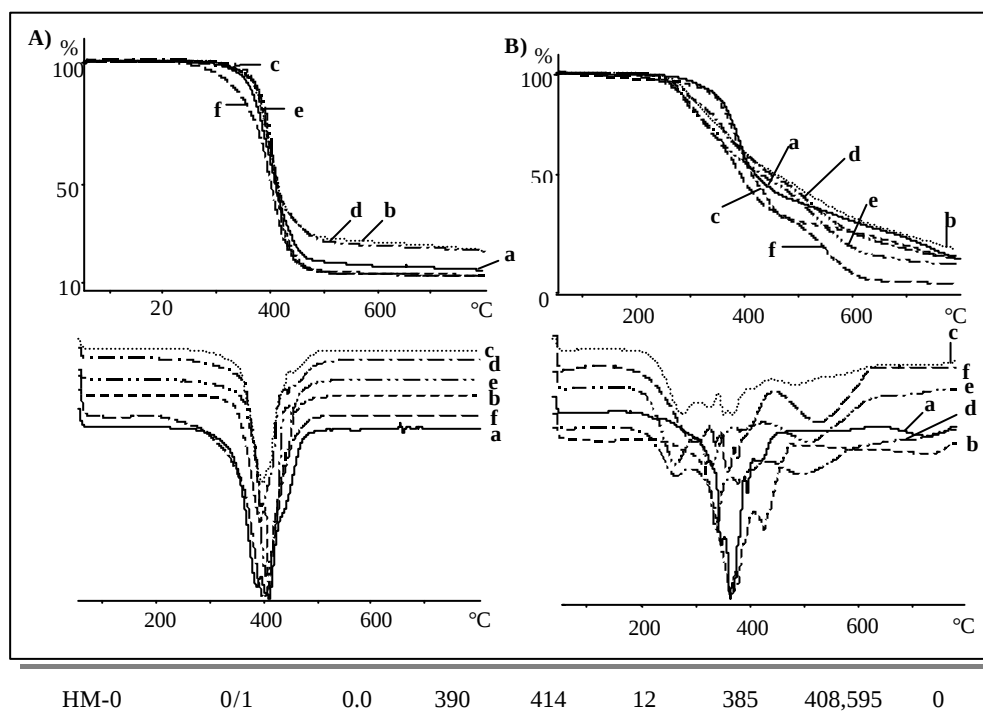
^c Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^d Residu carbonós que queda als 700°C.

Figura 6.2.13. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes dels sistemes: (a) IM-7.1 (—), (b) IHM-7 (···), (c) IHM-5 (---), (d) IHM-3 (-·-·-), (e) IHM-1 (-·-·-·), i (f) HM-0 (——), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Taula 6.2.7. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly/HEDGE i DDM.

Mostra	Proporció molar ^a	P (%)	Nitrogen			Aire		
			T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d
IM-7.1	1/0	7.1	357	424	17	354	397	19
IHM-7	0.975/0.025	7.0	360	399	17	348	391	10
IHM-5	0.625/0.375	5.0	353	412	20	341	405	9
IHM-3	0.375/0.625	3.0	387	419	21	285	359,551	14
IHM-1	0.100/0.900	1.0	379	406	16	272	355,583	9



^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/HEDGE.

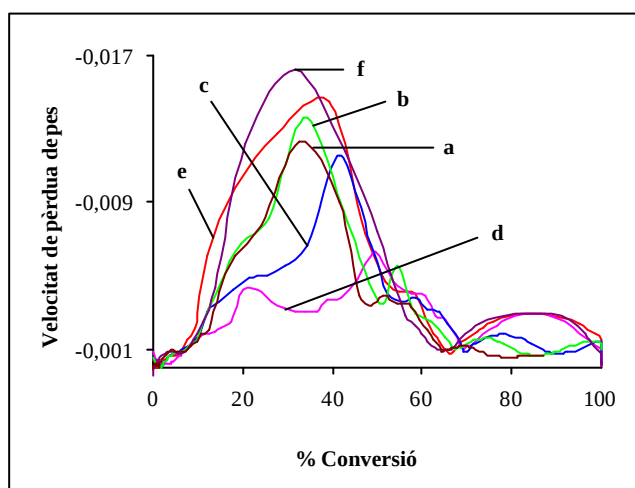
^b Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^c Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^d Residu carbonós que queda als 700°C.

