



**UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI**

**OBTENCIÓ DE XARXES ENTRECREUADES A  
PARTIR DE REÏNES EPOXI MODIFICADES AMB  
GRUPS CARBONAT**

**Memòria presentada per Roser  
Cervellera Piñol per obtenir el grau  
de Doctor en Química**





UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI

DEPARTAMENT DE QUÍMICA ANALÍTICA  
I QUÍMICA ORGÀNICA

C/ Marcel·lí Domingo s/n  
Campus Sescelades  
43007 Tarragona  
Tel. 34 977 55 97 69  
Fax 34 977 55 84 46  
e-mail: secqaqo@urv.net

Àngels Serra i Albet i Ana Mantecón i Arranz, Catedràtiques de Universitat, del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona.

Fan constar:

Que el treball "**Obtenció de xarxes entrecruades a partir de reines epoxi modificades amb grups carbonat**" que presenta Roser Cervellera Piñol per l'obtenció del grau de Doctor en Química, ha estat realitzat sota la nostra direcció en els laboratoris d'aquest departament, i que tots els resultats obtinguts són fruit de les experiències realitzades per la mencionada doctoranda.

Tarragona, Setembre de 2005

Àngels Serra i Albet

Ana Mantecón Arranz



*Després d'estos quatre anys ha arribat lo moment d'escriure la meua última pàgina de Tesi i, encara que sembli mentida, és la que més m'està costant, ja que en ella he d'agrair a totes les persones que m'han permès arribar fins aquí.*

*Primer voldria donar les gràcies a les meues directores les Dres. Àngels Serra i Ana Mantecón ja que des del primer dia vàreu confiar en mi donant-me l'oportunitat de ser la vostra doctoranda. Vull agrair-vos la dedicació i la paciència que heu tingut amb mi. També he de donar les gràcies als Drs. Josep Maria Salla i Xavier Ramis per la seua col·laboració i per la seua paciència davant als dubtes sorgits. No oblidar també l'agraïment a la resta de professorat del departament per la seua disponibilitat.*

*A tots los meus companys i companyes del laboratori, als que ja no hi són, als que estan a punt de marxar i als que es queden. Moltes gràcies pel bon ambient i per estos bons ratets que hem passat junts. No oblidaré los "cafetots" al bar, los dinars a l'office,... vos trobaré en falta ja que deixo molts bons amics. Molta sort a tots!*

*Voldria agrair d'una manera molt especial a les persones sense les quals no podria estar escrivint esta pàgina. Gràcies pares! Espero que estiguen orgullosos de mi.*

*A la resta de família (a les meues germanes i mon germà, nebots, cunyats i demés familiars) vos vull agrair el suport i encoratjament que m'heu donat durant estos quatre anys.*

*A tu Toni, moltes gràcies per haver-me recolzat i animat per arribar fins aquí, sense tu no podria estar escrivint esta pàgina. Gràcies a la teua confiança i al teu suport durant tots estos anys he pogut arribar a la meta final. També espero que n'estiguis orgullós!*

*A tots vatros us dedico lo meu treball.*



## ***Capítol 1. Introducció i objectius***

1.1. Introducció	3
1.2. Objectius	21

## ***Capítol 2. Síntesi de monòmers***

2.1. Síntesi de carbonats cíclics	25
2.1.1. Síntesi de carbonats cíclics de cinc membres	26
2.1.1.1. Síntesi de la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC)	27
2.1.1.2. Síntesi de la 1,3-benzodioxolan-2-ona (CC)	29
2.1.2. Síntesi de carbonats cíclics de sis membres	31
2.1.2.1. Síntesi de la 1,3-dioxan-2-ona (TMC)	32
2.1.2.2. Síntesi de la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (DMTMC)	33
2.2. Síntesi d'epiroortocarbonats (SOCs)	34
2.2.1. Síntesi d'epiroortocarbonats de cinc membres	37
2.2.2. Síntesi d'epiroortocarbonats de cinc-sis membres	39
2.2.3 Síntesi d'epiroortocarbonats de sis membres	40
2.2.3.1. Síntesi del 1,5,7,11-tetraoxaepiro[5,5]undecà (TOSU)	40

## ***Capítol 3. Copolimerització de DGEBA amb carbonats cíclics de cinc membres***

3.1. Antecedents	45
3.2. Copolimerització de DGEBA amb 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (PC)	48
3.2.1. Estudi del curat de la mescla reina de DGEBA/PC amb triflat de lantà	49
3.2.1.1. Estudi per DSC	50
3.2.1.2. Estudi per FTIR	57
3.2.1.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	61

3.2.2. Estudi del curat de la mescla reina de DGEBA/PC amb diferents iniciadors catiónics	62
3.2.2.1. Estudi per DSC	62
3.2.2.2. Estudi per FTIR	68
3.2.2.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	68
3.2.3. Estudi del curat de la mescla reina de DGEBA/PC amb DMAP	69
3.2.3.1. Estudi per DSC del procés de curat	71
3.2.3.2. Estudi de l'estabilitat tèrmica	74
3.3. Copolimerització de DGEBA amb 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC) i amb 1,3-benzodioxolan-2-ona (CC)	75
3.3.1. Estudi del curat de la mescla reina de DGEBA/PGEC	75
3.3.1.1. Estudi per DSC	76
3.3.1.2. Estudi per FTIR	79
3.3.1.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	83
3.3.2. Estudi del curat de la mescla reina de DGEBA/CC	84
3.3.2.1. Estudi per FTIR	84
3.3.2.2. Estudi per DSC	88
3.3.2.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	91
3.3.2.4. Estudi de la contracció durant el procés de curat	92

#### ***Capítol 4. Copolimerització de DGEBA amb carbonats cíclics de sis membres***

4.1. Antecedents	97
4.2. Estudi del curat catiónic de les mescles reina de DGEBA/carbonats cíclics de sis membres amb triflats de lantànid	100
4.2.1. Estudi del procés de curat de la reina de DGEBA amb TMC	102
4.2.1.1. Estudi per DSC	102
4.2.1.2. Estudi per FTIR/ATR	110
4.2.1.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	116



4.2.1.4. Estudi de la contracció	118
4.2.1.5 Estudi de les propietats termodinamomecàniques	121
4.2.2. Estudi del procés de curat de la reïna de DGEBA amb DMTMC	127
4.2.2.1. Estudi per DSC	127
4.2.2.2. Estudi per FTIR/ATR	130
4.2.2.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	134
4.2.2.4. Estudi de la contracció	135
4.2.2.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	136
4.2.2.6. Construcció del diagrama TTT	140
4.3. Estudi del curat aniónic de les mescles reïna de DGEBA/carbonats cíclics de sis membres	147
4.3.1. Estudi per DSC	148
4.3.2. Estudi per FTIR/ATR	152
4.3.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	156
4.3.4. Estudi de la contracció	160
4.3.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	161
 <b>Capítol 5. Copolimerització de DGEBA amb TOSU</b>	
5.1. Antecedents	167
5.2. Estudi del curat catiónic de les mescles reïna de DGEBA/TOSU amb triflats de lantànid	171
5.2.1. Estudi per DSC	173
5.2.2. Estudi per FTIR/ATR	177
5.2.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica	182
5.2.4. Estudi de la contracció	182
5.2.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques	186

## **Capítol 6. Part experimental**

6.1. Reactius i dissolvents	193
6.2. Tècniques de caracterització	193
6.2.1. Espectroscòpia d'infrarroig (FTIR)	193
6.2.2. Ressonància magnètica nuclear (RMN)	194
6.2.3. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)	194
6.2.4. Anàlisi termogravimètrica (TGA)	195
6.2.5. Anàlisi termodinamomecànica (DMTA)	195
6.2.6. Anàlisi termomecànica (TMA)	196
6.2.7. Punts de fusió	196
6.2.8. Mesura de densitats i contracció global	196
6.2.9. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	197
6.3. Síntesi de monòmers	197
6.3.1. Síntesi de la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC)	197
6.3.2. Síntesi de la benzo-1,3-dioxolan-2-ona (CC)	198
6.3.3. Síntesi de la 1,3-dioxan-2-ona (TMC)	198
6.3.4. Síntesi de la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (DMTMC)	199
6.3.5. Síntesi del 1,5,7,11-tetraoxaespиро[5,5]undecà (TOSU)	199
6.4. Preparació de les mostres	200
6.4.1. Mescla reina epoxi/iniciador	200
6.4.2. Mescla reina epoxi/monòmer/iniciador	200
6.4.3. Preparació de les mostres per l'anàlisi termodinamomecànica	200
6.5. Sistemàtica dels estudis cinètics	201

## **Capítol 7. Conclusions** 207

## **Capítol 8. Bibliografia** 211

# ***Capítol 1.***

## ***Introducció i Objectius***

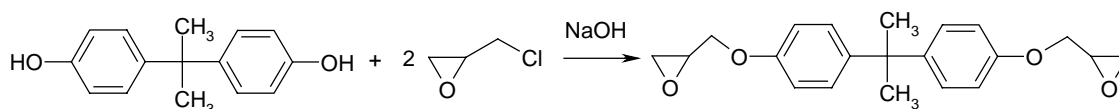


## 1.1. Introducció

Les reïnes epoxi es troben dins dels materials polimèrics més utilitzats degut a les bones propietats elèctriques, tèrmiques i mecàniques que presenten i a que són materials d'un cost relativament baix.<sup>1</sup>

Reïna epoxi és el nom que reben tant el prepolímer com el producte final obtingut mitjançant el seu curat. Reben aquest nom degut a que en l'estructura del prepolímer abans del curat incorporen com a grups funcionals grups epòxid.

Els primers productes que van rebre el nom de reïnes epoxi van ser sintetitzats l'any 1891<sup>2</sup>, però no va ser fins l'any 1940<sup>3</sup> quan es van començar a comercialitzar. La primera reïna epoxi comercial va ser el diglicidil èter de bisfenol A (DGEBA) obtinguda per reacció de l'epiclorohidrina amb el bisfenol A i que encara avui és una de les més utilitzades.



**Figura 1.1:** Síntesi del diglicidilèter de bisfenol A

Les reïnes epoxi no curades presenten una gran variabilitat en les seves propietats físiques, anant des de les reïnes epoxi líquides de baixa viscositat a les reïnes epoxi sòlides. Com a resultat d'aquesta variabilitat les reïnes epoxi s'utilitzen en un gran nombre de camps.<sup>1</sup> Així, han estat molt utilitzades en la indústria dels

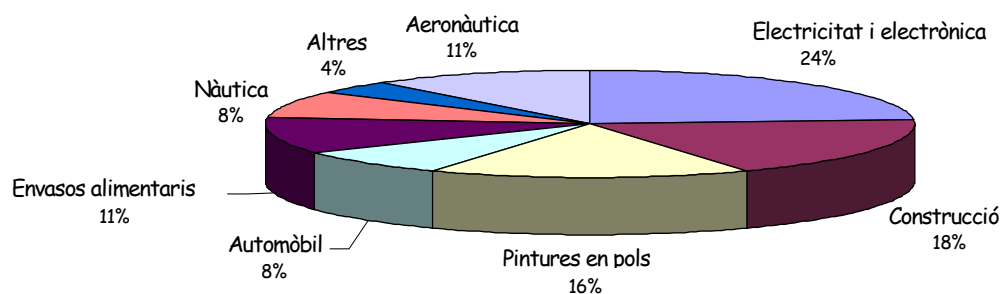
<sup>1</sup> C. A. May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology" Marcel Dekker, New York, 1988.

<sup>2</sup> B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins" Blackie Academic & Professional, New York, 1993.

<sup>3</sup> P. Castan, Swiss Pat. 211, 116 (1940).

materials elèctrics i electrònics. Les trobem com a aïllants en materials conductors i en la construcció de turbines i commutadors. S'utilitzen també com a materials de recobriment tant en pintures líquides i en pols com en la microelectrònica, protegint els components contra els agents atmosfèrics, la pols i la humitat i, a més, contra el desgast mecànic.<sup>4-6</sup>

A la figura 1.2 es mostren els percentatges de les principals aplicacions que es van donar a les resines epoxi l'any 1999 als Estats Units.



**Figura 1.2:** Aplicacions de les resines epoxi l'any 1999, USA

Malgrat la gran utilitat que tenen aquests productes, en algunes aplicacions són necessaris una sèrie de requeriments que, de no complir-los, de vegades limiten el seu ús. Els tres principals inconvenients de les resines epoxi són: la contracció que sofreixen durant el procés de curat, la baixa degradabilitat que impedeix el reciclatge i la seva fragilitat.

La contracció durant el procés de curat pot ser la causa de la formació d'esquerdes i porus a la superfície dels recobriments, facilitant la penetració d'humitat amb la conseqüent aparició de corrosió en els components metàl·lics.

A més, en el seu ús en la microelectrònica, la contracció que sofreix la matriu polimèrica durant el procés de curat i la diferència de coeficient d'expansió tèrmica que tenen els materials utilitzats en la fabricació de xips porten a tensions mecàniques en el polímer, que es designen com a estrès intern, que amb el temps pot evolucionar a

<sup>4</sup> S. Wu, M. D. Soucek, J. Coat. Techn. **69**, 43 (1997).

<sup>5</sup> S. Wu, M. D. Soucek, Polymer **39**, 23 (1998).

<sup>6</sup> M. D. Soucek, O. L. Abu-Shanab, C. D. Anderson, S. Wu, Macromol. Chem. Phys. **199**, 1035 (1998).

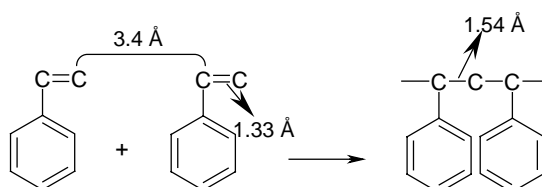
fatiga mecànica de la reina i a la possible pèrdua d'adherència, el que pot portar a la destrucció del xip.<sup>7</sup>

Una de les solucions que s'ha trobat per tal de disminuir aquesta contracció ha estat la introducció de càrregues inerts com ara la sílica, el quartz, la mica, etc. o càrregues polimèriques, com escumes de poliuretà, pols de PVC, poliestirens, etc. La introducció d'aquestes càrregues però perjudica d'altres aspectes ja que fa que augmenti la viscositat de les reïnes, el que dificulta el processat i provoca que el material curat sigui més rígid i més fràgil, a més augmenten la tensió interna del material final i es poden produir separacions de fases que empitjoren les propietats elèctriques dels materials.<sup>8</sup>

Tot i que les reïnes epoxi són més cares que les fenòliques, són més utilitzades per ser aplicades en recobriments ja que tenen millors propietats i un processat i curat més fàcils. Les reïnes epoxi poden entrecreuar sense formació de subproductes volàtils de baix pes molecular donant un encongiment inferior a les fenòliques. Les propietats mecàniques i elèctriques de les reïnes epoxi són superiors a les d'altres reïnes i a més tenen una millor resistència tant química com tèrmica.<sup>1</sup>

L'encongiment durant el curat ve influït en primer lloc pel mecanisme de polimerització. D'entre els tipus de mecanismes que existeixen: addició, condensació i obertura d'anell, aquest últim és el que comporta un menor encongiment.<sup>9</sup>

En la polimerització per addició l'encongiment ve donat pel canvi de distàncies entre els monòmers quan s'uneixen per a formar el polímer. Els monòmers estan separats per distàncies de Van der Waals que passen a ser covalents en el polímer.<sup>9</sup>



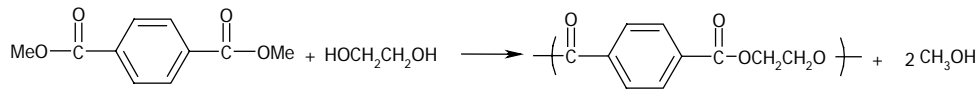
**Figura 1.3:** Variació de les distàncies d'enllaç en la polimerització per addició de l'estirè

<sup>7</sup> K. Chung, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **28**, 3048 (1995).

<sup>8</sup> H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins" McGraw-Hill, New York, 1967.

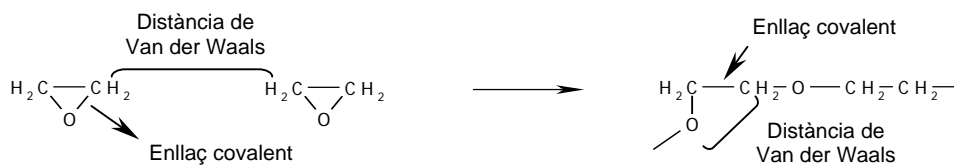
<sup>9</sup> R. K. Sadhir, M.R. Luck, "Expanding Monomers. Synthesis, Characterization and Applications" CRC Press, Boca Raton, 1992.

A la policondensació l'encongiment ve donat a més per l'eliminació de petites molècules durant el procés de polimerització. Aquest encongiment serà major quan més gran sigui la molècula eliminada.<sup>9</sup>



**Figura 1.4:** Polimerització per condensació del tereftalat de dimetil i l'etilenglicol per formar el poli(etilentereftalat) amb eliminació de metanol

A la polimerització per obertura d'anell, a més de que no es produeix eliminació de petites molècules, es produeixen dos canvis de tipus d'enllaç, una distància de Van der Waals entre monòmers passa a ser un enllaç covalent en el polímer i un enllaç covalent en el monòmer passa a ser una distància de Van der Waals en el polímer.



**Figura 1.5:** Canvis de distàncies d'enllaç produïdes durant la polimerització de l'òxid d'etilè

A les taules 1.1, 1.2 i 1.3 es mostren alguns valors d'encongiments produïts en la polimerització mitjançant diferents mecanismes.<sup>9,10</sup>

**Taula 1.1:** Valors d'encongiment en la polimerització per addició

Monòmer	Encongiment (%)
Etilè	66
Acetat de vinil	22
Estirè	14

<sup>10</sup> T. Takata, T. Endo, Prog. Polym. Sci. **18**, 839 (1993).



**Taula 1.2:** *Valors d'engorgiment en la polimerització per condensació*

Monòmer A	Monòmer B	Engorgiment (%)
Adipat de dioctil	Hexametilendiamina	66
Adipat de dimetil	Hexametilendiamina	31
Àcid adíplic	Hexametilendiamina	22

**Taula 1.3:** *Valors d'engorgiment en la polimerització per obertura d'anell*

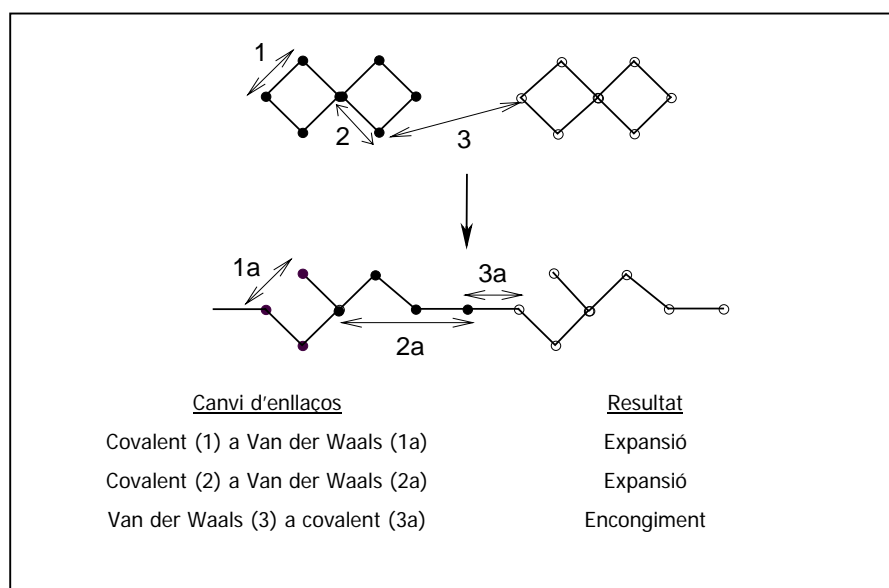
Monòmer	Engorgiment (%)
Ciclopentè	15
Ciclooctè	4.5
5-Oxa-1,2-ditiocicloheptà	3.
Òxid de propilè	17
Tetrahidrofurà	9
Òxid d'estirè	9

En la polimerització per obertura d'anell un factor important en el valor d'engorgiment és la mida de l'anell del monòmer. Quan més gran és l'anell, més petit és l'engorgiment que es produeix durant la polimerització.

Existeix un grup de monòmers, considerats expandibles, que polimeritzen sense produir engorgiment i que en algun dels casos fins i tot ho fan produint expansió.<sup>11</sup> Va ser Bailey<sup>12</sup> el primer en introduir el concepte de monòmer expandible, que és tot aquell que al polimeritzar no produeix engorgiment i fins i tot pot arribar a donar una lleugera expansió en volum. Tanmateix, no els hi va trobar una aplicació tecnològica degut principalment a la dificultat de la seva síntesi.

<sup>11</sup> W.J. Bailey, T. Endo, J. Polym. Sci. Polym. Symp. **64**, 17 (1978).

<sup>12</sup> W.J. Bailey, J. Elastoplast **5**, 142 (1973).



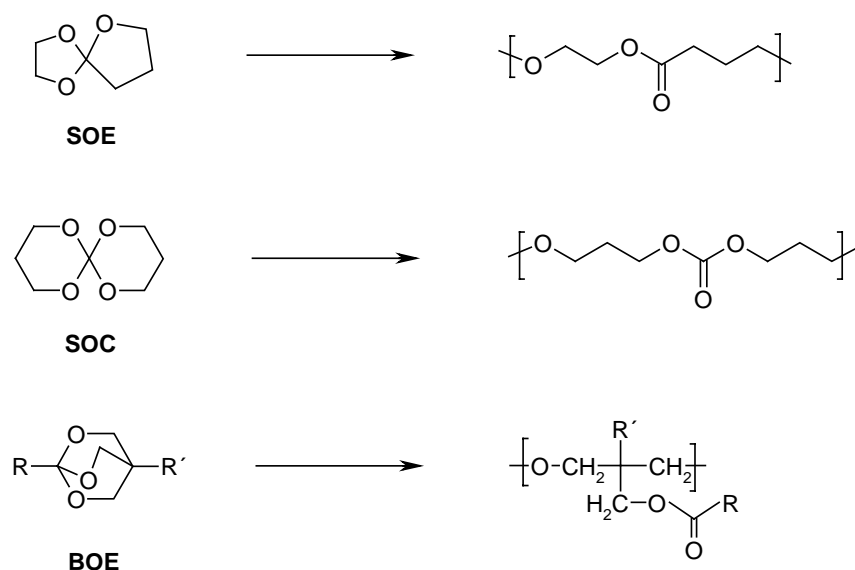
**Figura 1.6:** *Canvi de distàncies d'enllaç en monòmers expandibles segons el concepte de Bailey*

Per tal de que un monòmer sigui expandible dos enllaços covalents en el monòmer han de passar a ser distàncies de Van der Waals en el polímer. Segons Bailey un monòmer expandible ha de complir tres requisits: (a) el monòmer ha de ser bicíclic i els dos anells han d'estar fusionats o tenir al menys un àtom en comú, (b) cada anell ha de contenir com a mínim un heteroàtom i (c) els anells no s'han d'obrir de manera simètrica, és a dir, si en un anell l'oxigen quan s'obre es queda en forma de carbonil, en l'altre anell l'oxigen es queda com a èter.

S'han estudiat alguns compostos que compleixen aquestes regles com són els espiroortoèsters (SOE), espiroortocarbonats (SOC) i bicicloortoèsters (BOE). Aquests monòmers quan polimeritzen donen xarxes amb grups èsters, èters i carbonats.<sup>9,10,13</sup>

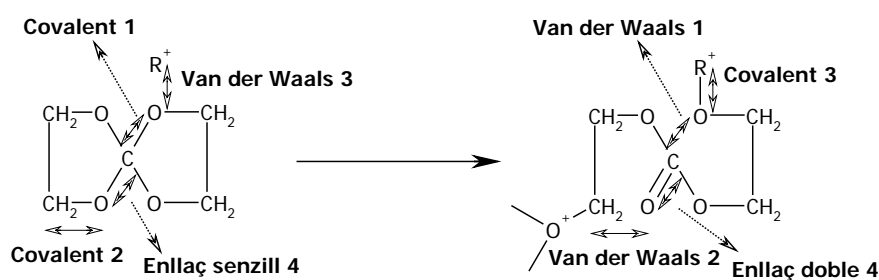
Tant els SOEs com els SOCs introdueixen els grups funcionals, èster o carbonat, a la cadena principal mentre que els BOEs formen polímers polièters amb grups èsters laterals tal com es representa a la figura 1.7.

<sup>13</sup> T. Endo, F. Sanda, *Angew. Makromol. Chem.* **240**, 171 (1996).



**Figura 1.7:** Polimerització de monòmers bicíclics expandibles

Dins dels monòmers bicíclics anteriorment nomenats, els espiroortocarbonats són els monòmers que mostren més expansió en volum durant la polimerització.<sup>14</sup> Els espiroortocarbonats estan classificats com a monòmers expandibles ja que hi ha una disminució de la densitat en polimeritzar, que es pot explicar en base als canvis d'enllaç durat el procés, com es mostra a la figura 1.8.



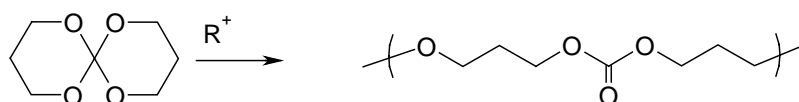
Canvi de distàncies	Resultat
Covalent 1 a Van der Waals 1	Expansió
Covalent 2 a Van der Waals 2	Expansió
Van der Waals 3 a covalent 3	Contracció
Enllaç senzill 4 a enllaç doble 4	Feble contracció

**Figura 1.8:** Canvis de distàncies d'enllaç entre monòmer i polímer

<sup>14</sup> J.C. Salomone, "Polymeric Materials Encyclopedia" CRC Press, Boca Raton, 1996, 10, 7555.

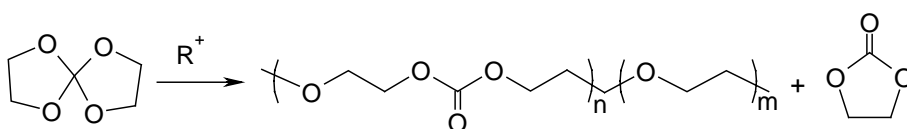
Durant la polimerització tenim dos processos on aquests monòmers poden donar contracció. Abans de reaccionar dos monòmers estan a una distància de Van der Waals i una vegada format el polímer aquesta distància es converteix en un enllaç covalent. A més, un enllaç senzill en el monòmer passa a ser un doble enllaç en el polímer degut a la formació del carbonil. Tanmateix, per cada enllaç covalent que es forma entre dos monòmers hi ha dos enllaços covalents que es trenquen al polimeritzar i passen a distàncies de Van der Waals, contrarestant així l'encongiment produït en el primer procés i fins i tot podent-se arribar a produir l'expansió.<sup>9,12,15,16</sup>

El comportament dels SOC's és diferent segons el tamany dels cicles que el formen. Els que contenen cicles de cinc i set membres donen eliminació de petites molècules durant la polimerització. Així, l'expansió està limitada als SOC's amb els dos cicles de sis membres que donen en polimeritzar una sola unitat polimèrica, poli(èter-carbonat).



**Figura 1.9:** Polimerització dels SOC's de sis membres

Els SOC's de cinc membres reaccionen donant un polímer que conté dues unitats diferents, poli(èter-carbonat) i polièter amb una eliminació considerable de carbonat cíclic de cinc membres.<sup>14</sup>

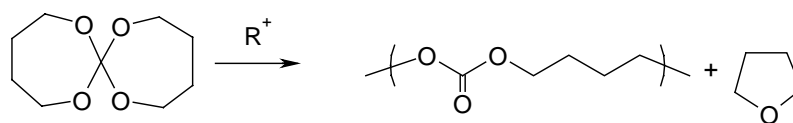


**Figura 1.10:** Polimerització dels SOC's de cinc membres

Finalment, els SOC's de set membres donen polímers amb unitats policarbonat produint-se, durant la polimerització, l'eliminació de tetrahidrofurà.

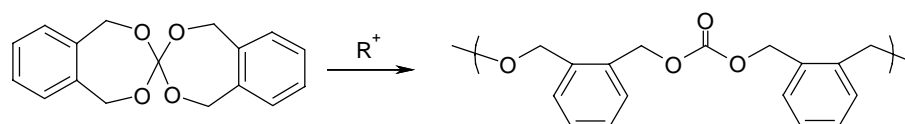
<sup>15</sup> W.J. Bailey, J. Macromol. Sci. Chem. **A9**, 849 (1975).

<sup>16</sup> W.J. Bailey, H. Iwama, R. Tshushima, J. Polym. Sci.: Symp. **56**, 117 (1976).



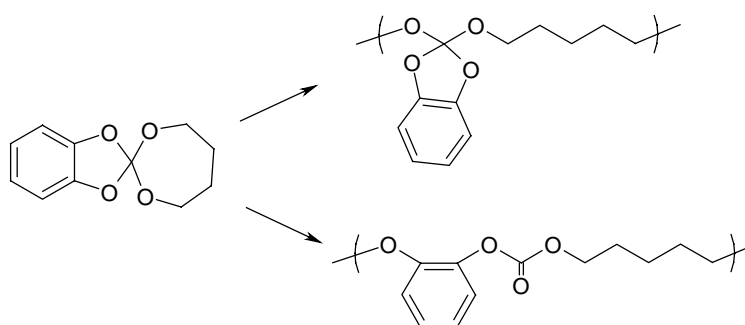
**Figura 1.11:** Polimerització dels SOCs de set membres

Tanmateix, existeixen SOCs de set membres que donen polímers amb unitats poli(èter-carbonat), igual que els SOCs de sis membres, degut a que no produeixen eliminació de cap unitat. Aquesta característica la compleixen els SOCs de set membres aromàtics que degut a l'electrofilia de la posició benzílica afavoreix l'atac en aquesta posició front a l'atac al carboni espirànic que és el que dóna lloc a l'eliminació.<sup>14,17</sup>



**Figura 1.12:** Polimerització dels SOCs aromàtics de set membres

També existeixen espiroortocarbonats no simètrics que contenen una part alifàtica i una aromàtica que al polimeritzar poden donar l'obertura d'un sol anell o dels dos.<sup>14,18</sup>



**Figura 1.13:** Polimerització d'espiroortocarbonats no simètrics

Al 1973, Sakai i col·laboradors<sup>19</sup> van fer els primers estudis de polimerització catiònica per als tres tipus de SOCs, els de cinc, els de sis i els de set membres

<sup>17</sup> T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **21**, 900 (1988).

<sup>18</sup> S. Komatsu, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **26**, 875 (1993).

utilitzant  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  com a catalitzador. En aquest treball es van proposar tres mecanismes de polimerització d'obertura d'anell en SOCs segons els possibles llocs d'atac al monòmer per dur a terme la propagació catiònica de l'espècie. A la figura 1.14 es representen els mecanismes per als diferents llocs d'atac del nucleòfil segons la mida dels anells.<sup>20</sup>

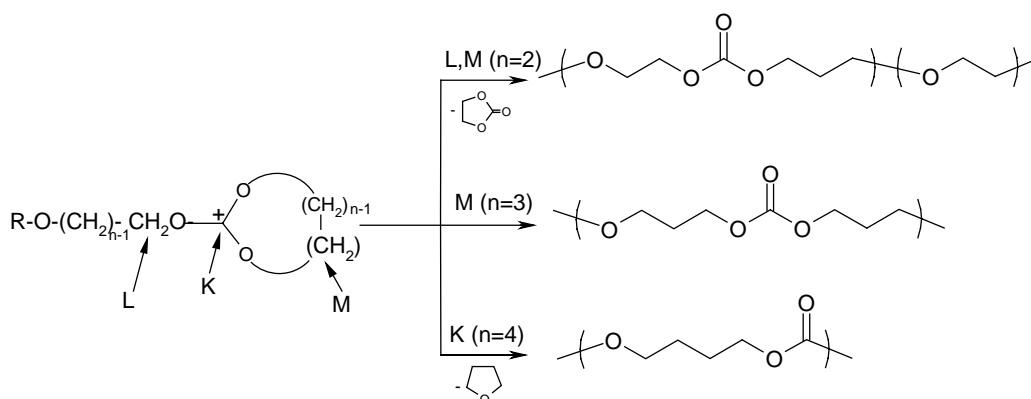


Figura 1.14: Mecanismes de polimerització de SOCs

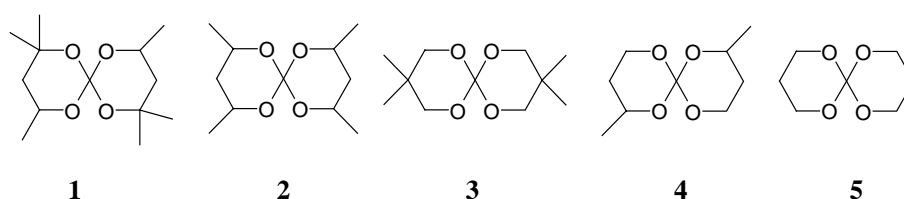
La polimerització dels SOCs va ser explicada per la formació d'un ió trialcoxycarboni intermedi comú per a totes les mides de SOCs i cada tipus de polimerització ve determinada pel lloc d'atac del nucleòfil, el qual depèn de la mida de l'anell. Per als SOCs de cinc membres l'atac es produeix tant en la posició L com en la M. Per als de sis membres l'atac és en la posició M i per als de set membres en la posició K. L'atac al carboni de l'anell, atac M, és més ràpid en monòmers de sis membres que en els de cinc.<sup>21</sup>

Sakai i col·laboradors<sup>9,19,20</sup> van estudiar l'efecte dels substituents metils en els SOCs de sis membres en la polimerització i van veure que el grau de polimerització decreixia en augmentar el nombre de metils. Dels monòmers estudiats, que es mostren a la figura 1.15, l'ordre de grau polimerització és  $1 < 2, 3 < 4 < 5$ . En el cas del monòmer 1 no es forma el polímer esperat degut a que l'elevat nombre de metils substituents dificulten l'atac nucleofílic.

<sup>19</sup> S. Sakai, T. Fujinami, S. Sakurai, Polym. Lett. Ed. **11**, 631 (1973).

<sup>20</sup> J.C. Salomone, "Polymeric Materials Encyclopedia" CRC Press, Boca Raton, 1996, 1, 503.

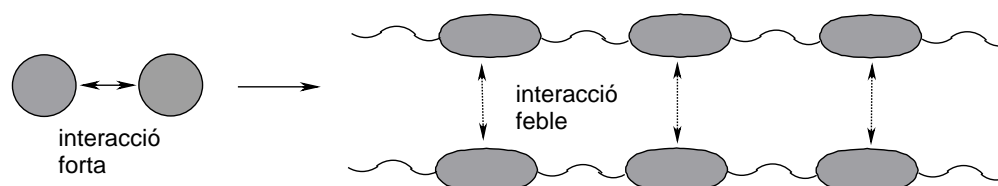
<sup>21</sup> T. Endo, H. Sato, T. Takata, Macromolecules **21**, 1186 (1988).



**Figura 1.15:** *Ordre de polimerització dels espiroortocarbonats substituïts*

Altres monòmers que han mostrat ser expandibles malgrat que no compleixen les condicions de Bailey són els carbonats cíclics. Els carbonats cíclics són monòmers que, igual que les reines epoxi, polimeritzen per obertura d'anell, però produint fins un 10% d'expansió en volum. Els carbonats s'han utilitzat des de fa molts anys com a reactius intermedis o com a dissolvents inerts, degut a la seva biodegradabilitat, elevada solubilitat i baixa toxicitat. S'han utilitzat com a dissolvents en pintures, desgreixadors i netejadors. A més se'ls pot trobar com a diluents en reines epoxi i isocianats i també en aplicacions mèdiques i cosmètiques.<sup>22</sup>

L'expansió en volum que presenten els carbonats cíclics s'atribueix a la diferent intensitat de les forces intermoleculares, que són molt altes en els monòmers i que es converteixen en interaccions febles una vegada format el polímer.<sup>12,13</sup>

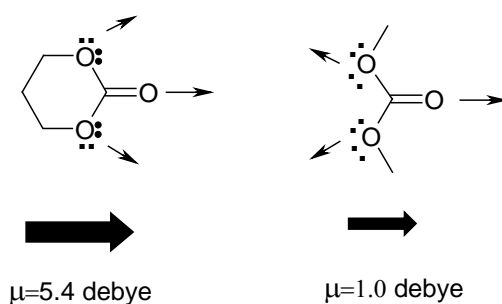


**Figura 1.16:** *Canvi d'interaccions entre monòmers i polímers*

S'ha de considerar que els carbonats cíclics presenten un dipol més acusat que els carbonats lineals degut a la tensió pròpia del cicle. La gran diferència d'intensitat dels dipols del monòmer i del polímer, fa que les interaccions entre monòmers siguin més fortes que en els polímers i aquesta és la raó per la qual els carbonats s'expandeixen al polimeritzar.<sup>11,14,23</sup>

<sup>22</sup> J. H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 665 (2003).

<sup>23</sup> T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **159**, 1 (2000).



**Figura 1.17:** Moments dipolars dels carbonats cíclics i lineals

Que els carbonats cíclics mostrin expansió és independent de l'estat físic del monòmer i del polímer, així ho van demostrar Takata i Endo<sup>24</sup> quan van polimeritzar una sèrie de carbonats cíclics de sis membres tant aniónica com catiónicament i van calcular mitjançant les densitats dels monòmers i dels polímers el canvi de volum que experimentaven al polimeritzar. Alguns valors es recullen a la taula 1.4.

Malgrat que, de forma alternativa, els policarbonats alifàtics es poden obtenir per policondensació la producció industrial per obertura d'anell és superior ja que no es produeix eliminació de petites molècules com a subproductes.<sup>25</sup>

Si bé els carbonats presenten els avantatges dels monòmers expandibles també presenten alguns inconvenients. Kricheldorf i col·laboradors<sup>26,27</sup> van fer l'estudi de l'homopolimerització catiónica de la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona i la 1,3-dioxan-2-ona i van observar la formació d'unitats polièter degudes a una parcial descarboxilació durant la polimerització el que fa perdre, en part, les seves característiques d'expandible.

La facilitat de polimerització dels carbonats cíclics depèn molt de la mida de l'anell.<sup>28</sup> A diferència dels carbonats cíclics de sis i set membres, els carbonats de cinc membres no homopolimeritzen sota condicions suaus.<sup>29</sup> Només la polimerització realitzada per sobre dels 170°C en presència d'alcòxids de metalls de transició porta a polímers amb un 50% molar de carbonat a la cadena polimèrica.<sup>30,31</sup>

<sup>24</sup> T. Takata, F. Sanda, T. Ariga, H. Nemoto, T. Endo, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 461 (1997).

<sup>25</sup> T. Takata, M. Igarashi, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **29**, 781 (1991).

<sup>26</sup> H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, A. Serra, *Makromol. Chem.* **188**, 2453 (1989).

<sup>27</sup> H. R. Kricheldorf, H. R. Janssen, *J. Macromol. Sci.* **A26**, 631 (1989).

<sup>28</sup> J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 97 (1998).



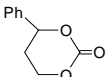
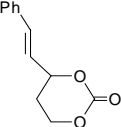
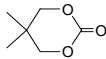
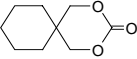
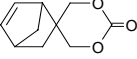
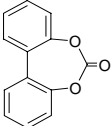
<sup>29</sup> J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **35**, 1375 (1997).

<sup>30</sup> K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, S. Ikeda, *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **15**, 219 (1977).

<sup>31</sup> K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, S. Ikeda, *J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed.* **14**, 161 (1976).



Taula 1.4: Densitats dels monòmers i dels polímers i canvis de volum que sofreixen al polimeritzar

Monòmer	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Canvi de volum (%)
	1.250	1.201	+3.9
	1.234	1.194	+3.2
	1.279	1.210	+5.4
	1.262	1.169	+7.4
	1.238	1.197	+3.3
	1.221	1.130	+7.5
	1.345	1.241	+7.7
	1.305	1.237	+5.2

Donada la contracció que presenten les reïnes epoxi en el seu curat, una possible solució podria ser la seva copolimerització amb monòmers expandibles, com són els espiroortocarbonats o els carbonats cíclics, ja que l'expansió que aquests produeixen al polimeritzar contrarestarà la contracció de les reïnes, reduint l'encongiment dels copolímers i fins i tot podent-lo eliminar.

S'ha comentat anteriorment que un altre dels inconvenients que tenen les reïnes epoxi és la baixa degradabilitat dels materials curats degut al seu caràcter entrecreuat i a l'estabilitat dels enllaços C-C i C-O de les cadenes polimèriques. La baixa

degradabilitat dels materials termoestables constitueix avui en dia un dels principals problemes mediambientals. L'any 1998, 20.6 milions d'ordinadors van quedar fora de servei i s'estima que aquest nombre s'eleva enguany a 55 milions.<sup>32</sup> Els procediments de reciclatge actuals fan que un 77% de circuits impresos d'ordinador no puguin ser reutilitzats degut a que no se'ls hi pot retirar les reïnes termoestables que els protegeixen. Per aquest motiu un dels reptes actuals, en el món dels recobriments, és l'obtenció de termoestables amb una degradabilitat adequada per a mantenir les seves bones propietats i la seva durabilitat en les condicions d'ús però que, una vegada el material recobert hagi deixat de ser utilitzable o hagi de ser reparat, es pugui eliminar per recuperar el components electrònics o procedir a la seva reparació.

