

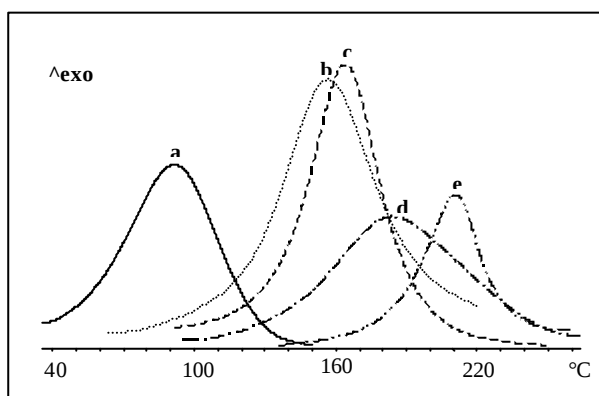
BAMPO porta a un material de temperatura de transició vítria més elevada, fet que es pot explicar per l'existència d'una unitat P=O d'elevada polaritat.

Mitjançant totes aquestes dades obtingudes de l'anàlisi per DSC es van fixar les condicions isotèrmiques de curat de les reïnes, per tal d'obtenir mostres adequades per a mesurar les propietats mecàniques, tèrmiques i de resistència a la flama.

5.2. Curat del DGEBA

La reacció d'entrecreuament del DGEBA amb amines primàries ha estat àmpliament descrita a la literatura¹⁰³, però en aquest estudi es va considerar dur a terme el curat amb les cinc amines (HMDA, DAT, DDM, BAMPO i 2DOPO-A), per tal de comparar el comportament dels tres glicidils, DGEBA, IHPO-Gly i HEDGE. Les corbes obtingudes mitjançant DSC per aquesta reacció es poden veure a la **figura 5.2.1**.

Figura 5.2.1. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min del DGEBA curat amb (a) HMDA, (b) DAT,



(c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

En tots els casos s'observa una exoterma que correspon a la reacció d'entrecreuament. Com era d'esperar, l'amina alifàtica és la més reactiva i és la que presenta l'exoterma a temperatures més baixes, centrada al voltant de 100°C (corba a). La resta, en ser amines aromàtiques menys reactives, reaccionen a temperatures més elevades. El DAT i el DDM (corbes **b** i **c**) reaccionen a temperatures semblants, i les amines fosforilades presenten variacions de la reactivitat que es poden associar tant a efectes electrònics com a efectes

¹⁰³ T. F. Mika, R. S. Bauer; *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 465; Editor C. A. May; New York (1988).

estèrics. La presència del grup P=O en el BAMPO (corba **d**) disminueix la nucleofília del grup amino en retirar densitat electrònica de l'anell aromàtic, amb la conseqüent reducció de la reactivitat cap a l'anell oxirànic, retardant la seva obertura. En el cas de l'amina derivada del DOPO (corba **e**), que mostra la menor reactivitat i presenta una exoterma centrada cap a 210°C, no només pot manifestar-se aquest efecte, sinó que també pot influir l'impediment estèric derivat de la presència dels grups laterals voluminosos.

Aquest comportament es pot apreciar també en fer la representació del grau de conversió en front de la temperatura per a una mateixa velocitat d'escalfament, a 10°C/min, i considerant que el màxim grau de curat assolit en cada cas és el curat total (**figura 5.2.2**). Podem observar que la reacció de curat més ràpida es produeix en el cas de l'amina alifàtica, ja que s'inicia a temperatures clarament inferiors a les de la resta de les amines, que reaccionen a temperatures superiors als 100°C. També s'observa que el DAT i el DDM tenen una reactivitat similar, i que reaccionen a temperatures una mica més baixes que les amines fosforilades.

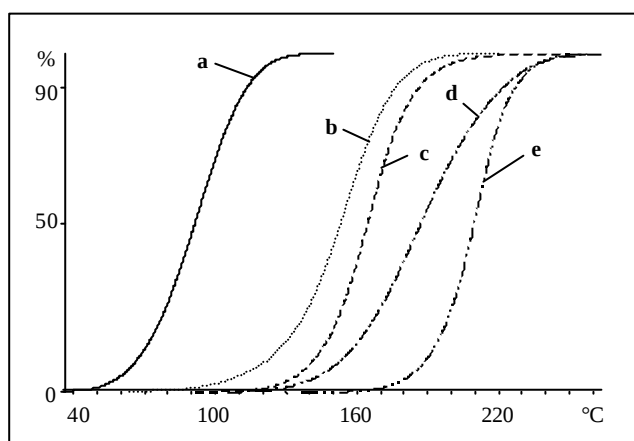


Figura 5.2.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura del DGEBA curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

En el segon escalfament realitzat als productes resultants del curat, es van poder observar les T_g dels diferents materials obtinguts per a cadascun dels agents de curat, i els valors obtinguts van des de 99°C a 193°C (**taula 5.2.1**).

