

Podem observar que igual com passava en el cas anterior, en la majoria dels casos l'energia es manté força constant durant tot el procés, fet que confirma que la reacció que es produeix, és l'addició de l'amina primària.

També podem observar que en tots els casos s'obtenen corbes similars a les que s'obtenien en el cas del curat del DGEBA amb les mateixes amines, i que fins i tot els valors de l'energia són similars en tots els casos, i menors als obtinguts en el cas del curat de l'IHPO-Gly.

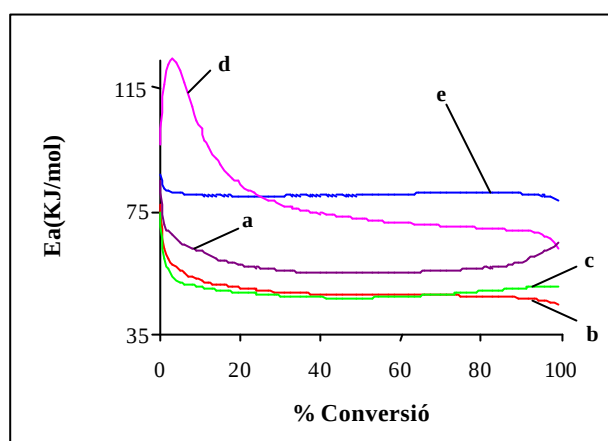


Figura 5.4.3. Representació de l'energia d'activació respecte del grau de conversió de l'HEDGE curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

5.5. Curat dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE

Un cop dut a terme l'estudi de les reaccions de curat dels compostos glicidílics que s'han sintetitzat amb diferents catalitzadors i agents de curat, es va plantejar l'obtenció de polímers amb diferent proporció de fòsfor, per tal d'avaluar l'efecte que pot produir la presència i la quantitat d'aquest element a les propietats finals dels materials.

Així doncs, es va fer un estudi amb IHPO-Gly, en el que el percentatge de fòsfor de la reïna final es va variar afegint dos glicidils no fosforilats, un alifàtic (HEDGE) o bé un altre aromàtic (DGEBA) i es van curar amb dues amines que no continguessin fòsfor com a agents de curat, DAT i DDM. En aquest apartat es discutiran els resultats dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE.

5.5.1. Entrecreuament amb DAT

Es van preparar mescles d'IHPO-Gly i HEDGE en diferents proporcions molars de manera que les reïnes epoxi fosforades finals continguessin un 1, 3, 5 i 7% de fòsfor, es van afegir les quantitats estequiomètriques de DAT i es va estudiar el seu comportament en el curat.

Taula 5.5.1. Propietats tèrmiques dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE entrecruats amb DAT.

Mostra	Mescla inicial	Proporció molar	Tg (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
IT-7.8	IHPO-Gly	1/0	72	88	165	131
IHT-7	IHPO-Gly/HEDGE	0.850/0.150	74	89	168	181
IHT-5	IHPO-Gly/HEDGE	0.575/0.425	72	88	169	162
IHT-3	IHPO-Gly/HEDGE	0.325/0.675	58	72	162	175
IHT-1	IHPO-Gly/HEDGE	0.100/0.900	-13	64	137	160
HT-0	HEDGE	0/1	-10	50	124	129

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

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

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

A la **taula 5.5.1** es recullen les proporcions molars emprades de cada glicidil així com el tant per cent de fòsfor final, que queda reflectit a la nomenclatura utilitzada, en la que a més a més s'indiquen els glicidils amb les seves inicials i l'agent de curat utilitzat (DAT) amb la lletra T.

A la **figura 5.5.1** podem veure les corbes de DSC de les diferents mostres on s'observa un augment de la temperatura del màxim de l'exoterma en afegir glicidil fosforilat a la mescla, encara que totes les mescles que contenen fòsfor, a excepció de la que conté la quantitat més petita (1%), mostren valors molt similars de temperatura màxima de l'exoterma de curat.