Un cop més, de les primeres derivades de les corbes de TGA realitzades a les mescleres curades amb les dues amines, tant en nitrogen com en aire, podem dir que es tracta de processos de degradació complexes que es produeixen en més d'una etapa. La presència d'una etapa de degradació oxidativa de la resta carbonada s'observa en aquelles mostres que no contenen fòsfor i sembla que en augmentar la proporció de fòsfor la velocitat de degradació en aquesta etapa disminueix.

En la representació de la velocitat de pèrdua de pes davant la pèrdua de pes, podem



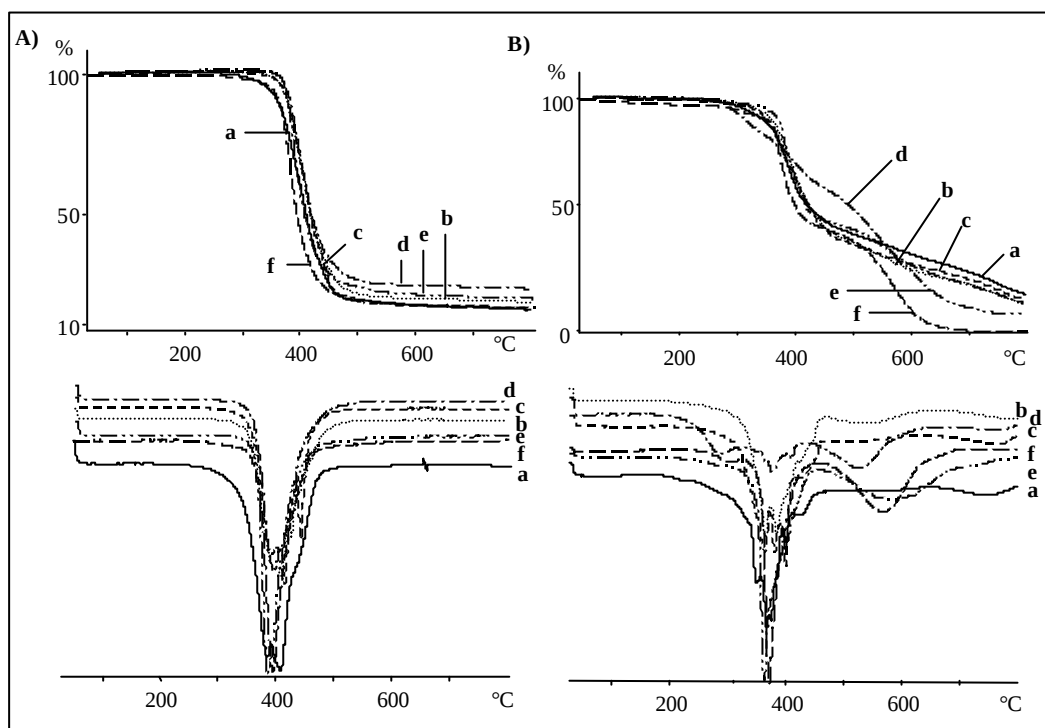
veure que les mostres amb més contingut de fòsfor presenten una velocitat de degradació sensiblement inferior a la de les mostres amb menor contingut de fòsfor, o a la que no en té, per a pèrdues de pes superiors al 60%. Aquest fet ja l'havíem observat en casos anteriors i confirma el mecanisme d'actuació del fòsfor com a promotor de la formació d'un residu intumescents que dificulta la degradació a elevades temperatures en atmosfera oxidant. Com a exemple a la **figura 6.2.14**, es mostra la representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió per als sistemes curats amb DDM.

Figura 6.2.14. Representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió en atmosfera d'aire dels sistemes (a) IM-7.1, (b) IHM-7, (c) IHM-5, (d) IHM-3, (e) IHM-1 i (f) HM-0.