Taula 5.2.1. Dades de l'entrecruament de DGEBA amb amines primàries.

Agent de	T_g	Tonset	T_{max}	ΔH
----------	-------	--------	-----------	------------

curat	(°C)	(°C) ^a	(°C) ^b	(KJ/mol epòxid) ^c
HMDA	99	40	92	160
DAT	159	85	156	101
DDM	160	68	163	177
BAMPO	174	102	179	124
2DOPO-A	193	135	210	99

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecruament.

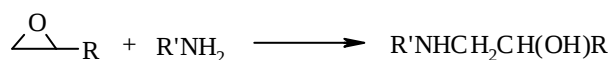
^b Temperatura a la que la velocitat de despreniment de calor es màxima.

^c Entalpia de la reacció expresada en KJ per mol d'epòxid.

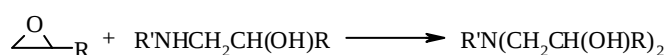
Observem un augment de la Tg en augmentar la rigidesa de l'agent de curat, tal i com era d'esperar. A més a més, es pot observar l'efecte que produeix la presència del grup P=O, d'elevada polaritat que restringirà la mobilitat de les cadenes tant per interaccions dipolars com per la possibilitat de formació d'enllaços per ponts d'hidrogen. A la **taula 5.2.1.** es recullen els valors de la temperatura inicial de l'exoterma de curat (T_{onset}) i de la temperatura corresponent al màxim d'aquesta exoterma (T_{max}), així com els valors de les entalpies de la reacció de curat del DGEBA amb les diferents amines, que són similars als trobats a la literatura^{104,105}.

El curat d'una reïna epoxi amb una amina primària és un procés amb diferents reaccions químiques que es veu complicat a més a més per processos físics com la gelificació i la vitrificació. L'esquema de reacció generalment acceptat inclou tres tipus de reaccions principals de l'anell epoxídic¹⁰⁶:

1.- Addició de l'amina primària



2.- Addició de l'amina secundària



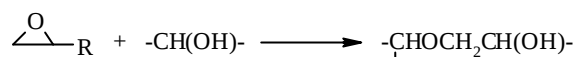
¹⁰⁴ H. Lee, K. Neville; *Handbook of epoxy resins*, Mc Graw-Hill (1982).

¹⁰⁵ R. B. Prime; *Thermal characterization of Polymeric Materials*; E. A. Turi (1997).

¹⁰⁶ Y. Tanaka, R. S. Bauer; *Epoxy Resins. Chemistry and Technology*; 297; Edited by C. A. May; New York (1988).

3.- Eterificació

El procés de curat és autocatalític ja que les molècules que es van formant com a producte de la reacció contenen grups hidroxílics que poden protonar parcialment l'àtom d'oxigen del grup epòxid, facilitant així les reaccions d'obertura de l'anell¹⁰⁷. Es troba descrit



que el procés d'eterificació es produeix a elevades temperatures un cop s'ha exhaurit tota l'amina primària del medi de reacció¹⁰⁸, i que són característiques d'aquests processos les energies d'activació elevades (sobre 170 KJ/mol). En general, la majoria de la calor despresa en les primeres etapes del curat és provocada principalment per les reaccions d'addició amino-epoxi. Els estudis comparatius¹⁰⁸⁻¹¹² de la reactivitat d'amines primàries i secundàries assignen major reactivitat a les amines primàries. La relació entre les constants de velocitat de la reacció d'addició d'una amina primària i de la corresponent amina secundària depèn de les propietats electrodonadores de l'amina i varia amb la temperatura. A l'inici de la reacció de curat l'addició de l'amina secundària no té gaire importància, sinó que en línies generals l'addició de l'amina primària és la responsable del despreniment de la majoria de l'energia a baixes conversions.