La tecnologia actual de materials termoestables degradables està basada en els treballs de Ober i Poliks<sup>33-36</sup> on estudien reïnes epoxi cicloalifàtiques amb grups èster terciaris. El grup de Wong<sup>37</sup> també incideix en aquesta via proposant la utilització de reïnes epoxi cicloalifàtiques que contenen èsters secundaris o terciaris en la seva estructura. Aquests materials s'entrecreuen amb anhídrids en presència de petites quantitats d'alcohol i d'amina terciària i inicien la seva degradació a temperatures pròximes a 200°C. A la pràctica, per eliminar els recobriments termoestables s'escalfa el material electrònic a aquestes temperatures per tal de que tingui lloc la degradació. El material degradat es neteja amb un raspall a grans velocitats quedant el material electrònic net i disponible per la seva reutilització. Aquesta tecnologia, explotada ja comercialment, presenta alguns inconvenients. El principal és la poca versatilitat en l'elecció de les propietats del material, ja que s'ha de partir d'una reïna epoxi amb un pes molecular definit, amb escasses possibilitats de modificació durant el procés de curat. Cal destacar que les reïnes epoxi cicloalifàtiques no reaccionen amb tots els agents de curat típics i que en alguns casos donen materials extremadament fràgils. Recentment ha aparegut publicada una nova via per obtenir materials termoestables degradables que utilitza agents d'entrecreuant que incorporen grups sulfonat, tèrmicament làbils i que permeten entrecreuar polímers com el poli(p-hidroxiestirè)<sup>38</sup> o

---

<sup>32</sup> M.D. Poliks, *Hydrocarbon Processing*. **78**, 33 (1999).

<sup>33</sup> S. Yang, J.S. Chen, H. Körner, T. Breiner, C.K. Ober, M.D. Poliks, *Chem. Mater.* **10**, 1475 (1998).

<sup>34</sup> K. Ogino, J.S. Chen, C.K. Ober, *Chem. Mater.* **10**, 3833 (1998).

<sup>35</sup> J.S. Chen, C.K. Ober, M.D. Poliks, *Polymer* **43**, 131 (2002).

<sup>36</sup> J.S. Chen, C.K. Ober, M.D. Poliks, Y. Zhang, U. Wiesner, C. Cohen, *Polymer* **45**, 1939 (2004).

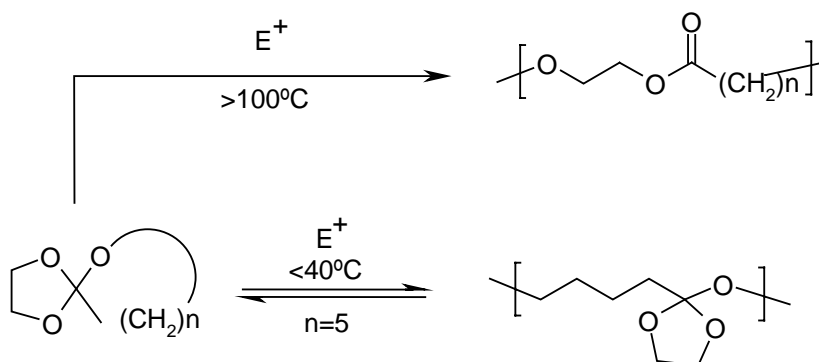
<sup>37</sup> H. Li, L. Wang, K. Jacob, C.P. Wong, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **40**, 1796 (2002).

<sup>38</sup> Y.D. Shin, A. Kawaue, H. Okamura, M. Ishirai, *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 153 (2004).

metacrilats modificats amb grups epòxid cicloalifàtics.<sup>39,40</sup> Malgrat que aquesta via és interessant des del punt de vista de la degradació tèrmica presenta l'inconvenient de que l'alta viscositat dels polímers dificulta la seva aplicació com a recobriment. També s'han de considerar dins dels materials termoestables degradables aquells que incorporen altres grups escindibles com són els grups uretà<sup>41,42</sup> o urea.<sup>43,44</sup>

Altres sistemes proposats consideren la possibilitat de trencament de ponts disulfur<sup>45</sup> o la mescla de termoplàstics, fàcilment fusibles, amb termoestables convencionals<sup>46</sup> però no s'han aplicat de forma generalitzada.

Buchwalter<sup>47</sup> va dissenyar xarxes termoestables amb enllaços cetàlics que poden ser hidrolitzades sota condicions controlades. Tot i que sembla una bona aproximació per augmentar la degradació química presenta problemes en la incorporació dels grups cetàlics a la xarxa. Dins la línia de la degradació química, Endo<sup>48,49</sup> va aprofitar la reacció d'equilibri entre bisepiroortoèsters i els polímers que es formen per obertura d'un dels anells per obtenir polímers lineals completament reciclables.



**Figura 1.18:** Reaccions dels SOEs que evolucionen de forma diferent en funció de la temperatura

El tractament del polímer amb àcid trifluoroacètic diluït permetia la recuperació del monòmer. Aquesta via però, no és aplicable per materials termoestables amb alta

<sup>39</sup> M. Ishirai, S. Morishita, H. Okamura, M. Tsunooka, Chem. Mater. **14**, 334 (2002).

<sup>40</sup> M. Ishirai, S. Morishita, H. Okamura, M. Tsunooka, Chem. Mater. **15**, 4075 (2003).

<sup>41</sup> G. Rokicki, M. Lewandowski, Angew. Makromol. Chem. **148**, 53 (1987).

<sup>42</sup> L. Wang, C.P. Wong, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **37**, 2991 (1999).

<sup>43</sup> J. Malik, B.A. Goldslager, S.J. Clarson, J. Appl. Polym. Sci. **85**, 856 (2002).

<sup>44</sup> J. Malik, S.J. Clarson, Polymer **43**, 2561 (2002).

<sup>45</sup> V.R. Sastri, G.C. Tesoro, J. Appl. Polym. Sci. **39**, 1425 (1990).

<sup>46</sup> J.B. Hall, P.B. Hogerton, J.M. Pujol US Patent 5.457.149.

<sup>47</sup> S.L. Buchwalter, L.L. Kosbar, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **34**, 249 (1996).

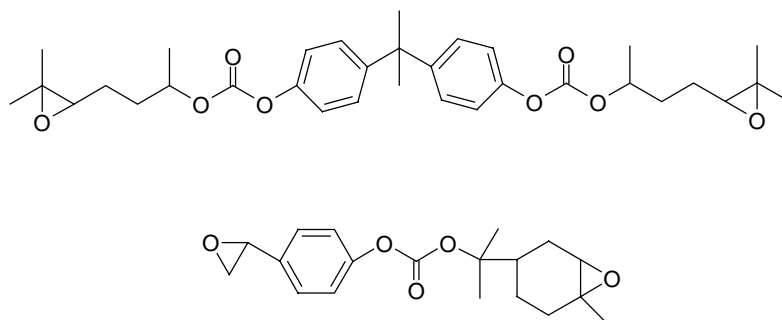
<sup>48</sup> T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, Macromolecules **29**, 3315 (1996).

<sup>49</sup> T. Endo, F. Sanda, React. Funct. Polym. **33**, 241 (1997).

temperatura de transició vítria donat que a les altes temperatures necessàries per obtenir termoestables els espiroortoèsters obren els seus dos anells en un procés irreversible.

Okada en un article de revisió<sup>50</sup> per a polímers lineals i ramificats posa de manifest la importància de la polimerització per obertura d'anell de lactones, lactides i carbonats cíclics en la seva posterior degradació, tant química com enzimàtica.

El grup de Wong<sup>51,52</sup> proposa la utilització de noves reïnes epoxi amb grups carbonat per tal d'introduir grups tèrmicament escindibles a la xarxa polimèrica, com es mostren a la figura 1.19. Aquests materials utilitzats com a adhesius de components electrònics, podien ser eliminats per una exposició a 250°C durant 5 minuts.



**Figura 1.19:** Reïnes cicloalifàtiques que incorporen grups carbonat a la seva estructura

Donat que els carbonats cíclics i els espiroortocarbonats són monòmers expandibles i que a més permeten la introducció de grups carbonat tèrmicament escindibles a la xarxa, la copolimerització de reïnes epoxi amb aquests monòmers pot ser una bona solució, tant per disminuir l'encongiment com per augmentar la degradabilitat. En el cas dels carbonats en medi catiònic la copolimerització transcorre per la formació d'un espiroortocarbonat intermedi.

L'últim inconvenient que s'ha comentat que presenten les reïnes epoxi és la seva fragilitat, la causa de la qual és la baixa mobilitat de les cadenes. La solució tecnològica més emprada és la mescla amb additius com a rebliments, reforçants, plastificants,

<sup>50</sup> M. Okada, Prog. Polym. Sci. **27**, 87 (2002).

<sup>51</sup> H Li, C.P. Wong, IEEE Trans. Adv. Packaging, **27**, 165 (2004).

<sup>52</sup> L. Wang, H. Li, C.P. Wong, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **38**, 3771 (2000).

etc., el que porta a barreges complexes difícils de separar en el reciclatge i que moltes vegades porten a separacions de fase.<sup>53</sup>

La copolimerització de reïnes amb monòmers que augmentin la distància entre nusos, com són els carbonats i espiroortocarbonats alifàtics, pot disminuir la fragilitat sense la necessitat d'introduir additius. Aquesta via elimina el procés de mesclat, augmenta l'homogeneïtat del material entrecreuat i evita els típics problemes de migració produïts pels additius. A més, l'elecció tant del comonòmer com de la seva proporció dóna una gran versatilitat al sistema i a les propietats del material final.

El curat catalític per obertura d'anell de les reïnes epoxi ha estat realitzat majoritàriament amb catalitzadors tipus  $\text{BF}_3$ /amina. Les mescles de reina amb aquests iniciadors són estables a temperatura ambient i curen ràpidament quan són sotmeses a alta temperatura, però presenten com a inconvenient que són higroscòpics i les propietats elèctriques dels materials obtinguts es van deteriorant a temperatures elevades i amb la humitat.<sup>1,54,55</sup>

Existeixen una sèrie de catalitzadors derivats de les terres rares que són els triflats de lantànid que presenten l'avantatge de que en presència d'humitat o fins i tot d'aigua segueixen sent actius i fins i tot se'ls pot utilitzar en solució aquosa ja que la seva hidròlisi és molt lenta. A més, aquest tipus de catalitzadors són àcid de Lewis molt forts.<sup>56</sup> La seva fórmula general és:  $\text{Ln}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_n$ , on Ln és el catió derivat d'un lantànid i n és la seva valència, que generalment és tres, ja que és el seu estat d'oxidació més estable. L'alta acidesa de Lewis és veu augmentada pel caràcter electroattractor del grup trifluorometansulfonil (TfO).<sup>57</sup> Els cations lantànids ( $\text{Ln}(\text{III})$ ) són durs segons la terminologia de Pearson<sup>58</sup> i tenen una elevada capacitat de coordinació.<sup>59,60</sup> Aquests cations tenen una gran afinitat cap a l'oxigen del grup epòxid afeblint l'enllaç C-O de l'anell<sup>57,61,62</sup> i afavorint el mecanisme d'obertura d'anell. Degut a

<sup>53</sup> F. Constantin, F. Fenouillot, J.L. Guillaume, R. Koenig, J.P. Pascault, *Macromol. Symp.* **198**, 335 (2003).

<sup>54</sup> M. Tokizawa, H. Kada, N. Wakabayashi, *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 875 (1993).

<sup>55</sup> K. Morio, H. Murase, H. Tsuchiya, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5727 (1987).

<sup>56</sup> S. Kobayashi, "Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis" Springer, Berlin, 1999.

<sup>57</sup> V. K. Aggarwal, G. P. Vennall, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3745 (1996).

<sup>58</sup> R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).

<sup>59</sup> N. Iranpoor, M. Shekarriz, F. Shiriny, *Synth. Commun.* **28**, 347 (1998).

<sup>60</sup> S. Kobayashi, I. Hachiya, *J. Org. Chem.* **59**, 3590 (1994).

<sup>61</sup> S. Kobayashi, *Synlett*, 689 (1994).

<sup>62</sup> T. Imamoto, "Lanthanides in Organic Synthesis" Academic Press, London, 1994.

la baixa basicitat, pobra nucleofília i baixa capacitat coordinativa de l'anió triflat<sup>63</sup> cal esperar una baixa proporció de processos de finalització de cadena.

Dins el nostre grup de recerca s'han realitzat estudis de curat del diglicidilèter de bisfenol A (DGEBA) utilitzant aquests catalitzadors<sup>64</sup> i s'ha demostrat la seva capacitat d'entrecruar reïnes epoxi a temperatures moderades per donar materials amb bones propietats mecàniques. També s'ha demostrat la seva efectivitat en l'entrecruament de reïnes epoxi cicloalifàtiques arribant a materials amb millors propietats mecàniques, que les aconseguides amb  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ .<sup>65</sup>

Els triflats de lantànid també s'han utilitzat en l'obertura d'anells oxirànics en presència d'agents nucleòfils com amines,<sup>66</sup> indoles<sup>67</sup> o alcohols demostrant ser uns bons catalitzadors. S'ha publicat el seu ús en polimeritzacions del p-metoxiestirè,<sup>68-70</sup> ciclosiloxans<sup>71</sup> i vinilèters.<sup>72</sup>

Aquests nous agents de curat presenten una sèrie d'avantatges respecte a altres àcids de Lewis com el  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  i  $\text{TiCl}_4$ :

- Són tolerants a l'aigua. Els àcids de Lewis en presència de petites quantitats d'aigua es descomponen o es desactiven perquè reaccionen amb ella, mentre que els triflats de lantànid poden ser utilitzats en medis aquosos.<sup>61,68,69,73</sup>
- Són estables a temperatura ambient.
- No cal emmagatzemar-los en atmosfera inert.
- Són bastant solubles en compostos orgànics. En aquest sentit cal comentar que la solubilitat del catalitzador en la reïna epoxi és un factor molt important per obtenir una mescla homogènia.
- Pel que fa a la toxicitat, la dels lantànids és menor que la dels metalls de transició i similar a la dels metalls alcalins.

---

<sup>63</sup> H.C. Aspinall, J.L. Dwyer, N. Greeves, E.G. McIver, J.C. Woolley, *Organometallics* **17**, 1884 (1998).

<sup>64</sup> P. Castell, M. Galià, A. Serra, J.M. Salla, X. Ramis, *Polymer* **41**, 8465 (2000).

<sup>65</sup> C. Mas, A. Serra, A. Mantecón, J.M. Salla, X. Ramis, *Makromol. Chem. Phys.* **202**, 2554 (2001).

<sup>66</sup> M. Chini, P. Crotti, L. Favero, F. Macchia, M. Pineshi, *Tetrahedron Lett.* **35**, 433 (1994).

<sup>67</sup> H. Kotsuki, M. Teraguchi, N. Shimomoto, M. Ochi, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3727 (1996).

<sup>68</sup> K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **32**, 3827 (1999).

<sup>69</sup> K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 4660 (2000).

<sup>70</sup> K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 5836 (2000).

<sup>71</sup> G. Richard, A.F. Mongotaud, D. Cardinaud, A. Soum, *Polym. Bull.* **39**, 581 (1997).

<sup>72</sup> K. Satoh, H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, "Cationic Polymerization" *ACS. Symp. Ser* **665**, 106 (1997).

<sup>73</sup> S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama, H. Oyamada, *Tetrahedron Lett.* **38**, 26 (1997).

## **1.2. Objectius**

L'objectiu d'aquest treball és l'obtenció i estudi de nous materials termoestables derivats del diglicidilèter de bisfenol A (DGEBA) per copolimerització amb monòmers que permetin la introducció de grups carbonat i cadenes alifàtiques a la xarxa polimèrica.

La incorporació d'aquestes estructures a les xarxes epoxídiques pretén resoldre alguns dels problemes que presenten les reines epoxi convencionals: l'engorgiment durant el procés de curat, la fragilitat dels materials curats i la baixa degradabilitat una vegada acabada la seva vida útil.

La copolimerització catiònica de reines epoxi amb carbonats cíclics, segons està descrit a la literatura, transcorre per la formació d'un espiroortocarbonat intermedi, que és un dels monòmers reconeguts com a expandibles al polimeritzar. Així, s'ha estudiat la copolimerització del DGEBA amb carbonats cíclics de cinc i de sis membres de diferent estructura i amb un espiroortocarbonat prèviament sintetitzat.

Les copolimeritzacions catiòniques s'han dut a terme principalment amb triflats de lantànid com a iniciadors. En alguns casos s'ha recorregut a les copolimeritzacions aniòniques i els resultats han estat comparats amb les anàlogues catiòniques.

El present treball s'inclou en una línia de recerca, que es va iniciar amb la copolimerització de reines epoxi i lactones de cinc membres, i que té com a finalitat la millora de les propietats dels materials termoestables. La via seguida, la copolimerització, no ha estat massa explorada i presenta avantatges respecte a la síntesi de nous monòmers amb estructura més complexa, donat que és més versàtil, econòmicament més rendible i per tant amb una major potencialitat tecnològica.

La tesi està estructurada en sis capítols. El primer correspon a introducció i objectius. El segon correspon a la síntesi i caracterització dels monòmers que no són comercials i s'han hagut de preparar. Els capítols següents estan organitzats segons els comonòmers utilitzats, en primer lloc es donen els resultats obtinguts amb els

carbonats cíclics de cinc membres per passar després als carbonats cíclics de sis i finalment al espiroortocarbonat estudiat. A l'últim capítol es recull la part experimental.

En tots els sistemes estudiats es van realitzar estudis cinètics mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat i es van aplicar mètodes isoconversionals per estudiar els seus comportaments i poder determinar les energies d'activació, els factors pre-exponencials i les constants de velocitat.

Per espectroscòpia d'infraroig (FTIR/ATR) es va fer un seguiment de la reacció en els sistemes reïna/comonòmer/iniciador que va permetre seguir l'evolució dels diferents grups funcionals que intervenen en el procés.

Els materials obtinguts es van caracteritzar mitjançant l'anàlisi termogravimètrica (TGA) per determinar l'interval d'estabilitat tèrmica i la influència que té l'estructura del comonòmer i la seva proporció.

Les propietats mecàniques dels materials obtinguts van ser estudiades mitjançant l'anàlisi termodinamomecànica (DMTA) que permet avaluar els mòduls d'emmagatzematge i les tangents de pèrdues. Mitjançant aquesta tècnica i la calorimetria diferencial d'escombrat es va construir un diagrama TTT per un dels sistemes.

La contracció del material va ser avaluada a partir de les densitats dels materials abans i després del curat i l'evolució de la contracció durant el curat mitjançant l'anàlisi termomecànica (TMA). En alguns dels materials, l'anàlisi termomecànica va permetre calcular els coeficients tèrmics d'expansió.

Donada la possible aplicació com a recobriments, s'ha utilitzat la microscopia d'escombrat amb electrons per observar l'homogeneïtat del material i l'aparença de la superfície.



# *Capítol 2.*

*Síntesi de monòmers*



## 2.1. Síntesi de carbonats cíclics

Existeixen una gran diversitat de mètodes per sintetitzar carbonats cíclics, com la reacció de diòxid de carboni amb epòxids, o a partir d'èsters alifàtics o aromàtics de l'àcid carbònic i derivats del foscó amb diols.<sup>74,75</sup> També s'ha utilitzat la transesterificació entre carbonats cíclics de cinc membres amb diols per obtenir carbonats cíclics de diferent estructura.<sup>22</sup>

La via més efectiva sembla ser l'addició de CO<sub>2</sub> a èters cíclics, però l'efectivitat d'aquesta via depèn de la mida del cicle. En el cas del oxirans, l'addició es produeix selectivament amb rendiments elevats, però quan augmenta la mida de l'anell (oxetans i pirans) l'addició de CO<sub>2</sub> no és tant efectiva.

Les primeres referències que es troben sobre carbonats cíclics són de l'any 1930 quan Carothers<sup>76</sup> va obtenir carbonats cíclics per despolimerització de carbonats lineals a elevades temperatures i en presència de diferents catalitzadors. Actualment, el procés de despolimerització d'oligocarbonats alifàtics encara s'utilitza per a l'obtenció de carbonats cíclics de sis o més baules.<sup>28,74,77</sup>

<sup>74</sup> G. Rokicki, Prog. Polym. Sci. **25**, 259 (2000).

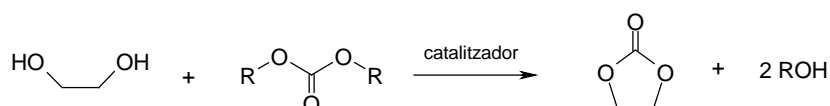
<sup>75</sup> A. Shaikh, S. Sivaram, Chem. Rev. **96**, 951 (1996).

<sup>76</sup> H.W. Carothers, F.J. Van Natta, J. Am. Chem. Soc. **52**, 314 (1930).

<sup>77</sup> A. Sudo, K. Kataoka, F. Sanda, T. Endo, Macromolecules **37**, 251 (2004).

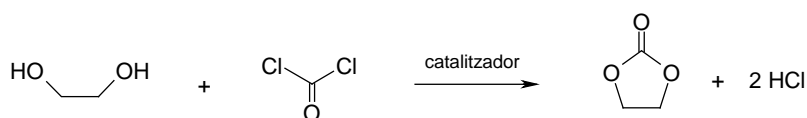
### 2.1.1. Síntesi de carbonats cíclics de cinc membres

Els carbonats de cinc membres s'obtenen fàcilment per transesterificació dels glicols corresponents amb carbonats de dialquil, generalment carbonat de dietil o dimetil, en presència de catalitzadors bàsics, figura 2.1.



**Figura 2.1:** Síntesi de carbonats de cinc membres per transesterificació de carbonats de dialquil amb glicols

El fosgè o els seus derivats també poden utilitzar-se per la síntesi de carbonats cíclics de cinc membres en lloc dels dialquil èsters de l'àcid carbònic, figura 2.2.<sup>78-80</sup>



**Figura 2.2:** Síntesi de carbonats de cinc membres per reacció de glicols amb fosgè

La síntesi més fàcil i efectiva per l'obtenció de carbonats de cinc membres està descrit que és la inserció de CO<sub>2</sub> gasós a un anell oxirànic, principalment quan s'utilitzen els òxids d'etilè i de propilè.<sup>81</sup> Aquesta per tant és la principal via d'obtenció.<sup>41,82-85</sup> Per tal de sintetitzar-los es parteix del corresponent epòxid i es fa reaccionar amb CO<sub>2</sub> gas en presència de catalitzadors com iodur sòdic i trifenilfosfina

<sup>78</sup> H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **39**, 860 (2001).

<sup>79</sup> G. Li, G. Koßmehl, W. Katautek, W. Plieth, J. Melsheimer, K. Dolbhofer, W. Hunnius, H. Zhu, Macromol. Chem. Phys. **200**, 450 (1999).

<sup>80</sup> J.P. Parrish, R.N. Salvatore, K.W. Jung, Tetrahedron **56**, 8207 (2000).

<sup>81</sup> R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda, J. Org. Chem. **45**, 3735 (1980).

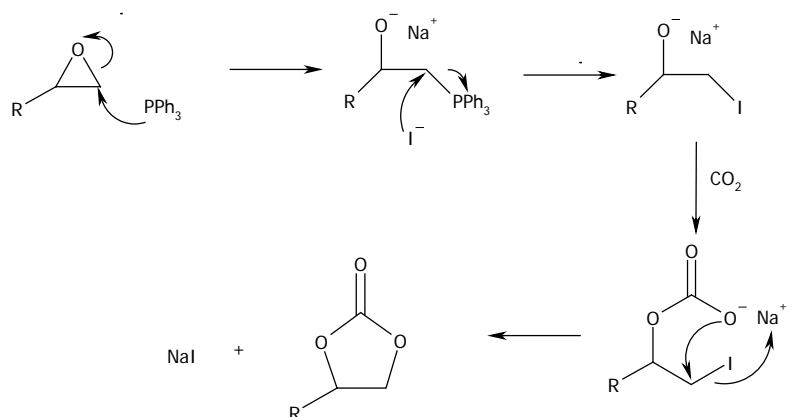
<sup>82</sup> K. Uemura, D. Shiraishi, M. Noziri, Y. Inoue, Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 1063 (1999).

<sup>83</sup> N. Kihara, T. Endo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **31**, 2765 (1993).

<sup>84</sup> A. Suzuki, D. Nagai, B. Ochiai, T. Endo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **42**, 5983 (2004).

<sup>85</sup> L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, W. Heitz, Makromol. Chem. **191**, 465 (1990).

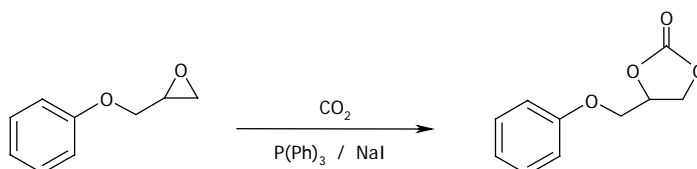
o sals d'amoní quaternari. El que un dels reactius sigui el  $\text{CO}_2$  fa que aquesta via es consideri més adequada per la síntesi de carbonats de cinc membres ja que aquest és un producte que no perjudica el medi ambient. A la figura 2.3 es mostra el mecanisme per la síntesi catalitzada amb trifenilfosfina i iodur sòdic.



**Figura 2.3:** Síntesi de carbonats de cinc membres a partir d'epòxids i  $\text{CO}_2$

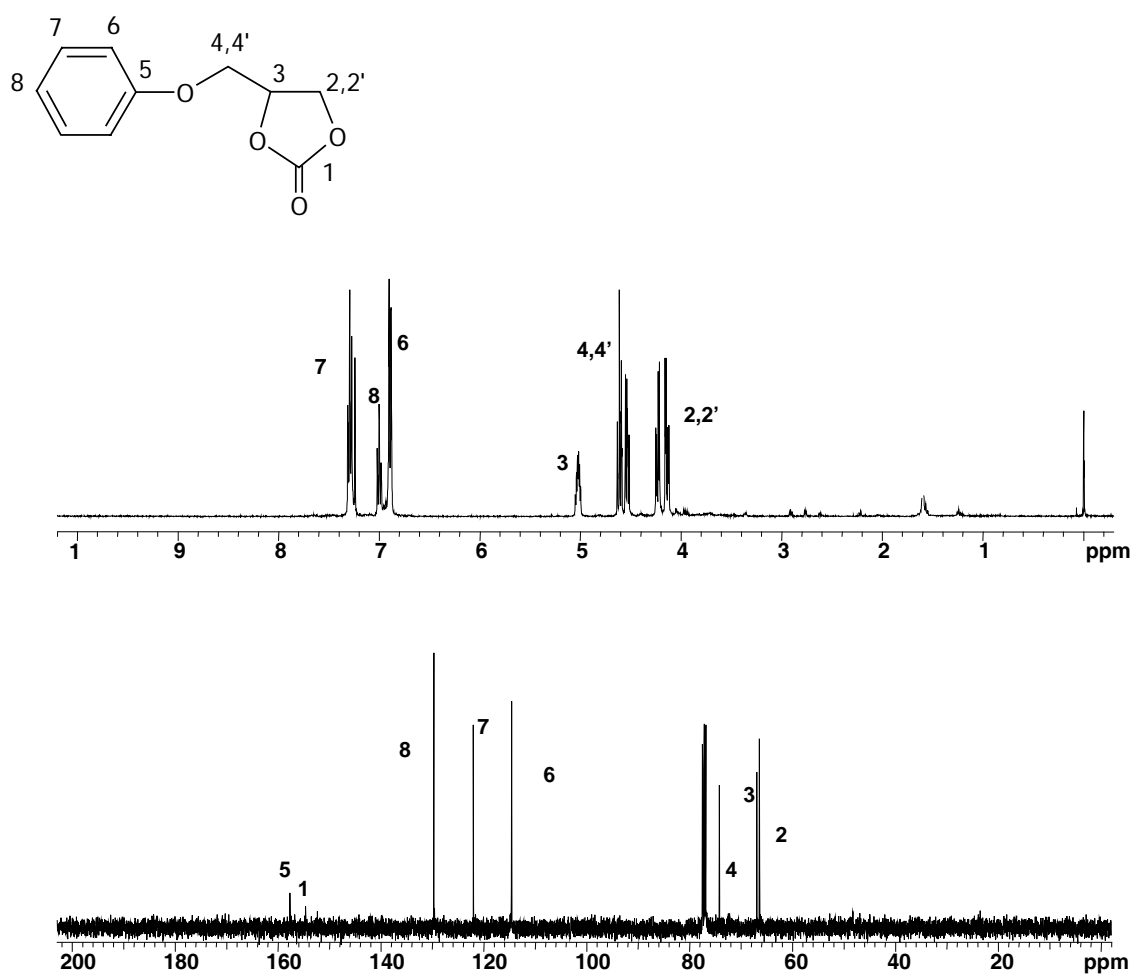
#### 2.1.1.1. Síntesi de la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC)

Es va realitzar la síntesi de la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC) utilitzant el mètode de la inserció de  $\text{CO}_2$  a l'anell oxirànic del fenilglicidilèter (PGE) utilitzant com a catalitzadors el  $\text{NaI}$  i la  $\text{PPh}_3$ , figura 2.4. Es va arribar al producte desitjat amb bon rendiment i puresa tal com es descriu a la part experimental.



**Figura 2.4:** Síntesi de la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC)

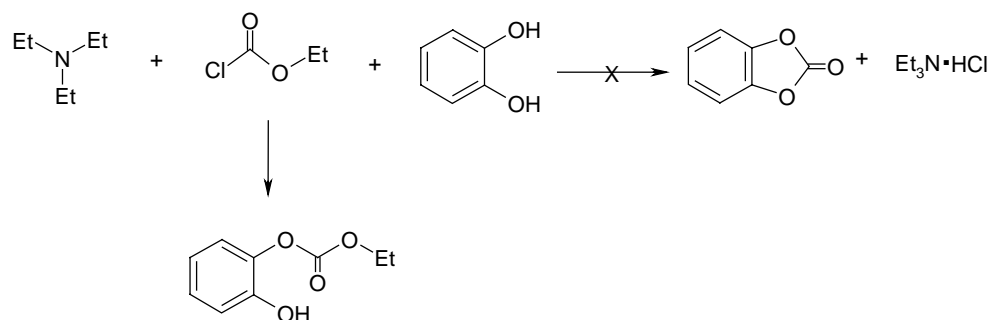
A la figura 2.5 es mostren els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$  mitjançant els quals s'ha pogut caracteritzar el producte. Als espectres apareixen tots els senyals esperats d'entre els quals el més característic és el carboni carbonílic del carbonat. Són de destacar els senyals corresponents als protons 2,2' i 4,4' que presenten una major complexitat degut a l'existència d'un centre quiral al carboni 3.



**Figura 2.5:** Espectres de RMN  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC) en  $\text{CDCl}_3$

### 2.1.1.2. Síntesi de la 1,3-benzodioxolan-2-ona (CC)

Per tal de sintetitzar aquest carbonat no es podia utilitzar el mètode de la inserció de CO<sub>2</sub> degut a l'estructura del corresponent epòxid. Per aquest motiu es va recórrer a una síntesi alternativa. Endo i col·laboradors<sup>86,87</sup> van descriure un mètode per l'obtenció de carbonats cíclics de sis membres que podia ser aplicable a la síntesi d'aquest carbonat ja que es va trobar a la literatura una patent<sup>88</sup> que es referia a la síntesi d'aquest carbonat mitjançant aquest mètode. Es parteix del corresponent difenol i del cloroformat d'etil en presència de quantitats estequiomètriques de trietilamina, figura 2.6.



**Figura 2.6:** Reacció entre cloroformat d'etil i catecol

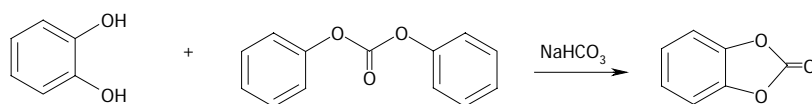
Quan es va assajar aquesta reacció es va obtenir un producte que no era el desitjat. Aquest producte va poder ser identificat com el derivat monosubstituint del catecol, obtingut per substitució nucleòfila del clorur pel fenol, que no es va arribar a ciclar en cap de les condicions emprades.

Davant d'aquests resultats es van considerar dues síntesis alternatives per a l'obtenció d'aquest producte, una feia reaccionar el catecol amb el foscé o els seus derivats i l'altra era una transesterificació del catecol amb el difenilcarbonat. Degut a l'elevada toxicitat del foscé i dels seus derivats vam optar per la segona, utilitzant NaHCO<sub>3</sub> com a catalitzador, figura 2.7.

<sup>86</sup> T. Ariga, T. Takata, T. Endo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **31**, 581 (1993).

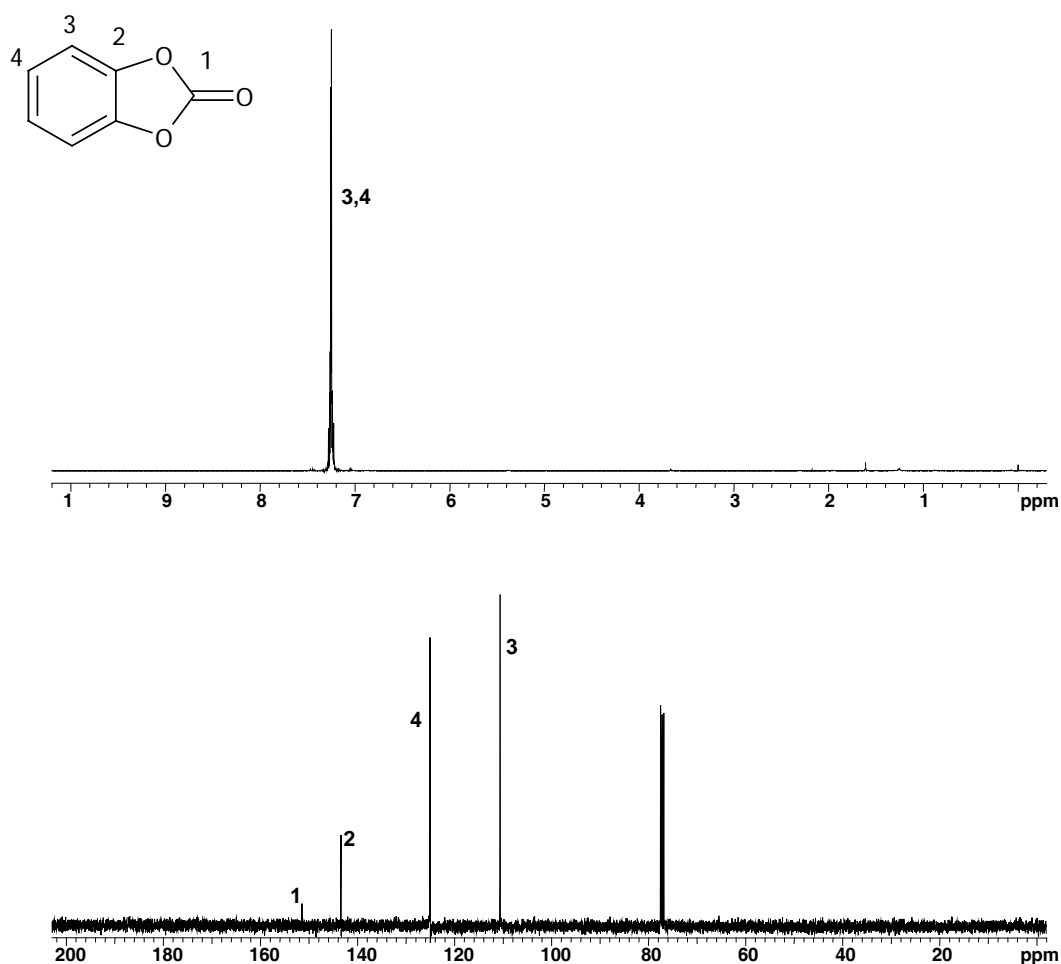
<sup>87</sup> J. Matsuo, K. Aoki, F. Sanda, T. Endo, Macromolecules **31**, 4432 (1998).

<sup>88</sup> R. Ohme, C. Gründemann, DDR\_Pat. 57, 856 (1967).



**Figura 2.7:** Síntesi de la 1,3-benzodioxolan-2-ona (CC)

Mitjançant aquesta via es va arribar al producte desitjat amb rendiments moderats. Es va realitzar la caracterització d'aquest compost mitjançant RMN de <sup>1</sup>H i de <sup>13</sup>C, els espectres corresponents es troben a la figura 2.8 i l'assignació s'ha realitzat d'acord a la literatura.<sup>89</sup>



**Figura 2.8:** Espectres de RMN <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C de la 1,3-benzodioxolan-2-ona (CC) en CDCl<sub>3</sub>

<sup>89</sup> N. J. Bialas, S. Kühling, H. Keul, H. Höcker, Makromol. Chem. **191**, 1165 (1990).



### 2.1.2. Síntesi de carbonats cíclics de sis membres

La síntesi de carbonats de sis membres per transesterificació del carbonat de dietil amb els corresponents diols,<sup>90</sup> descrita anteriorment per a carbonats de cinc membres, figura 2.1, portava a rendiment inferiors al 40% degut a la competència de la polimerització, per la qual cosa es va tenir que assajar una altra via sintètica.

S'ha descrit la síntesi d'aquests monòmers per reacció dels corresponents diols amb trifosgè, carbonat de bis(triclorometil), utilitzant una base com a catalitzador.<sup>91,92</sup> Endo i col·laboradors<sup>86,87,93</sup> van trobar un mètode per l'obtenció de carbonats cíclics de sis membres que portava a majors rendiments, essent aquesta via l'escollida per sintetitzar aquests monòmers.

Aquest mètode parteix del corresponent diol i de cloroformat d'etil en presència de quantitats estequiomètriques de trietilamina. La formació d'una sal d'amoni en el medi de reacció sembla ser l'intermedi que es produeix a baixa temperatura i afavoreix la formació del cicle. A la figura 2.9 es mostra el mecanisme proposat per a aquest procediment.

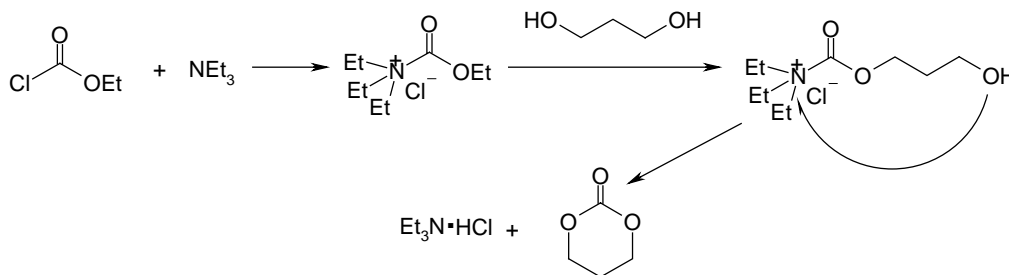


Figura 2.9: Síntesi de carbonats de sis membres

<sup>90</sup> B. Hu, R. Zhuo, C.H. Fan, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 145 (1997).

<sup>91</sup> F. Sanda, J. Kamatani, T. Endo, *Macromolecules* **34**, 1564 (2001).

<sup>92</sup> H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **34**, 7601 (2001).

<sup>93</sup> N. Nemoto, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **39**, 1305 (2001).

### 2.1.2.1. Síntesi de la 1,3-dioxan-2-ona (TMC)

El primer carbonat de sis membres que es va sintetitzar va ser la 1,3-dioxan-2-ona (TMC). Es va realitzar la seva síntesi partint del 1,3-propandiol i del cloroformiat d'etil, figura 2.10.<sup>87</sup>

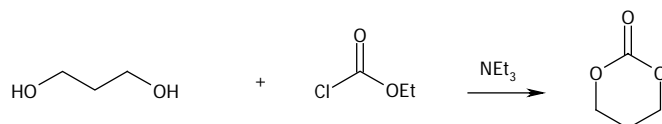
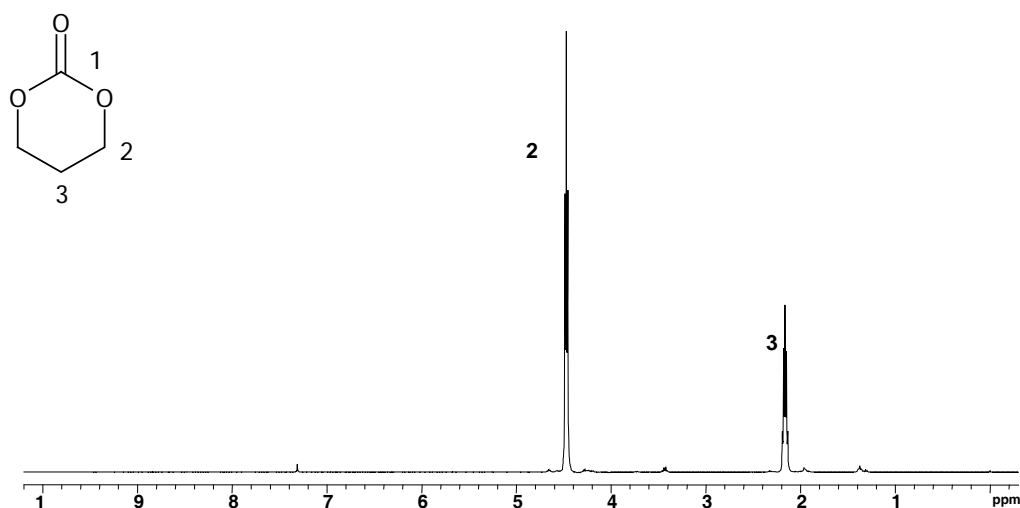


Figura 2.10: Síntesi de la 1,3-dioxan-2-ona (TMC)

Utilitzant aquesta via sintètica es va arribar al producte desitjat amb un rendiment moderat després de la recristal·lització. Es va realitzar la caracterització d'aquest compost mitjançant RMN de <sup>1</sup>H i de <sup>13</sup>C d'acord amb la literatura.<sup>87</sup> A la figura 2.11 es mostren els espectres.