Aquest comportament coincideix amb el que hem vist fins ara, indicant que el fòsfor interfereix en el mecanisme de degradació per a formar la capa intumescents que protegeix a la

resta del polímer, evitant la degradació oxidativa. Així, a mesura que augmenta la quantitat de fòsfor introduïda en el sistema, la velocitat a la que es produeix aquesta degradació oxidativa es fa cada vegada més petita.

6.2.7. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/DGEBA



Igual que en el cas anterior es van caracteritzar les reïnes obtingudes del curat de les mescles d'IHPO-Gly i DGEBA tant amb DAT com amb DDM, mitjançant una anàlisi termogravimètrica i les dades obtingudes es recullen a les **taules 6.2.8. i 6.2.9** i les corbes corresponents a les **figures 6.2.15 i 6.2.16**.

Figura 6.2.15. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes dels sistemes: (a) IT-7.8 (—), (b) IDT-7 (···), (c) IDT-5 (---), (d) IDT-3 (----), (e) IDT-1 (-----), i (f) DT-0 (——), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Podem observar que tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire, tant la temperatura corresponent al 10% de pèrdua de pes com la temperatura corresponent a la màxima velocitat de pèrdua de pes no varien en funció de la quantitat de fòsfor existent,

presentant un comportament similar al de les mescles d'IHPO-Gly i HEDGE. Tampoc no s'observen diferències significatives entre els dos agents de curat.

Taula 6.2.8. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly/DGEBA i DAT.

Mostra	Proporció molar ^a	P (%)	Nitrogen			Aire		
			T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d
IT-7.8	1/0	7.8	357	400	15	344	385	18
IDT-7	0.900/0.100	7.0	372	414	17	349	413	17
IDT-5	0.650/0.350	5.0	374	411	20	354	400	13
IDT-3	0.400/0.600	3.0	375	394	24	309	390,533	13
IDT-1	0.125/0.875	1.0	372	384	20	367	378,583	4
DT-0	0/1	0	363	379	16	349	370,568	0

^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/DGEBA.

^b Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^c Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^d Residu carbonós que queda als 700°C.

En quant als residus carbonosos obtinguts a 700°C, es poden fer les mateixes observacions que en casos anteriors, a l'igual que pel que fa a les primeres derivades de les corbes de TGA i la importància de la degradació oxidativa en funció de la proporció de fòsfor. Així doncs, també en aquest cas, les primeres derivades de les corbes de TGA realitzades a les mescles curades amb les dues amines, tant en nitrogen com en aire, ens permeten dir que es tracta de processos de degradació complexes que es produeixen en més d'una etapa. La presència d'una etapa de degradació oxidativa de la resta carbonada s'observa en aquelles mostres que no contenen fòsfor i sembla que en augmentar la proporció de fòsfor la velocitat de degradació en aquesta etapa disminueix.