En el punt de gelificació les macromolècules en creixement arriben a connectar-se per a formar una única xarxa i el sistema perd la seva capacitat per a fluir, però encara és capaç d'experimentar moviments de llarg abast de la cadena polimèrica. L'entrecruament posterior de la xarxa du a la vitrificació, que s'associa a la pèrdua de la mobilitat de llarg abast. Quan aquests moviments moleculars arriben a ser més restringits, el pas que controla la velocitat de curat passa de ser la reacció química a ser la difusió. Com que aquests dos processos presenten normalment una energia d'activació marcadament diferent, el canvi del règim de control cinètic a control per difusió pot ser detectat com un canvi en l'energia d'activació efectiva amb l'extensió del curat, canvi que es mesura de forma molt convenient emprant un mètode d'anàlisi isoconversional.

¹⁰⁷ L. V. Mc Adams, J. A. Gannon; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, J. I. Kroschwitz, Eds.; Jhon Wiley and Sons: New York; **6**; 322 (1986).

¹⁰⁸ J. Mijovic, J. Wijaya; *Macromolecules*; **27**; 7589 (1994).

¹⁰⁹ D. Verchere, H. Sauterau, J. P. Pascault; *Macromolecules*; **23**; 725 (1990).

¹¹⁰ J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25**; 986 (1992).

¹¹¹ N. A. St. John, G. A. George; *Polymer*; **33**; 2679 (1992).

¹¹² J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25**; 979 (1992).

Per tal d'estudiar les reaccions de curat de les diferents amines i determinar-ne les energies d'activació, es va realitzar l'anàlisi isoconversional del curat del DGEBA amb cada una de les cinc amines. L'anàlisi isoconversional es basa en el mètode desenvolupat per Vyazovkin^{113,114}, segons el qual l'energia d'activació varia a mesura que avança la reacció. La idea bàsica d'aquest tipus d'anàlisi és que la velocitat de reacció a una determinada conversió depèn només de la temperatura. Això permet el càlcul d'una energia d'activació efectiva a una conversió donada. Per a un procés d'una sola etapa de reacció aquesta energia d'activació és independent de la conversió i pot correspondre a l'energia d'activació intrínseca. Els processos en diferents etapes, però, mostren que l'energia d'activació no és una constant, sinó que depèn del grau de conversió. L'anàlisi d'aquesta dependència ajuda no només a deduir la complexitat del procés, sinó també a identificar-ne el seu esquema cinètic. A més a més, també permet la predicció de la dependència del grau de conversió amb el temps a una determinada temperatura, sense conèixer el model cinètic ni el factor preexponencial.

Així doncs, aquest mètode aporta diferents avantatges: el fet que sigui aplicable a reaccions complexes; el fet que en el càlcul de l'energia d'activació no s'incloguin errors provinents de la suposició d'un model determinat; el fet que la variació de l'energia d'activació en funció del grau de conversió permet treure conclusions sobre el mecanisme de la reacció i per últim, el fet que a partir de les dades obtingudes es poden fer prediccions dels perfils de reacció a diferents temperatures.

L'anàlisi isoconversional realitzat en aquest treball es basa en l'estudi de les corbes de curat obtingudes a partir de les anàlisis dinàmiques realitzades a 2, 5, 10 i 15°C/min. Amb les quatre corbes, obtingudes per la reacció del DGEBA amb cadascuna de les amines, es calcula la variació del grau de conversió amb la temperatura per a cada velocitat d'escalfament, i després s'obté la variació de l'energia d'activació respecte al grau de conversió a partir de la equació:

$$d \ln(d\alpha/dt)_\alpha / dT^{-1} = -E_a/R$$

A la **figura 5.2.3.** hi ha representada la variació de l'energia d'activació amb el grau de conversió. Com ja s'ha comentat, l'addició de l'amina primària és la responsable de la calor total alliberada a baixes conversions i per tant el valor de l'energia d'activació per a graus de conversió molt propers a 0 es pot associar a l'addició de l'amina primària. En iniciar-se la

¹¹³ S. Vyazovkin; *Int. J. Chem. Kinet.*; **28**; 95 (1996).

reacció, es formen grups hidroxílics que poden facilitar la reacció d'obertura de l'anell oxirànic i per tant caldria esperar una disminució de l'energia d'activació respecte de la de la reacció no catalitzada. El menor valor obtingut de l'energia d'activació s'ha d'interpretar com un valor mitjà de l'energia d'activació de les reaccions catalitzada i no catalitzada. Aquest comportament és l'observat quan s'utilitza HMDA, DDM i BAMPO (corbes **a**, **c** i **d**), mentre que per DAT i 2DOPO-A (corbes **b** i **e**) el valor de l'energia d'activació es manté pràcticament constant a l'inici de la reacció, cosa que sembla indicar un menor efecte catalític dels grups hidroxílics.

¹¹⁴ S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli; *Macromolecules*, **29**; 1867 (1996).