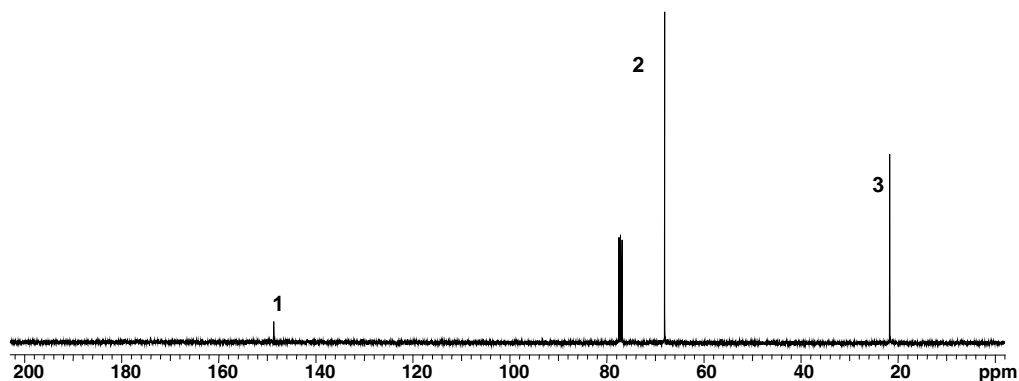


Figura 2.11: Espectres de RMN  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de la 1,3-dioxan-2-ona (TMC) en  $\text{CDCl}_3$

#### 2.1.2.2. Síntesi de la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (DMTMC)

Pel mateix mètode es va realitzar la síntesi del DMTMC<sup>94</sup> partint del 2,2-dimetilpropandiol i del cloroformiat d'etil amb trietilamina, figura 2.12. Es va obtenir el producte esperat amb un rendiment moderat, utilitzant les mateixes condicions que en el cas anterior.

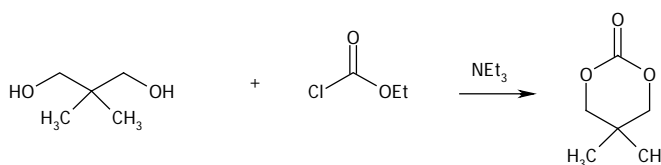


Figura 2.12: Síntesi de la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (DMTMC)

A la figura 2.13 es mostren els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$  del producte obtingut que va ser assignat segons es descriu a la literatura.

<sup>94</sup> T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **30**, 737 (1997).

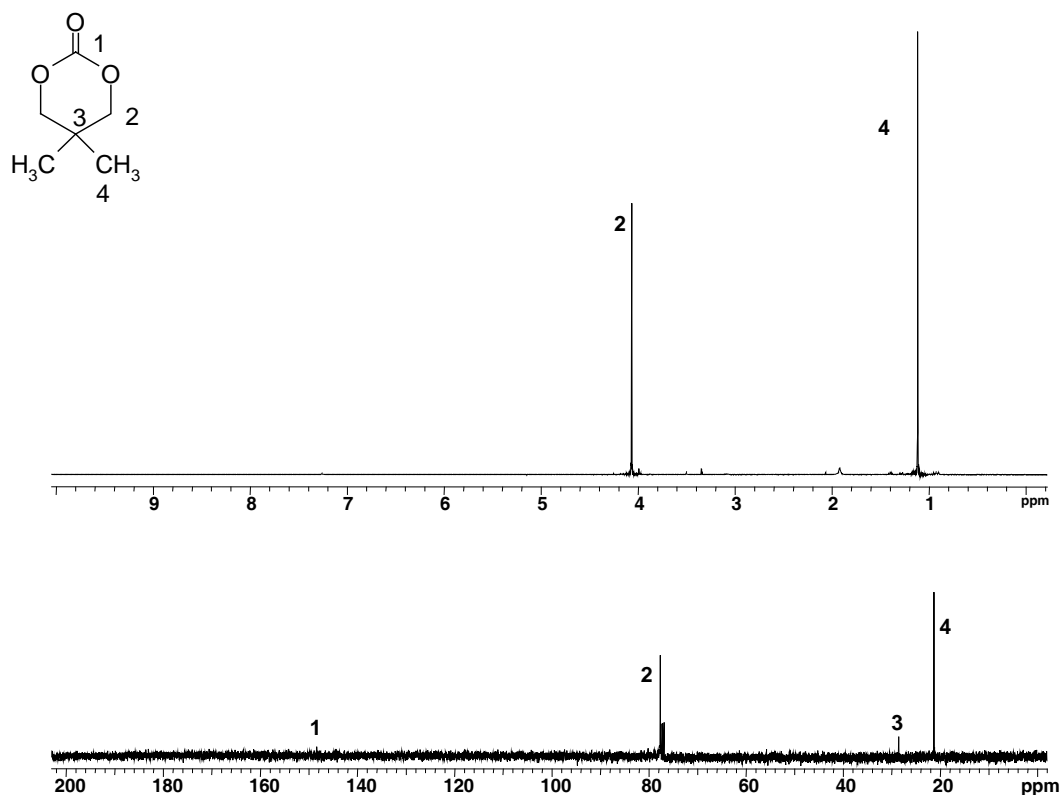


Figura 2.13: Espectres de RMN  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (DMTMC) en  $\text{CDCl}_3$

## 2.2. Síntesi d'espíroortocarbonats (SOCs)

Existeixen una sèrie de processos descrits per sintetitzar espíroortocarbonats.<sup>95,96</sup> Un dels mètodes consisteix en una transcetalització utilitzant un ortocarbonat i fent-lo reaccionar amb diols en presència d'un àcid de Lewis com a catalitzador, figura 2.14.<sup>17,97-100</sup>

<sup>95</sup> P. Mues, H.J. Buysch, *Synthesis* 249 (1990).

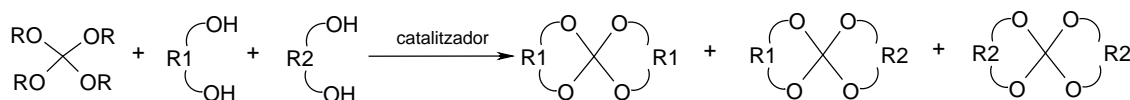
<sup>96</sup> F. Sanda, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **26**, 737 (1993).

<sup>97</sup> T. Endo, M. Okawara, *Synthesis* 837 (1984).

<sup>98</sup> T. Endo, H. Sato, T. Takata, *Macromolecules* **20**, 1416 (1987).

<sup>99</sup> T. Takata, T. Ariga, T. Endo, *Macromolecules* **25**, 3829 (1992).

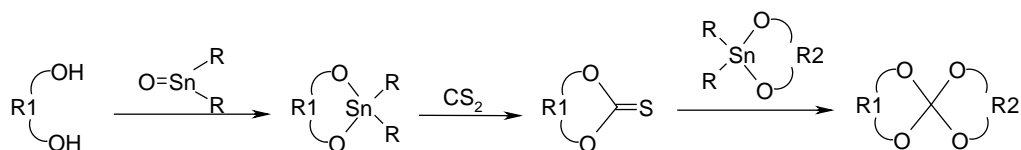
<sup>100</sup> T. Endo, S. Maruoka, T. Yokowa, *Macromolecules* **20**, 2690 (1987).



**Figura 2.14:** Síntesi d'espíroortocarbonats per transcetalització

Aquest mètode presenta com a inconvenient que si es vol obtenir un SOC no simètric, partint de dos diols diferents, sempre se'ns formarà part dels simètrics, essent molt difícil la seva separació.

Un mètode alternatiu consisteix en la reacció de compostos d'estany amb compostos de sofre.<sup>11,12,15,101-106</sup> Es prepara un compost cíclic d'estany a partir del diol i d'un òxid d'alquil estany. Després es prepara el tiocarbonat a partir del cicle d'estany i disulfur de carboni. L'últim pas és la reacció del tiocarbonat amb el mateix cicle d'estany o bé un altre per tal d'arribar a SOCs simètrics o asimètrics, figura 2.15.



**Figura 2.15:** Síntesi d'espíroortocarbonats a partir de compostos d'estany

És un mètode que té molts passos i a més està desaconsellat degut a l'alta toxicitat que presenten els compostos d'estany i la inestabilitat dels compostos de sofre.

Un tercer mètode, que és una variació de l'anterior, consisteix en l'obtenció d'un tiocarbonat a partir d'un diol i tiofosfó en un pas. El tiocarbonat obtingut es fa reaccionar amb un compost d'estany cíclic per arribar al corresponent SOC, figura 2.16.<sup>74</sup>

<sup>101</sup> S. Sakai, Y. Kiyohara, K. Ishii, J. Org. Chem. **35**, 2347 (1970).

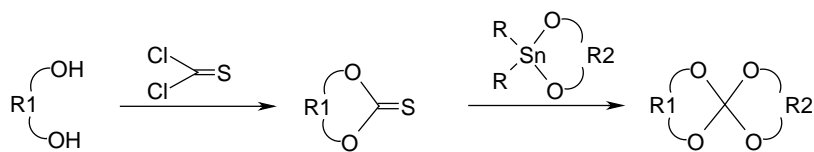
<sup>102</sup> S. Sakai, Y. Kobayashi, K. Ishii, J. Org. Chem. **36**, 1176 (1971).

<sup>103</sup> T. Endo, W.J. Bailey, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **13**, 2525 (1975).

<sup>104</sup> W.J. Bailey, T. Endo, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **14**, 1735 (1976).

<sup>105</sup> Y.M. Guo, Y.F. Zou, C.Y. Pan, Polymer **42**, 1337 (2001).

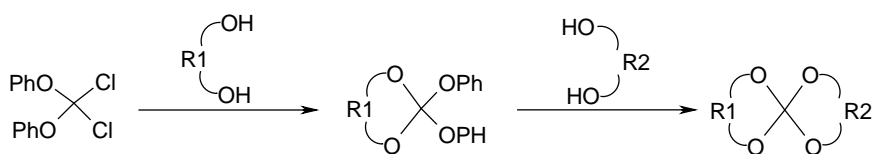
<sup>106</sup> C.Y. Pan, J. Yuan, R. Bai, Polym. Int. **49**, 74 (2000).



**Figura 2.16:** Síntesi d'espíroortocarbonats a partir de derivats d'estany i tiofosgé

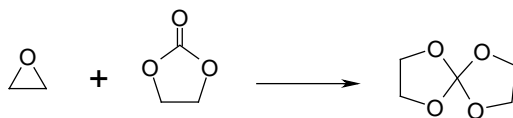
Aquest mètode a més de les desavantatges que presentava l'anterior afegeix l'elevada toxicitat del tiofosgé per la qual cosa està també desaconsellat.

En el quart mètode per preparar SOC's s'utilitza diclorodifenoximetà, compost inestable que per tant s'ha de generar *in situ*, i els corresponents diols. En aquest cas també competeix la formació dels SOC's simètrics si es busca l'obtenció d'un SOC no simètric, figura 2.17.<sup>107-109</sup>



**Figura 2.17:** Síntesi d'espíroortocarbonats a partir de diclorodifenoximetà i diols

L'últim mètode que es va trobar per a la síntesi d'espíroortocarbonats estava limitat a l'obtenció de SOC's de cinc membres. En aquest cas s'obtenien per reacció d'oxirans amb carbonats cíclics de cinc membres utilitzant com a catalitzadors àcids de Lewis, figura 2.18.<sup>110</sup>



**Figura 2.18:** Síntesi d'espíroortocarbonats a partir d'epòxids i carbonats cíclics

<sup>107</sup> C. Bolln, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **29**, 3111 (1996).

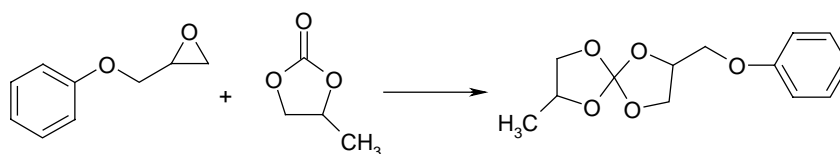
<sup>108</sup> F. Sanda, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym Chem.* **32**, 323 (1994).

<sup>109</sup> M.K. Bromley, D.H. Solomon, *Polymer* **40**, 6539 (1999).

<sup>110</sup> K. Mizutani, H. Kato, T. Endo, *US Patent* 4, 849 529 (1989).

### 2.2.1. Síntesi d'espíroortocarbonats de cinc membres

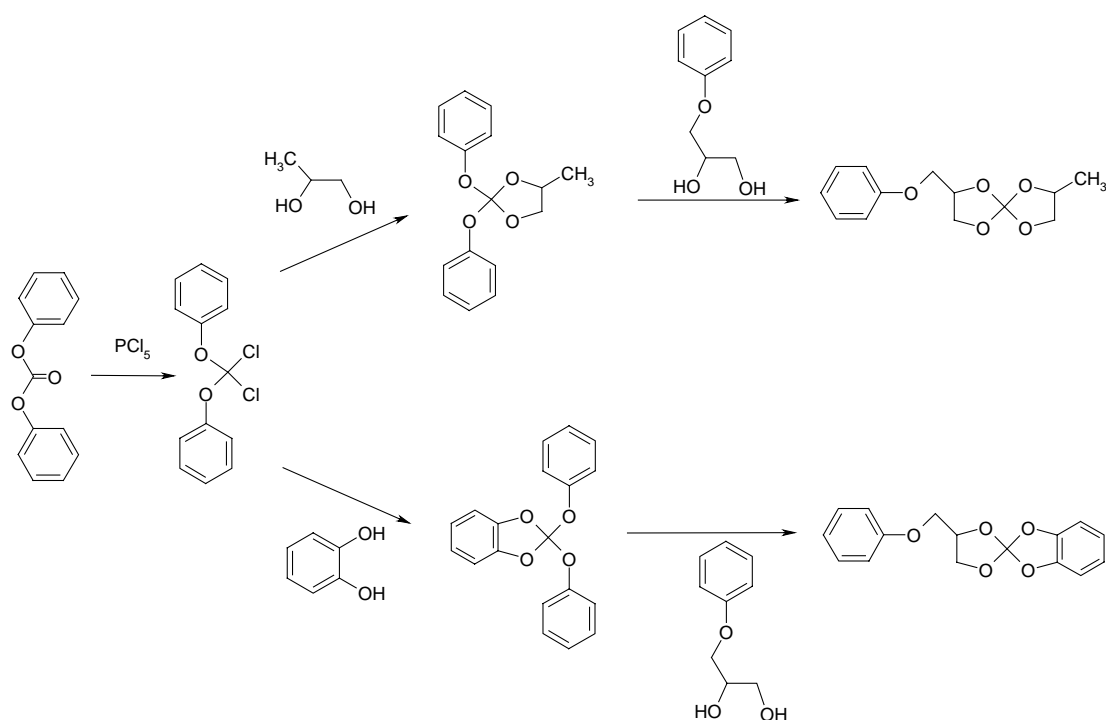
El primer espíroortocarbonat que es va pensar en sintetitzar va ser el derivat del PGE i de la 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (PC) mitjançant l'últim mètode esmentat que utilitza la reacció d'epòxids i carbonats, figura 2.19.<sup>110</sup>



**Figura 2.19:** Síntesi del SOC derivat del PGE i PC

La reacció es va realitzar a partir de PGE i PC en proporció 1:1 molar utilitzant com a catalitzador el  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  a temperatura ambient, però el producte obtingut no va ser l'esperat, obtenint una mescla complexa de productes, entre els que es trobaven els reactius de partença, que no va poder ser separada. Davant el resultat obtingut es va decidir variar les condicions de reacció per tal d'obtenir el producte desitjat. Es va variar la temperatura i els temps de reacció, però en cap cas el resultat va ser positiu.

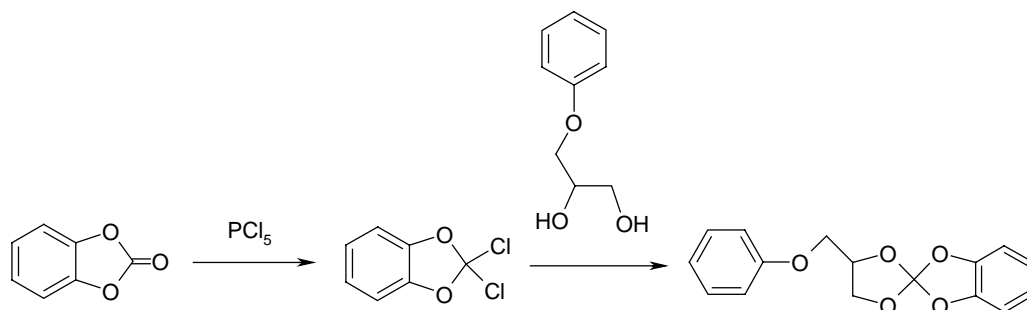
Mitjançant una altra via sintètica, la que feia reaccionar el diclorodifenoximetà amb els corresponents diols, es van intentar sintetitzar dos SOCs, figura 2.20, asimètrics de cinc membres.<sup>96,107</sup>



**Figura 2.20:** Síntesi de SOC's per reacció de diclorodifenoxyacetà amb els corresponents diols

Si bé l'obtenció del producte gem-diclorat no va presentar problemes les següents etapes van portar a mescles de productes que no van poder ser separats.

Davant els resultats negatius obtinguts mitjançant aquesta via sintètica, es va decidir provar una síntesi alternativa a aquesta, però preparant el compost gem-diclorat a partir de la 1,3-benzodioxolan-2-ona. Un cop obtingut aquest compost es faria reaccionar amb el 1-fenoximetil-1,3-etandiol, figura 2.21.



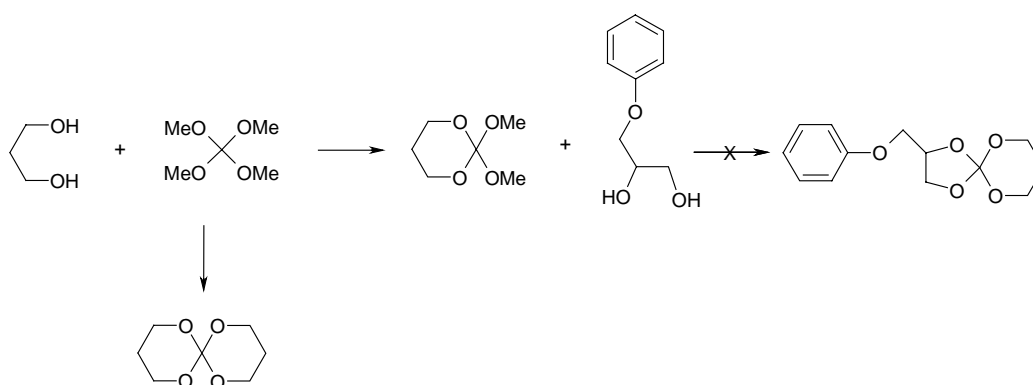
**Figura 2.21:** Síntesi de SOC's a partir de carbonats



En aquesta via la primera etapa sintètica ja va donar un resultat negatiu, degut a que a la temperatura necessària per a realitzar la reacció, el carbonat aromàtic sublimava.

### 2.2.2. Síntesi d'espíroortocarbonats de cinc-sis membres

Donat els resultats obtinguts en la preparació de SOC's de cinc membres es va intentar la síntesi d'un espíroortocarbonat no simètric de cinc-sis membres, ja que aquest té similitud estructural amb l'intermedi que s'obté en la copolimerització del DGEBA amb la 4-metil-1,3-dioxan-2-ona. En aquest cas es va intentar l'obtenció del monòmer mitjançant dues transcetalitzacions successives de l'ortocarbonat de tetrametil amb els dos corresponents diols, figura 2.22.



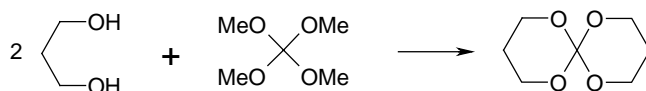
**Figura 2.22:** Reacció de 1,3-propandiòl i ortocarbonat de tetrametil

En aquest cas, tot i partir de proporcions molars 1:1 dels dos reactius, en el primer pas de la síntesi es va obtenir majoritàriament com a producte de la reacció un sòlid blanc, que precipitava del cru de reacció, i que va poder ser identificat com el compost simètric disubstituint 1,5,7,11-tetraoxaespíro[5,5]undecà (TOSU). Aquest fet va impedir la segona transcetalització que portaria al SOC asimètric desitjat.

### 2.2.3. Síntesi d'espíroortocarbonats de sis membres

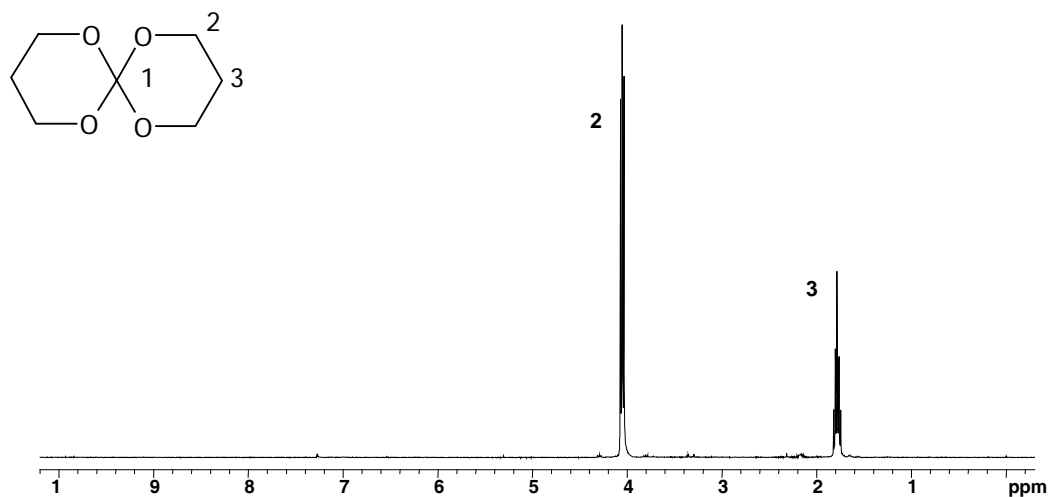
#### 2.2.3.1. Síntesi del 1,5,7,11-tetraoxaespíro[5,5]undecà (TOSU)

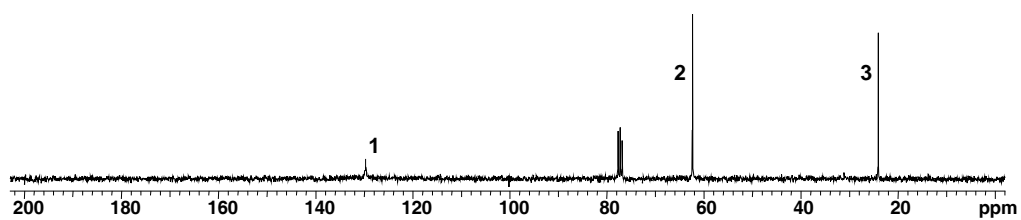
Degut als resultats anteriorment descrits es va decidir realitzar la síntesi del 1,5,7,11-tetraoxaespíro[5,5]undecà (TOSU). La síntesi es va realitzar partint de l'ortocarbonat de tetrametil amb dos mols de 1,3-propandiol utilitzant com a catalitzador l'àcid p-toluensulfònic, figura 2.23.<sup>97</sup>



**Figura 2.23:** Síntesi del 1,5,7,11-tetraoxaespíro[5,5]undecà (TOSU)

Es va obtenir el producte desitjat amb un rendiment moderat després de la purificació per destil·lació a buit i es va caracteritzar mitjançant RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$ . Els espectres corresponents es representen a la figura 2.24.





**Figura 2.24:** Espectres de RMN  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  del 1,5,7,11-tetraoxaespino[5,5]undecà (TOSU) en  $\text{CDCl}_3$

Als espectres apareixen els senyals esperats essent el més característic el corresponent al carboni quaternari espirànic que és de petita intensitat degut al llarg temps de relaxació i les condicions d'adquisició emprades.



# ***Capítol 3.***

***Copolimerització de DGEBA amb  
carbonats de cinc membres***



### 3.1. Antecedents

Com s'ha comentat a la introducció, els carbonats cíclics de cinc membres no poden homopolimeritzar sota condicions suaus com ho fan els carbonats de sis. La raó d'aquesta baixa capacitat d'homopolimerització no és deguda al valor de la temperatura sobre sinó al valor positiu de l'entalpia de polimerització.<sup>29,74,85</sup>

Està descrit que els carbonats de cinc membres quan homopolimeritzen ho fan amb pèrdua de CO<sub>2</sub> que és més o menys important depenent del tipus de catalitzador utilitzat i de la temperatura a la que es realitza la reacció.<sup>22,111,112</sup>

Soga<sup>30</sup> primer i Storey i Hoffmann<sup>113</sup> més tard van proposar un mecanisme d'homopolimerització de carbonats cíclics de cinc membres, amb dietil zinc com a catalitzador, que transcorre per una dimerització del monòmer per formar un compost acetàlic espiroortocarbonat (SOC) intermedi amb eliminació de CO<sub>2</sub>, com ve representat a la figura 3.1. Aquest SOC pot polimeritzar per donar el corresponent poli(èter-carbonat) o bé acabar revertint al carbonat cíclic inicial de cinc membres i a un epòxid, que posteriorment pot homopolimeritzar fins a donar un polièter.

---

<sup>111</sup> J. Kadokawa, Y. Iwasaki, H. Tagaya, *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 757 (2002).

<sup>112</sup> S. Kéki, J. Török, G. Deák, M. Zsuga, *Macromolecules* **34**, 6850 (2001).

<sup>113</sup> R.F. Storey, D.C. Hoffman, *Macromolecules* **25**, 5369 (1992).

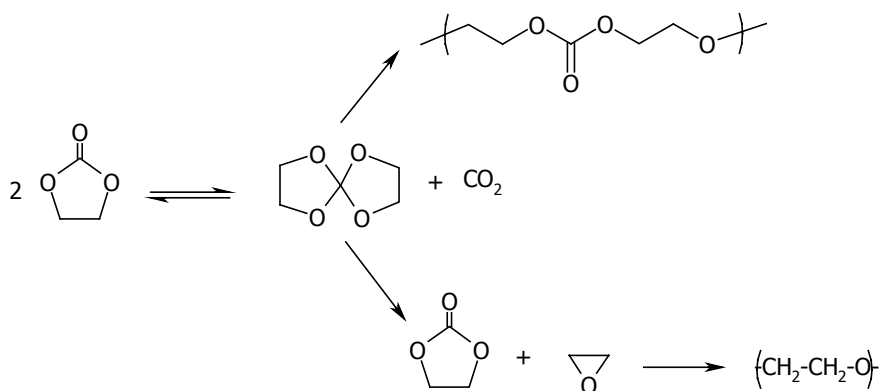


Figura 3.1: Mecanisme d'homopolimerització de carbonats cíclics a través d'un intermedi SOC

La copolimerització catiònica dels carbonats cíclics de cinc membres amb epòxids en presència d'àcids de Lewis s'explica per formació d'un intermedi espiroortocarbonat (SOC) bicíclic de cinc membres.<sup>114</sup> Aquest intermedi polimeritza catiònicament produint poli(èter-carbonat) enriquit amb unitats èter i formant com a subproducte carbonat cíclic de cinc membres.<sup>19</sup>

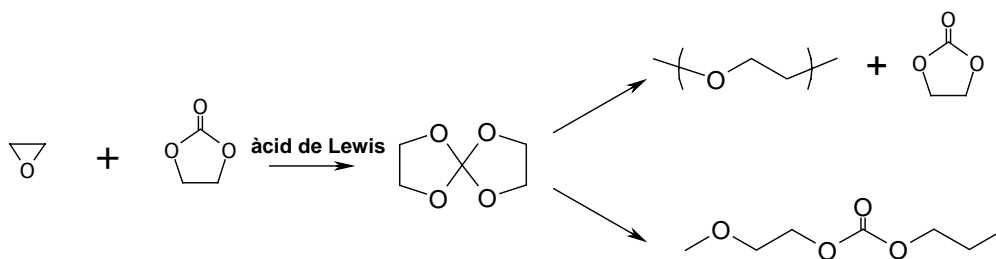


Figura 3.2: Copolimerització d'èpoxids amb carbonats cíclics de cinc membres amb formació de SOC i polimerització d'aquest

Donat que el nostre objectiu és reduir la contracció de les reïnes epoxi i que els espiroortocarbonats són monòmers expandibles, una via per assolir aquest objectiu és la copolimerització de les reïnes amb els carbonats cíclics.

<sup>114</sup> G. Rokicki, T.X. Nguyen, Macromol. Reports **A32**, 265 (1995).



La copolimerització de carbonats cíclics de cinc membres amb epòxids es dona amb dificultat i els polímers que s'obtenen són de baix pes molecular amb una proporció elevada d'unitats èter.<sup>74,115</sup>

Està patentat que quan es fan reaccionar compostos epoxídics monofuncionals amb carbonats cíclics de cinc membres utilitzant com a catalitzador el  $\text{BF}_3$  es forma com a producte l'epiroortocarbonat corresponent.<sup>110</sup>

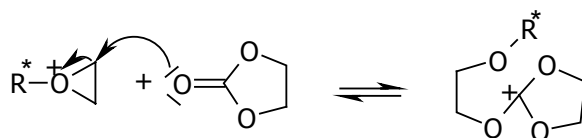
Kuran i col·laboradors van estudiar la copolimerització d'epòxids i carbonats cíclics de cinc membres amb catalitzadors de zinc i van observar que els carbonats eren menys reactius que els epòxids. A més van observar que durant la polimerització es desprenia  $\text{CO}_2$  i que aquest despreniment augmentava amb la temperatura, malgrat no proposaven cap mecanisme per explicar aquestes observacions.

Rokicki i col·laboradors van fer l'estudi de la copolimerització de carbonats cíclics de cinc membres i oxirans amb diferents substituents utilitzant  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  com a catalitzador i van veure que el canvi de substituent tant a un monòmer com a l'altre afectava a la conversió del carbonat i de l'epòxid durant la reacció. Aquest mateix grup va realitzar l'estudi de la copolimerització d'una reïna epoxi amb oligòmers acabats en grups carbonat cíclic de cinc membres utilitzant complexos de  $\text{BF}_3$  com a iniciadors. Van proposar que el procés de reacció transcorre mitjançant l'atac del carbonat als ions oxoni formats per coordinació amb l'iniciador, formant-se un ió trioxocarboni (figura 3.3.a). A més, també van proposar que hi havia una contribució del típic mecanisme de polimerització catiònica d'epòxids, consistent en l'atac nucleòfil de l'oxirà (figura 3.3.b) o de l'èter lineal (figura 3.3.c) a l'ió oxoni cíclic. Segons els autors, la formació de l'intermedi trioxocarboni estava afavorida degut a dos factors: la menor tensió respecte als ions oxoni i la major estabilitat del carbocatió degut a la presència de tres oxígens adjacents. A més, l'oxigen carbonílic del grup carbonat té una gran densitat de càrrega negativa, molt superior a la de l'àtom d'oxigen oxirànic o d'un èter lineal, per tant, la reacció del carbonat seria més probable que la de l'oxirà o la de l'èter lineal.<sup>116</sup>

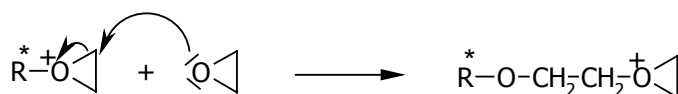
<sup>115</sup> W. Kuran, T. Listoś, *Makromol. Chem.* **193**, 945 (1992).

<sup>116</sup> G. Rokicki, T.X. Nguyen, *Polym. & Polym. Composites* **4**, 45 (1996).

a. Formació del SOC



b. Atac de l'oxirà a l'ió oxoni



c. Atac de l'èter lineal a l'ió oxoni

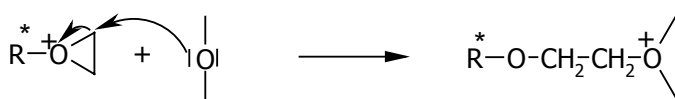


Figura 3.3: Reaccions que tenen lloc en la copolimerització d'un epòxid i un carbonat cíclic

### 3.2. Copolimerització de DGEBA amb 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (PC)

Amb aquests antecedents, es va plantejar en aquest treball l'estudi del sistema DGEBA/PC utilitzant com a iniciador el triflat de lantà, utilitzant en primer lloc el PC que és un carbonat comercial de cinc membres i que per tant no hauria de donar homopolimerització, figura 3.4.

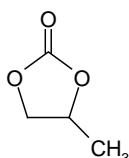


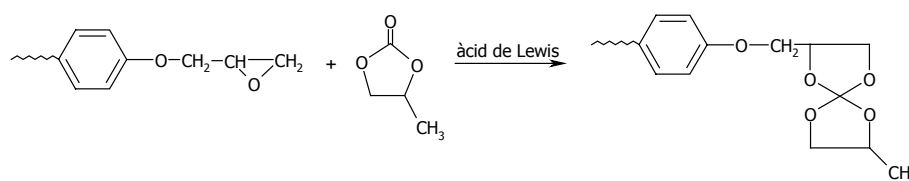
Figura 3.4: Estructura de la 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (PC)

Per descartar que aquesta homopolimerització es pogués donar amb els triflats de lantànid, es va intentar l'homopolimerització del PC amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$  en proporció 50:1 i 100:1 molar de carbonat i catalitzador respectivament a temperatures de 60°C, 80°C i 100°C utilitzant com a dissolvent el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o sense dissolvent. També es va intentar l'homopolimerització amb el  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  a 150°C, sense dissolvent. Després de llargs temps de reacció no vam obtenir polímer en cap cas.

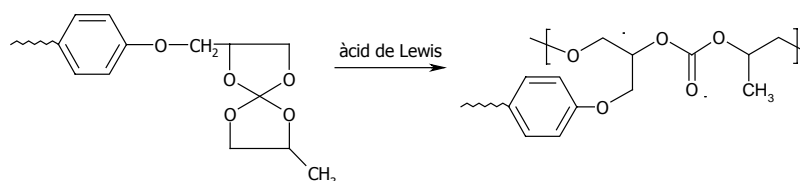
### 3.2.1. Estudi del curat de la mescla reina de DGEBA/PC amb triflat de lantà

Degut a que els triflats de lantànid són iniciadors catiònics és d'esperar que la reacció de copolimerització transcorri, tal com s'observa a la figura 3.5.a, per formació d'un intermediari espiroortocarbonat que acabarà polimeritzant (figura 3.5.b) tal com està descrit a la literatura.<sup>74</sup> A més, es podria esperar l'homopolimerització del DGEBA (figura 3.5.c) i la copolimerització del SOC intermediari amb l'epòxid, figura 3.5.d. Reaccions anàlogues a aquestes es van poder confirmar en un treball anterior de copolimerització de DGEBA amb  $\gamma$ -lactones.<sup>117</sup>

#### a. Formació del SOC

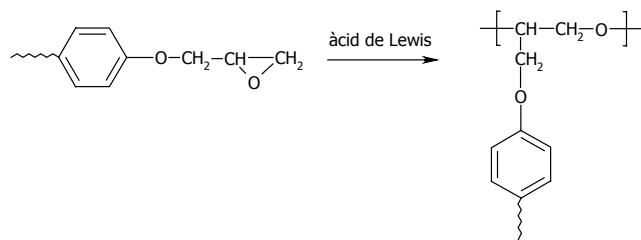


#### b. Homopolimerització del SOC



<sup>117</sup> C. Mas, "Modificació química de reïnes epoxi amb lactones", Tesi Doctoral, Dept. Q. Anal. i Q. Org., Universitat Rovira i Virgili, Tarragona (2004).

c. Homopolimerització de l'epòxid



d. Copolimerització de l'epòxid amb el SOC

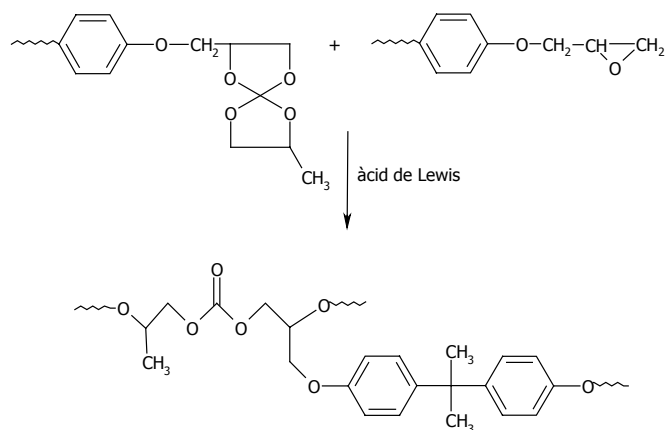


Figura 3.5: Reaccions esperades en la copolimerització catònica d'una reina glicídica amb PC

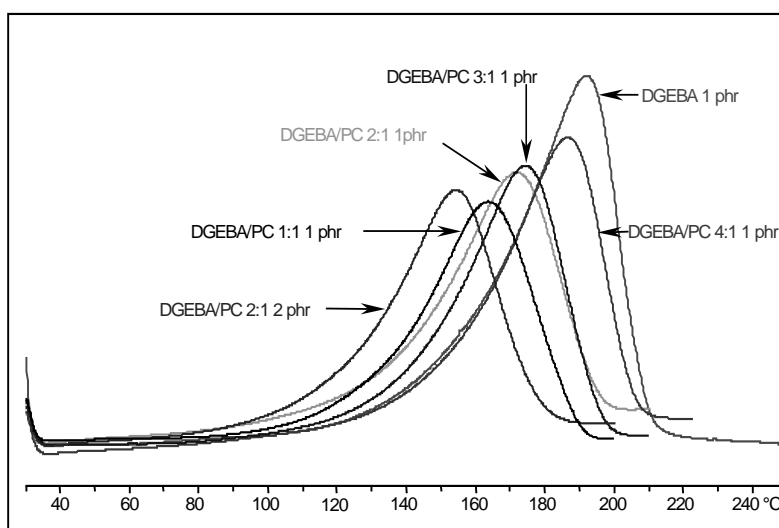
3.2.1.1. Estudi per DSC

Es va utilitzar la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) per l'estudi de la reacció de curat. Mitjançant aquesta tècnica podem mesurar el flux de calor o la capacitat calorífica de la mostra quan variem la temperatura (condicions dinàmiques) o respecte el temps a una determinada temperatura (condicions isotèrmiques). Aquesta

tècnica ens permet avaluar el grau d'entrecruament del material curat a partir dels valors de  $T_g$  assolits i a més permet estudiar la cinètica del procés de curat.<sup>118,119</sup>

Utilitzant com a iniciador de la reacció el triflat de lantà es va fer un estudi del curat del DGEBA i de diferents mescles de DGEBA/PC en relacions molars 4:1, 3:1, 2:1 i 1:1 utilitzant 1 phr de l'iniciador i en la proporció 2:1 utilitzant-ne també 2 phr d'iniciador.

A la figura 3.6 es representen les corbes de curat obtingudes mitjançant DSC per a les mostres estudiades.



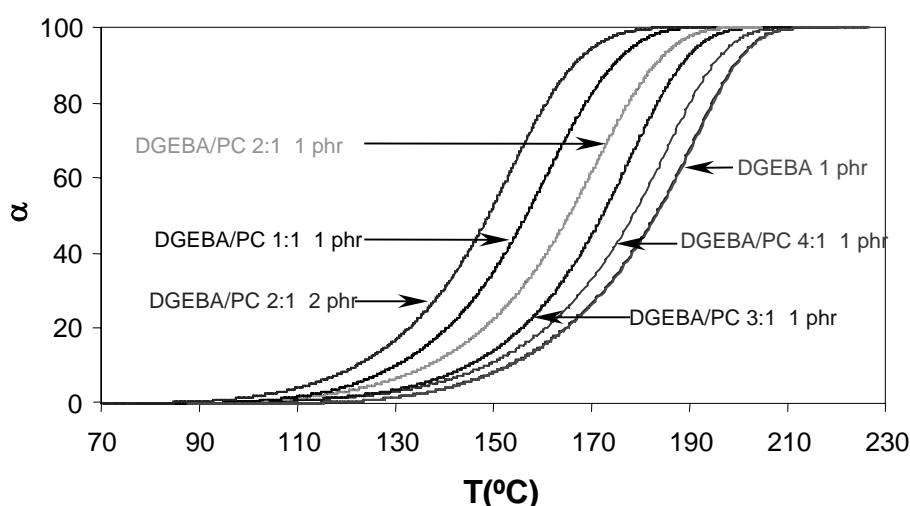
**Figura 3.6:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de DGEBA i de mescles DGEBA/PC en diferents proporcions molars iniciades amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$

S'observa que la presència de carbonat de propilè accelera el procés de curat, desplaçant-se l'exoterma d'entrecruament a temperatures més baixes. També s'observa que un augment en la proporció d'iniciador accelera la reacció desplaçant l'exoterma a temperatures més baixes. Tret d'aquest desplaçament no s'observa cap altra diferència en la forma de la corba que pogués indicar un canvi en el sistema reactiu.

<sup>118</sup> V.A. Bershtein, V.M. Egorov, "Differential Scanning Calorimetry of Polymers" Ellis Harwood, New York, 1994.

<sup>119</sup> E.A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Academic Press, San Diego, 1997.

A la figura 3.7 es representen les corbes de conversió front a la temperatura on es pot comprovar com l'addició del PC incrementa de forma progressiva la conversió a una temperatura donada. Aquest efecte accelerant podria ser atribuït a una disminució de la viscositat deguda a l'addició del carbonat de propilè líquid però, en un treball anterior<sup>120</sup> realitzat al nostre grup de recerca amb sistemes DGEBA/ $\gamma$ -butirolactona es va arribar a la conclusió de que la lactona jugava un paper important en la formació de l'espècie iniciadora, per la qual cosa es podria esperar un efecte similar amb els carbonats. També s'observa que l'increment de catalitzador per la mateixa proporció molar de monòmers incrementa la conversió a una temperatura determinada.