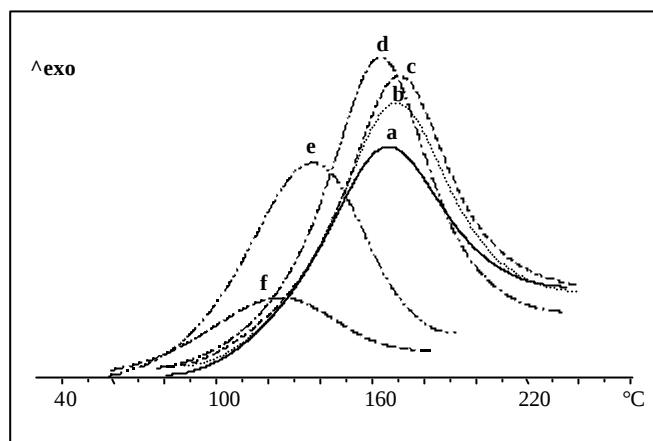


Figura 5.5.1. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE curats amb DAT. (a) IT-7.8, (b) IHT-7, (c) IHT-5, (d) IHT-3, (e) IHT-1, (f) HT-0.

A la **figura 5.5.2.** hi ha representades les corbes de conversió respecte a la temperatura per a cada un dels termogrames. D'acord amb el comportament que hem observat abans, les mescles amb major proporció d'HEDGE reaccionen a menors temperatures (corbes **e** i **f**), i per a proporcions més elevades d'IHPO-Gly no hi ha diferències significatives ni a l'inici ni durant el desenvolupament de la reacció de curat.

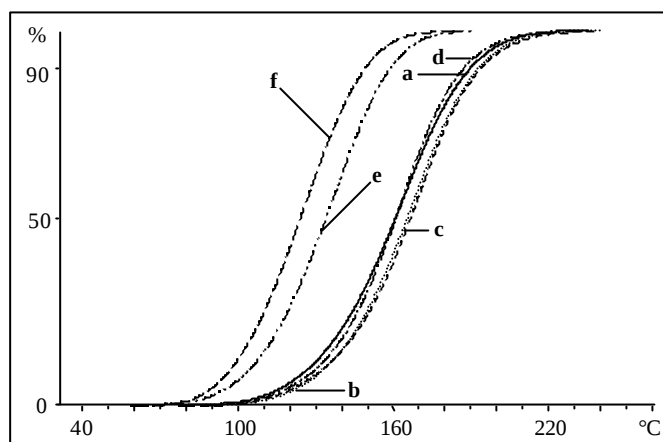


Figura 5.5.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/ HEDGE curats amb DAT. (a) IT-7.8, (b) IHT-7, (c) IHT-5, (d) IHT-3, (e) IHT-1, (f) HT-0.

A la **taula 5.5.1.** també podem observar els valors de Tg dels polímers obtinguts. Per a continguts elevats d'HEDGE, els valors mesurats són baixos a causa de la seva estructura alifàtica, que augmenta la mobilitat de les cadenes i fa que aquest glicidil actui com a plastificant. Els valors de Tg augmenten en augmentar la proporció d'IHPO-Gly, com cal esperar en considerar l'efecte de l'elevada polaritat del grup P=O i la disminució de l'efecte plastificant de l'HEDGE. A partir d'una determinada proporció d'IHPO-Gly (5% de P), la Tg assoleix un valor que es manté per a proporcions superiors, fet que posa de manifest que és la presència d'una proporció mínima d'aquests grups la determinant en la transició vítria. A la **taula 5.5.1.** també hi ha recollides les entalpies de les reaccions de curat, que presenten valors més elevats en el cas dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE que en els sistemes derivats d'IHPO-Gly o d'HEDGE.

5.5.2. Entrecreuament amb DDM

Igual que en l'apartat anterior, es van preparar mescles d'IHPO-Gly i HEDGE en diferents proporcions i es van curar amb quantitats estequiomètriques de DDM, de manera que el contingut de fòsfor de la reïna final fos d'1, 3, 5 i 7%. A la **taula 5.5.2** es recullen les proporcions molars de cada glicidil utilitzades, el percentatge de fòsfor final i la nomenclatura emprada, en la que s'indica que l'agent de curat es DDM amb la lletra M.