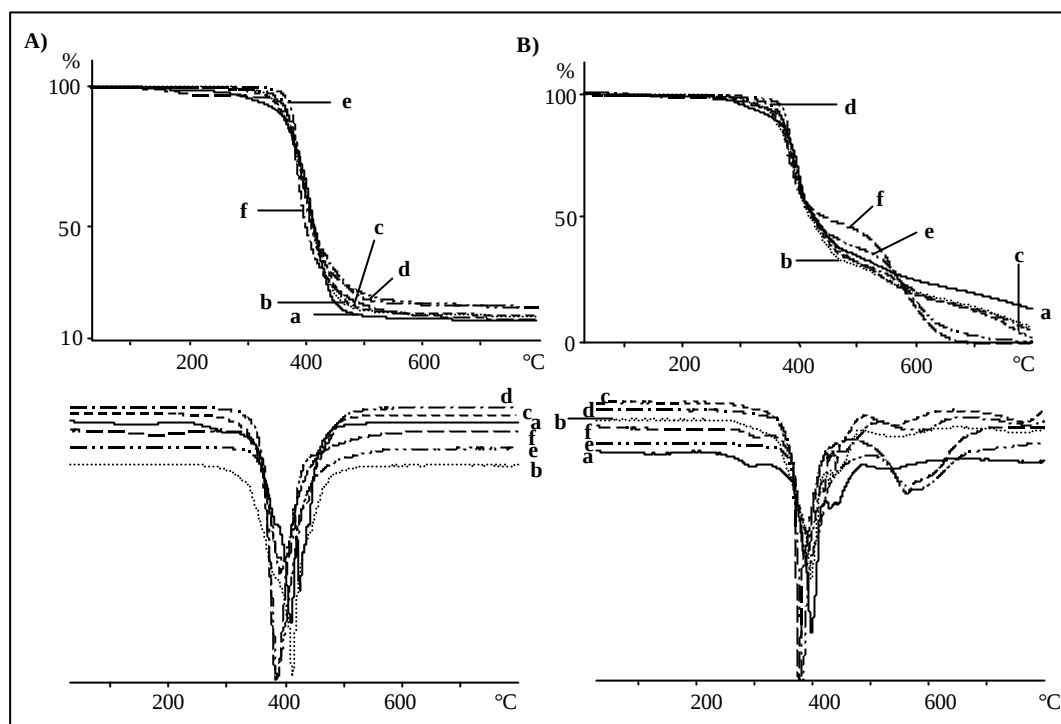


Figura 6.2.16. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes dels sistemes: (a) IM-7.1 (—), (b) IDM-7 (···), (c) IDM-5 (---), (d) IDM-3 (-·-·-), (e) IDM-1 (- - - -), i (f) DM-0 (—), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Taula 6.2.9. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly/DGEBA i DDM.

Mostra	Proporció molar ^a	P (%)	Nitrogen			Aire		
			T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d
IM-7.1	1/0	7.1	357	424	17	354	397	19
IDM-7	0.900/0.100	7.0	360	411	18	355	427	13
IDM-5	0.705/0.295	5.0	360	396	19	359	392,542	12
IDM-3	0.425/0.575	3.0	368	389	22	369	387,577	13
IDM-1	0.140/0.860	1.0	375	384	22	375	382,577	9
DM-0	0/1	0	367	382	18	368	375,566	0

^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/DGEBA.

^b Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^c Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^d Residu carbonós que queda als 700°C.

Igual que en el cas anterior, en la representació de la velocitat de pèrdua de pes davant la pèrdua de pes, podem veure que les mostres amb més contingut de fòsfor presenten una velocitat de degradació sensiblement inferior a la de les mostres amb menor contingut de fòsfor, o a la que no en té, per a pèrdues de pes superiors al 60%. Aquest fet ens torna a confirmar el mecanisme d'actuació del fòsfor com a promotor de la formació d'un residu intumescent que dificulta la degradació a elevades temperatures en atmosfera oxidant. Com a exemple a la **figura 6.2.17**, es mostra la representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió per als sistemes curats amb DAT.

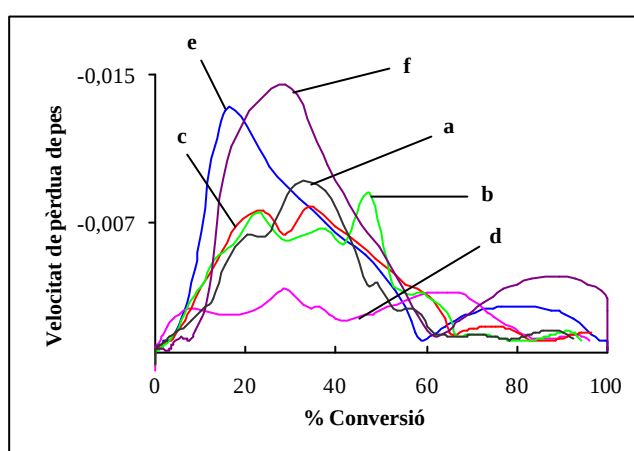


Figura 6.2.17. Representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió en atmosfera d'aire dels sistemes (a) IT-7.8, (b) IHT-7, (c) IHT-5, (d) IHT-3, (e) IHT-1 i (f) HT-0.

Finalment la comparació dels resultats dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE i IHPO-Gly/DGEBA sembla indicar que no existeixen diferències significatives pel que fa al comportament termogravimètric en substituir un diglicidil alifàtic per un diglicidil aromàtic.