**Figura 3.7:** Grau de conversió front a la temperatura de curat obtingut dinàmicament per DSC del DGEBA i dels diferents sistemes de DGEBA/PC iniciats amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$

A la taula 3.1 es recullen les dades calorimètriques del curat de les mostres anteriors amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$ . Podem observar que a l'augmentar la proporció de carbonat a la mescla baixa la  $T_g$  del material. Aquesta observació podria ser explicada per la formació d'una xarxa més oberta deguda a la funcionalitat dos que presenta el PC en aquest tipus de reaccions i a la seva naturalesa alifàtica que augmenta la flexibilitat. D'altra banda la calorimetria no ens indica el grau d'incorporació del PC a la xarxa, per la qual cosa una certa proporció de carbonat sense reaccionar podria comportar un efecte plastificant.

<sup>120</sup> C. Mas, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecón, A. Serra, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **41**, 2794 (2003).

**Taula 3.1:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC en el curat de barreges DGEBA/PC en diferents relacions molars amb La(OTf)<sub>3</sub> com a iniciador

Mostra	Formulació <sup>a</sup>	mols cat./ eq. epoxi	T <sub>g</sub> (°C)	Δh (J/g)	Δh <sup>b</sup> (kJ/ee)	T <sub>max</sub> (°C)
1	DGEBA <sup>c</sup>	0.0032	127	576	108.7	192
2	DGEBA/PC 4:1 <sup>c</sup>	0.0034	81	417	85.1	187
3	DGEBA/PC 3:1 <sup>c</sup>	0.0035	74	409	85.0	174
4	DGEBA/PC 2:1 <sup>c</sup>	0.0036	59	400	86.7	172
5	DGEBA/PC 2:1 <sup>d</sup>	0.0072	58	371	82.0	153
6	DGEBA/PC 1:1 <sup>c</sup>	0.0041	25	371	91.8	164

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

<sup>b</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

<sup>c</sup> Mostres iniciades amb 1 phr de La(OTf)<sub>3</sub>

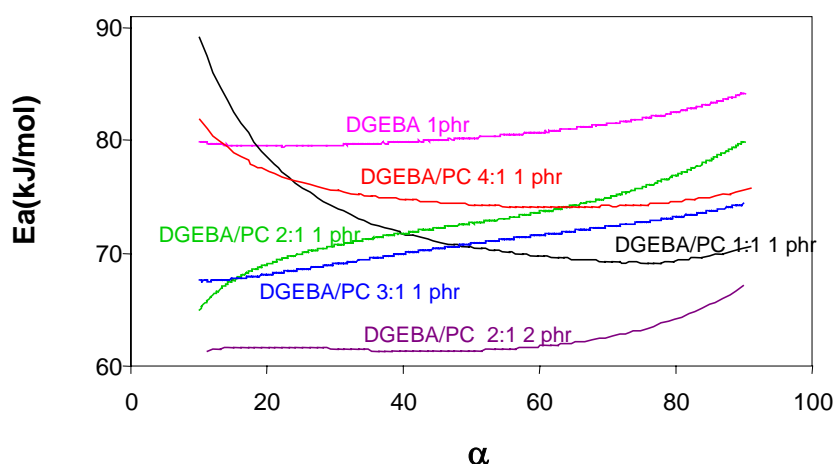
<sup>d</sup> Mostra iniciada amb 2 phr de La(OTf)<sub>3</sub>

L'entalpia de reacció es deu principalment a l'obertura dels anells epòxid, molt més tensionats que els anells carbonat de 5 membres. Per aquest motiu s'ha calculat l'entalpia de reacció per equivalent epòxid ja que és un valor més significatiu per estudiar la termodinàmica de la reacció. S'observa que la calor per equivalent epòxid és similar per les mostres 2, 3, 4, 5 i 6 independentment de la quantitat de carbonat present a la mescla, el que indicaria que s'assoleix un grau d'entrecruament similar, però molt més baixa que l'entalpia per equivalent epòxid del DGEBA pur. Aquest fet podria indicar l'existència d'un procés endotèrmic simultani com podria ser l'evaporació de carbonat no reaccionat. Mitjançant termogravimetria es va confirmar la pèrdua parcial de PC durant el procés de curat que depèn de la temperatura a la que es realitza. Si comparem les mostres 4 i 5 podem concloure que un augment de proporció d'iniciador no porta a materials més entrecruats, ja que els valors d'entalpia i de T<sub>g</sub> són gairebé iguals. Finalment cal comentar que la temperatura del màxim de l'exoterma d'entrecruament (T<sub>max</sub>) disminueix a l'augmentar la proporció de carbonat i per tant la reacció es dona a temperatures més baixes, com a conseqüència del paper accelerant del carbonat.

Mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat es va realitzar l'estudi cinètic del procés de curat per conèixer el comportament del sistema en l'obtenció del material final. Els resultats obtinguts de l'estudi cinètic poden ser aplicats a diversos objectius com quantificar la influència del catalitzador, veure l'efecte de l'addició d'un comonòmer en diferents proporcions al sistema reactiu i comprovar l'efecte de la temperatura en l'evolució de la reacció.<sup>121</sup>

Un procediment adient per l'obtenció dels paràmetres cinètics d'un sistema reactiu, que ens permet determinar la variació del grau de conversió en funció del temps a una temperatura donada, és l'aplicació de mètodes dinàmics a la calorimetria diferencial d'escombrat.

A la figura 3.8 es representen les energies d'activació front a la conversió obtingudes mitjançant anàlisi isoconversional dels sistemes que contenen PC i s'hi ha inclòs l'homopolimerització del DGEBA per comparar-los.



**Figura 3.8:** Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels curats de DGEBA i mescles DGEBA/PC iniciats amb  $La(OTf)_3$

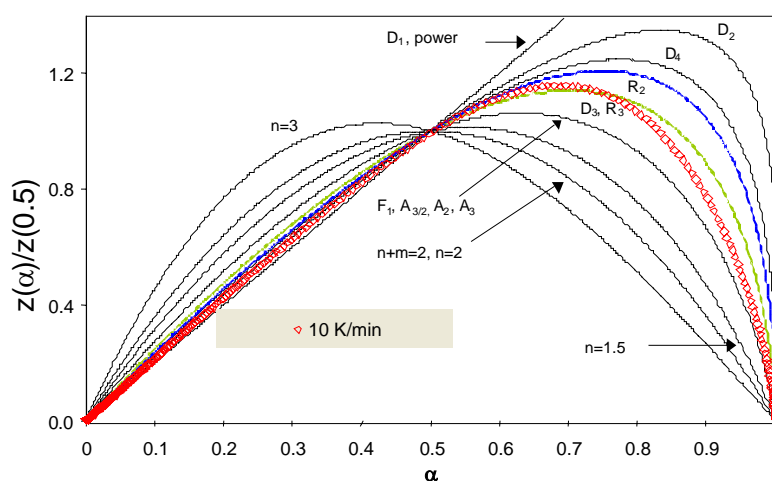
Podem observar a la figura que l'addició de carbonat al sistema reactiu en general fa disminuir el valor de l'energia d'activació. S'observa que l'increment d'iniciador també porta a una disminució d'aquesta energia.

<sup>121</sup> J.M. Salla, X. Ramis, J.M. Morancho, A. Cadenato, *Thermochim. Acta* **388**, 355 (2002).



Mitjançant els mètodes de Coats<sup>122</sup> i Criado<sup>123,124</sup> descrits a la part experimental es van fer els càlculs pertinents per tal de determinar el model cinètic que més s'ajustava a la reactivitat dels sistemes estudiats. Es van utilitzar els valors de conversió front a la temperatura obtinguts per a una velocitat determinada (10°C/min) i es van substituir a la  $g(\alpha)$  per cadascun dels models, les equacions dels quals es recullen a la part experimental. Un cop ajustades les rectes de Coats-Redfern per cadascun dels models assajats s'havia d'escollir la que tingués una bona regressió, una energia d'activació de l'ordre de l'obtinguda a partir del mètode isoconversional i una representació dels valors experimentals segons el mètode de Criado que s'ajustés a la corba mestra del mètode escollit. A la taula 3.2 es recullen els resultats obtinguts després de fer els càlculs per a cada model pels sistemes DGEBA/PC 4:1, 3:1, 2:1 i 1:1. Dels valors d'aquesta taula podem considerar que els models cinètics que més s'ajusten als sistemes estudiats són el  $R_2$  i  $R_3$  si tenim en consideració les regressions i les energies d'activació obtingudes a partir del mètode isoconversional a una conversió de 0.5 que són les que es recullen a la taula 3.3.

A la figura 3.9 es mostra com a exemple la representació segons el mètode de Criado dels valors obtinguts a 10°C/min per a la formulació DGEBA/PC 2:1 iniciada amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$ .



**Figura 3.9:** Representació segons Criado dels models cinètics i dels valors experimentals obtinguts a 10°C/min

<sup>122</sup> A.W. Coats, J.P. Redfern, *Nature* **207**, 290 (1964).

<sup>123</sup> J.M. Criado, *Thermochim. Acta* **24**, 186 (1978).

<sup>124</sup> J.M. Criado, J. Málek, A. Ortega, *Thermochim. Acta* **147**, 377 (1989).

**Taula 3.2:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i regressions calculades per cadascun dels models cinètics pels sistemes estudiats iniciats amb 1 phr de La(OTf)<sub>3</sub>

Model	DGEBA-PC 4:1			DGEBA-PC 3:1			DGEBA-PC 2:1			DGEBA-PC 1:1		
	Ea(kJ/mol)	lnA(s <sup>-1</sup> )	R	Ea(kJ/mol)	lnA(s <sup>-1</sup> )	R	Ea(kJ/mol)	lnA(s <sup>-1</sup> )	R	Ea(kJ/mol)	lnA(s <sup>-1</sup> )	R
A <sub>2</sub>	51.378	8.559	0.9986	42.649	6.135	0.9978	44.789	5.999	0.9976	44.403	6.878	0.9996
A <sub>3</sub>	31.832	2.820	0.9985	26.044	11.380	0.9975	27.460	1.543	0.9973	27.242	1.658	0.9996
A <sub>3/2</sub>	70.924	14.142	0.9987	59.255	10.969	0.9979	57.587	10.369	0.9989	61.564	11.937	0.9997
A <sub>4</sub>	22.060	-0.176	0.9983	17.742	-1.501	0.9970	18.796	-1.179	0.9969	18.662	-1.086	0.9996
D <sub>1</sub>	166.297	39.650	0.9969	140.939	32.992	0.9978	147.066	34.558	0.9977	143.782	34.429	0.9944
D <sub>2</sub>	190.465	46.889	0.9992	162.314	39.517	0.9995	169.140	41.259	0.9995	166.047	41.267	0.9978
D <sub>3</sub>	204.641	48.623	0.9999	173.122	40.376	0.9997	180.813	42.339	0.9996	178.335	42.630	0.9997
D <sub>4</sub>	190.432	44.494	0.9996	161.208	36.841	0.9998	168.300	38.652	0.9997	165.490	38.776	0.9986
F <sub>1</sub>	110.019	25.102	0.9988	92.468	20.426	0.9980	96.775	21.550	0.9979	95.885	21.844	0.9997
R <sub>2</sub>	93.474	19.524	0.9998	78.603	15.541	0.9998	82.214	16.486	0.9998	80.915	16.579	0.9989
R <sub>3</sub>	98.687	20.663	0.9999	82.978	16.462	0.9997	86.806	17.463	0.9996	85.626	17.617	0.9996
Power	36.129	3.851	0.9958	29.860	2.056	0.9967	31.368	2.480	0.9968	30.635	2.454	0.9920
n=2	151.074	37.108	0.9865	126.788	30.692	0.9844	132.924	32.288	0.9840	133.248	33.128	0.9902
n=3	201.307	51.674	0.9690	168.732	43.111	0.9659	177.155	45.299	0.9653	179.125	46.847	0.9748
n=1.5 m=0.5	71.906	15.433	0.9852	59.812	12.141	0.9827	63.602	12.973	0.9823	63.085	13.400	0.9893
n=1.5	129.249	30.743	0.9940	108.556	25.254	0.9925	113.711	26.597	0.9923	113.361	27.140	0.9964
n=1.9 m=0.1	135.235	32.778	0.9864	113.395	26.987	0.9842	118.915	28.427	0.9839	119.214	29.187	0.9902

S'observa com els punts experimentals marcats en vermell s'ajusten millor al model R<sub>3</sub> que al model R<sub>2</sub>. En treballs anteriors també s'havia escollit el model R<sub>3</sub> per sistemes de DGEBA/lactona.<sup>125</sup>

A la taula 3.3 es mostren els resultats de l'energia d'activació obtinguda pel mètode isoconversional, del lnA calculat mitjançant el model R<sub>3</sub> i de la constant de velocitat obtinguda per l'equació d'Arrhenius. Com es pot veure a la taula 3.3, l'addició de PC a la reïna de DGEBA porta a un descens de l'energia d'activació en relació a la de la reïna pura encara que aquest descens no sigui proporcional a la quantitat de PC afegit. Pel que fa al factor pre-exponencial, no podem dir que hi hagi una variació atribuïble a la quantitat del PC a la mostra, tanmateix per l'efecte compensatori s'observa un increment de la constant de velocitat. Aquests fets reflecteixen la complexitat del procés reactiu global. Si comparem les mostres 4 i 5 amb la mateixa proporció molar però amb diferent quantitat d'iniciador, observem que l'augment de

<sup>125</sup> X. Ramis, J.M. Salla, C. Mas, A. Mantecón, A. Serra, J. Appl. Polym. Sci. **92**, 381 (2004).

catalitzador fa disminuir l'energia d'activació i el factor pre-exponencial, en canvi el valor de la constant de velocitat és més elevat, com era d'esperar.

**Taula 3.3:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pels sistemes estudiats iniciats amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Mostra	Formulació <sup>a</sup>	mols cat./ eq. epoxi	Ea <sup>b</sup> (kJ/mol)	ln A <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>160°C</sub> · 10 <sup>3</sup> (s <sup>-1</sup> )
1	DGEBA <sup>d</sup>	0.0032	80.3	14.73	0.52
2	DGEBA/PC 4:1 <sup>d</sup>	0.0034	74.3	13.21	1.10
3	DGEBA/PC 3:1 <sup>d</sup>	0.0035	70.9	12.69	1.22
4	DGEBA/PC 2:1 <sup>d</sup>	0.0036	72.7	13.59	1.36
5	DGEBA/PC 2:1 <sup>e</sup>	0.0072	61.4	10.88	2.08
6	DGEBA/PC 1:1 <sup>d</sup>	0.0041	70.4	13.21	1.75

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$  obtingudes per anàlisi isoconversional

<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R<sub>3</sub> ( $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$ ) per  $\alpha=0.5$

<sup>d</sup> Mostres iniciades amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$

<sup>e</sup> Mostra iniciada amb 2 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$

### 3.2.1.2. Estudi per FTIR

Per determinar les espècies actives a l'inici de la reacció es va estudiar una mostra amb un compost monoepoxídic, el fenilglicidilèter (PGE), per evitar l'entrecruament. Es van preparar mescles de PGE/PC/ $\text{La}(\text{OTf})_3$  en relació molar 5:5:1 i es va enregistrar l'espectre d'infraroig per veure la coordinació del lantà.

A la figura 3.10 es mostra l'espectre d'infraroig en el qual s'observen dues bandes a la zona del carbonil, una a 1790 cm<sup>-1</sup> i l'altra a 1737 cm<sup>-1</sup>, que indicarien que hi ha una coordinació del carbonat amb el triflat de lantà ja que la banda de carbonil del carbonat, a 1800 cm<sup>-1</sup>, s'ha desplaçat i s'ha desdoblada. La banda de l'epòxid que apareix a 915 cm<sup>-1</sup> segueix apareixent a la mateixa freqüència sense desplaçar-se, cosa

que indicaria que no es produeix coordinació amb el catalitzador. Aquestes dades semblen indicar que la coordinació de l'iniciador té lloc al carbonat cíclic, sent aquesta l'espècie activa que inicia la reacció. Així doncs, l'addició de PC al sistema reactiu permet la solubilització de l'iniciador i la formació de l'espècie activa que iniciarà la reacció. Un resultat similar el van obtenir Pascault i col·laboradors<sup>126</sup> en l'estudi de polimerització de monoepòxids i diepòxids amb complexos de  $\text{BF}_3$ /amina utilitzant  $\gamma$ -butirolactona com a dissolvent, on van observar que la  $\gamma$ -butirolactona no només dissolia l'iniciador sinó que reaccionava amb l'epòxid formant l'espíroortoèster com a intermedi de la reacció que acabava obrint-se i donant xarxes poli(èter-èster).

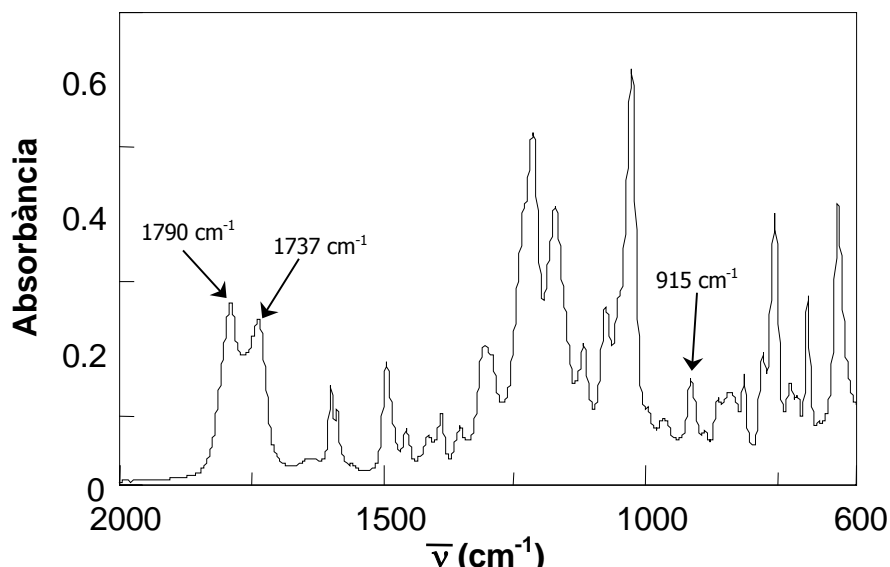
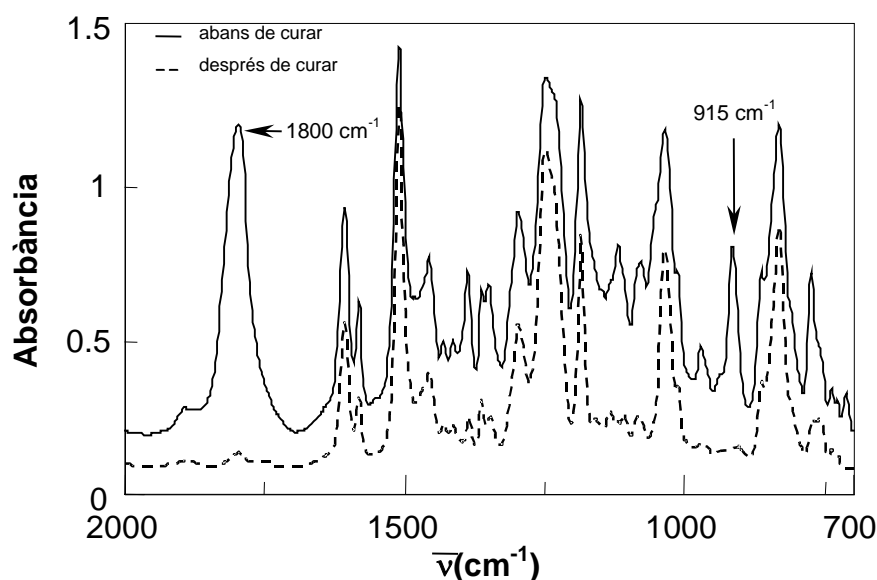


Figura 3.10: Espectre de FTIR de mescla PGE/PC/La(OTf)<sub>3</sub> en relació molar 5:5:1

Per tal d'estudiar els processos que tenen lloc durant la polimerització es va seguir per FTIR/ATR el procés de curat de barreges DGEBA/PC iniciades amb 1 phr de La(OTf)<sub>3</sub> a la temperatura de curat escollida, figura 3.11. A l'espectre inicial de la mescla, quan encara no ha reaccionat, s'observen dues bandes característiques, una a 1800 cm<sup>-1</sup> corresponent al carbonil del carbonat cíclic i una altra a 915 cm<sup>-1</sup> corresponent a l'anell epòxid. Es va realitzar l'experiment a diferents temperatures entre 80°C i 180°C i a totes elles s'observava que la banda de 1800 cm<sup>-1</sup> desapareixia

<sup>126</sup> P. Chabanne, L. Tighzert, J.P. Pascault, J. Appl. Polym. Sci. **53**, 787 (1994).

més ràpid quan més alta era la temperatura, mentre que la de l'epòxid tardava més en desaparèixer i no apareixia la banda típica de carbonat lineal esperada entre 1740 i 1770  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>127</sup> Això es podria atribuir a la formació del SOC encara que no es veia la seva polimerització donat que no apareixia la banda de carbonat lineal i per tant confirmaria l'evaporació del carbonat mentre s'anava escalfant la mostra i que portaria a l'homopolimerització de la reïna, que es pot confirmar per la modificació de l'espectre a la zona dels èters lineals. Cal tenir en compte que el PC té un punt d'ebullició de 242°C, però el petit espessor de la mostra pot facilitar l'evaporació.



**Figura 3.11:** Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/PC 2:1 iniciada amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  abans i després de curar a 120°C al FTIR/ATR

Sakai i col·laboradors<sup>19</sup> van estudiar la polimerització catiònica, amb  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  com a catalitzador, de SOCs de cinc membres prèviament sintetitzats i van observar la seva homopolimerització a temperatura ambient amb una parcial formació de carbonat de cinc membres que no polimeritzava.

El fet de que en el nostre cas no aparegui la banda de carbonat lineal podria indicar que, malgrat que es formi, el SOC no polimeritza i tan sols té lloc la formació

<sup>127</sup> E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Alhambra, Madrid, 1980.

del carbonat de cinc membres que es pot explicar per un procés d'equilibri catalitzat catiònicament com s'ha representat a la figura 3.12. Aquest equilibri es pot desplaçar per evaporació del carbonat. Així doncs, d'aquests assaigs, sembla que el carbonat intervé només en l'etapa d'iniciació formant l'espècie activa que inicia l'homopolimerització de l'epòxid.

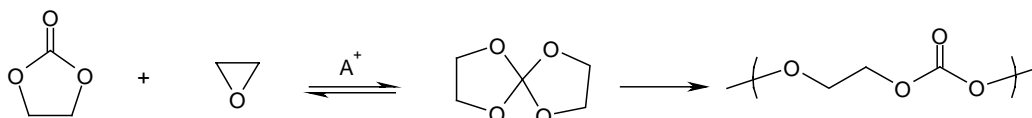


Figura 3.12: Equilibri de formació del SOC i possible polimerització

També es van enregistrar els espectres dels materials obtinguts després de curar dinàmicament al DSC i de curar isotèrmicament a l'estufa entre dues plaques metàl·liques. Es pot observar a la figura 3.13 que, a diferència dels experiments anteriors realitzats al FTIR/ATR, la banda del carbonil del carbonat a  $1800\text{ cm}^{-1}$  es mantenia degut a que en aquestes condicions el carbonat no es pot evaporar, però seguia sense aparèixer la nova banda de  $1735\text{ cm}^{-1}$  corresponent al carbonil del carbonat lineal el que confirmaria que la formació del SOC no està afavorida.

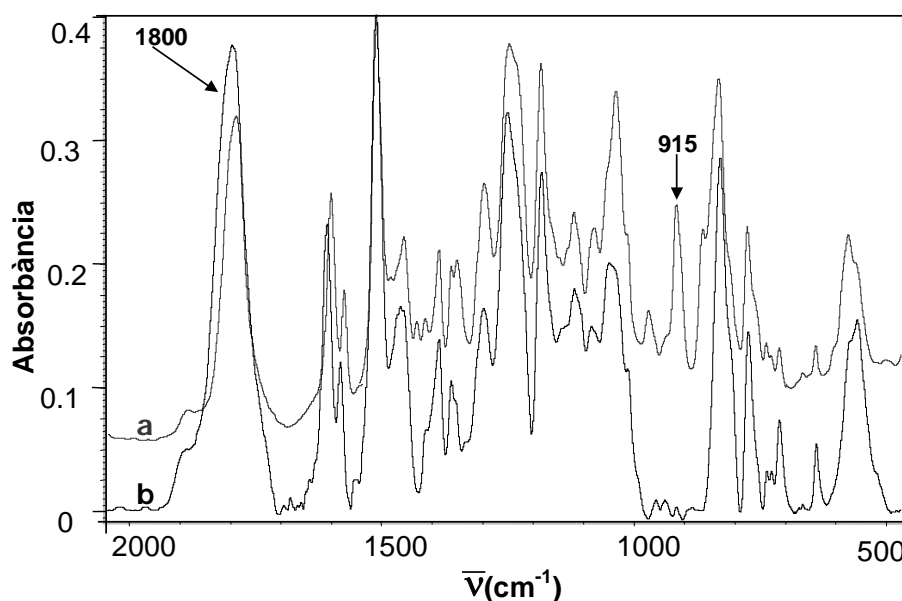
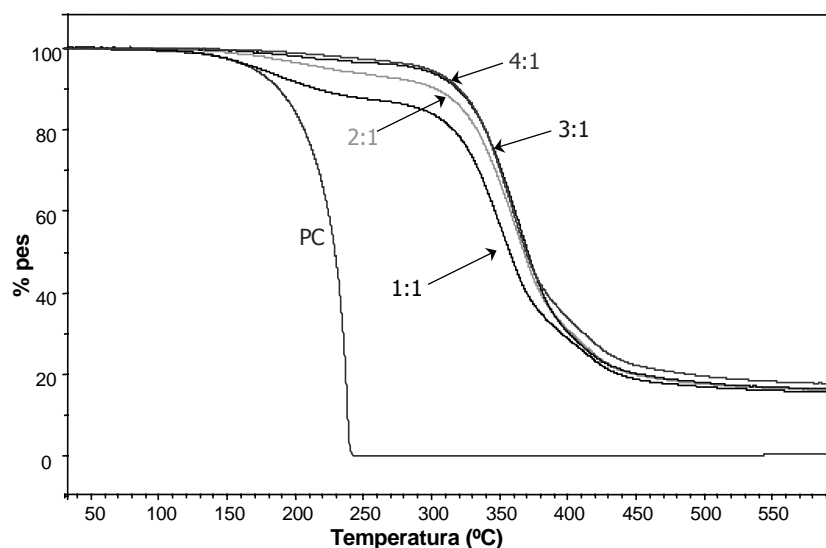


Figura 3.13: Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/PC 2:1 iniciada amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  abans (a) i després (b) de curar dinàmicament al DSC

La permanència del carbonat que no ha reaccionat a la xarxa justifica la baixada de la  $T_g$  en augmentar la seva proporció per efecte plastificant. Rokicki<sup>116</sup> en treballs anteriors, on polimeritzava una reïna epoxi amb carbonats cíclics de cinc membres utilitzant com a catalitzador el  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , proposà la polimerització mitjançant l'intermedi espiroortocarbonat, però no aportà proves espectroscòpiques que confirmessin la incorporació química del carbonat a la xarxa.

### 3.2.1.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

La termogravimetria és la tècnica habitualment utilitzada per estudiar l'estabilitat tèrmica dels materials i que ens ha permès detectar la presència del PC que no ha reaccionat. A la figura 3.14 es mostren les corbes termogravimètriques dels materials curats dinàmicament al DSC.



**Figura 3.14:** Corbes termogravimètriques sota atmosfera de  $\text{N}_2$  de PC i barreges de DGEBA/PC en diferents proporcions molars curades al DSC amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Es pot observar una pèrdua de pes per sobre de 200°C, més important a mesura que augmenta la quantitat de PC. També s'inclou la corba d'evaporació del PC pur que permet posar de manifest que la pèrdua de pes abans dels 300°C està més relacionada

amb l'evaporació del PC que ha quedat atrapat dins la xarxa tridimensional durant el procés de curat que amb una veritable degradació del material.

### 3.2.2. Estudi del curat de la mescla reïna de DGEBA/PC amb diferents iniciadors catiònics

Donat que amb triflat de lantà no es va aconseguir la incorporació del carbonat a la xarxa es van dur a terme estudis del procés de curat amb mescles de DGEBA/PC 2:1 amb 1 phr dels triflats d'erbi, samari i iterbi i es van comparar amb el de lantà, ja que es tenien antecedents en treballs anteriors de diferències estructurals en els materials obtinguts i en la cinètica del curat al variar el lantànid.<sup>128</sup> Es va realitzar també el curat amb un iniciador catiònic convencional, el  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  amb 1 i 3 phr, per estudiar la diferència amb els triflats de lantànid.

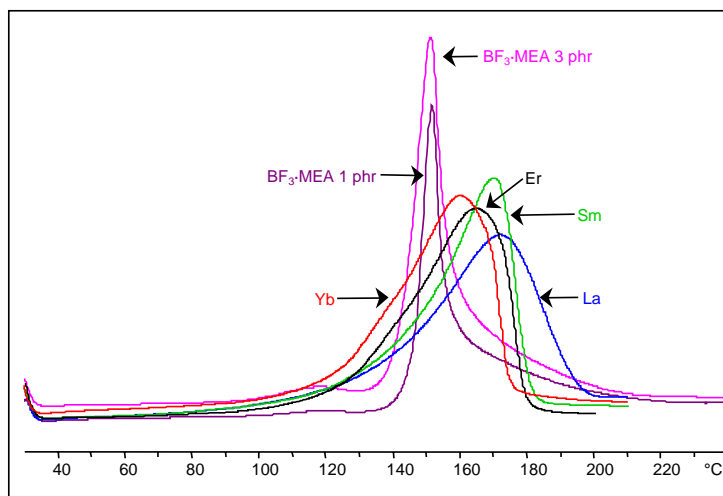
#### 3.2.2.1. Estudi per DSC

A la figura 3.15 es mostren les corbes calorimètriques per al curat amb els diferents iniciadors. Tal com s'observa, les corbes calorimètriques obtingudes amb els triflats de lantànid tenen una forma similar. La diferència que hi ha entre elles és la temperatura a la qual es dona la reacció que sembla anar lligada amb l'acidesa de Lewis del catió de l'iniciador ja que com major és l'acidesa menor és la temperatura del màxim de l'exoterma d'entrecruament i també l'inici es produeix a una temperatura inferior. Pel que fa a les corbes obtingudes utilitzant com a catalitzador 1 i 3 phr de  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  podem observar que la forma és diferent, més aguda.

---

<sup>128</sup> C. Mas, A. Mantecón, A. Serra, X. Ramis, J.M. Salla, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **42**, 3782 (2004).



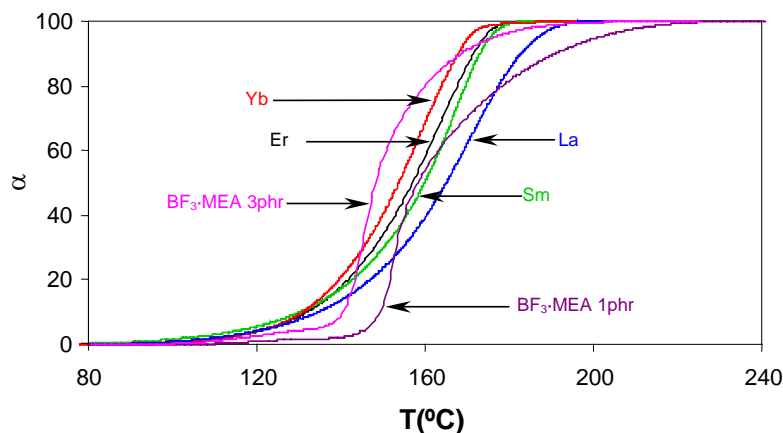


**Figura 3.15:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de la mescla DGEBA/PC 2:1 amb els diferents iniciadors catiónics estudiats

Aquesta forma aguda pot ser atribuïda a que primer s'ha de dissociar el complex per produir l'espècie activa i quan aquesta es produeix la reacció és ràpida. Si observem aquestes corbes veiem que abans del pic principal hi ha una petita exoterma que és més pronunciada per a la mostra catalitzada amb 3 phr, que podria correspondre a la dissociació del sistema catalític.<sup>129</sup>

A la figura 3.16, observant les corbes de conversió obtingudes pels triflats de lantànid, es pot veure que per a una temperatura determinada obtenim un grau de conversió més elevat amb el triflat d'iterbi seguit dels d'erbi, samari i lantà, reflectint la influència de l'acidesa de Lewis del metall. Per exemple a una temperatura de 160°C s'assoleix una conversió del 40% per al triflat de lantà, un 50% pel de samari, un 60% pel d'erbi i quasi un 80% pel d'iterbi. Pel que fa a les corbes obtingudes amb els BF<sub>3</sub>·MEA s'observa que tenen una forma diferent a les obtingudes amb els triflats amb una iniciació molt ràpida, a temperatures més altes que els triflats, el que indicaria una major latència d'aquest catalitzador, encara que a majors conversions hi ha una acusada desacceleració.

<sup>129</sup> M. Tackie, G.C. Martin, J. Appl. Polym. Sci. **48**, 793 (1993).



**Figura 3.16:** Grau de conversió front a la temperatura de curat obtingut dinàmicament per DSC del sistema de DGEBA/PC 2:1 iniciat per 1 phr dels diferents triflats de lantànid i amb 1 i 3 phr de  $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$

A la taula 3.5 es recullen les dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat de les mostres anteriors.

**Taula 3.5:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC en el curat de barreges DGEBA/PC en proporció 2:1 amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid i 1 i 3 phr de  $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$  com a iniciadors

Mostra	Iniciador	mols cat/ eq. epoxi	$T_g$ (°C)	$\Delta h$ (J/g)	$\Delta h^a$ (kJ/ee)	$T_{\max}$ (°C)
1	$\text{La}(\text{OTf})_3^b$	0.0036	59	400	86.7	172
2	$\text{Sm}(\text{OTf})_3^b$	0.0036	58	407	88.8	170
3	$\text{Er}(\text{OTf})_3^b$	0.0035	61	401	87.1	165
4	$\text{Yb}(\text{OTf})_3^b$	0.0034	63	395	85.8	160
5	$\text{BF}_3\cdot\text{MEA}^b$	0.0188	77	285	62.1	152
6	$\text{BF}_3\cdot\text{MEA}^c$	0.0565	86	400	88.6	151

<sup>a</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

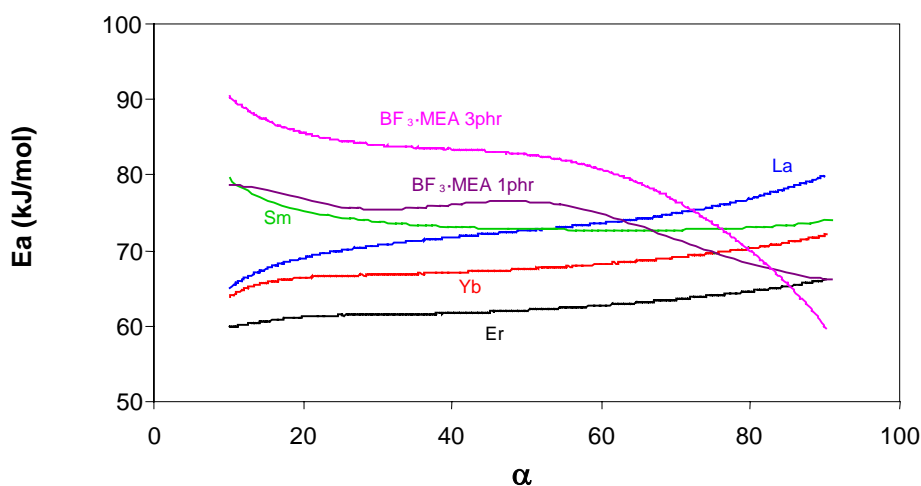
<sup>b</sup> Mostres iniciades amb 1 phr

<sup>c</sup> Mostra iniciada amb 3 phr

S'observa que independentment del triflat que s'utilitzi per a curar les mostres arribem a materials amb  $T_g$  similars i amb una entalpia de polimerització que és també bastant similar. Així doncs, sembla que en aquests sistemes un canvi en l'iniciador té

tant sòls un efecte catalític i no canvia significativament el grau de curat assolit a diferència de l'observat amb sistemes DGEBA/lactona.<sup>117</sup> Pel que fa al  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  s'observa que són necessaris 3 phr per arribar al mateix valor d'entalpia de reacció que quan s'utilitza 1 phr de qualsevol dels triflats de lantànid si bé la  $T_g$  del material obtingut és superior a les obtingudes amb els diferents triflats de lantànid utilitzats. Com es pot veure a la taula no es troba una correlació entre la  $T_g$  del material i l'entalpia de curat al variar el catalitzador, el que indicaria que algun altre procés, com l'evaporació del PC, podria estar solapat amb l'exoterma.

A la figura 3.17 podem observar la variació de l'energia d'activació front a la conversió per als diferents sistemes estudiats.



**Figura 3.17:** Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pel sistema DGEBA/PC 2:1 iniciat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid i 1 i 3 phr de  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$

Observant la figura es pot veure la complexitat del sistema reactiu quan s'utilitza com a catalitzador el  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  ja que l'energia d'activació té una gran variació al llarg del procés, sobretot amb la mostra que es cura amb 3 phr de catalitzador que és amb la que s'obté un material amb un grau de curat de l'ordre de l'obtingut amb els triflats.

L'estudi cinètic del curat amb els diferents triflats de lantànid es va realitzar de forma anàloga que el realitzat amb el triflat de lantà. A la taula 3.6 es recullen els valors de l'energia d'activació calculada, el factor pre-exponencial i la regressió obtinguts a partir de les rectes de Coats, per cadascun dels models per cada iniciador.

**Taula 3.6:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i regressions calculades per cadascun dels models cinètics per al sistema DGEBA/PC 2:1 iniciat amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid utilitzats

Model	<i>La(OTf)<sub>3</sub></i>			<i>Yb(OTf)<sub>3</sub></i>			<i>Er(OTf)<sub>3</sub></i>			<i>Sm(OTf)<sub>3</sub></i>		
	Ea(kJ/mol)	lnA(s <sup>-1</sup> )	R	Ea(kJ/mol)	lnA(s <sup>-1</sup> )	R	Ea(kJ/mol)	lnA(s <sup>-1</sup> )	R	Ea(kJ/mol)	lnA(s <sup>-1</sup> )	R
A <sub>2</sub>	44.789	5.999	0.9976	48.291	8.149	0.9983	43.628	6.897	0.9981	37.759	4.849	0.9902
A <sub>3</sub>	27.460	1.543	0.9973	29.852	2.546	0.9981	26.773	1.678	0.9978	22.833	0.242	0.9883
A <sub>3/2</sub>	57.587	10.369	0.9989	66.730	13.595	0.9984	60.483	11.954	0.9982	52.684	9.286	0.9909
A <sub>4</sub>	18.796	-1.179	0.9969	20.632	-0.385	0.9978	18.345	-1.065	0.9975	15.370	-2.205	0.9858
D <sub>1</sub>	147.066	34.558	0.9977	157.392	38.637	0.9974	143.666	35.167	0.9976	75.980	16.241	0.9448
D <sub>2</sub>	169.140	41.259	0.9995	180.223	45.649	0.9994	164.983	41.801	0.9995	148.17	36.147	0.9991
D <sub>3</sub>	180.813	42.339	0.9996	193.167	47.223	0.9999	176.190	42.939	0.9999	156.228	36.295	0.9964
D <sub>4</sub>	168.300	38.652	0.9997	179.932	43.245	0.9998	164.168	39.264	0.9999	146.243	33.259	0.9984
F <sub>1</sub>	96.775	21.550	0.9979	103.609	24.279	0.9985	94.198	21.858	0.9983	96.775	21.550	0.9916
R <sub>2</sub>	82.214	16.486	0.9998	88.211	18.882	0.9999	80.210	16.814	0.9999	70.936	13.650	0.9977
R <sub>3</sub>	86.806	17.463	0.9996	93.075	19.965	0.9999	84.628	17.787	0.9999	74.607	14.387	0.9961
Power	31.368	2.480	0.9968	34.078	3.602	0.9964	30.714	2.672	0.9966	27.010	1.316	0.9998
n=2	132.924	32.288	0.9840	141.687	35.802	0.9853	128.742	32.495	0.9847	110.975	26.668	0.9699
n=3	177.155	45.299	0.9653	188.187	49.750	0.9669	170.894	45.352	0.9659	145.487	37.147	0.9450
n=1.5 m=0.5	63.602	12.973	0.9823	67.331	14.779	0.9839	60.902	13.086	0.9831	51.978	10.077	0.9662
n=1.5	113.711	26.597	0.9923	126.813	31.602	0.9933	110.402	26.863	0.9829	95.902	22.058	0.9819
n=1.9 m=0.1	118.915	28.427	0.9839	99.178	23.357	0.9852	115.174	28.618	0.9845	99.178	23.357	0.9695

Mitjançant els valors de les regressions en la representació de les rectes de Coats i de la comparació de les energies d'activació calculades a partir dels pendents de les rectes de Coats amb les energies d'activació experimentals obtingudes per al mètode isoconversional, a un  $\alpha=0.5$ , es va comprovar que amb tots els triflats els models que més s'ajustaven a la reacció eren el R<sub>2</sub> i el R<sub>3</sub>, però igual que al cas anterior al representar les nostres dades per veure a quin model s'ajustaven segons Criado ens vam quedar amb el mateix model R<sub>3</sub> com a model vàlid per tots els triflats de lantànid.