A la **figura 5.5.3.** podem veure les corbes de DSC de les diferents mescles, sense que es puguin apreciar diferències significatives entre elles, a diferència del que succeïa en el curat amb DAT. Podem observar que les temperatures són lleugerament superiors quan s'utilitza DDM com a diamina.

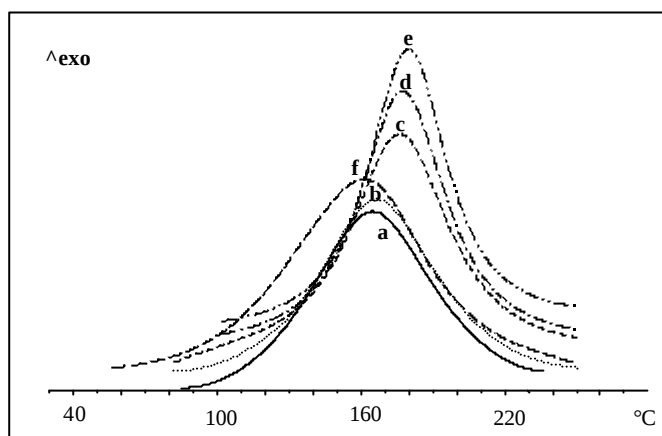


Figura 5.5.3. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE curats amb DDM (a) IM-7.1, (b) IHM-7, (c) IHM-5, (d) IHM-3, (e) IHM-1, (f) HM-0.

A la **figura 5.5.4.** hi ha representades les corbes de conversió respecte a la temperatura per a cada una de les corbes obtingudes per DSC. Podem observar que la reacció de la mescla amb major quantitat de fòsfor es produeix a temperatures menors que la reacció de la resta de mescles, que es produeix a temperatures similars, sense que hi hagi grans diferències entre elles.

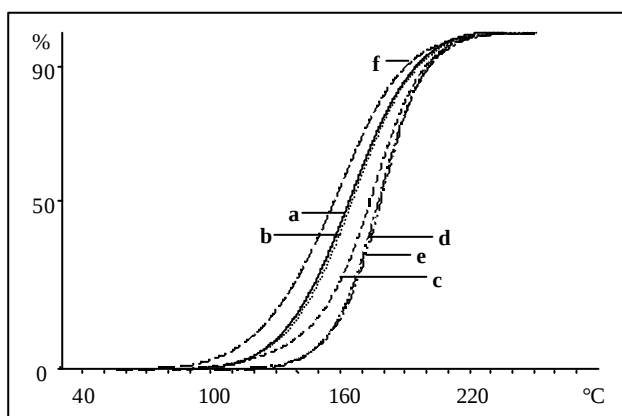


Figura 5.5.4. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE curats amb DDM (a) IM-7.1, (b) IHM-7, (c) IHM-5, (d) IHM-3, (e) IHM-1, (f) HM-0.

A la **taula 5.5.2.** podem observar la Tg dels polímers obtinguts, que augmenta en augmentar la quantitat de fòsfor present en la reïna final, de manera semblant al que succeïa en el cas del DAT.

Taula 5.5.2. Propietats tèrmiques dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE entrecreuat amb DDM.

Mostra	Mescla	Proporció molar	Tg (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
IM-7.1	IHPO-Gly	-	88	89	164	154
IHM-7	IHPO-Gly/HEDGE	0.975/0.025	82	81	166	171
IHM-5	IHPO-Gly/HEDGE	0.625/0.375	87	92	173	133
IHM-3	IHPO-Gly/HEDGE	0.375/0.625	83	108	177	130
IHM-1	IHPO-Gly/HEDGE	0.100/0.900	77	115	179	124
HM-0	HEDGE	-	50	69	160	165

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

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

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