

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.

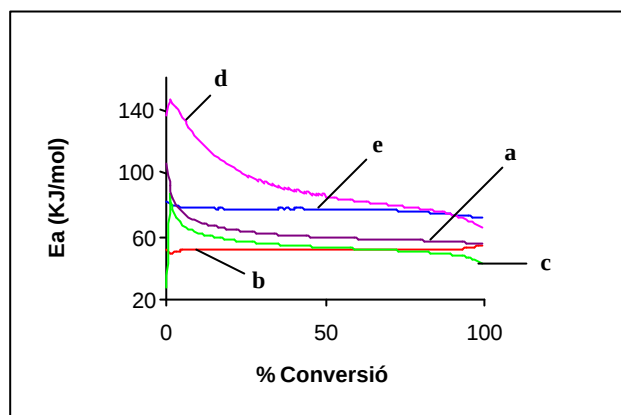


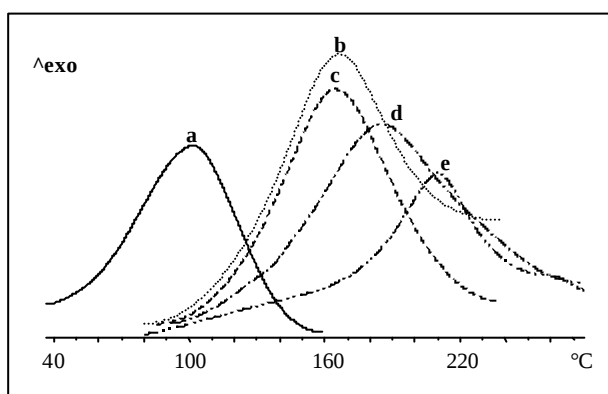
Figura 5.2.3. Representació de l'energia d'activació respecte al grau de conversió del DGEBA curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

Finalment, per a graus de conversió elevats, s'observen valors d'energia d'activació baixos que s'associen a l'energia d'activació del procés de difusió en molècules petites. Cal considerar que la velocitat d'una reacció química que es produeix en un medi diferent del buit ve determinada per la velocitat del procés químic així com per la velocitat de difusió dels reactius. Aquest darrer factor arriba a ser el determinant de la velocitat quan la mobilitat molecular es veu restringida. En sistemes epoxi-amina les cadenes de polímer en creixement limiten la mobilitat de les espècies de baix pes molecular i un cop el sistema arriba al punt de gelificació, aquestes espècies són atrapades a la xarxa polimèrica i només es poden veure involucrades en la reacció química si superen la barrera de la difusió.

5.3. Curat de l'IHPO-Gly

Les reaccions de curat de l'IHPO-Gly amb quantitats estequiomètriques de les diamines esmentades a l'inici del capítol es van estudiar també mitjançant DSC. Les corbes obtingudes per l'entrecreuament de l'IHPO-Gly amb cada una d'aquestes cinc amines es mostren a la **figura 5.3.1**. En tots els casos s'observa una única exoterma que correspon a la reacció d'entrecreuament; la temperatura d'inici (T_{onset}) i la temperatura corresponent al màxim de desprendiment de calor i màxima velocitat de reacció (T_{max}) es recullen a la taula 5.3.1. Com en el cas anterior, l'amina alifàtica resulta ser la més reactiva i presenta una exoterma centrada al voltant de 120°C (corba **a**), mentre que la resta reaccionen a temperatures més elevades.

Figura 5.3.1. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min de l'IHPO-Gly curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.



La **figura 5.3.2.**, que inclou la representació del grau de conversió en funció de la temperatura, permet observar que les temperatures de reacció de totes les amines amb IHPO-Gly són semblants a les de la reacció de les mateixes amines amb DGEBA, indicant que no existeixen diferències significatives de reactivitat entre aquests dos diglicidils.

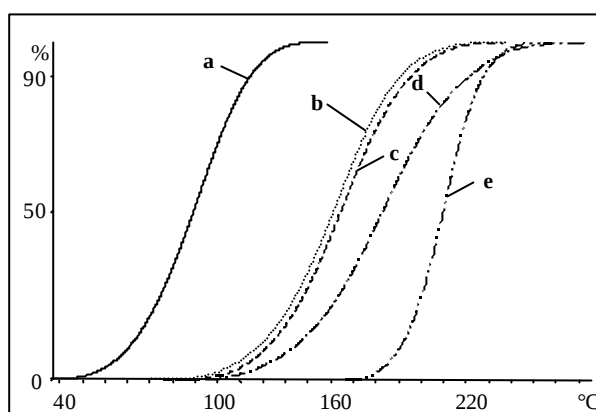


Figura 5.3.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura de l'IHPO-Gly curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

En el segon escalfament dinàmic 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 24°C a 119°C (**taula 5.3.1.**). Observem un augment de la T_g en augmentar la rigidesa de l'agent de curat, tal i com era d'esperar. A més a més, també es pot observar, com ja s'havia esmentat, 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 de hidrogen.

Taula 5.3.1. Dades de l'entrecreuament d'IHPO-Gly amb amines primàries.

Agent de curat	T_g (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
HMDA	24	45	100	104
DAT	72	88	165	131
DDM	88	89	164	154
BAMPO	92	98	188	175
2DOPO-A	119	152	211	100

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

^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.