Després, es va passar a realitzar els càlculs dels factors pre-exponencials utilitzant el model escollit R<sub>3</sub> i de la constant de velocitat mitjançant l'equació d'Arrhenius per cada iniciador. S'observa a la taula 3.7 que, per la mateixa proporció 2:1, l'energia d'activació i el factor pre-exponencial no presenten cap correlació amb l'acidesa de Lewis, però les constants de velocitat augmenten amb l'acidesa del lantànid.

**Taula 3.7:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pel sistema estudiat 2:1 de DGEBA/PC iniciats amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid utilitzats

Mostra	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	Ea <sup>a</sup> (kJ/mol)	ln A <sup>b</sup> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>160°C</sub> · 10 <sup>3</sup> (s <sup>-1</sup> )
1	La(OTf) <sub>3</sub>	0.0036	72.7	13.59	1.36
2	Sm(OTf) <sub>3</sub>	0.0036	72.9	13.91	1.78
3	Er(OTf) <sub>3</sub>	0.0035	62.1	11.00	1.91
4	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.0034	67.6	12.54	1.96

<sup>a</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

<sup>b</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R<sub>3</sub> ( $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$ ) per  $\alpha=0.5$

Degut a la variació de l'energia d'activació front a la conversió que s'obtenia amb els sistemes catalitzats amb el BF<sub>3</sub>·MEA, figura 3.17, no es va poder ajustar el procés reactiu a un model teòric segons el mètode de Criado. Es va pensar que aquesta variació de l'energia d'activació podria ser deguda a un canvi del sistema reactiu durant la reacció degut a les diferents espècies iniciadores que es formen. Per aquesta raó es van calcular les rectes de Coats-Redfern a conversions baixes, entre 20-40%, per ajustar un model al primer procés reactiu i unes altres rectes per a conversions elevades, entre 40-90%, per tal d'ajustar a un segon procés reactiu. Després de comparar les regressions i les energies d'activació es va escollir com a model adient per a conversions baixes el A<sub>4</sub> i per a conversions elevades el n=1.5, m=0.5.

A la taula 3.9 es mostren els valors d'energia d'activació, de factor pre-exponencial i de la constant de velocitat trobats on podem observar que un increment en la proporció d'iniciador fa augmentar l'energia d'activació, el factor pre-exponencial i la constant de velocitat.

**Taula 3.9:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pels sistemes estudiats iniciats amb 1 i 3 phr de  $BF_3 \cdot MEA$

Mostra	Formulació	phr	Ea		ln A		$k_{140^\circ C} \cdot 10^3$	
			(kJ/mol)		$(s^{-1})$		$(s^{-1})$	
			(20-40)% <sup>a</sup>	(40-90)% <sup>b</sup>	(20-40)% <sup>c</sup>	(40-90)% <sup>d</sup>	(20-40)%	(40-90)%
1	DGEBA/PC 2:1	1	75.4	71.22	16.42	15.99	3.86	8.59
2	DGEBA/PC 2:1	3	83.9	76.4	19.27	17.86	5.62	12.30

<sup>a</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.3$

<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.7$

<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic  $A_4$   $g(\alpha) = (-\ln(1-\alpha))^{-1/4}$  per  $\alpha=0.3$

<sup>d</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic  $n=1.5, m=0.5$   $g(\alpha) = ((1-\alpha)\alpha^{-1})^{-0.5}(0.5)^{-1}$  per  $\alpha=0.7$

### 3.2.2.2. Estudi per FTIR

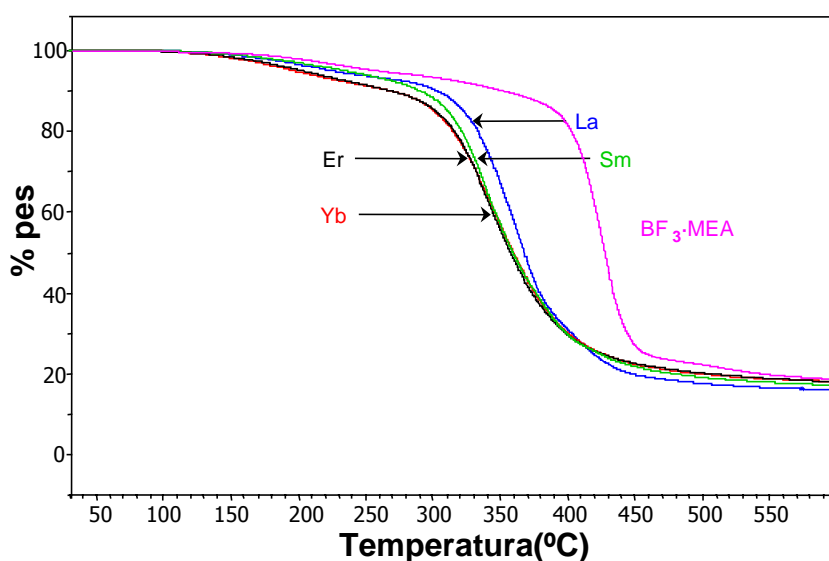
Els assaigs realitzats mitjançant FTIR del curat de les mostres amb diferents catalitzadors van confirmar en tots els casos la no incorporació química del carbonat a la xarxa ja que no s'observa l'aparició de la banda corresponent al carbonat lineal. L'única diferència observable fou la desaparició de la banda d'epòxid a  $915 \text{ cm}^{-1}$  que era més ràpida quant més àcid era el catalitzador utilitzat en el cas dels triflats de lantànid.

### 3.2.2.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Es va estudiar l'estabilitat tèrmica dels materials obtinguts a partir de la mescla en la proporció DGEBA/PC 2:1 molar amb tots els iniciadors catiònics utilitzats.

S'observa a la figura 3.18 que l'estabilitat dels materials obtinguts amb tots els triflats utilitzats és semblant tot i que l'obtingut amb lantà mostra una temperatura de degradació màxima quelcom més alta. Tanmateix no hi ha diferències significatives a l'inici de la pèrdua de pes ni tampoc en el residu final, però hi ha una pèrdua en la

zona d'evaporació del PC que ha quedat atrapat durant el curat, una mica més alta per als iniciadors d'iterbi i d'erbi. Podem observar que el material obtingut utilitzant com a catalitzador el  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  té una temperatura de màxima degradació més alta que les dels obtinguts amb els triflats de lantànid, el que estaria d'acord amb una  $T_g$  més elevada per aquest material. També s'observa que des de temperatures relativament baixes aquest material comença a perdre pes, encara que de forma menys acusada que amb els triflats.



**Figura 3.18:** Corbes termogravimètriques de DGEBA/PC en proporció molar 2:1 iniciades amb 1 phr dels diferents triflats de lantànid utilitzats i 3 phr de  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  curades al DSC, sota atmosfera de  $\text{N}_2$

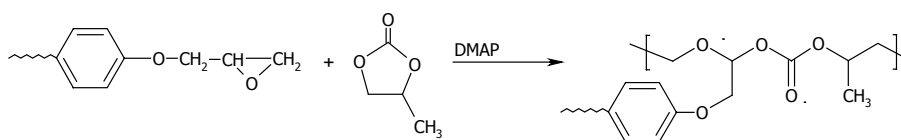
### 3.2.3. Estudi del curat de la mescla reina de DGEBA/PC amb DMAP

Per tal de comprovar si mitjançant un mecanisme no catiònic es podien introduir unitats carbonat químicament unides a la xarxa, també es va estudiar el curat de la mescla DGEBA/PC 2:1 molar utilitzant com a iniciador aniònic la N,N-dimetilaminopiridina (DMAP).

Està descrit que l'homopolimerització aniònica<sup>85</sup> de carbonats cíclics dóna lloc als corresponents carbonats lineals podent-se donar també descarboxilacions igual que a

l'homopolimerització catiònica.<sup>10,22,26</sup> Pel que fa a la mida de l'anell, l'homopolimerització per als carbonats de cinc membres no es dona completament com en el cas dels carbonats de sis membres,<sup>10</sup> però no s'han trobat referències per la copolimerització aniònica de carbonats cíclics de cinc membres i epòxids.

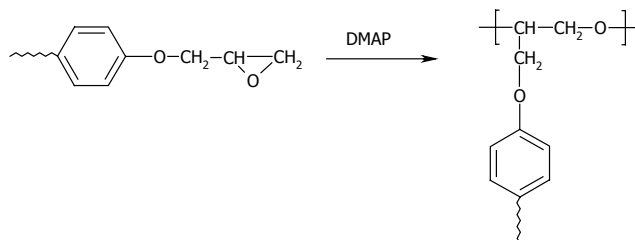
La utilització d'un iniciador aniònic en la copolimerització d'una reïna epoxi amb PC no pot donar-se a través de cap intermedi espiroortocarbonat com en el cas de les polimeritzacions catiòniques. Així doncs ha de seguir un típic mecanisme de copolimerització per donar el corresponent poli(èter-carbonat).<sup>130</sup>



**Figura 3.19:** Copolimerització aniònica d'una reïna glicidílica amb PC

Es pot preveure que a més de la copolimerització es doni l'homopolimerització del DGEBA (figura 3.20.a) i l'homopolimerització del carbonat (figura 3.20.b), malgrat que en baixa proporció degut a la mida de l'anell.

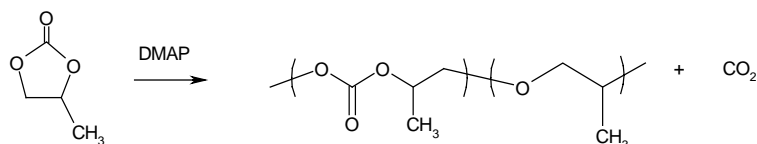
#### a. Homopolimerització de l'epòxid



<sup>130</sup> M. Murayama, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **31**, 919 (1998).



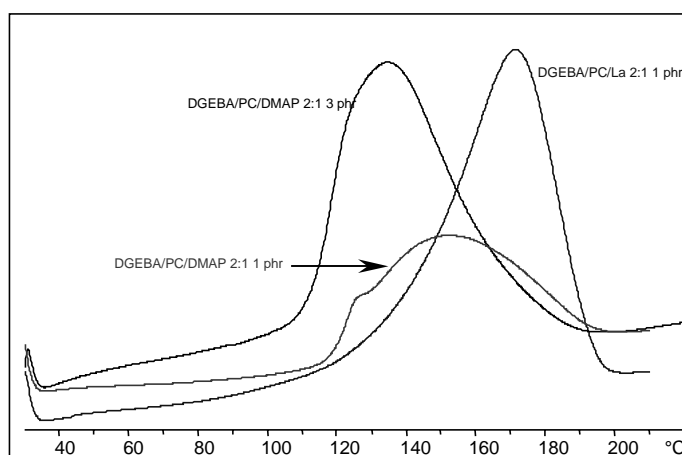
## b. Homopolimerització del carbonat



**Figura 3.20:** Reaccions que competeixen amb la copolimerització durant el curat de DGEBA i PC aniónicament

## 3.2.3.1 Estudi per DSC i FTIR

Es va realitzar el curat del DGEBA/PC en proporció 2:1 molar amb 1 i 3 phr de DMAP per tal de comparar-ho amb la mateixa proporció anteriorment utilitzada amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$ . S'observa a la figura 3.21 que amb DMAP la reacció té lloc a temperatures més baixes, que disminueixen a l'augmentar la proporció d'iniciador.



**Figura 3.21:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  de curat de les mescles DGEBA/PC 2:1 amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i amb 1 i 3 phr de DMAP

A la taula 3.10 s'observa que el material té una  $T_g$  superior quan curem amb 3 phr de DMAP el que indicaria que el grau de curat assolit és més gran i a més la

mesura de l'entalpia ens indica que són necessaris 3 phr de DMAP per arribar a un grau de curat del mateix ordre que l'obtingut amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$ . La utilització de 3 phr de DMAP porta a un material amb una  $T_g$  més alta que amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$  si be quelcom inferior a l'assolida amb 3 phr de  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  que era de  $86^\circ\text{C}$ .

**Taula 3.10:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC en el curat de barreges DGEBA/PC en proporció 2:1 amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i DMAP com a iniciadors

Mostra	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta h$ (J/g)	$\Delta h^a$ (kJ/ee)	$T_{\max}$ ( $^\circ\text{C}$ )
1	$\text{La}(\text{OTf})_3^b$	0.0036	59	400	86.7	172
2	DMAP <sup>b</sup>	0.0174	44	186	40.4	149
3	DMAP <sup>c</sup>	0.0522	82	341	75.5	135

<sup>a</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

<sup>b</sup> Mostres iniciades amb 1 phr

<sup>c</sup> Mostra iniciada amb 3 phr

L'estudi cinètic del curat amb la DMAP es va realitzar de forma anàloga al realitzat amb els triflats de lantànid per tal de comprovar el mecanisme que seguia aquest iniciador. Després de realitzar l'anàlisi isoconversional dels sistemes iniciats amb DMAP es va poder observar que el procés reactiu era molt complicat ja que l'energia d'activació obtinguda front a la conversió variava molt. Es va realitzar l'estudi pels mètodes de Coats-Redfern<sup>122</sup> i Criado<sup>123,124</sup> per tal de trobar l'energia d'activació calculada, el factor pre-exponencial i la constant de velocitat per al model adient al sistema reactiu. Amb aquests resultats mirant la gràfica obtinguda per Criado i els valors d'energia obtinguts per Coats-Redfern es va decidir escollir un model  $n+m=2$ , figura 3.22.

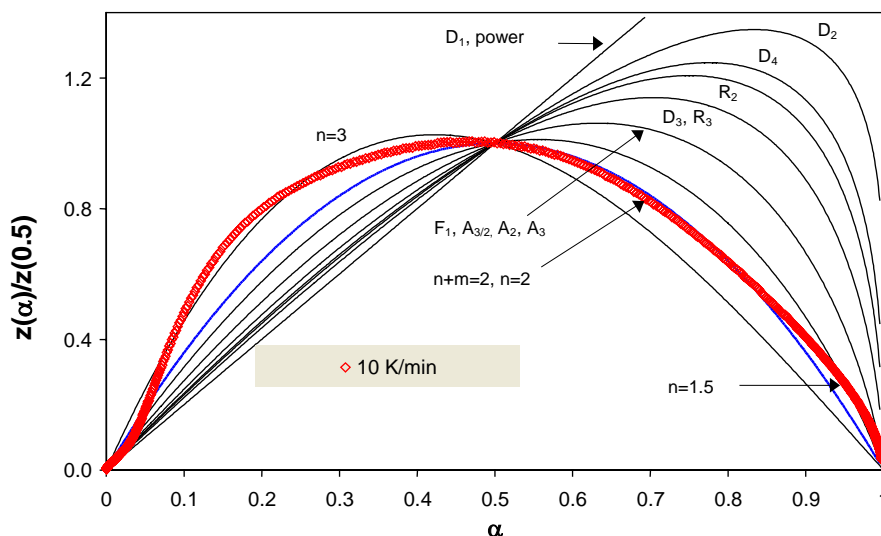


Figura 3.22: Representació front a la conversió dels valors obtinguts experimentalment a 10°C/min i dels obtinguts segons Criado per els models cinètics

Concretament es va escollir el model  $n=1.9$ ,  $m=0.1$  i amb aquest model es van calcular el factor pre-exponencial i la constant de velocitat, que queden recollits en la taula 3.11.

Taula 3.11: Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pel sistema estudiat 2:1 de DGEBA/PC iniciats amb 1 i 3 phr de la DMAP

Mostra	Formulació	phr	mols cat./ eq. epoxi	$E_a^a$ (kJ/mol)	$\ln A^b$ ( $s^{-1}$ )	$k_{140^\circ C} \cdot 10^3$ ( $s^{-1}$ )
1	DGEBA/PC 2:1	1	0.0174	97.8	23.50	6.91
2	DGEBA/PC 2:1	3	0.0522	80.1	18.83	13.42

<sup>a</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

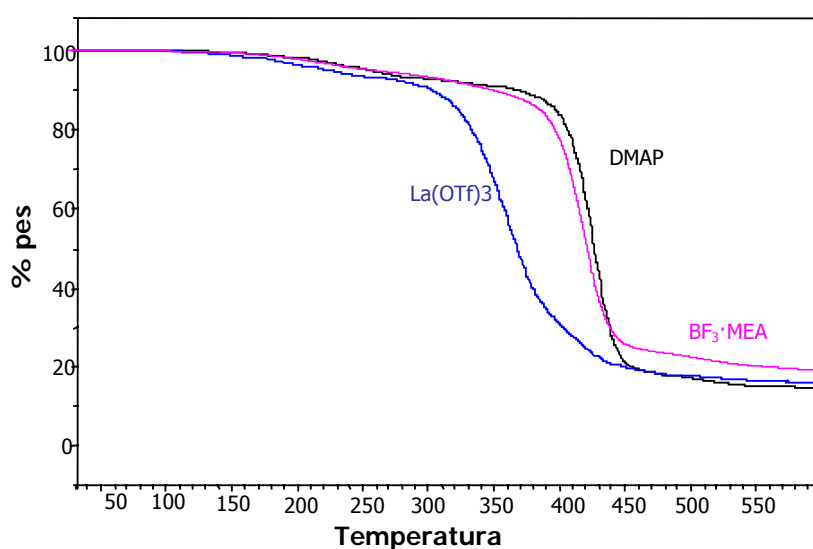
<sup>b</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic  $n=1.9, m=0.1$  ( $g(\alpha)=((1-\alpha)\alpha^{-1})^{-0.9}(0.9)^{-1}$ ) per  $\alpha=0.5$

En aquesta taula podem veure que tant l'energia d'activació com el factor pre-exponencial són més grans quan curem amb 1 phr mentre que la constant de velocitat és superior quan curem amb 3 phr cosa que era d'esperar degut a l'efecte catalític de la DMAP.

Els assaigs realitzats mitjançant FTIR del curat de les mostres amb DMAP van confirmar tant amb 1 com amb 3 phr la no incorporació química del carbonat a la xarxa ja que no s'observava l'aparició de la banda corresponent al carbonat lineal. L'únic que s'observava era la desaparició de la banda d'epòxid a  $915\text{ cm}^{-1}$  i el corresponent increment de les bandes a la zona dels èters.

### 3.2.3.2. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Es va estudiar l'estabilitat tèrmica del material obtingut amb DMAP i es va comparar amb l'obtingut amb els del  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i del  $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$ , figura 3.23. S'observa que amb DMAP s'obté un material amb una temperatura de degradació màxima més alta que amb el  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i similar a l'obtinguda amb el  $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$ . També s'observa una lleugera pèrdua de pes a temperatures baixes atribuïble al PC retintut a la xarxa, que en aquest cas sembla ser quelcom inferior respecte al  $\text{La}(\text{OTf})_3$ .



**Figura 3.23:** Corbes termogravimètriques dels materials obtinguts de mesclades de DGEBA/PC en proporció molar 2:1 iniciades amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i 3 phr de  $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$  i de DMAP, sota atmosfera de  $\text{N}_2$

### 3.3. Copolimerització de DGEBA amb la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC) i amb la 1,3-benzodioxolan-2-ona (CC)

Dels resultats anteriors va quedar el dubte de que es pogués generar en la mescla una petita proporció del SOC, però la volatilitat del PC desplaçés l'equilibri cap a la formació d'epòxid i carbonat. Per aquesta raó es va pensar de realitzar la copolimerització del DGEBA amb dos carbonats de cinc membres sintetitzats al laboratori, segons es recull al capítol anterior, com són la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC) i la 1,3-benzodioxolan-2-ona (CC), figura 3.24, ja que aquests al ser sòlids s'evitava la seva evaporació.

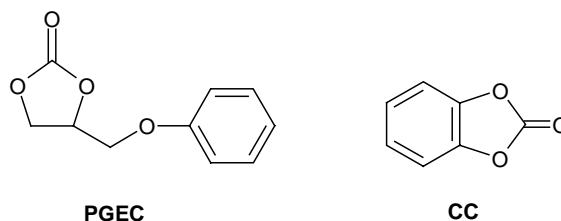


Figura 3.24: Estructura dels carbonats emprats

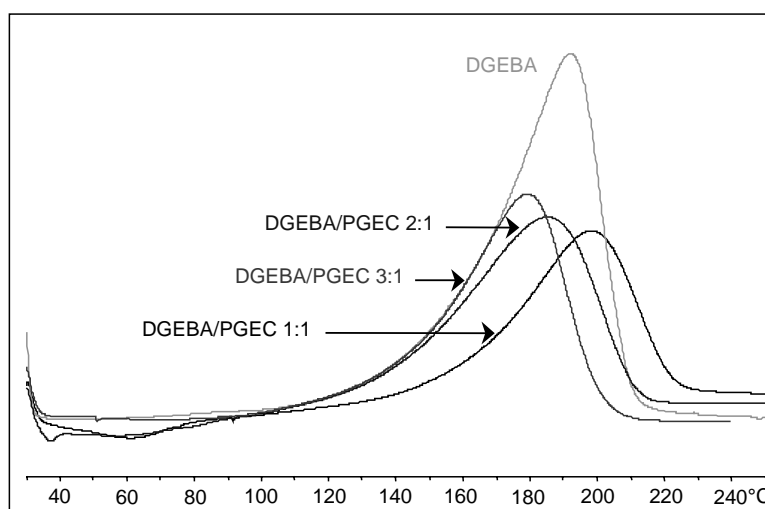
#### 3.3.1. Estudi de curat de la mescla reïna de DGEBA/PGEC

Es va realitzar la copolimerització utilitzant com a iniciador catiònic el triflat de lantà, que era d'esperar que transcorregués mitjançant un intermediari SOC que acabaria obrint-se i donant el corresponent poli(èter-carbonat), i com a iniciador aniònic la DMAP amb el qual no es formaria l'espíroortocarbonat donant una típica copolimerització aniònica.

### 3.3.1.1. Estudi per DSC

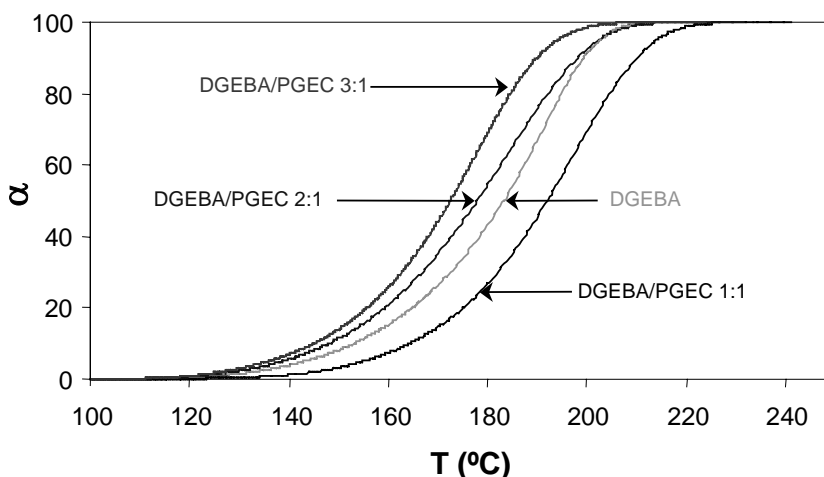
Es va fer un estudi del curat de diferents mescles de DGEBA/PGEC amb relacions molars 3:1, 2:1 i 1:1 utilitzant 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  com a iniciador catiònic i amb la proporció 2:1 utilitzant 1 i 3 phr de DMAP com a iniciador aniònic.

A la figura 3.25 es representen les corbes calorimètriques dels processos estudiats utilitzant  $\text{La}(\text{OTf})_3$ . Com es pot veure, pel que fa a la forma de l'exoterma de curat no es veuen diferències significatives a l'anar introduint carbonat a la mostra. Tal com es veu, a les mescles on hi ha carbonat, com més quantitat n'hi ha la reacció es dona a temperatures més altes a diferència del que passava amb el PC. Això podria ser degut a que el PGEC és sòlid i la seva introducció a la mostra fa que aquesta sigui cada cop més viscosa. També s'inclou la corba de l'homopolimerització de la reïna pura, el màxim de la qual apareix a temperatura inferior a la de la mescla en proporció 1:1. Per a les proporcions 3:1 i 2:1 les corbes s'inicien a la mateixa temperatura que la reïna pura malgrat que el màxim s'assoleix a temperatures lleugerament inferiors.



**Figura 3.25:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  del curat de DGEBA i de les mescles DGEBA/PGEC en proporcions 3:1, 2:1 i 1:1 iniciat amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$

A la figura 3.26 es representa la conversió front a la temperatura per a les diferents proporcions estudiades.



**Figura 3.26:** Grau de conversió front a la temperatura de curat obtingut dinàmicament per DSC del DGEBA i dels diferents sistemes de DGEBA/PGEC iniciats per 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Podem veure a la figura que per una determinada temperatura obtenim un grau de curat superior en la mostra en proporció 3:1, seguida de la 2:1 i que la proporció 1:1 té un grau de curat inferior a l'obtingut per la reïna pura.

A la taula 3.12, si observem les mostres iniciades amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$ , podem veure que l'addició de PGEC fa baixar la  $T_g$  de forma progressiva i que la presència de carbonat disminueix el valor de l'entalpia per equivalent d'epoxi, malgrat que no de forma proporcional al carbonat afegit.

Curant aniònicament amb la DMAP veiem que la mostra amb 1 phr té una  $T_g$  superior que la curada amb 3 phr, a diferència del que havíem observat amb el PC. Pel que fa a l'entalpia despresa és pràcticament igual en les dues mostres. Això indicaria que és suficient 1 phr d'iniciador per assolir el curat total i que una proporció més gran d'iniciador tan sols incrementaria el nombre de finals de cadena donant una xarxa més expandida el que justificaria una disminució de la  $T_g$ .

**Taula 3.12:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC en el curat de barreges DGEBA/PGEC en diferents proporcions amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i 1 i 3 phr de DMAP com a iniciadors

Mostra	Formulació <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	T <sub>g</sub> (°C)	Δh (J/g)	Δh <sup>b</sup> (kJ/ee)	T <sub>max</sub> (°C)
1	DGEBA	$\text{La}(\text{OTf})_3^c$	0.0032	127	576	108.7	192
2	DGEBA/PGEC 3:1	$\text{La}(\text{OTf})_3^c$	0.0037	68	415	78.4	179
3	DGEBA/PGEC 2:1	$\text{La}(\text{OTf})_3^c$	0.0042	58	389	94.3	185
4	DGEBA/PGEC 1:1	$\text{La}(\text{OTf})_3^c$	0.0048	25	338	63.8	198
5	DGEBA/PGEC 2:1	DMAP <sup>c</sup>	0.0193	71	303	73.6	163
6	DGEBA/PGEC 2:1	DMAP <sup>d</sup>	0.0579	66	302	74.8	146

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

<sup>b</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

<sup>c</sup> Mostres iniciades amb 1 phr de DMAP

<sup>d</sup> Mostra iniciada amb 3 phr de DMAP

Es va realitzar també l'estudi cinètic de les mostres iniciades amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$  mitjançant calorimetria pel mètode de Coats-Redfern<sup>122</sup> i Criado<sup>123,124</sup> i es va trobar que el model que millor s'ajustava als processos estudiats era el model R<sub>3</sub>. A la taula 3.13 es recullen els valors d'energia d'activació obtingut per DSC per un  $\alpha=0.5$  i del factor pre-exponencial i constant d'Arrhenius pel model R<sub>3</sub>. S'observa que no hi ha un efecte clar de l'addició de PGEC sobre l'energia d'activació i el factor pre-exponencial, però que una primera addició de carbonat a la reïna pura té un efecte accelerant del curat, i que addicions posteriors porten a una desacceleració fins que a la mostra 1:1 la constant de velocitat arriba a ser inferior a la de la reïna pura. Això ens podria fer pensar que el carbonat intervé en la formació de l'espècie iniciadora, com havia estat demostrat per al PC mitjançant FTIR i que una major quantitat del carbonat sòlid porta a una major viscositat que produeix la desacceleració.



**Taula 3.13:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pels sistemes estudiats DGEBA/PGEC iniciats amb 1 phr de La(OTf)<sub>3</sub>

Mostra	Formulació <sup>a</sup>	mols cat./ eq. epoxi	Ea <sup>b</sup> (kJ/mol)	ln A <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>160°C</sub> · 10 <sup>3</sup> (s <sup>-1</sup> )
1	DGEBA	0.0032	80.3	14.73	0.52
2	DGEBA/PGEC 3:1	0.0037	77.6	14.59	0.96
3	DGEBA/PGEC 2:1	0.0042	72.9	13.03	0.74
4	DGEBA/PGEC 1:1	0.0048	82.4	15.20	0.46

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

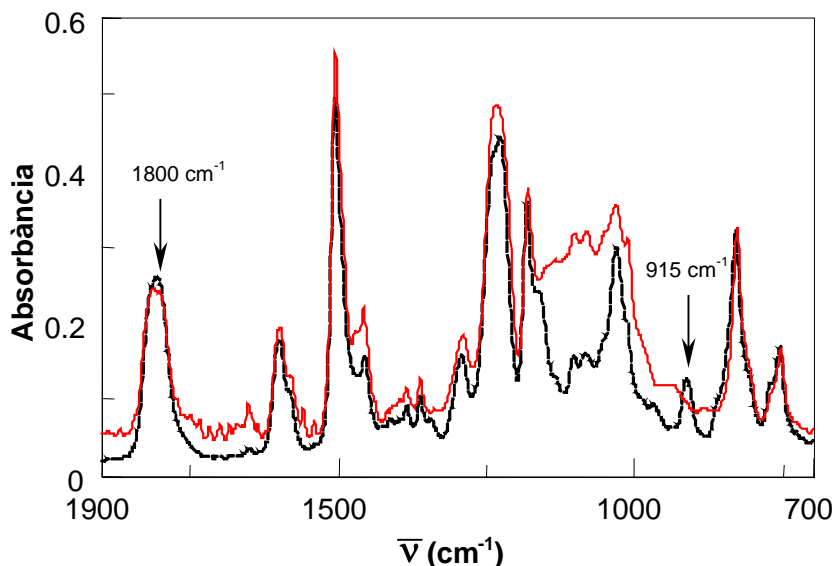
<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R<sub>3</sub> ( $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$ ) per  $\alpha=0.5$

### 3.3.1.2. Estudi per FTIR

Per FTIR es va estudiar el curat a diferents temperatures de la reïna DGEBA amb el carbonat PGEC en la proporció 2:1, tant amb La(OTf)<sub>3</sub> com amb DMAP, per comprovar si aquest carbonat s'incorporava a la xarxa polimèrica.

A la figura 3.27 es mostren els espectres inicial i final d'una mescla DGEBA/PGEC 2:1 curats amb 1 phr de DMAP. A l'espectre inicial de la mescla de reacció, quan encara no ha reaccionat, s'observen dues bandes característiques, una a 1800 cm<sup>-1</sup> corresponent al carbonil del carbonat cíclic i una altra a 915 cm<sup>-1</sup> corresponent a l'anell epòxid. En cap cas s'observava que la banda de 1800 cm<sup>-1</sup> es desplaçés cap a freqüències més baixes, com seria d'esperar al obrir-se el carbonat cíclic, mentre que la de l'epòxid acabava desapareixent. Això ens va indicar que el carbonat no reaccionava i quedava dins del polímer actuant com a plastificant, el que justificaria els baixos valors de T<sub>g</sub> assolits. D'altra banda es va realitzar una prova d'homopolimerització d'aquest carbonat amb DMAP i es va veure que la banda de carbonil del carbonat cíclic a 1800 cm<sup>-1</sup> anava desapareixent sense aparèixer la banda de carbonil del carbonat lineal a freqüències inferiors que indicaria l'homopolimerització.

Donat aquest resultat, es va atribuir la desaparició de la banda a una pèrdua de  $\text{CO}_2$ ,<sup>30,31</sup> però aquest resultat no s'observava en el curat de les barreges.



**Figura 3.27:** Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/PGEC 2:1 iniciada amb 1 phr de DMAP abans (—) i després (—) de curar

Per tal de veure l'efecte accelerant que tenia la introducció del carbonat es va estudiar la conversió de la banda d'epòxid front al temps per a la mostra DGEBA/PGEC 2:1 iniciada amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$ . Per calcular les conversions del grup epòxid es van utilitzar els canvis d'absorbància del pic a  $915 \text{ cm}^{-1}$  utilitzant com a patró intern la banda de  $1506 \text{ cm}^{-1}$  que correspon al fenil del DGEBA, ja que aquesta no varia al llarg del procés de curat. Les absorbàncies es van calcular en termes d'àrees mitjançant la llei de Lambert-Beer a partir de les absorbàncies normalitzades:<sup>131</sup>

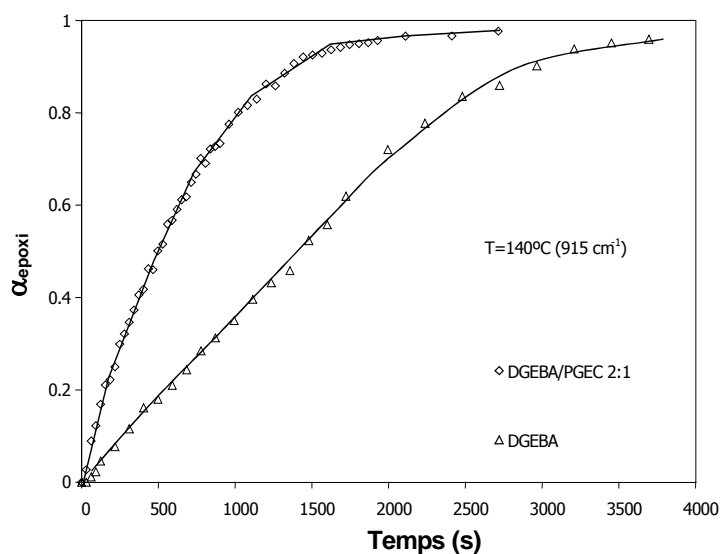
$$\alpha_{\text{epoxi}} = 1 - \left( \frac{\overline{A}_{915}^t}{\overline{A}_{915}^0} \right)$$

on  $\overline{A}^0$ ,  $\overline{A}^t$  són respectivament les absorbàncies normalitzades de l'epòxid abans i després de reaccionar durant un temps t.

<sup>131</sup> H. Fidman, J. Polym. Sci. C6, 183 (1963).

$$\left( \overline{A_{915}^0} = A_{915}^0 / A_{1506}^0 ; \overline{A_{915}^t} = A_{915}^t / A_{1506}^t \right)$$

A la figura 3.28 es representa l'evolució de l'epòxid en les mostres anteriorment comentades. S'observa que la presència de carbonat fa que la reacció d'homopolimerització es doni més ràpid, ja que la mostra que conté carbonat necessita bastant menys temps per arribar a una conversió total.



**Figura 3.28:** Conversions dels grups epoxi determinades per FTIR front al temps pel curat a 140°C del DGEBA i d'una mescla DGEBA/PGEC 2:1 amb 1 phr de La(OTf)<sub>3</sub>

En aquest cas s'ha utilitzat també el FTIR per estudiar la cinètica del procés de curat isotèrmic, pel curat catiònic. Es van utilitzar disset models cinètics i es van aplicar a la desaparició de la banda d'epòxid (915 cm<sup>-1</sup>) conseqüència de l'homopolimerització del DGEBA a la mescla DGEBA/PGEC 2:1 iniciada amb 1 phr de La(OTf)<sub>3</sub> a 140°C. D'aquest estudi es va concloure que el millor model cinètic era el R<sub>3</sub> degut a que era el que donava un millor ajust i una millor regressió. Es van calcular per aquest model els valors de l'energia d'activació i el factor pre-exponencial per cadascuna de les conversions que es recullen a la taula 3.14 i a partir d'ells la constant de velocitat. Com es pot veure la constant es manté pràcticament constant per a totes les conversions amb una lleugera tendència a la disminució degut a l'augment de la viscositat de la mescla.

**Taula 3.14:** Valors de energia d'activació, factors pre-exponencials i regressió per cadascuna de les conversions, calculades utilitzant el model cinètic  $R_3$  per al curat d'una mescla DGEBA/PGEC 2:1 amb 1 phr de  $La(OTf)_3$  a  $140^\circ C$

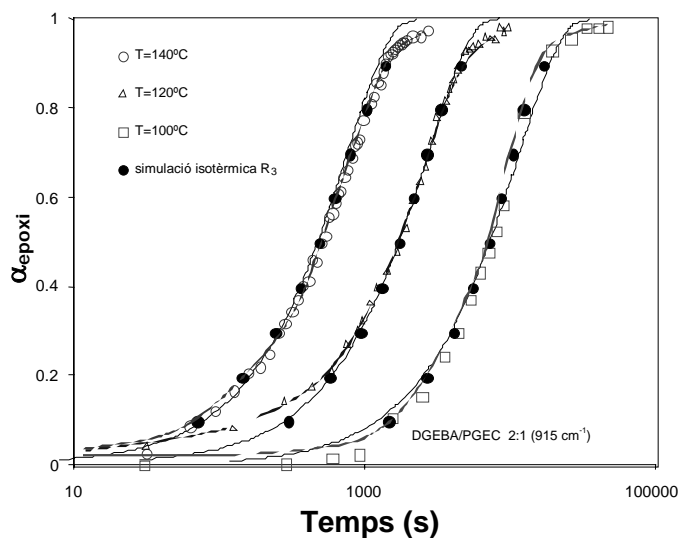
$\alpha$	epoxi ( $915\text{ cm}^{-1}$ )				
	$E_a^a$ (kJ/mol)	$\ln[g(\alpha)/A]^a$ (s)	$\ln A^b$ ( $s^{-1}$ )	$k_{140^\circ C} \cdot 10^3$ ( $s^{-1}$ )	r
0.1	97.6	-24.15	20.78	0.48	0.993
0.2	93.9	-22.32	19.68	0.47	0.998
0.3	91.2	-21.08	18.89	0.47	0.999
0.4	88.7	-19.97	18.11	0.44	0.996
0.5	86.5	-19.01	17.44	0.43	0.998
0.6	85.3	-18.43	17.09	0.43	1.000
0.7	83.0	-17.52	16.42	0.43	1.000
0.8	79.8	-16.31	15.43	0.41	1.000
0.9	80.6	-16.22	15.59	0.38	1.000

<sup>a</sup>  $\ln[g(\alpha)/A]$  i  $E_a$  es van calcular en base als experiments isotèrmics del FTIR, mitjançant l'ordenada a l'origen i el pendent de la recta  $\ln t = \ln[g(\alpha)/A] + E/RT$

<sup>b</sup>  $\ln A$  es va calcular utilitzant el model  $R_3$  i  $\ln[g(\alpha)/A]$

Per tal de comparar aquests resultats cinètics amb els obtinguts per calorimetria s'ha calculat el valor de la constant de velocitat dinàmica per DSC a  $140^\circ C$  i s'ha trobat un valor de  $0.28\text{ s}^{-1}$ . Aquest valor és del mateix ordre de magnitud que l'obtingut per FTIR a una  $\alpha=0.5$  tenint en compte que per FTIR el curat és isotèrmic i tan sols contempla l'evolució dels grups epoxi mentre que per DSC el curat és dinàmic i global.

A la figura 3.29 es comparen les corbes experimentals conversió-temps amb les obtingudes a partir dels paràmetres cinètics donats a la taula 3.14. Com es pot veure l'ajust entre corbes experimentals i calculades, salvat de l'inici de la reacció, és força bo.



**Figura 3.29:** Grau de conversió experimental per FTIR i simulat pel model  $R_3$  vers al temps per la mostra DGEBA/PGEC 2:1 amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  a diferents temperatures

### 3.3.1.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Es va realitzar el curat de la mostra dins de la termobalança per tal de descartar que es perdés el carbonat tal com passava amb el PC i es va comprovar que no s'evaporava. Per tant amb aquestes dades i les obtingudes per FTIR vam poder concloure que el PGEC no copolimeritzava amb el DGEBA i que quedava a la xarxa polimèrica atrapat actuant com a plastificant.

Els materials curats prèviament al calorímetre van ésser estudiats per termogravimetria comprovant-se que, malgrat que les temperatures de màxima degradació són similars, si que es veuen diferències tant a la temperatura d'inici de pèrdua de pes com al residu final, el que es justifica per la presència de carbonat no enllaçat químicament a la xarxa que s'elimina en major proporció en les mostres que contenen més carbonat, taula 3.15.

**Taula 3.15:** Dades termogravimètriques obtingudes per als materials curats amb 1 phr de  $La(OTf)_3$  dinàmicament al DSC

Mostra	Formulació <sup>a</sup>	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residu %
1	DGEBA	275	383	21
2	DGEBA/PGEC 3:1	220	378	16
3	DGEBA/PGEC 2:1	195	370	15
4	DGEBA/PGEC 1:1	185	383	13

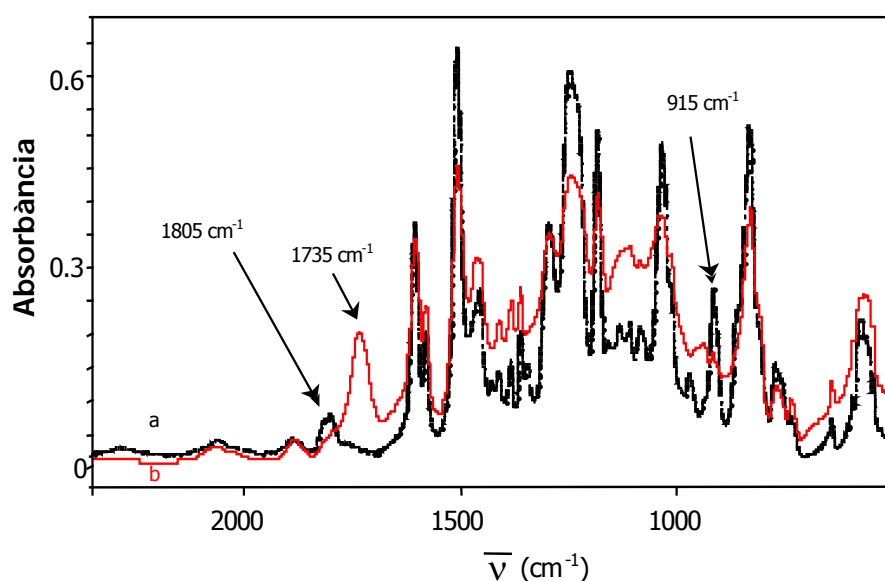
<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

### 3.3.2. Estudi de curat de la mescla reina de DGEBA/CC

Per últim, es va estudiar la copolimerització de la reina amb un altre carbonat cíclic de cinc membres, en aquest cas aromàtic, la 1,3-benzodioxolan-2-ona (CC), sintetitzat al laboratori segons es recull al capítol 2. La copolimerització es va dur a terme utilitzant com iniciador catiònic el triflat de lantà.

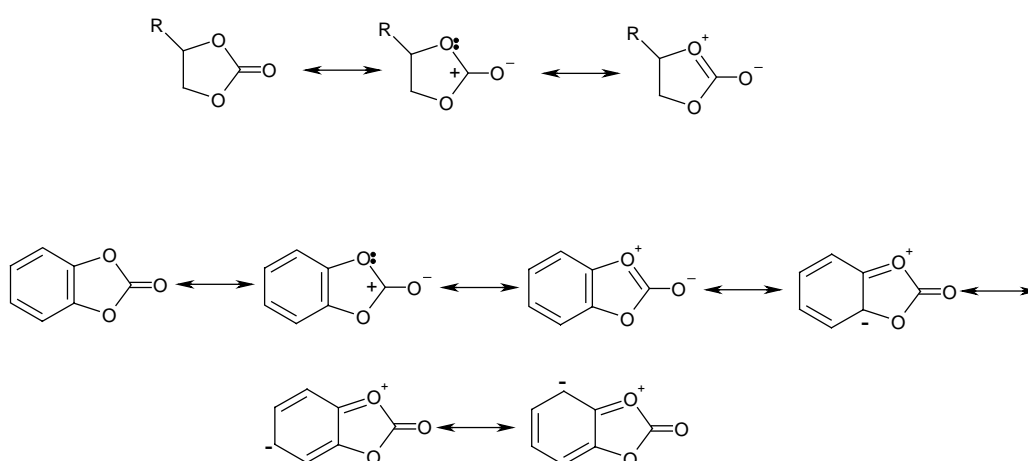
#### 3.3.2.1. Estudi per FTIR

Per tal de comprovar des d'un inici si la reacció amb el carbonat es donava, es va seguir el curat de la reacció mitjançant FTIR i es va veure que aquest carbonat s'incorporava a la xarxa ja que la banda inicial de  $1805\text{ cm}^{-1}$  corresponent al carbonil del carbonat cíclic de l'espectre abans de curar (a) desapareixia a l'espectre final (b) mentre que es formava una nova banda a  $1735\text{ cm}^{-1}$  corresponent al carbonil del carbonat obert i també desapareixia la banda de l'epòxid de  $915\text{ cm}^{-1}$ , com es pot observar a la següent figura.



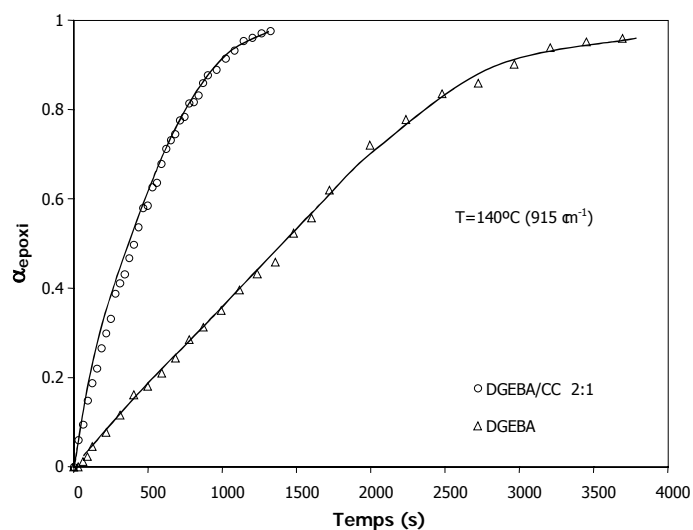
**Figura 3.30:** Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/CC 2:1 iniciada amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  abans (a) i després (b) de curar

Una possible explicació a que el CC formi el SOC podria ser que en aquest cas el carboni carbonílic és més electrófil, amb una  $\delta(+)$  més elevada, degut a que el parell d'electrons dels oxígens adjacents poden deslocalitzar-se en l'anell aromàtic, mentre que en els altres carbonats utilitzats únicament poden disminuir la càrrega positiva del carboni carbonílic, com es mostra a la figura 3.31.



**Figura 3.31:** Formes ressonants dels carbonats cíclics alifàtics i del CC

A la figura 3.32 es representa la conversió del grup epoxi a l'homopolimerització del DGEBA i al curat de DGEBA/CC 2:1 iniciats amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i s'observa que el carbonat també juga un paper accelerant en la reacció i que la mostra que conté el carbonat necessita per polimeritzar només una quarta part del temps que necessita la reïna sola per arribar a la conversió total.



**Figura 3.32:** Conversions dels grups epoxi, determinades per FTIR, front al temps pel curat a  $140^\circ\text{C}$  d'una mescla DGEBA/CC 2:1 i del DGEBA amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$

No s'ha representat la conversió del carbonat degut a que part sublima durant el procés de curat, aquest fet ha estat confirmat realitzant el curat dins la termobalança.

En aquest cas, igual que per al PGEC, també s'ha realitzat l'estudi de la cinètica dels processos isotèrmics mitjançant FTIR utilitzant els mateixos models cinètics i aplicant-los a la desaparició de la banda d'epòxid ( $915\text{ cm}^{-1}$ ). D'aquest estudi es va concloure que el model cinètic que més s'ajustava era el  $R_3$ . Es van calcular per a aquest model els valors de l'energia d'activació i el factor pre-exponencial per cadascuna de les conversions i les constats de velocitat recollits a la taula 3.16. La constant es manté pràcticament constant per a totes les conversions, sense la lleugera tendència a la disminució observada per al PGEC.



**Taula 3.16:** Valors d'energia d'activació, factor pre-exponencials i regressió per cadascuna de les conversions, calculades utilitzant el model cinètic  $R_3$  per al curat de DGEBA/CC 2:1 amb 1 phr de  $La(OTf)_3$  a  $140^\circ C$

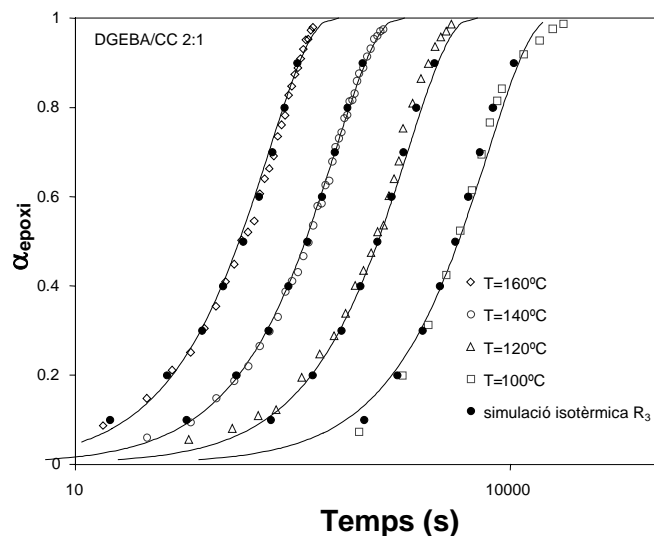
epoxi ( $915\text{ cm}^{-1}$ )					
$\alpha$	$E_a^a$ (kJ/mol)	$\ln[g(\alpha)/A]^a$ (s)	$\ln A^b$ ( $s^{-1}$ )	$k_{140^\circ C} \cdot 10^3$	r
0.1	90.3	-22.09	18.72	0.51	0.995
0.2	81.9	-19.01	16.37	0.56	0.998
0.3	78.4	-17.45	15.27	0.52	0.999
0.4	77.0	-16.76	14.90	0.54	1.000
0.5	75.4	-15.98	14.40	0.52	1.000
0.6	74.4	-15.45	14.12	0.53	1.000
0.7	73.7	-15.06	13.95	0.54	1.000
0.8	74.0	-14.92	14.04	0.55	1.000
0.9	77.0	-15.57	14.95	0.57	0.999

<sup>a</sup>  $\ln[g(\alpha)/A]$  i  $E_a$  es van calcular en base als experiments isotèrmics del FTIR, mitjançant l'ordenada a l'origen i la pendent de la recta  $\ln t = \ln[g(\alpha)/A] + E/RT$

<sup>b</sup>  $\ln A$  es va calcular utilitzant el model  $R_3$  i  $\ln[g(\alpha)/A]$

Si comparem aquestes constants de velocitat amb les calculades per la mescla DGEBA/PGEC 2:1 veiem que el CC a més d'incorporar-se a la xarxa té un efecte accelerant més gran.

A la figura 3.33 es comparen les corbes experimentals conversió-temps amb les obtingudes a partir dels paràmetres cinètics donats a la taula 3.16. Com es pot veure l'ajust entre corbes experimentals i calculades és força bo.

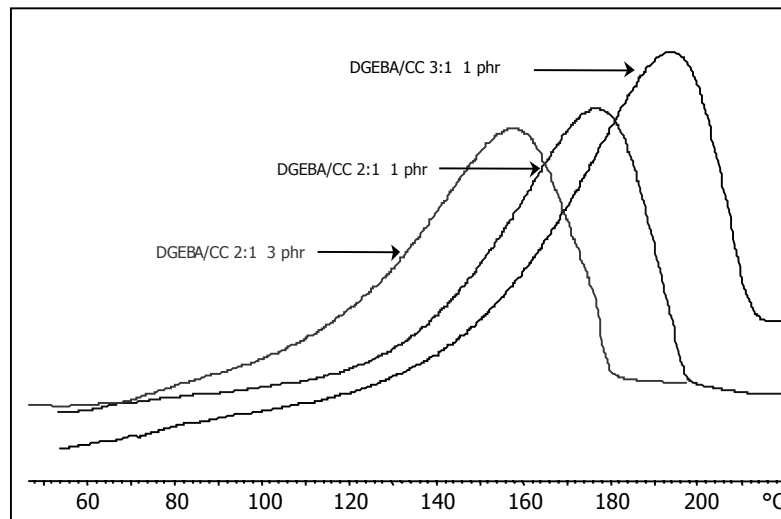


**Figura 3.33:** Grau de conversió experimental per FTIR i simulat pel model  $R_3$  vers al temps per la mostra DGEBA/CC 2:1 amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  a diferents temperatures

### 3.3.2.2. Estudi per DSC

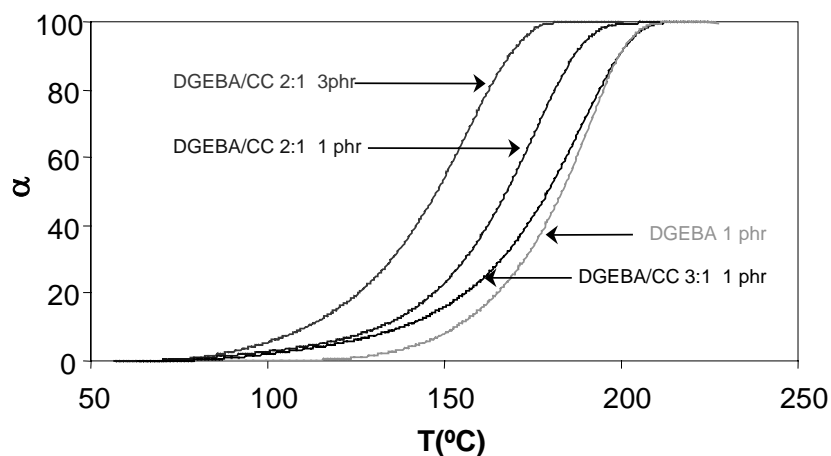
Es va estudiar la copolimerització catiònica de mescles de reïna/carbonat en proporcions 3:1 i 2:1 molars amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  com a iniciador i a més per a la mescla en proporció 2:1 es van utilitzar 3 phr d'iniciador.

Com s'observa a la figura 3.34, la introducció del carbonat en la mescla reactiva fa que la reacció es doni a temperatures inferiors tot i que la introducció del carbonat fa augmentar la viscositat de la mescla. Aquest resultat podria indicar que a la formació de l'espècie iniciadora hi juga un paper important el carbonat, si bé en aquest cas la coordinació del carbonat amb l'iniciador no s'ha pogut confirmar per FTIR. Si comparem les corbes obtingudes amb la mateixa proporció molar però variant la quantitat d'iniciador podem veure que a més quantitat de triflat a la mostra més baixa és la temperatura del màxim, com era d'esperar.



**Figura 3.34:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de les mescles DGEBA/CC 3:1 i 2:1 amb 1 phr de  $La(OTf)_3$  i en proporció 2:1 amb 3 phr de  $La(OTf)_3$

A la figura 3.35 es representa la conversió front la temperatura dels diferents sistemes estudiats amb el CC i podem veure que per una temperatura donada, com per exemple a 180°C, per al DGEBA obtenim un 43% de conversió, per la mostra en proporció 3:1 un 51%, per la mostra 2:1 catalitzada amb 1 phr un 78% i per la mateixa proporció, però curada amb 3 phr un 100% de conversió.



**Figura 3.35:** Grau de conversió front a la temperatura de curat, obtinguts dinàmicament per DSC, del DGEBA i dels diferents sistemes de DGEBA/CC iniciats amb  $La(OTf)_3$

A la taula 3.17 s'observen les dades calorimètriques obtingudes de les mostres anteriors. S'observa que la  $T_g$  és superior quan menys quantitat de carbonat tenim en la mescla i que augmenta quan es cura amb proporcions d'iniciador inferiors. S'ha de tenir en compte la facilitat de sublimació del CC i que les altes temperatures necessàries per a curar amb 1 phr de catalitzador implica una major pèrdua de CC per sublimació. Això explicaria els valors de  $T_g$  i d'entalpia per equivalent epòxid obtinguts.

**Taula 3.17:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC en el curat de barreges DGEBA/CC en proporció 3:1 i 2:1 amb 1 phr de  $La(OTf)_3$  i amb proporció 2:1 amb 3 phr de  $La(OTf)_3$  com a iniciador

Mostra	Formulació <sup>a</sup>	mols cat./ eq. epoxi	$T_g$ (°C)	$\Delta h$ (J/g)	$\Delta h^b$ (kJ/ee)	$T_{max}$ (°C)
1	DGEBA <sup>c</sup>	0.0032	127	576	108.7	192
2	DGEBA/CC 3:1 <sup>c</sup>	0.0036	104	392	83.9	191
3	DGEBA/CC 2:1 <sup>c</sup>	0.0038	90	348	78.9	178
4	DGEBA/CC 2:1 <sup>d</sup>	0.0131	80	402	92.9	157

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

<sup>b</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

<sup>c</sup> Mostres iniciades amb 1 phr de  $La(OTf)_3$

<sup>d</sup> Mostra iniciada amb 3 phr de  $La(OTf)_3$

Per DSC i aplicant els mètodes de Coats-Redfern<sup>122</sup> i Criado<sup>123,124</sup> es van realitzar els càlculs per decidir el model que més s'ajustava als processos estudiats i es va concloure que seguien el model  $R_3$ . Els valors calculats es recullen a la taula 3.18. Com es pot veure no hi ha una dependència, amb l'addició de CC, ni en l'energia d'activació ni en el factor pre-exponencial, però la constant de velocitat augmenta quan va augmentant la proporció de carbonat a la mostra.

Comparant el resultat obtingut per FTIR de la constant de velocitat per a la mostra DGEBA/CC 2:1 curada a 140°C, que va ser de 0.52 s<sup>-1</sup> per una  $\alpha=0.5$ , amb l'obtingut mitjançant DSC per a una temperatura de 140°C (taula 3.18) podem observar que són del mateix ordre de magnitud tot i que mitjançant DSC es treballa dinàmicament i s'avalua el global de la reacció i que mitjançant FTIR es treballa isotèrmicament i s'avalua l'evolució dels grups epoxi.

**Taula 3.18:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pels sistemes estudiats DGEBA i DGEBA/CC iniciats amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Mostra	Formulació <sup>a</sup>	$E_a^b$ (kJ/mol)	$\ln A^c$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{140^\circ\text{C}} \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
1	DGEBA	80.3	14.73	0.18
2	DGEBA/CC 3:1	67.6	11.30	0.23
3	DGEBA/CC 2:1	72.5	13.31	0.40

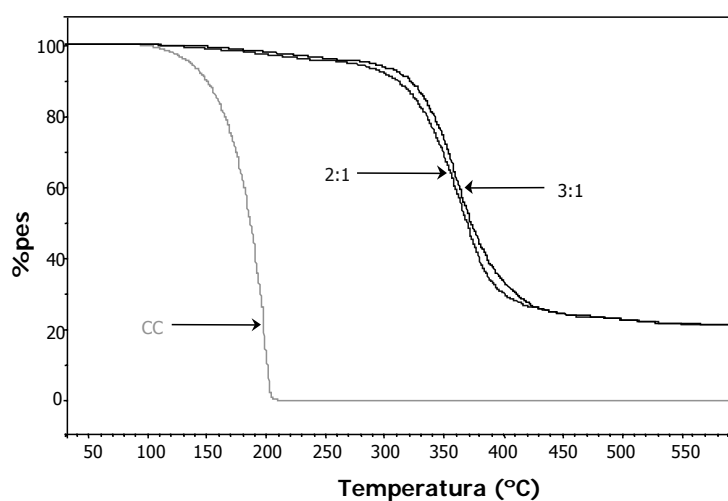
<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic  $R_3$  ( $g(\alpha)=(1-(1-\alpha)^{1/3})$ ) per  $\alpha=0.5$

### 3.3.2.4 Estudi de l'estabilitat tèrmica

A la figura 3.36 podem veure les corbes termogravimètriques de les dues mostres, DGEBA/CC 2:1 i 3:1 iniciades amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i la del CC lliure on podem veure la seva completa sublimació abans dels 200°C.



**Figura 3.36:** Corbes termogravimètriques de CC i de materials curats DGEBA/CC en proporció molar 3:1 i 2:1 amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$ , sota atmosfera de  $\text{N}_2$

La presència d'un major nombre d'unitats carbonat a la xarxa podria ser la causa de la lleugera menor estabilitat tèrmica de la mostra 2:1.

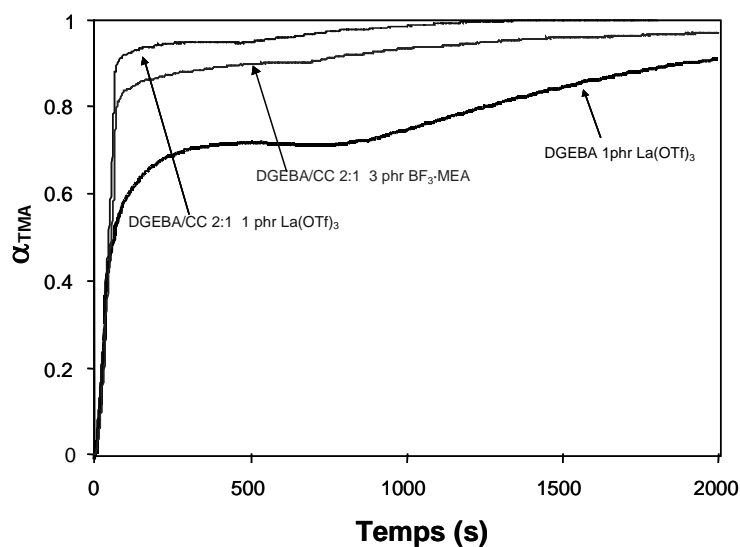
### 3.3.2.4 Estudi de la contracció durant el procés de curat

Un dels objectius d'aquest treball ha estat l'estudi de la contracció d'aquest materials per veure si per copolimerització amb carbonats cíclics s'aconsegueix reduir la contracció respecte al DGEBA. Donat que el CC és l'únic carbonat de cinc membres d'entre els estudiats que en part s'ha incorporat a la xarxa s'ha estudiat la contracció durant el curat mitjançant anàlisi termomecànica (TMA). Mitjançant aquesta tècnica podem estudiar el grau de contracció que sofreix la mostra al llarg del procés de curat. L'encongiment ( $\Delta L=L_t-L_0$ ) es mesura aplicant una força de 0.01 N sota atmosfera de nitrogen. El grau d'encongiment en el TMA es calcula segons l'expressió següent:

$$\alpha_{TMA} = \frac{L_t - L_0}{L_{inf} - L_0}$$

on  $L_0$ ,  $L_t$  i  $L_{inf}$  són, respectivament, els valors del gruix de la mostra abans de curar, a un temps  $t$  del procés de curat i quan la mostra està totalment curada.

Per a comparar s'ha inclòs a l'estudi la mateixa mostra curada amb 3 phr de  $BF_3 \cdot MEA$ . A la figura 3.37 es representa el grau d'encongiment que sofreixen les mostres durant el curat. Podem veure que la introducció de CC afavoreix que la contracció es doni majoritàriament abans del punt de gelificació, el que és important per reduir les tensions al material final donat que quan el material està en un estat líquid (pregelificació) la contracció que sofreix no produeix tensions internes al material, ja que pot fluir, mentre que quan el material ha superat la gelificació qualsevol canvi de volum que pugui sofrir provoca tensions, donant lloc a l'aparició de porus i esquerdes.



**Figura 3.37:** Grau d'encongiment vers al temps de curat a 140°C al TMA de DGEBA i DGEBA/CC iniciats amb 1 phr de  $La(OTf)_3$  i DGEBA/CC iniciat amb 3 phr de  $BF_3 \cdot MEA$

Si comparem les dues mostres amb carbonat, iniciades amb  $La(OTf)_3$  i amb  $BF_3 \cdot MEA$ , podem veure que la del triflat és la que té menys contracció després de la gelificació i per tant des d'aquest punt de vista podríem considerar que el  $La(OTf)_3$  és millor iniciador que el  $BF_3 \cdot MEA$ .





# ***Capítol 4.***

***Copolimerització de DGEBA amb  
carbonats de sis membres***



#### 4.1. Antecedents

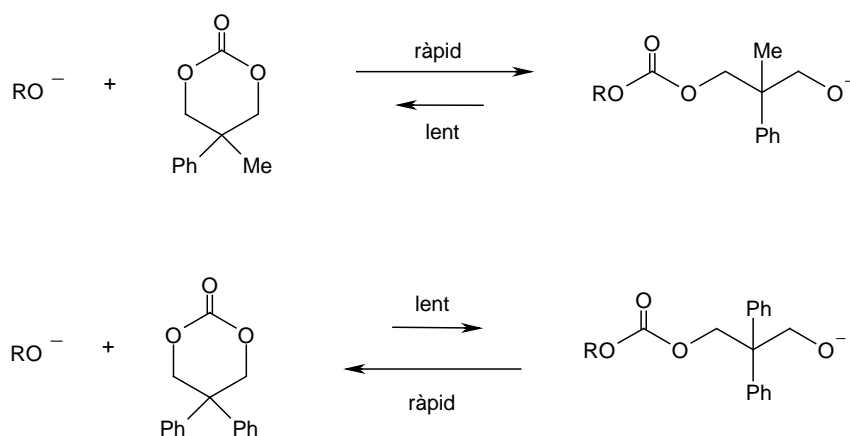
Degut als resultats obtinguts amb els carbonats de cinc membres es va decidir utilitzar els carbonats cíclics de sis membres que, com ja s'ha comentat a la introducció, poden homopolimeritzar tant catiònica com aniònicament amb més facilitat que els de cinc membres.<sup>24</sup>

Kricheldorf i col·laboradors van realitzar l'estudi de l'homopolimerització catiònica amb triflat de metil de dos carbonats cíclics de sis membres, la 1,3-dioxan-2-ona (TMC)<sup>27</sup> i la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (DMTMC),<sup>26</sup> i van obtenir policarbonats amb pesos moleculars i rendiments moderats. A més van observar la formació d'unitats polièter degudes a una parcial descarboxilació durant la polimerització.

Endo i col·laboradors<sup>28,87,132</sup> van realitzar l'estudi de l'homopolimerització aniònica d'una sèrie de carbonats cíclics de sis membres amb substituents a la posició 5. Els polímers obtinguts tenien pesos moleculars més elevats que els obtinguts mitjançant homopolimerització catiònica. També van observar l'existència d'un equilibri de despolimerització que era més important quan més voluminosos eren els substituents en la posició 5, figura 4.1.

---

<sup>132</sup> J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2489 (1998).

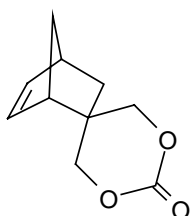


**Figura 4.1:** Equilibri de polimerització-despolimerització catalitzat anònicament de carbonats cíclics de sis membres

El mateix grup<sup>133</sup> va estudiar la copolimerització catiònica d'oxetans amb el TMC i van observar que aquesta es donava en blocs i que la reacció del carbonat no començava fins que la de l'oxetà no havia acabat, fins i tot afegint aquest últim quan havia reaccionat més de la meitat de carbonat.

A diferència de la copolimerització d'oxetans, la copolimerització de reines epoxi amb carbonats cíclics transcorre mitjançant un intermediari espiroortocarbonat (SOC), com s'ha comentat en el capítol anterior, que acaba obrint-se i donant el corresponent poli(èter-carbonat).<sup>74,114</sup>

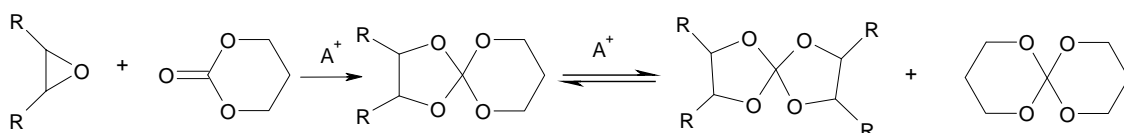
El grup d'Endo va realitzar l'estudi de copolimerització de diferents epòxids monofuncionals i difuncionals amb un carbonat de sis membres que té un substituent norborné, la 5,5-(biciclo[2.2.1]-2-hepten-5,5-iliden)-1,3-dioxan-2-ona (NCC), figura 4.2.



**Figura 4.2:** Estructura del NCC

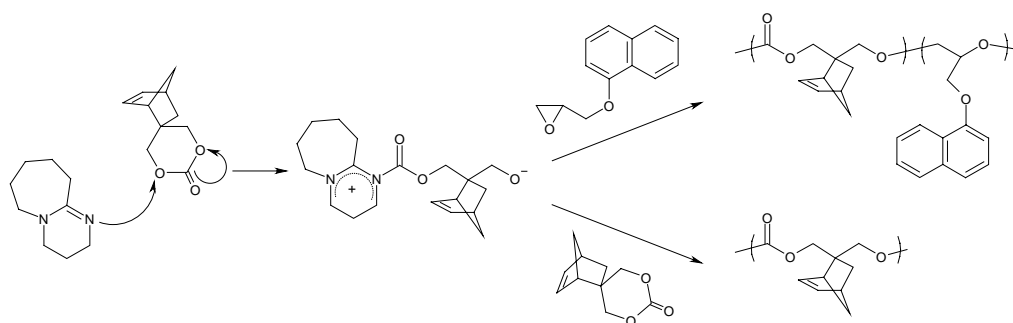
<sup>133</sup> T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **26**, 7106 (1993).

Van utilitzar un catalitzador catiònic d'antimoni i pogueren observar que un augment en la proporció de carbonat en les mostres portava a menys contracció en el polímer final i a més aquest polímer degradava a temperatures més baixes quan major era la quantitat de carbonat.<sup>134</sup> Van realitzar també l'estudi de la copolimerització de reïnes epoxi amb el TMC utilitzant com a catalitzador el  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  i van observar que la conversió dels carbonats era més ràpida durant la copolimerització que quan s'homopolimeritzaven.<sup>135</sup> A més van descriure que durant el procés reactiu es donaven una sèrie d'equilibris (figura 4.3) entre compostos intermedis que podien polimeritzar i copolimeritzar per a formar el material final.



**Figura 4.3:** Formació de SOCs no simètrics i posterior equilibri de transcetalització dels SOCs no simètrics fins a SOCs simètrics

El mateix grup va estudiar la copolimerització aniónica del NCC amb un glicidilèter utilitzant una amina com a iniciador, el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecè, DBU, observant que l'espècie iniciadora es formava a partir del NCC i el DBU donant un anió alcòxid que atacava després preferentment al grup carbonil del NCC.



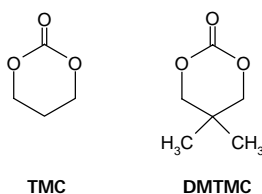
**Figura 4.4:** Copolimerització aniónica de NCC amb epòxids en presència de DBU

<sup>134</sup> T. Hino, N. Inoue, T. Endo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **42**, 5113 (2004).

<sup>135</sup> T. Ariga, T. Takata, T. Endo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **32**, 1393 (1994).

A més van observar que un increment de carbonat en el polímer reduïa la contracció i portava a  $T_g$  més elevades i els materials amb més quantitat de carbonat degradaven a temperatures més baixes.<sup>130</sup> Utilitzant un monòmer epoxídic monofuncional, el PGE, i el DMTMC amb la mateixa amina com a catalitzador, el DBU, van observar que el carbonat accelerava la reacció i s'incorporava al copolímer. Quan van substituir el PGE per un compost epoxídic multifuncional comprovaren que a més quantitat de carbonat menor era l'encongiment del material.<sup>136</sup>

Els carbonats seleccionats per a la copolimerització amb la reina de DGEBA van ser la 1,3-dioxan-2-ona (TMC) i la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (DMTMC) sintetitzats al laboratori tal com s'indica al capítol 2, figura 4.5.



**Figura 4.5:** Estructures dels carbonats cíclics de sis membres utilitzats

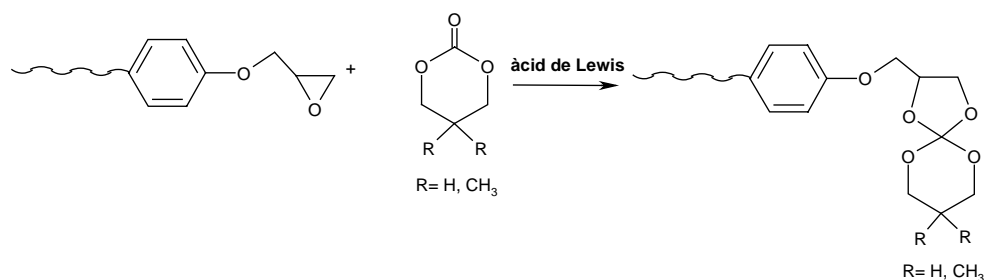
#### 4.2. Estudi del curat catiònic de les mesclures reina de DGEBA/carbonats cíclics de sis membres amb triflats de lantànid

Es va realitzar l'estudi del curat de diferents sistemes DGEBA/TMC i DGEBA/DMTMC utilitzant com a iniciadors catiònics els triflats de lantà i d'iterbi. Es van escollir els triflats d'iterbi i lantà per tal de veure si hi havia diferències a la reactivitat dels monòmers quan es variava l'acidesa del catalitzador tant en l'efecte accelerant com a l'estructura de la xarxa final, tal com s'havia observat en la copolimerització de DGEBA amb lactones.<sup>128</sup> Era d'esperar que la reacció de copolimerització de la reina amb aquests carbonats transcorregués mitjançant la formació de l'intermedi espiroortocarbonat corresponent, figura 4.6.a, per arribar al poli(èter-carbonat), figura 4.6.b.<sup>74</sup> A més, es podria esperar que competissin l'homopolimerització de la reina,

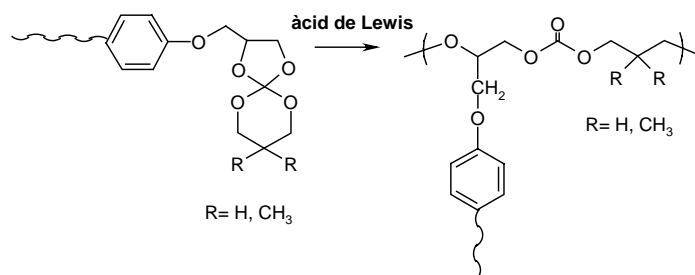
<sup>136</sup> H. Morikwa, A. Sudo, H. Nishida, T. Endo, J. Appl. Polym. Sci. **96**, 372 (2005).

figura 4.6.c, l'homopolimerització del carbonat, figura 4.6.d, i la copolimerització de la reïna amb el SOC intermedi, figura 4.6.e. ja que, amb l'excepció de l'homopolimerització del monòmer carbonílic, aquestes reaccions eren les observades en treballs anteriors quan es copolimeritzava DGEBA amb lactones.<sup>118</sup>

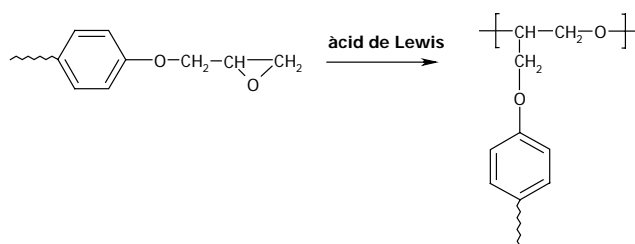
#### a. Formació del SOC



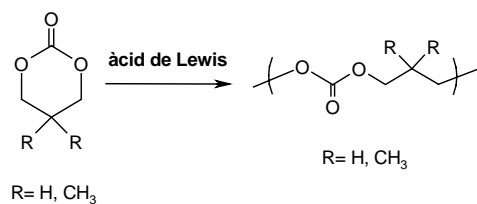
#### b. Homopolimerització del SOC



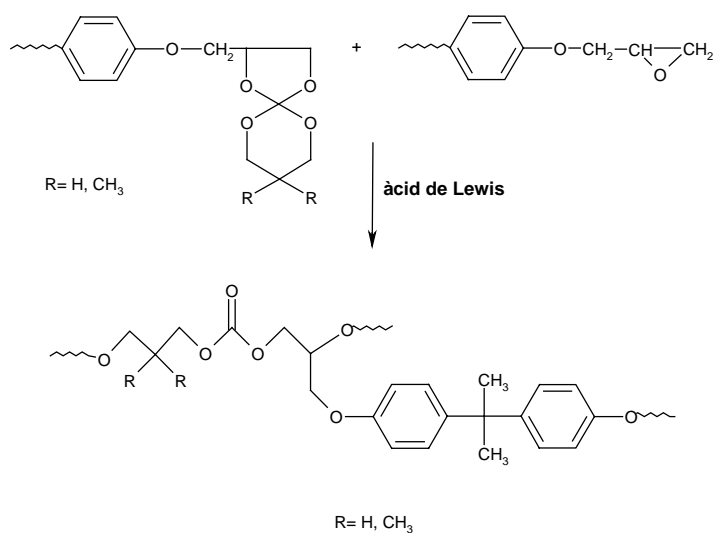
#### c. Homopolimerització de l'epòxid



d. Homopolimerització del carbonat



e. Copolimerització de l'epòxid amb el SOC



**Figura 4.6:** Reaccions esperades en la copolimerització catiònica d'una reina glicidílica amb carbonats cíclics de sis membres

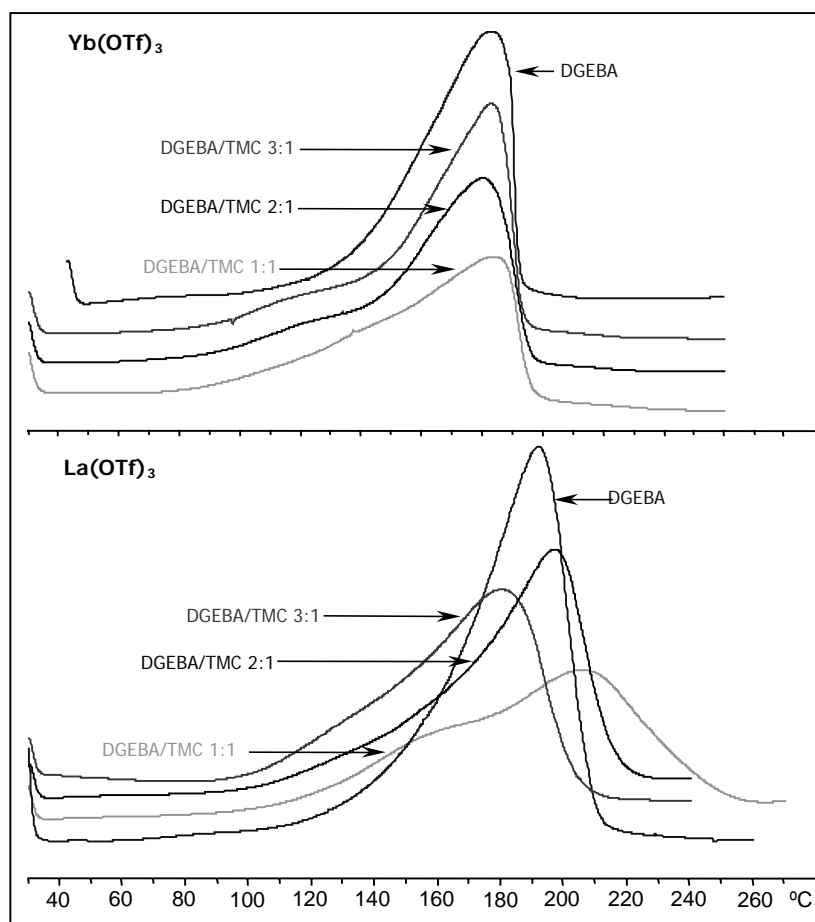
4.2.1. Estudi del procés de curat de la reina DGEBA amb el TMC

4.2.1.1. Estudi per DSC

Es va realitzar l'estudi del curat de diferents mesclades de DGEBA/TMC en relacions molars 3:1, 2:1 i 1:1 utilitzant com a iniciadors 1 phr dels triflats d'iterbi i de lantà.



A la figura 4.7 es representen les corbes de curat amb el triflat d'iterbi i de lantà obtingudes per a les tres proporcions utilitzades i la corba de l'homopolimerització de la reïna pura.

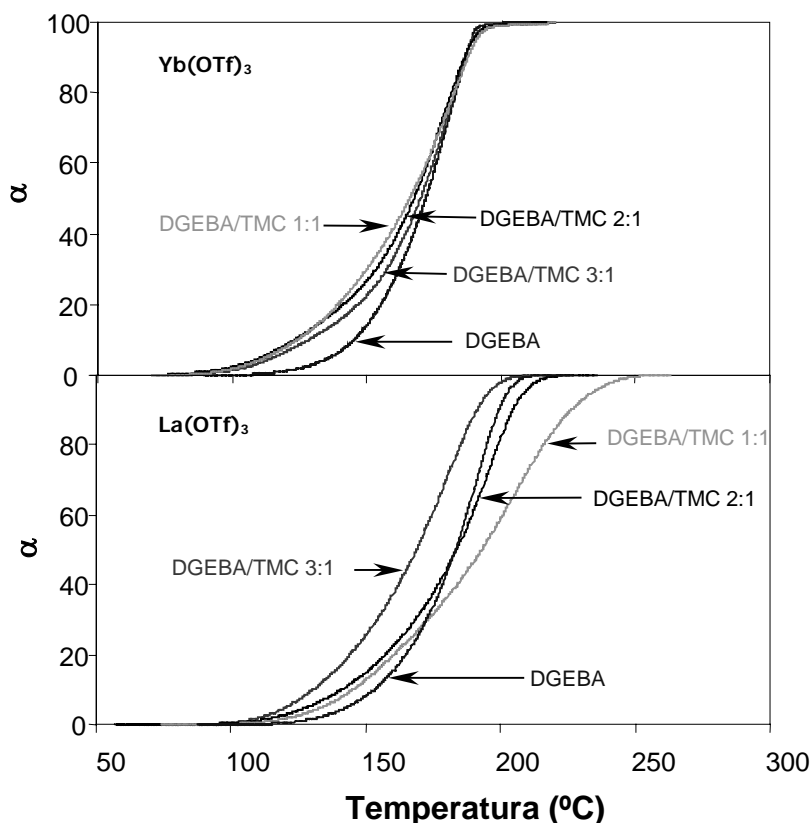


**Figura 4.7:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de DGEBA i de la mescla DGEBA/TMC en proporcions 3:1, 2:1 i 1:1 iniciat amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

De les dues sèries de corbes es pot observar un comportament diferent per als dos triflats. Amb el triflat d'iterbi les reaccions amb les diferents proporcions es donen aproximadament sobre el mateix interval de temperatures, però s'observa un canvi en la forma de la corba, a l'inici de la reacció, quan s'augmenta la proporció de carbonat als sistemes. Amb triflat de lantà tan sols en proporció 3:1 la reacció va més ràpida que l'homopolimerització del DGEBA, però quan la proporció de carbonat va augmentant a la mescla, l'exoterma es va desplaçant cap a temperatures més altes fins a arribar a temperatures superiors a l'homopolimerització. A més, sobretot a la

corba que més proporció de TMC té, veiem que la reacció no es dona en un sol procés ja que s'insinua un nou màxim a temperatures inferiors.

A la figura 4.8 es representen les corbes de conversió front la temperatura obtingudes per als curats de les mescles anteriors amb els dos iniciadors.



**Figura 4.8:** Grau de conversió front a la temperatura de curat obtinguts dinàmicament per DSC dels diferents sistemes de DGEBA i DGEBA/TMC iniciats per 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  i  $La(OTf)_3$

Utilitzant com a iniciador el  $Yb(OTf)_3$  les línies de conversió surten bastant juntes, però malgrat aquesta proximitat podem observar que per sota de  $175^\circ C$ , a una temperatura donada tenim una conversió més elevada quant més carbonat hi ha a la mescla. Així per exemple a  $150^\circ C$ , quan curem el DGEBA sols obtenim un 14% de conversió, a la mostra DGEBA/TMC 3:1 un 23%, a la DGEBA/TMC 2:1 un 27% i a la DGEBA/TMC 1:1 un 30%. A partir d'aquest resultat podem concloure que la introducció de TMC fa que la reacció es doni a temperatures més baixes tot i que aquest descens no és tant acusat com en el cas del PC. Pel contrari a temperatures elevades, a partir

de 180°C, la introducció de carbonat a la mescla de reacció no produeix cap efecte accelerador, ja que tots els sistemes tenen el mateix grau de curat. Per al La(OTf)<sub>3</sub> s'observa que en les mostres que contenen carbonat un increment en la seva proporció té un efecte retardant i que no es pot fer una correlació amb l'homopolimerització del DGEBA en tot l'interval de temperatures. El comportament diferent d'aquests sistemes respecte a la copolimerització de DGEBA amb carbonats o lactones de cinc membres indiquen una major complexitat del sistema reactiu, el que ha estat confirmat mitjançant FTIR.

A la taula 4.1 es recullen les dades obtingudes mitjançant DSC del curat de la reïna pura i de les mescles en proporcions molars 3:1, 2:1 i 1:1 de DGEBA/TMC utilitzant els dos triflats de lantànid.

**Taula 4.1:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat de DGEBA i de barreges DGEBA/TMC en diferents proporcions iniciades amb 1 phr de triflat de lantà i d'iterbi

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	T <sub>g</sub> (°C)	Δh (J/g)	Δh <sup>b</sup> (kJ/ee)	T <sub>max</sub> (°C)
1	DGEBA		0.0030	129	553	104.4	183
2	DGEBA/TMC 3:1	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.0033	95	496	103.1	183
3	DGEBA/TMC 2:1		0.0034	85	467	101.4	180
4	DGEBA/TMC 1:1		0.0038	53	346	85.0	183
5	DGEBA		0.0032	127	576	108.7	192
6	DGEBA/TMC 3:1	La(OTf) <sub>3</sub>	0.0035	81	427	88.7	181
7	DGEBA/TMC 2:1		0.0036	76	428	93.0	197
8	DGEBA/TMC 1:1		0.0041	57	386	94.7	207

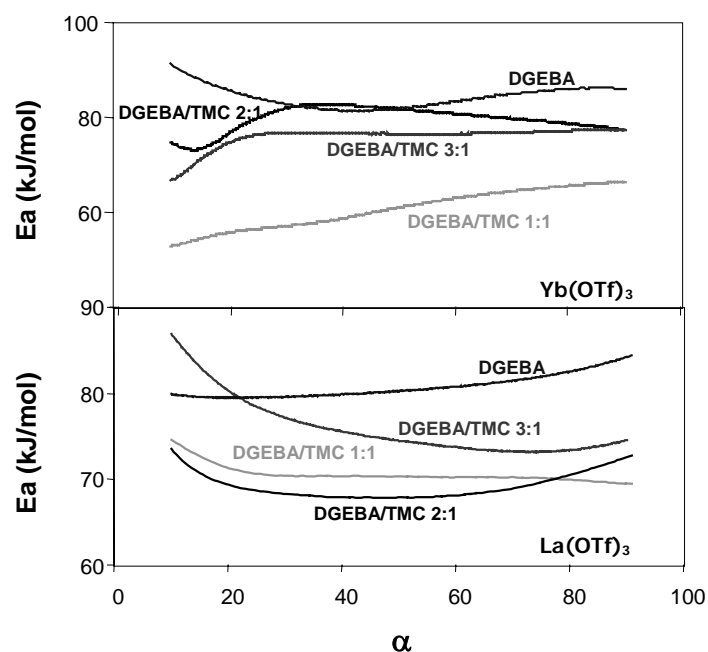
<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

<sup>b</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

Observem tant amb el triflat de lantà com amb el d'iterbi que la introducció de carbonat a la xarxa fa disminuir la T<sub>g</sub> del material degut a que s'està introduint una cadena flexible. Si comparem els calors de reacció per equivalent d'epoxi podem veure que per les proporcions 3:1 i 2:1 s'obtenen majors valors quan la reacció es catalitza

amb triflat d'iterbi, el que podria indicar un major grau de curat amb aquest iniciador, el que també es reflecteix en els majors valors de  $T_g$  obtinguts.

A la figura 4.9 es representen els valors de l'energia d'activació front a la conversió obtinguts mitjançant l'anàlisi isoconversional per als sistemes estudiats. S'observa la diferent evolució que tenen els sistemes quan es catalitzen amb un triflat o amb l'altre, ja que en el cas de l'iterbi la proporció molar 2:1 és la que té un valor d'energia d'activació més elevat, en canvi amb el lantà és la proporció per la qual s'obtenen valors més baixos.



**Figura 4.9:** Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels curats de DGEBA, i mescles DGEBA/TMC iniciats amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  i  $La(OTf)_3$

Mitjançant calorimetria es va realitzar l'estudi cinètic dels mateixos sistemes. Igual que al capítol anterior es va fer l'estudi per tal de trobar el model cinètic més adient mitjançant els mètodes de Coats-Redfern<sup>122</sup> i Criado<sup>123,124</sup> i es va arribar a la conclusió que el model cinètic que més s'ajustava a les reaccions d'aquests sistemes, tot i la seva complexitat, era el model  $R_3$ .

A la taula 4.2 es recullen els valors de l'energia d'activació experimentals a  $\alpha=0.5$  i del factor pre-exponencial i de la constant de velocitat obtinguts utilitzant el model  $R_3$ . Podem observar a la taula que la introducció de TMC a les mostres influeix

diferentment als paràmetres cinètics depenent de l'iniciador que s'utilitza. Ni l'energia d'activació ni el factor pre-exponencial varien proporcionalment a la quantitat de TMC a la mostra. Pel que fa a la constant de velocitat, quan s'utilitza  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  augmenta quant més TMC tenim a la mescla. En canviar d'iniciador, la constant augmenta en afegir petites proporcions de TMC respecte l'homopolimerització, però disminueix en anar afegint TMC a la mostra i en la proporció 1:1 és fins i tot més petita que la de l'homopolimerització de la reina.

**Taula 4.2:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pels sistemes estudiats iniciats amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	$E_a^b$ (kJ/mol)	$\ln A^c$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{140^\circ\text{C}} \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
1	DGEBA	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	0.0030	81.8	15.71	0.30
2	DGEBA/TMC 3:1		0.0033	76.5	14.26	0.33
3	DGEBA/TMC 2:1		0.0034	81.8	16.00	0.40
4	DGEBA/TMC 1:1		0.0038	60.9	10.04	0.46
5	DGEBA	$\text{La}(\text{OTf})_3$	0.0032	80.3	14.73	0.18
6	DGEBA/TMC 3:1		0.0035	74.5	13.74	0.35
7	DGEBA/TMC 2:1		0.0036	67.9	11.34	0.22
8	DGEBA/TMC 1:1		0.0041	70.3	11.35	0.11

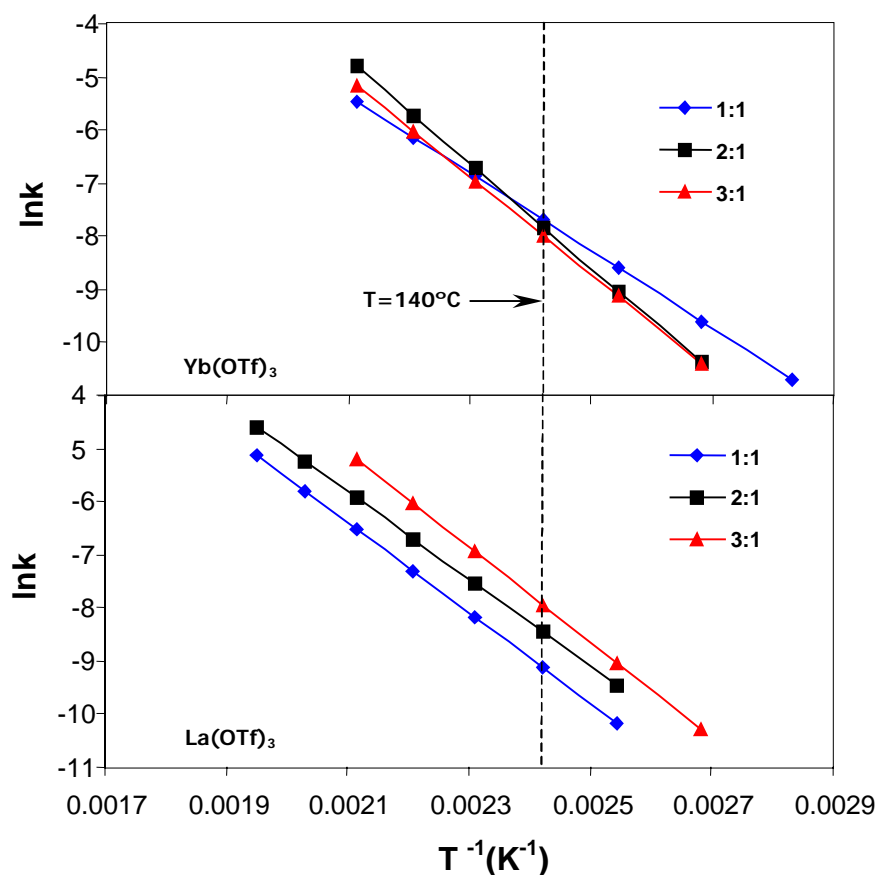
<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic  $R_3$  ( $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$ ) per  $\alpha=0.5$

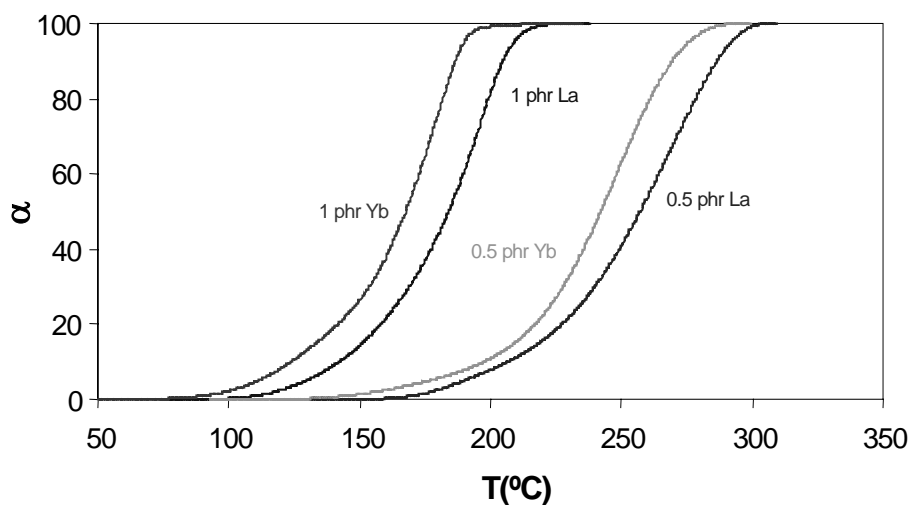
A la figura 4.10 es representa la dependència de la constant de velocitat amb la temperatura pels diferents sistemes estudiats. Com es pot veure hi ha una gran diferència entre els dos iniciadors. Quan s'utilitza el triflat de lantà les línies surten paral·leles amb un comportament normal mentre que quan s'utilitza el d'iterbi les línies es creuen a l'interval de temperatures estudiat. Per exemple, la mostra en proporció 1:1 quan es cura a temperatures baixes és la més ràpida ja que té el valor de  $k$  més gran, en canvi per a temperatures elevades és la més lenta ja que el valor de la  $k$  és

en aquesta zona el més baix. A la figura es mostra amb una línia puntejada el valor de la  $k$  a  $140^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la que es recull a la taula.



**Figura 4.10:** Dependència de la constant de velocitat amb la temperatura pels diferents sistemes DGEBA/TMC iniciats amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

També es va estudiar l'efecte d'una reducció en la proporció d'iniciador utilitzant la mescla en relació molar DGEBA/TMC 2:1. A la figura 4.11 es representa la conversió front a la temperatura pel curat iniciat amb 1 i 0.5 phr de triflat de lantà o d'iterbi. Podem veure que la reducció fins a 0.5 phr d'iniciador implica un fort augment en la temperatura a la qual es dona la reacció, el que pot comportar una degradació parcial del material.



**Figura 4.11:** Grau de conversió front a la temperatura de curat, obtinguts dinàmicament per DSC, de mostres DGEBA/TMC en proporció molar 2:1 iniciats amb 1 i 0.5 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

A la taula 4.3 es recullen els resultats obtinguts per DSC per les diferents proporcions d'iniciador assajades. S'observa que quan es redueix la proporció d'iniciador s'arriba a un menor grau de curat el que es reflecteix en els valors d'entalpia i de  $T_g$ . A aquest resultat també hi podria contribuir l'inici de la degradació donat les elevades temperatures de curat, no observant-se diferències significatives entre ambdós triflats quan s'utilitzen 0.5 phr d'iniciador. Tanmateix, sí hi ha diferència en el valor de la temperatura del màxim de l'exoterma que reflecteix la major efectivitat del triflat d'iterbi com a iniciador.

**Taula 4.3:** Dades calorimètriques del curat d'una barreja DGEBA/TMC 2:1 molar iniciat amb 1 i 0.5 phr de triflat de lantà i d'iterbi

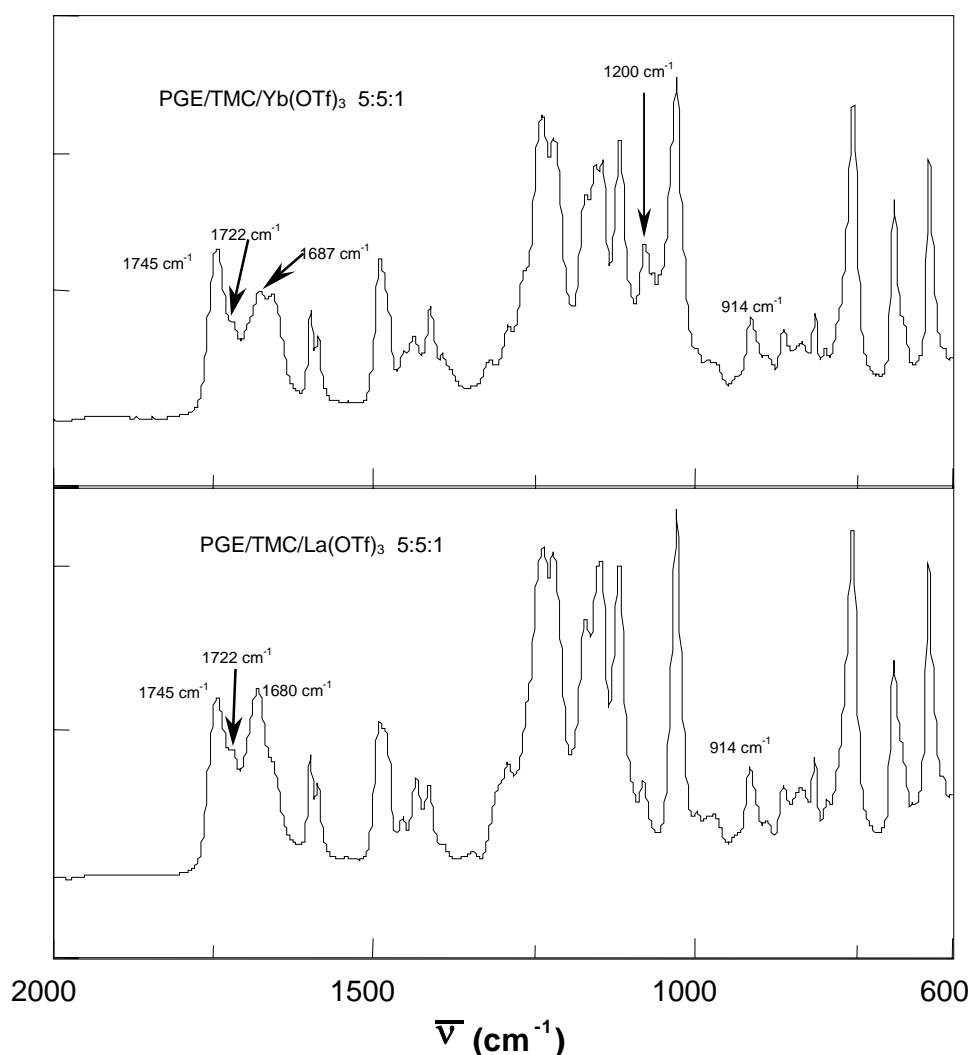
Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	$T_g$ (°C)	$\Delta h$ (J/g)	$\Delta h^b$ (kJ/ee)	$T_{\max}$ (°C)
1	DGEBA/TMC 2:1	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	0.0034	85	467	101.4	180
2			0.0017	72	399	86.2	249
3		$\text{La}(\text{OTf})_3$	0.0036	76	428	93.0	197
4			0.0018	72	392	84.7	270

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

<sup>b</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

#### 4.2.1.2. Estudi per FTIR/ATR

Per tal d'esbrinar l'efecte cinètic del carbonat sobre el procés de curat es va estudiar la formació de l'espècie activa iniciadora de la reacció enregistrant l'espectre de mescles PGE/TMC/iniciador en proporcions molars 5:5:1. A la figura 4.12 es comparen els dos espectres d'infraroig de les dues mescles.



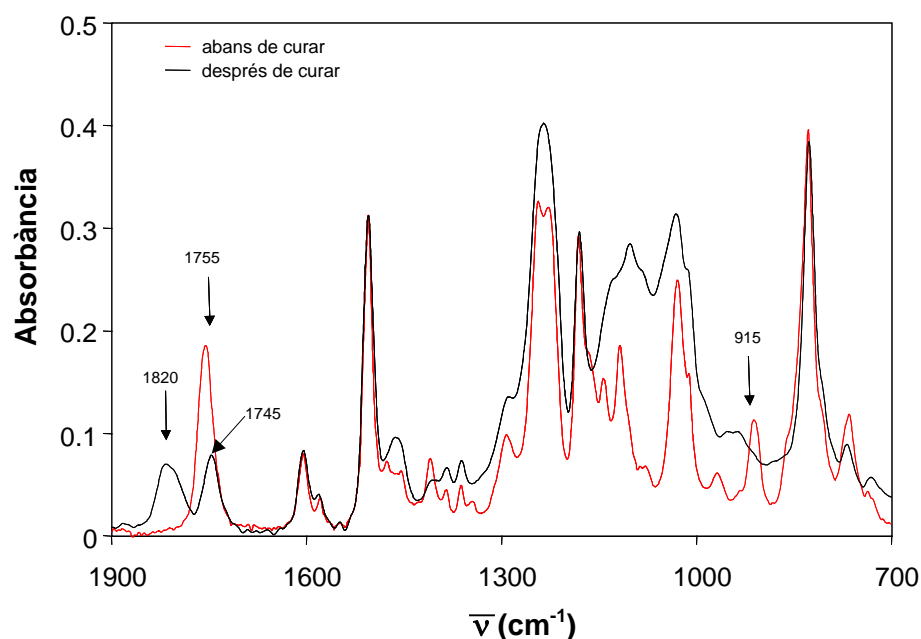
**Figura 4.12:** Espectres de FTIR de mescla PGE/TMC/Yb(OTf)<sub>3</sub> i PGE/TMC/La(OTf)<sub>3</sub> en relacions molars 5:5:1

En tots dos casos s'observa un petit desplaçament de la banda carbonílica del carbonat, que inicialment hauria d'aparèixer a 1755  $\text{cm}^{-1}$  fins a 1745  $\text{cm}^{-1}$  i l'aparició d'una nova banda sobre 1680-1690  $\text{cm}^{-1}$  que és més intensa en el cas del triflat de



lantà, el que ens indicaria una coordinació més forta del catalitzador al carbonat. En quant a la banda de  $914\text{ cm}^{-1}$  corresponent a l'anell oxirànic no s'observa coordinació amb cap dels dos triflats, però sí que es pot apreciar una petita disminució d'aquesta banda, comparant amb la intensitat de les bandes d'aromàtic, quan s'utilitza triflat d'iterbi que podria indicar una ràpida formació de SOC intermedi o l'homopolimerització de l'epòxid ja que la zona entre  $1000$  i  $1200\text{ cm}^{-1}$  també canvia.

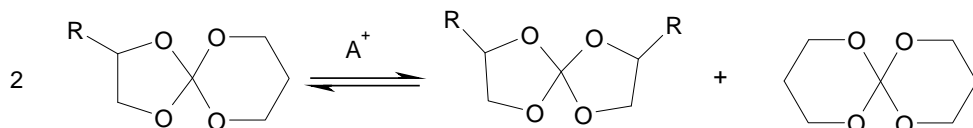
Per a seguir els processos que es donen durant el curat es va estudiar la reacció mitjançant FTIR/ATR seguint les bandes característiques de l'epòxid a  $915\text{ cm}^{-1}$  i del carbonil del carbonat cíclic a  $1755\text{ cm}^{-1}$ . Es va realitzar el curat per a la proporció DGEBA/TMC 2:1 amb 1 phr d'iniciador a  $140^{\circ}\text{C}$  i amb els dos iniciadors es van obtenir espectres similars. A la figura 4.13 es representen els espectres inicial i final per al  $\text{La}(\text{OTf})_3$ .



**Figura 4.13:** Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/TMC 2:1 iniciada amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  abans (—) i després (—) de curar

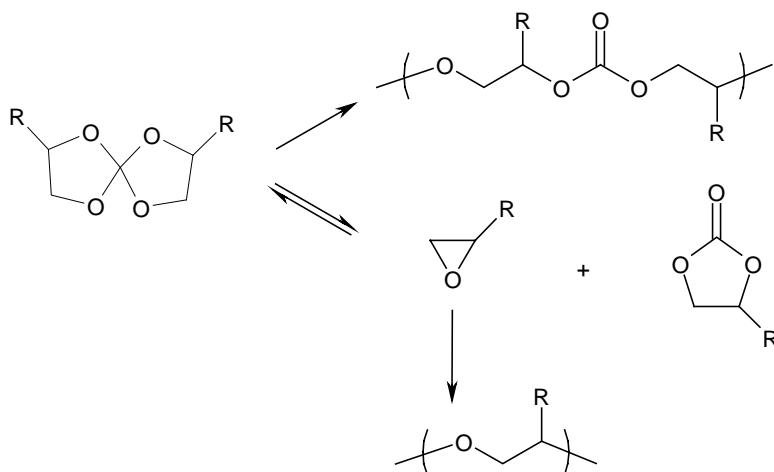
Es va veure que la banda corresponent al carbonil del carbonat cíclic, inicialment a  $1755\text{ cm}^{-1}$ , a mesura que la mescla anava curant, disminuïa fins arribar a un punt on es desplaçava a una freqüència lleugerament més baixa,  $1745\text{ cm}^{-1}$ , corresponent a la banda de carbonil del carbonat obert, mentre que la banda de l'epòxid que apareixia inicialment a  $915\text{ cm}^{-1}$  anava desapareixent. A més, apareixia una nova banda a  $1820$

$\text{cm}^{-1}$  que es va assignar al carbonil de carbonat cíclic de cinc membres ja que, com s'havia trobat a la literatura,<sup>135</sup> la copolimerització d'epòxids amb carbonats cíclics de sis membres transcorre per un intermediari espiroortocarbonat que sofreix un procés d'equilibri de transcetalització com es mostra a la figura 4.14.



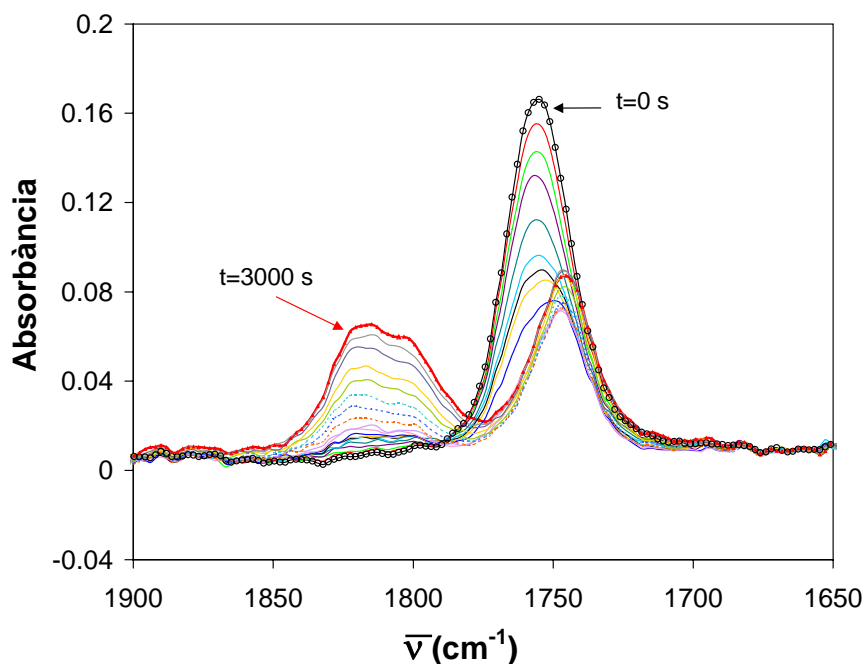
**Figura 4.14:** Equilibri de transcetalització entre SOCs

Com ja s'havia vist en el capítol anterior, els SOCs de cinc membres quan polimeritzen donen com a productes els corresponents poli(èter-carbonat)s o bé polièter i carbonats de cinc membres, figura 4.15, el que explicaria l'aparició de la banda de  $1820 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.15:** Polimerització de SOCs de cinc membres

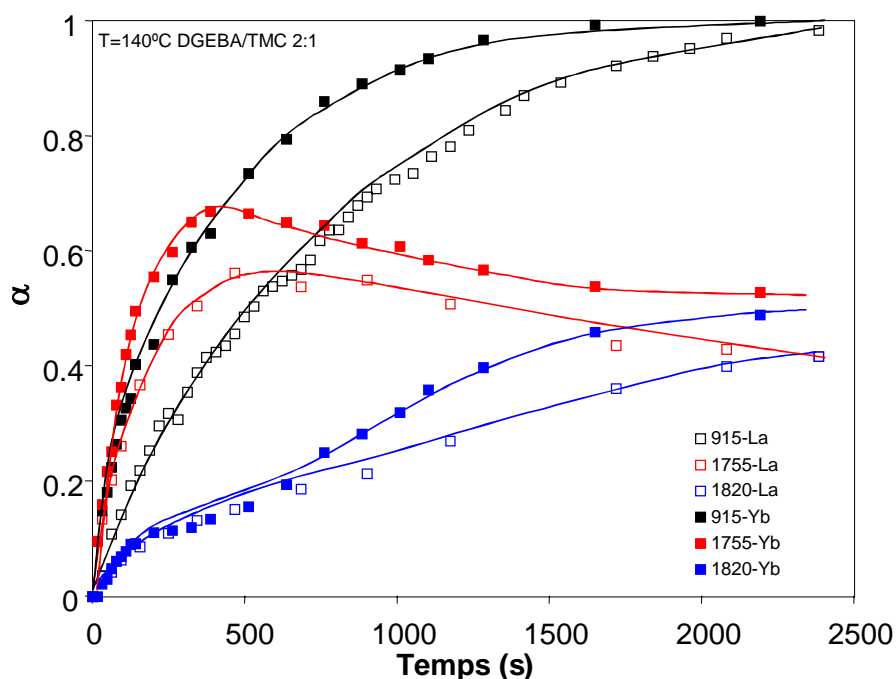
A la figura 4.16 s'observa l'evolució de la zona carbonílica durant el procés de curat.



**Figura 4.16:** Evolució per FTIR de les bandes de carbonil durant el curat de la mescla DGEBA/TMC 2:1 iniciat amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$

A l'inici s'observa una banda a  $1755\text{ cm}^{-1}$ , corresponent al carbonil del TMC. A mesura que es va curant la mostra s'observa com aquesta banda va disminuint la seva intensitat al mateix temps que n'apareixen dues de noves, una a  $1745\text{ cm}^{-1}$ , corresponent al carbonil del carbonat obert, i l'altra a  $1820\text{ cm}^{-1}$  que es pot assignar al carbonat cíclic de cinc membres format pel mecanisme anteriorment descrit.

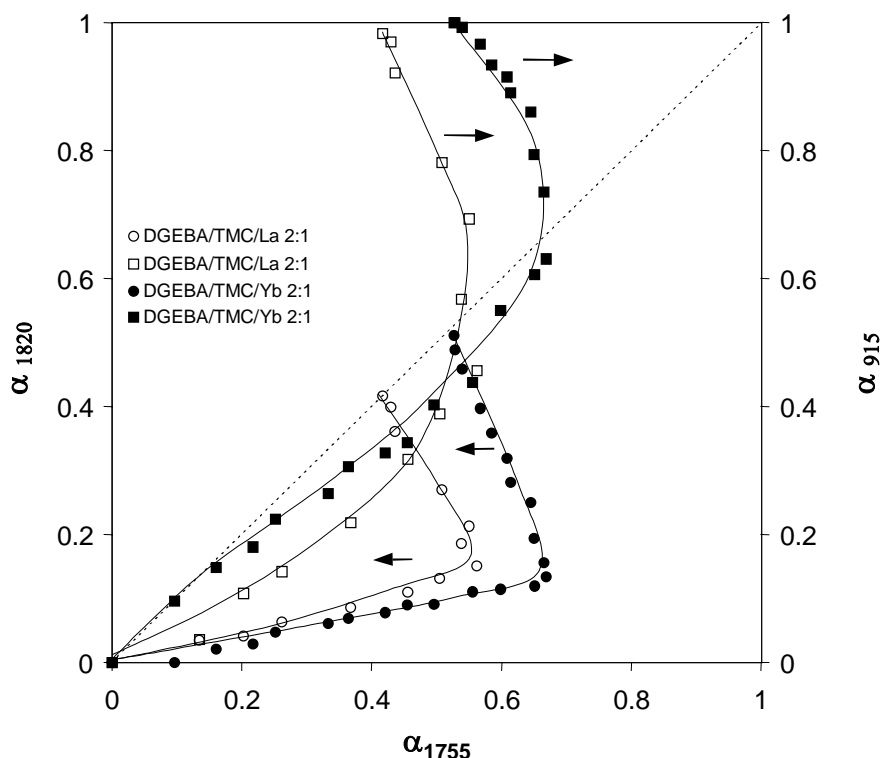
A la figura 4.17 es troba representada l'evolució de les bandes a  $915$ ,  $1755$  i  $1820\text{ cm}^{-1}$  amb el temps per la formulació DGEBA/TMC 2:1 amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  (símbols plens) i de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  (símbols buits) durant el curat a  $140^\circ\text{C}$  a l'espectròmetre de FTIR. Degut a la proximitat de les bandes a  $1755$  i a  $1745\text{ cm}^{-1}$  no s'han pogut separar per quantificar i s'han avaluat juntes. En quant a la banda a  $1820\text{ cm}^{-1}$  s'ha normalitzat amb el valor final de la banda a  $1745\text{ cm}^{-1}$  ja que, com a màxim, s'ha format la mateixa quantitat de carbonat cíclic de cinc membres, figures 4.14 i 4.15, que de carbonat obert que es produeix per obertura de SOC de sis membres.



**Figura 4.17:** Conversions de les bandes 915, 1755 i 1820  $\text{cm}^{-1}$  front al temps pel curat en FTIR/ATR a 140°C de mescles DGEBA/TMC 2:1 iniciades amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

Podem observar que tots els processos van més ràpids quan s'utilitza triflat d'iterbi com s'havia vist per DSC per al procés global. Es pot apreciar que amb els dos catalitzadors la conversió del carbonat evoluciona més ràpidament que la de la reïna encara que aquest efecte és més marcat quan curem amb el triflat de lantà. Pel que fa a la formació del carbonat cíclic de cinc membres, a temps curts, els dos iniciadors duen a la mateixa proporció, però després s'observa que amb el triflat d'iterbi se n'ha format més quantitat que amb el de lantà. Aquesta diferència pot venir relacionada amb la major proporció d'homopolimerització de l'epòxid que produeix el triflat d'iterbi i que desplaça l'equilibri de reversió del SOC cap a la formació del corresponent epòxid i el carbonat de cinc membres (figura 4.15).

A la figura 4.18 es representa la conversió de l'epòxid i de la banda a 1820  $\text{cm}^{-1}$  front a la conversió del TMC per a les mostres DGEBA/TMC 2:1 utilitzant 1 phr del triflat d'iterbi (símbols plens) o del triflat de lantà (símbols buits).



**Figura 4.18:** Corbes  $\alpha_{1755}$ - $\alpha_{1820}$  i  $\alpha_{1755}$ - $\alpha_{915}$  pel curat en el FTIR/ATR a 140°C de mesclades DGEBA/TMC 2:1 iniciades amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Podem observar una evolució diferent per cada iniciador. Respecte la conversió de la banda a 1820  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha_{1820}$ ) front la conversió de la banda a 1755  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha_{1755}$ ) inicialment es pot veure que per una mateixa conversió de TMC es produeix més proporció de carbonat de cinc membres amb el lantà, però a conversions altes se n'obté més quantitat amb l'iterbi. Si observem la conversió per a la banda a 915  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha_{915}$ ) front la conversió per a la banda a 1755  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha_{1755}$ ) veiem que a l'inici l'epòxid reacciona més ràpid amb l'iterbi, però a l'arribar a una conversió del 50% s'observa el contrari. Amb ambdós iniciadors la conversió de l'epòxid és completa.

Tot i que al FTIR/ATR, en un primer terme, no es va observar la pèrdua de  $\text{CO}_2$  durant el curat es va poder comprovar que se'n perdia quan es van preparar les provetes per realitzar les proves mecàniques. Mitjançant termogravimetria es van observar pèrdues de pes que corresponien a una pèrdua de grups carbonat com a  $\text{CO}_2$  d'aproximadament un 20%. Les pèrdues de  $\text{CO}_2$  s'han avaluat també per FTIR comparant la integral del senyal inicial de carbonil amb la suma de les integrals dels dos senyals finals de carbonil obtenint-se els mateixos resultats.

A la figura 4.19 es representa el mecanisme que havia proposat Endo<sup>86,94</sup> per a la pèrdua de CO<sub>2</sub> durant l'homopolimerització catiònica dels carbonats cíclics de sis membres amb triflat de metil.

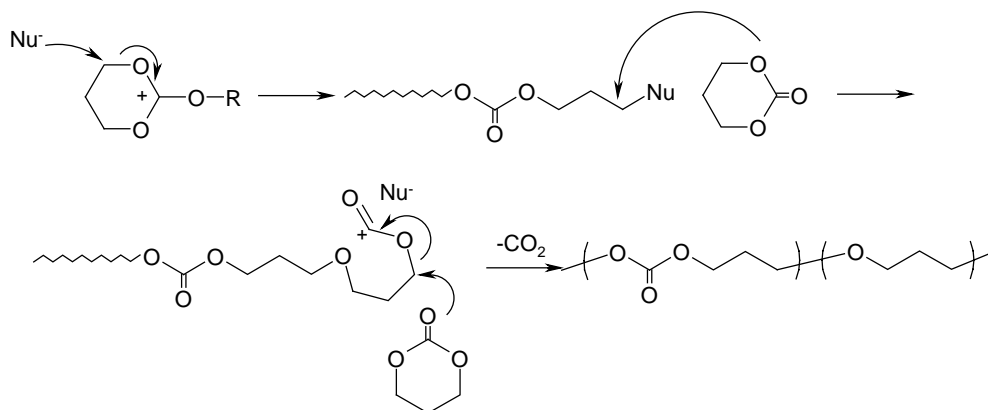
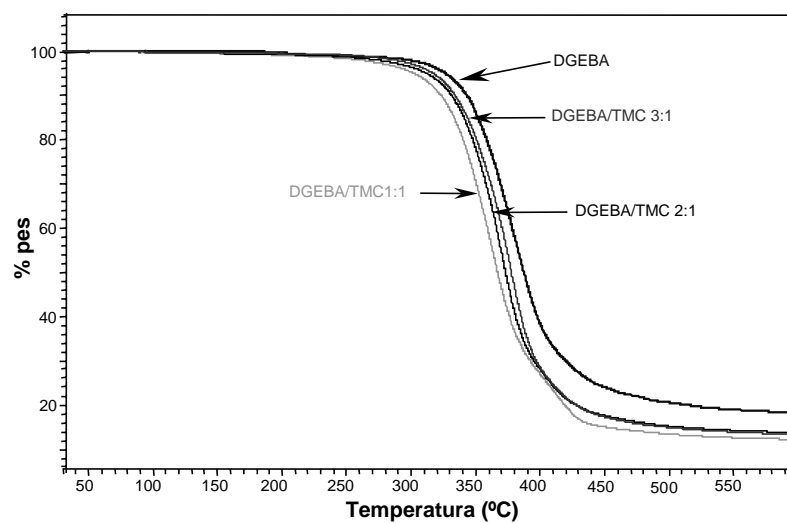


Figura 4.19: Mecanisme proposat per la pèrdua de CO<sub>2</sub>

#### 4.2.1.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

A la figura 4.20 es mostren les corbes termogravimètriques dels materials curats dinàmicament al DSC amb el triflat de lantà. Es pot observar que l'estabilitat del material disminueix lleugerament en augmentar la proporció de TMC, com és d'esperar per la introducció de grups carbonat tèrmicament escindibles a la xarxa. Aquesta major degradabilitat també va ser descrita per Endo<sup>134</sup> en l'estudi de la copolimerització de monòmers mono o diepoxídics amb el derivat de norborné, NCC, figura 4.2. Corbes similars a les obtingudes amb el triflat de lantà es van obtenir amb els triflat d'iterbi.



**Figura 4.20:** Corbes termogravimètriques de DGEBA/TMC en diferents proporcions molars iniciades amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  curades al DSC, sota atmosfera de  $\text{N}_2$

A la taula 4.4 es mostren els resultats obtinguts per termogravimetria dels materials curats.

**Taula 4.4:** Dades termogravimètriques obtingudes per als materials curats dinàmicament al DSC

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\text{max}}$ (°C)	Residu (%)
1	DGEBA		275	334	383	19
2	DGEBA/TMC 3:1	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	265	312	360	14
3	DGEBA/TMC 2:1		250	306	371	13
4	DGEBA/TMC 1:1		238	292	357	11
5	DGEBA		274	333	380	19
6	DGEBA/TMC 3:1	$\text{La}(\text{OTf})_3$	271	317	377	14
7	DGEBA/TMC 2:1		267	312	370	14
8	DGEBA/TMC 1:1		250	302	364	12

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar i l'iniciador en proporció de 1 phr

Podem observar que l'augment de TMC a la mostra fa que la temperatura d'inici de pèrdua de pes i la temperatura de màxima degradació siguin més baixes, tant amb un catalitzador com amb l'altre. S'ha mesurat la temperatura on s'ha perdut un 5% en pes del material ja que per sobre d'aquesta temperatura està descrit que el material perd les seves propietats mecàniques.<sup>137</sup> Es pot veure que aquesta temperatura és inferior quanta més proporció de TMC té el material. Pel que fa al residu final no es veuen grans diferències tot i que les mostres que contenen TMC tenen menys residu que la reïna pura degut a la introducció d'una resta alifàtica.

#### 4.2.1.4. Estudi de la contracció

Es va trobar a la literatura<sup>24</sup> que quan s'homopolimeritzava el TMC es produïa una expansió del 3.9%. Per tal de comprovar l'efectivitat del TMC com a comonòmer expandible en els nostres sistemes es van mesurar les densitats de les barreges abans i després del curat per tal d'avaluar el canvi de volum que sofrien, que es pot calcular a partir de les densitats.

A la taula 4.5 podem observar que la introducció d'una petita quantitat de TMC a la reïna, mostres 2 i 6, produeix una petita davallada en l'encongiment respecte la reïna pura. L'augment de la proporció de TMC podria portar a una reducció de l'encongiment, però contràriament a l'observat en treballs anteriors, els resultats no reflecteixen la tendència esperada. El fet de no observar una variació contínua de l'encongiment amb la proporció de TMC a la mostra podria ser degut a la complexitat del sistema que a més inclou la pèrdua de CO<sub>2</sub> durant el procés de curat i que redueix l'efecte dels monòmers expandibles.

---

<sup>137</sup> L. Barral, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, B. Montes, C. Ramírez, M. Rico, Eur. Polym. J. **41**, 1662 (2005).



Taula 4.5: Valors de les densitats i de l'engorgiment durant el curat de les mescles estudiades

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Engorgiment (%)
1	DGEBA		0.0030	1.159	1.197	3.3
2	DGEBA/TMC 3:1	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.0033	1.167	1.202	3.0
3	DGEBA/TMC 2:1		0.0034	1.171	1.222	4.4
4	DGEBA/TMC 1:1		0.0038	1.182	1.219	3.1
5	DGEBA		0.0032	1.159	1.194	3.0
6	DGEBA/TMC 3:1	La(OTf) <sub>3</sub>	0.0035	1.167	1.199	2.7
7	DGEBA/TMC 2:1		0.0036	1.171	1.209	3.2
8	DGEBA/TMC 1:1		0.0041	1.182	1.214	2.7

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

A la figura 4.21 es representa el grau d'engorgiment normalitzat front al temps de curat a 140°C de DGEBA i de les mescles DGEBA/TMC 2:1 iniciades amb 1 phr de La(OTf)<sub>3</sub> i de Yb(OTf)<sub>3</sub>, mesurats per TMA.

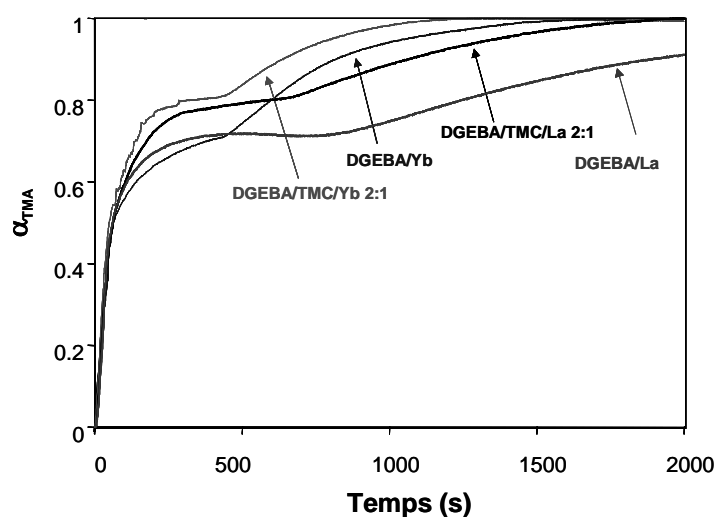
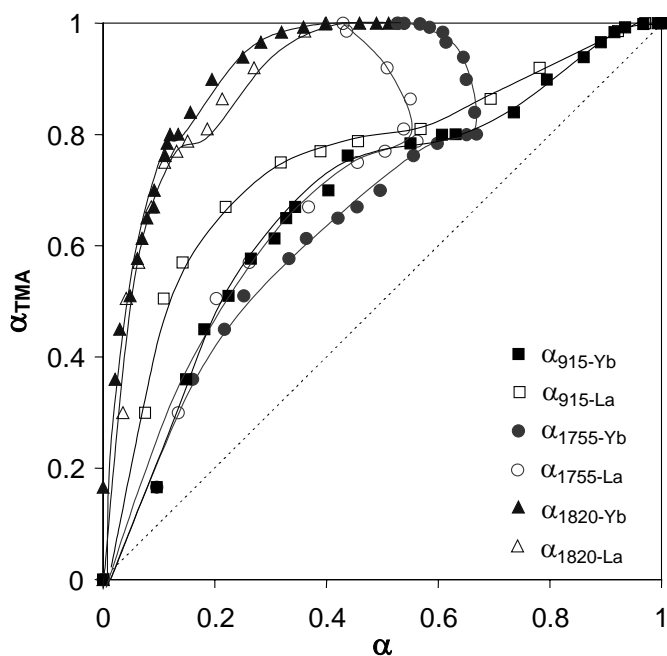


Figura 4.21: Representació de  $\alpha_{TMA}$  front al temps pels curats a 140°C en el TMA del DGEBA pur i de mescles DGEBA/TMC 2:1 iniciats amb 1 phr de La(OTf)<sub>3</sub> i Yb(OTf)<sub>3</sub>

S'observa que l'encongiment té lloc en dues etapes separades per la gelificació i que l'addició de TMC al sistema fa que hi hagi menor contracció després de la gelificació que en la reïna pura, pels dos iniciadors. La diferència més significativa entre els dos iniciadors és que amb el triflat d'iterbi la gelificació s'assoleix abans.

A la figura 4.22 es mostra l'evolució de les conversions, calculades per FTIR, respecte el grau de contracció mesurat per TMA, pel curat de mostres DGEBA/TMC 2:1 iniciades amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ .



**Figura 4.22:** Corbes  $\alpha_{915}\text{-}\alpha_{TMA}$ ,  $\alpha_{1755}\text{-}\alpha_{TMA}$ ,  $\alpha_{1820}\text{-}\alpha_{TMA}$  en el curat de mescles DGEBA/TMC 2:1 iniciat amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

Els valors de conversió a cada temps de curat s'han obtingut directament de la figura 4.17. Podem observar que no hi ha una relació directa entre contracció i conversió química. Això és degut a la gran varietat de reaccions de polimerització i equilibris que es donen durant el curat. Veiem que la major contracció es dona abans de la gelificació. Si s'observa la corba  $\alpha_{1820}\text{-}\alpha_{TMA}$  veiem que abans de la gelificació només un 10% del SOC simètric de cinc membres ha reaccionat produint carbonat de cinc membres, mentre que aproximadament un 55-60% de l'epoxi ha reaccionat portant a una contracció d'aproximadament un 80%. Probablement, en aquesta fase

de la reacció s'ha format gran part de SOCs que romanen sense reaccionar i que explicarien la contracció. Després de la gelificació els SOCs reaccionen i s'arriba a un 40% de carbonat lineal (absorció final normalitzada de la banda a 1745 que s'inclou a la de 1755  $\text{cm}^{-1}$ ) a la vegada que polimeritzen els epòxids i produeixen una petita contracció d'un 20%.

#### 4.2.1.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

Les propietats mecàniques que presenten els compostos polimèrics entrecreuats són molt diferents depenent de la temperatura d'assaig. Aquests materials presenten tres regions de comportament viscoelàstic molt diferents, que són la vítria, la viscoelàstica o transició vítria i l'elàstica.

A la regió vítria, a temperatures baixes, el material és un sòlid molt rígid e indeformable. A la regió viscoelàstica o transició vítria la rigidesa del material disminueix ràpidament passant d'un estat vítri a un estat cautxú. A la última zona, a temperatures elevades, el material és completament elàstic i té valors de mòdul molt baixos que depenen de la densitat d'entrecreuament. Com més entrecreuat és un material menys deformació experimentarà el seu mòdul per una tensió donada, el que es pot traduir en que el mòdul en la zona elàstica és proporcional a la densitat entre nusos del material.

En un assaig dinamomecànic s'aplica una força sinusoidal a un material per tal d'estudiar la seva resposta, la qual és també sinusoidal, però amb un cert desfasament respecte la força aplicada. El desfasament és degut a que les cadenes del polímer no tenen temps suficient per relaxar-se. La deformació variable amb el temps, es tradueix en el polímer en moviments moleculars de les seves cadenes, les quals modifiquen la conformació per adaptar-se a la força aplicada.<sup>138</sup>

Mitjançant aquest assaig es pot calcular l'anomenat mòdul d'emmagatzematge (E'), que representa la resposta elàstica del material, és a dir, la part de l'energia que

---

<sup>138</sup> I. Katime, C. Cesteros, "Química física macromolecular II. Disoluciones y estado sólido", Servicio Editorial, Bilbao, 2002.

el material absorbeix i que després pot ser recuperada. També es pot calcular el mòdul de pèrdues ( $E''$ ) que està associat a la part elàstica del material i que representa la dissipació d'energia degut a la fricció interna de les molècules i que no pot ser recuperada. El quocient entre aquests dos mòduls és la tangent de pèrdues o factor de dissipació ( $\tan \delta = E''/E'$ ) i representa el desfasatge entre la força aplicada i la resposta del material.<sup>139</sup>

La tangent de pèrdues ( $\tan \delta$ ) és un paràmetre molt sensible als canvis de mobilitat segmentals i locals que tenen lloc en el polímer. A més té una sensibilitat molt superior a la de les tècniques convencionals com ara el DSC, ja que de vegades, quan el material està altament entrecreuat, l'increment de capacitat calorífica que implica passar del estat vítri al cautxú no és molt important, de manera que la determinació exacta de la temperatura de transició vítria es fa difícil.

La variació del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura ens dóna informació sobre les condicions límit en les quals es pot utilitzar un material. Quan el material està arribant a temperatures properes a la  $T_g$ , les propietats mecàniques disminueixen bruscament. Per aquest motiu, a nivell tecnològic, és necessari conèixer la temperatura a la qual el material comença a perdre les propietats requerides per a una determinada aplicació.

Una via per determinar la densitat d'entrecreuament dels materials termoestables és mitjançant la mesura del mòdul d'emmagatzematge a temperatures superiors a la transició vítria, en la zona elàstica, segons la teoria d'elasticitat del cautxú.<sup>140</sup>

En les xarxes polimèriques de pes molecular infinit, és possible calcular la densitat d'entrecreuament a partir del pes molecular promig entre dos punts d'entrecreuament ( $\overline{M}_c$ ) aplicant la teoria de l'elasticitat:

$$\overline{M}_c = \frac{3\phi \delta R T}{E'_r}$$

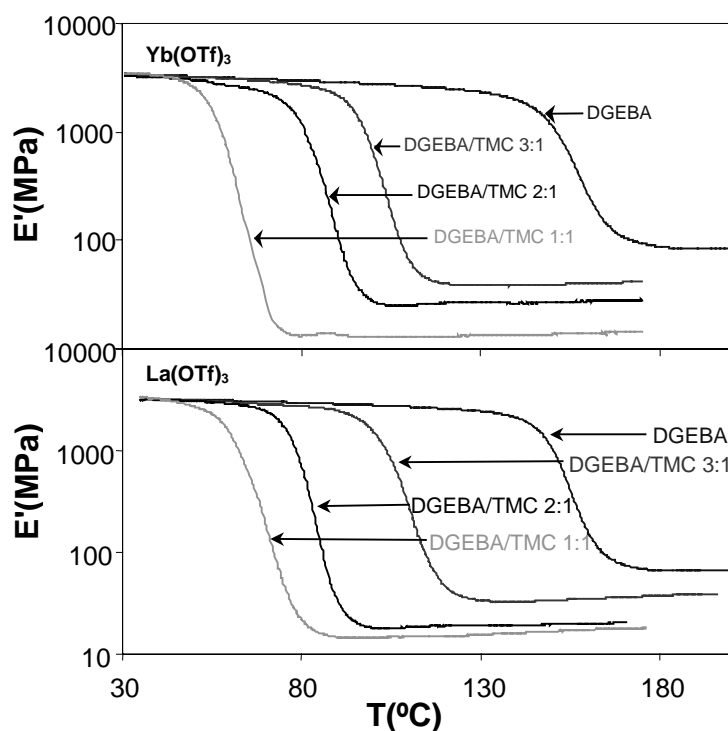
---

<sup>139</sup> L.E. Nielsen, R.F. Landel, "Mechanical Properties of Copolymer and Composites", 2n ed. Marcel Dekker, New York, 1994.

<sup>140</sup> A.V. Tobolsky, D.W. Carlson, N. Indictor, J. Polym. Sci. **54**, 175 (1960).

on  $\phi$  és el que s'anomena "front factor" i que s'ha pres com a valor la unitat;<sup>141,142</sup>  $\delta$  és la densitat de la mostra;  $R$  és la constant universal dels gasos;  $T$  la temperatura en Kelvin i  $E_r$  és el mòdul del material relaxat (zona elàstica). Aquesta teoria és la més senzilla si bé se'n han desenvolupat d'altres més elaborades.<sup>143</sup>

A la figura 4.23 es comparen els mòduls d'emmagatzematge en escala logarítmica en funció de la temperatura del DGEBA pur i de mescles DGEBA/TMC en les diferents proporcions molars estudiades iniciades amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$ . Per als dos catalitzadors s'observa que a menor quantitat de carbonat a la mostra el material manté el mòdul fins a temperatures més elevades i la transició es dona a temperatures superiors. Pel que fa al valor del mòdul inicial no es veuen diferències significatives en la introducció de TMC a la mostra. En quant al mòdul relaxat es pot apreciar que aquest és més baix quan major és la proporció de TMC al material.



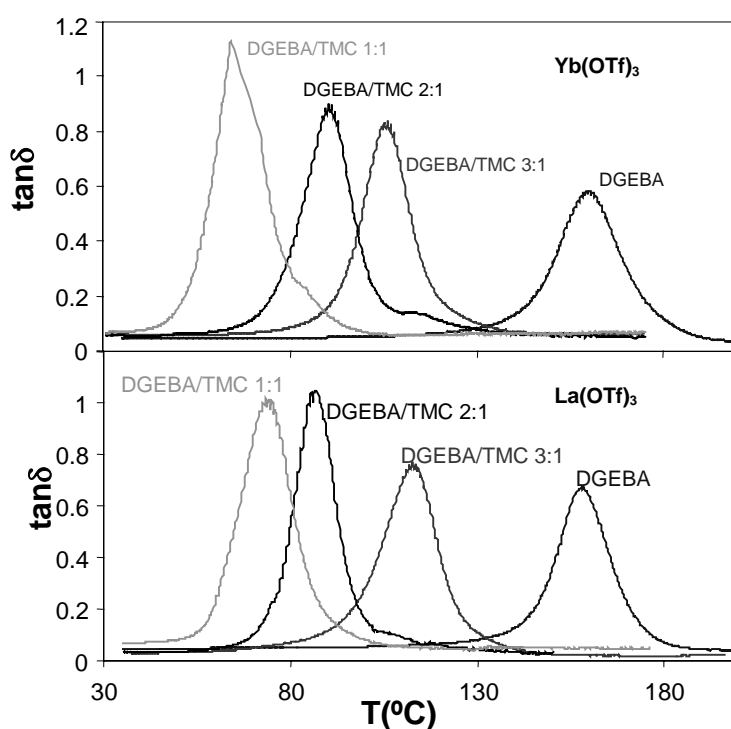
**Figura 4.23:** Mòdul d'emmagatzematge ( $E'$ ) en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de DGEBA i DGEBA/TMC en diferents proporcions iniciats amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

<sup>141</sup> A.V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5927 (1958).

<sup>142</sup> W.W. Graessley, Adv. Polym. Sci. **16**, 1 (1974).

<sup>143</sup> J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, "Thermosetting Polymers", ed. Marcel Dekker, New York, 2002.

A la figura 4.24 es representa la tangent de pèrdues front a la temperatures pels mateixos sistemes. De la forma unimodal dels pics es pot deduir que, malgrat la complexitat del sistema reactiu, els materials són homogenis i que l'addició de carbonat no eixampla la corba. Com es pot apreciar, proporcions més altes de TMC porten a una disminució de la temperatura del màxim de la  $\tan \delta$  i en general a un augment de la seva alçada el que es pot explicar per la introducció de cadenes alifàtiques a la xarxa degut a l'obertura de l'anell carbonat.



**Figura 4.24:** Tangent de pèrdues ( $\tan \delta$ ) en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de DGEBA i DGEBA/TMC en diferents proporcions iniciats amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

A la taula 4.6 es mostren els valors numèrics de la tangent de pèrdues i del mòdul relaxat pels sistemes estudiats. Per ambdós iniciadors, la introducció de TMC a les mostres produeix una davallada del valor del mòdul relaxat degut a la introducció de restes alifàtiques i de grups finals carbonat que no han reaccionat. Aquesta davallada és més alta quan més gran és la proporció de TMC a la mostra. Podem apreciar que les mostres curades amb  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  tenen en general valors més elevats de mòdul relaxat que les mostres en les mateixes proporcions curades amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$ . Pel que fa als valors de la  $\tan \delta$  per a cada iniciador, segueixen la tendència esperada, ja

que un augment de la proporció de TMC a la mostra porta a un descens d'aquest valor. Tanmateix, al comparar els resultats obtinguts amb els dos catalitzadors no s'observa una tendència clara. Com és d'esperar, la distància entre nusos augmenta quan major és la proporció de TMC per ambdós iniciadors. Per aquesta raó es pot concloure que la introducció de TMC aporta flexibilitat als materials encara que en algun cas un increment en el valor dels  $\overline{Mc}$  podria ser atribuït a la presència de grups finals carbonat de cinc membres que no reaccionen i redueixen el grau d'entrecruament. La pèrdua de CO<sub>2</sub>, que augmenta la proporció de polièter, contribueix també a la flexibilitat de les cadenes.

**Taula 4.6:** Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i distància entre nusos pels sistemes estudiats iniciats amb 1 phr de Yb(OTf)<sub>3</sub> i La(OTf)<sub>3</sub>

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	Tan $\delta_{max}$ (°C)	E' <sub>r</sub> (MPa)	$\overline{Mc}$ (g/mol)
1	DGEBA		160	86.6	166
2	DGEBA/TMC 3:1	Yb(OTf) <sub>3</sub>	107	40.1	321
3	DGEBA/TMC 2:1		92	26.4	479
4	DGEBA/TMC 1:1		64	13.0	905
5	DGEBA		158	66.7	215
6	DGEBA/TMC 3:1	La(OTf) <sub>3</sub>	114	35.6	367
7	DGEBA/TMC 2:1		87	20.1	615
8	DGEBA/TMC 1:1		74	15.2	791

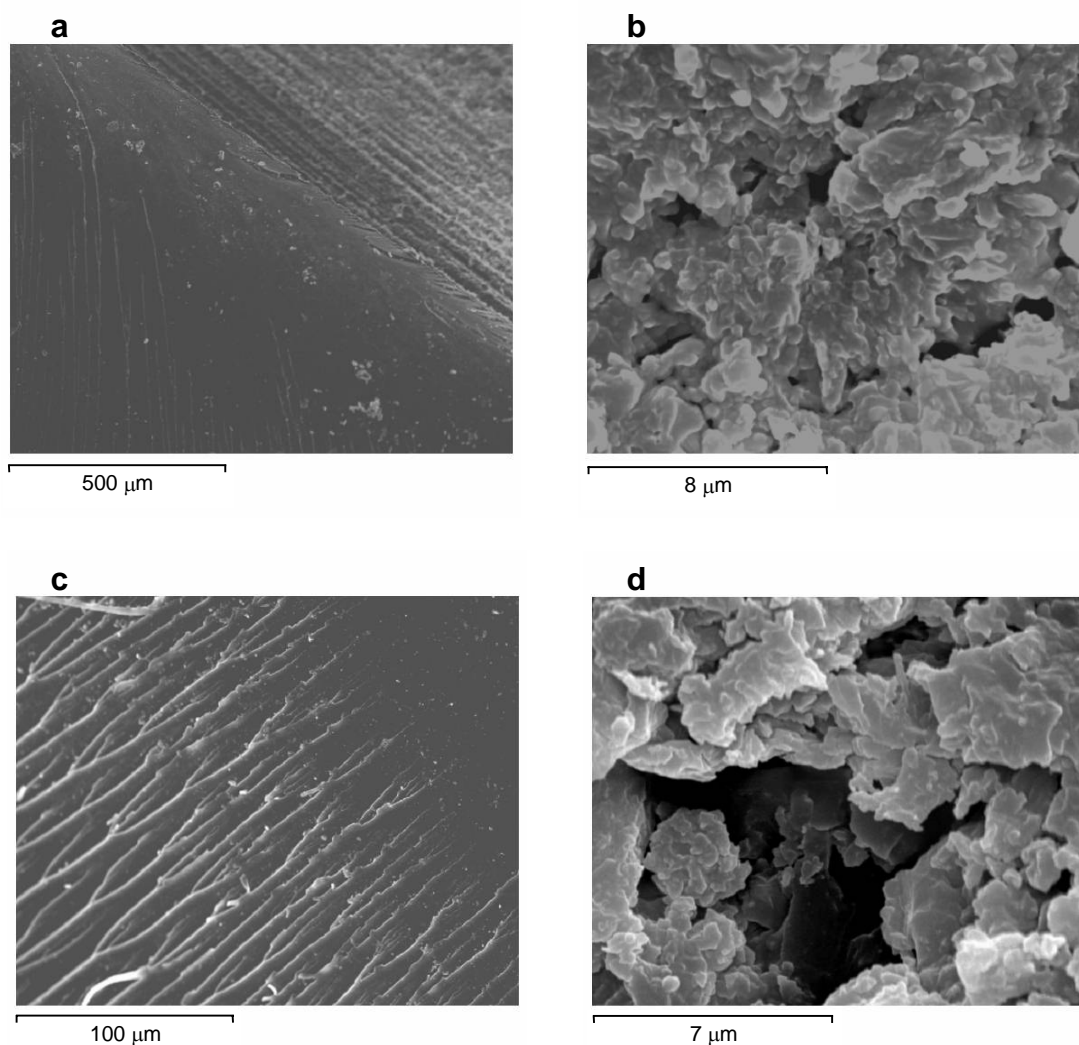
<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

Mitjançant TMA es van mesurar els coeficients d'expansió tèrmica (CTE) dels materials escalfant mentre s'aplicava una força estàtica. El coeficient d'expansió tèrmica ens dona informació dels canvis de dimensió que té una mostra en augmentar la temperatura.<sup>144</sup> Es van mesurar els CTEs abans i després de la T<sub>g</sub> ja que aquest és un paràmetre important per a materials amb aplicacions com a recobriments. L'augment de la proporció de carbonat no va fer variar aquests valors ja que en tots

<sup>144</sup> K.P. Menard, "Dynamic Mechanical Analysis", CRC Press, Boca Raton, 1999.

els casos es van obtenir valors al voltant de 40 ppm/K abans de la transició vítria i de 150 ppm/K després.

A la figura 4.25 es mostren les fotografies realitzades al microscopi SEM dels materials.



**Figura 4.25:** Fotos realitzades al microscopi SEM dels materials DGEBA/TMC 2:1 iniciats amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  (a) i (b) i amb 1 phr de  $La(OTf)_3$  (c) i (d)

Es pot apreciar que els materials són homogènis independentment de l'iniciador utilitzat. Si observem les fotos 4.25.a i 4.25.c realitzades a la superfície de fractura i que permeten veure l'interior de la proveta podem comprovar que el material és llis i presenta fractures típiques de materials tenaços. Les fotos 4.25.b i 4.25.d realitzades a



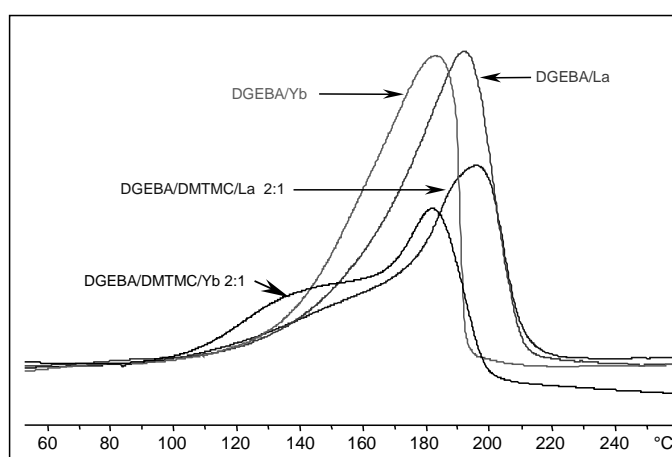
la superfície exterior del material mostren una sèrie de forats deguts al despreniment de  $\text{CO}_2$  durant el curat.

#### 4.2.2. Estudi del procés de curat de la reïna DGEBA amb el DMTMC

##### 4.2.2.1. Estudi per DSC

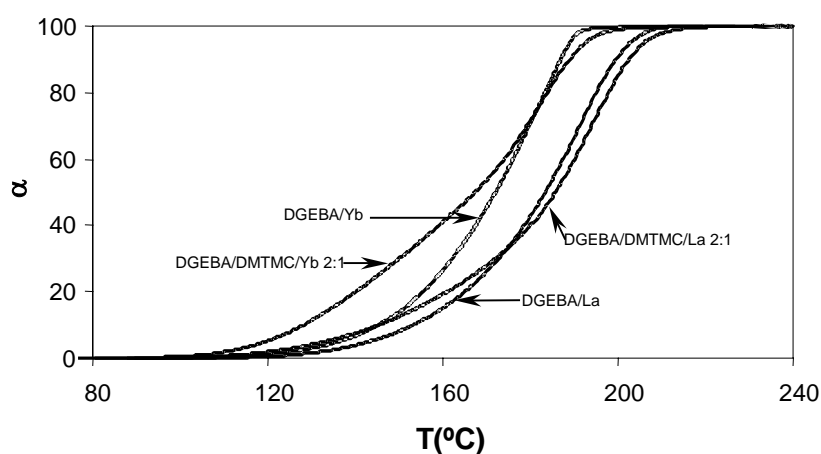
Es va realitzar l'estudi del curat de mescles de DGEBA/DMTMC en relació molar 2:1 utilitzant com a iniciadors 1 phr dels triflats d'iterbi i de lantà.

A la figura 4.26 es representen les corbes de curat obtingudes per DSC de l'homopolimerització de la reïna i de mescles DGEBA/DMTMC 2:1 iniciades amb els dos triflats. Podem observar que la introducció del carbonat canvia la forma de la corba apareixent una espatlla a temperatures baixes, essent aquesta més pronunciada a la mostra iniciada amb el triflat d'iterbi. Tanmateix, la temperatura del màxim de l'exoterma no varia gaire en les corbes on tenim DMTMC respecte a les corbes de l'homopolimerització amb els respectius iniciadors.



**Figura 4.26:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  del curat de DGEBA i DGEBA/DMTMC en proporció 2:1 iniciat amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

A la figura 4.27 es representen les corbes de conversió front a la temperatura per les mostres anteriorment esmentades. Podem observar, per a tots dos iniciadors, que temperatures baixes porten a una major conversió per les mescles que per la reïna pura. Tanmateix, en arribar a una certa temperatura, aquesta relació s'inverteix. Aquesta inversió es produeix a temperatures similars pels dos iniciadors, però a menor conversió amb el  $\text{La}(\text{OTf})_3$ .



**Figura 4.27:** Grau de conversió front a la temperatura de curat obtinguts dinàmicament per DSC dels sistemes de DGEBA i DGEBA/DMTMC 2:1 iniciats per 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

A la taula 4.7 es recullen les dades calorimètriques obtingudes mitjançant DSC de les mostres anteriors.

**Taula 4.7:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat de DGEBA i de barreges DGEBA/DMTMC en proporció molar 2:1 iniciades amb 1 phr de triflat de lantà i d'iterbi

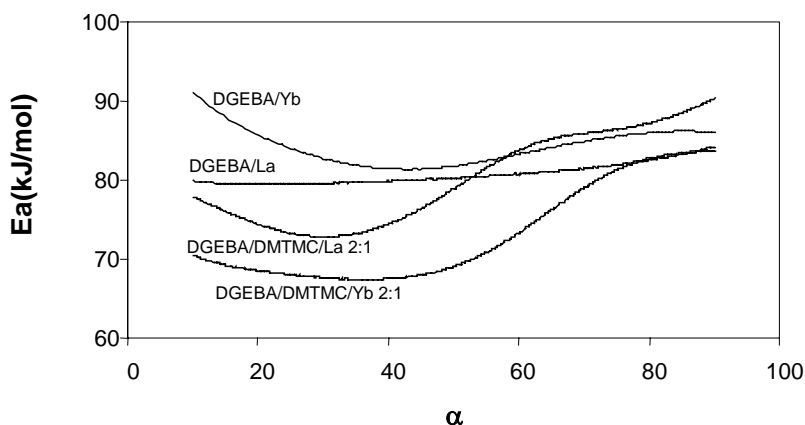
Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	T <sub>g</sub> (°C)	Δh (J/g)	Δh <sup>b</sup> (kJ/ee)	T <sub>max</sub> (°C)
1	DGEBA	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	0.0030	129	553	104.4	183
2	DGEBA/DMTMC 2:1		0.0035	53/75	395	89.0	182
3	DGEBA	$\text{La}(\text{OTf})_3$	0.0032	127	576	108.7	192
4	DGEBA/DMTMC 2:1		0.0037	78	416	93.6	195

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

<sup>b</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

Podem observar que tant amb un iniciador com amb l'altre l'addició de carbonat a la mostra fa baixar la  $T_g$  com en els casos anteriors. En el cas d'entrecruar amb el triflat d'iterbi s'observen dues  $T_g$  que podrien atribuir-se a una separació de fases o a una copolimerització en bloc. S'observa un descens de l'entalpia per equivalent epòxid quan s'afegeix el DMTMC. Pel que fa a la temperatura del màxim de l'exoterma d'entrecruament de la mescla és gairebé la mateixa que l'obtinguda a l'homopolimerització de la reina.

A la figura 4.28 es representen els valors de l'energia d'activació front a la conversió obtinguts mitjançant l'anàlisi isoconversional per als sistemes estudiats. L'addició de DMTMC fa baixar l'energia d'activació al principi, però a conversions elevades l'addició de DMTMC aporta complexitat al sistema reactiu, el que queda reflectit en la variació de l'energia d'activació al llarg de la conversió.



**Figura 4.28:** Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels curats de DGEBA, i mescles DGEBA/DMTMC 2:1 iniciats amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  i  $La(OTf)_3$

Utilitzant la calorimetria diferencial d'escombrat es va realitzar l'estudi cinètic d'aquests sistemes. Igual que en la copolimerització amb el TMC es va seguir el procés per tal de trobar el model cinètic més adient mitjançant els mètodes de Coats-Redfern<sup>122</sup> i Criado<sup>123,124</sup> i es va arribar a la conclusió que amb aquest carbonat també era el  $R_3$  el model cinètic més adient.

A la taula 4.8 es recullen els valors de l'energia d'activació experimental per a una  $\alpha=0.5$  i del factor pre-exponencial i la constant de velocitat obtinguts utilitzant el

R<sub>3</sub> com a model cinètic. S'observa que l'addició de carbonat a la mescla fa disminuir els valors de l'energia d'activació i del factor pre-exponencial, però augmenta el de la constant de velocitat de forma més acusada per a l'iterbi.

**Taula 4.8:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pel sistema estudiat iniciat amb 1 phr de Yb(OTf)<sub>3</sub> i La(OTf)<sub>3</sub>

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	Ea <sup>b</sup> (kJ/mol)	ln A <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>160°C</sub> · 10 <sup>3</sup> (s <sup>-1</sup> )
1	DGEBA	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.0030	81.8	15.71	0.91
2	DGEBA/DMTMC 2:1		0.0035	69.1	12.60	1.39
3	DGEBA	La(OTf) <sub>3</sub>	0.0032	80.3	14.73	0.52
4	DGEBA/DMTMC 2:1		0.0037	79.0	14.46	0.57

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

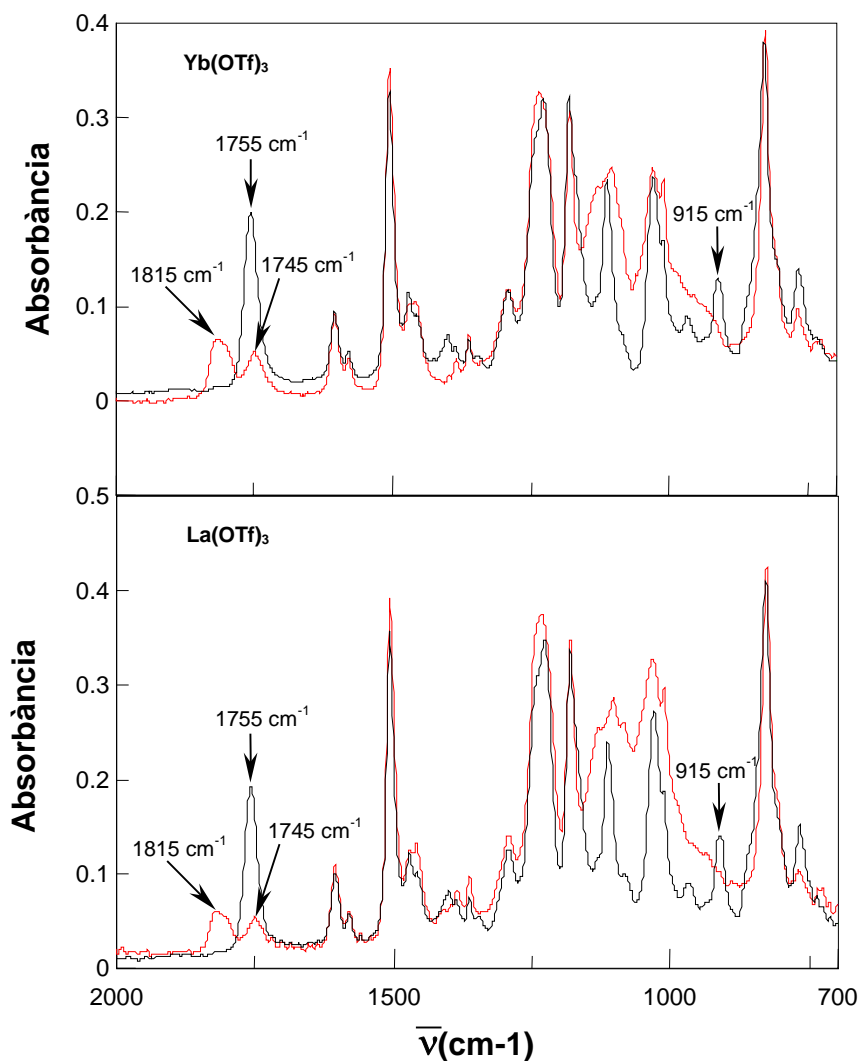
<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic R<sub>3</sub> ( $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$ ) per  $\alpha=0.5$

#### 4.2.2.2. Estudi per FTIR/ATR

Degut a que el procés de curat era més lent que en els altres sistemes es va realitzar el curat per FTIR/ATR de les mescles a 160°C. Amb els dos iniciadors es va arribar a materials amb espectres similars al final del curat. A la figura 4.29 es recullen els espectres inicials i finals de les mostres DGEBA/DMTMC 2:1 iniciades amb triflat d'iterbi i de lantà. Igual que al curat de les mostres amb TMC, en aquest cas també es va veure que la banda del carbonil del carbonat cíclic, que inicialment apareixia a 1755 cm<sup>-1</sup>, a mesura que la mescla anava curant disminuïa fins arribar a un punt on es desplaçava a freqüències lleugerament més baixes, 1745 cm<sup>-1</sup>, corresponents a la banda de carbonil del carbonat obert, mentre que la banda de l'epòxid que apareixia inicialment a 915 cm<sup>-1</sup> anava minvant. La banda a 1820 cm<sup>-1</sup> atribuïda al carbonil de carbonat cíclic de cinc membres també apareixia i era més intensa que la de carbonat obert a diferència del que s'observava amb el TMC, figura 4.13. Com es pot veure a la

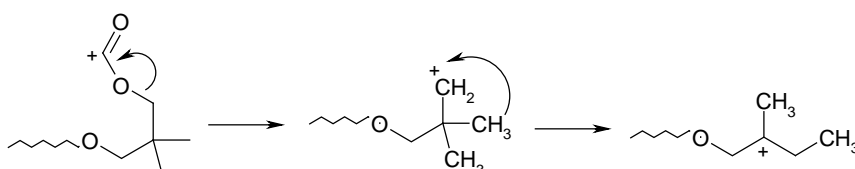
figura, la utilització de triflat d'iterbi porta a una major proporció de carbonat lineal a la xarxa.



**Figura 4.29:** Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/DMTMC 2:1 iniciada amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$  abans (—) i després (—) de curar

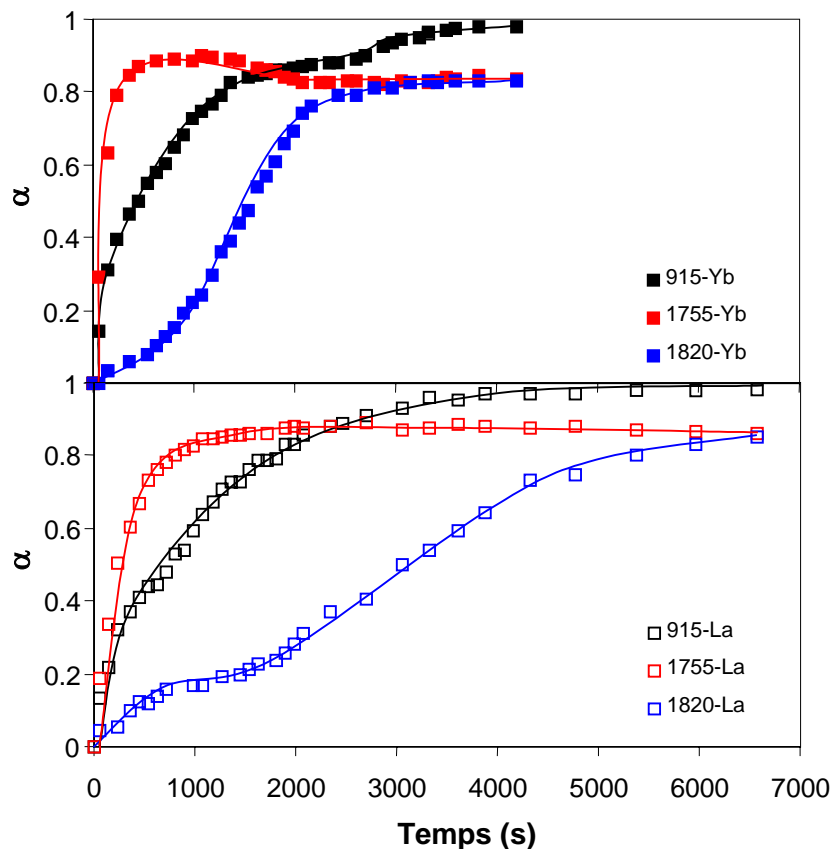
La poca intensitat de la banda a  $1745\text{ cm}^{-1}$  podria ser deguda a una major pèrdua de  $\text{CO}_2$  amb el DMTMC degut a que l'existència dels dos metils podrien permetre la formació d'un carbocatió més estable. La formació d'aquest carbocatió s'explicaria a partir de la descarboxilació del catió intermedi oxicarbonil proposat per Endo,<sup>86,94</sup> figura 4.16, formant-se un carbocatió primari que s'estabilitza per transposició d'un grup metil del carboni adjacent formant-se un carbocatió terciari més estable, figura 4.30. La pèrdua de  $\text{CO}_2$  ha estat quantificada duent a terme el curat

dintre la termobalança a la mateixa temperatura. A partir de la pèrdua de pes s'han calculat valors del 43% de pèrdua de CO<sub>2</sub> curant amb Yb(OTf)<sub>3</sub> i de 63% amb La(OTf)<sub>3</sub> notablement superiors als mesurats en la copolimerització del DGEBA amb el TMC. Aquests valors han estat confirmats per integració de les bandes carboníliques per FTIR.



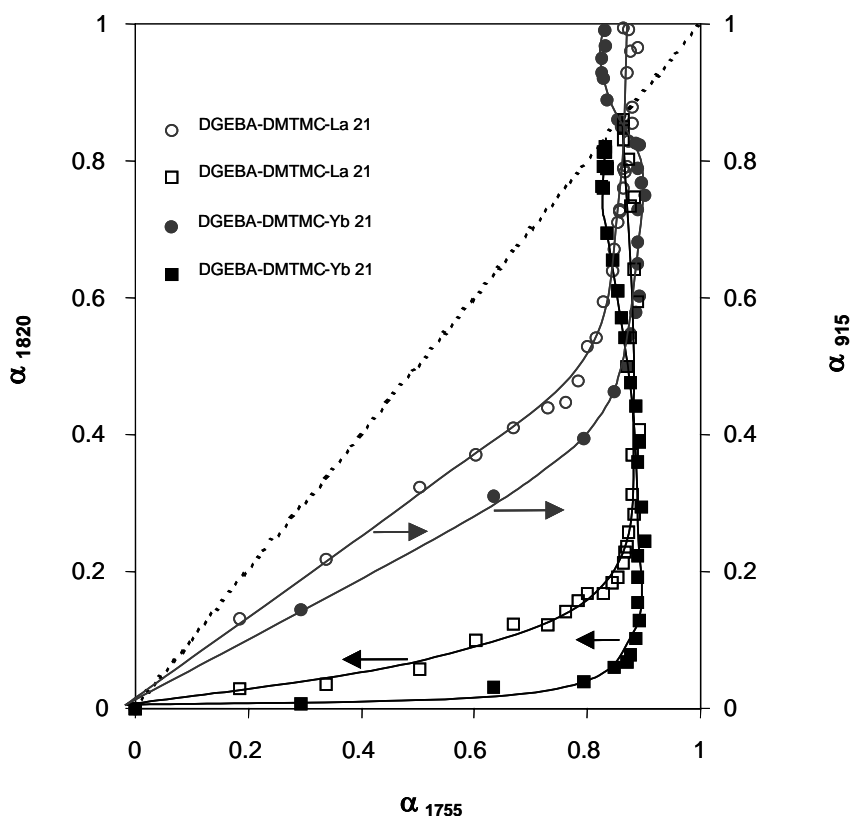
**Figura 4.30:** Mecanisme proposat per la pèrdua de CO<sub>2</sub> amb el DMTMC

A la figura 4.31 es representa l'evolució de les bandes a 915, 1755 i 1820 cm<sup>-1</sup> amb el temps per la formulació DGEBA/DMTMC 2:1 amb 1 phr de Yb(OTf)<sub>3</sub> (símbols plens) i de La(OTf)<sub>3</sub> (símbols buits) durant el curat a 160°C al FTIR/ATR. Igual que amb el TMC, la proximitat de les bandes a 1755 i a 1745 cm<sup>-1</sup> va impedir la seva separació i es van avaluar juntes. La banda a 1820 cm<sup>-1</sup> es va normalitzar amb el valor final de la banda de 1745 cm<sup>-1</sup> igual com s'havia fet amb el TMC. Podem observar que en general els processos són més ràpids quan la mostra es catalitza amb triflat d'iterbi. A temps curts la formació del carbonat cíclic de cinc membres és lleugerament més ràpida amb el triflat de lantà, però a partir del 1000 segons s'inverteix l'ordre i amb el triflat d'iterbi s'arriba més aviat a la proporció final. Amb els dos iniciadors s'arriba pràcticament a les mateixes proporcions de carbonat de cinc membres i de carbonat obert. A la figura es veu que la diferència més acusada entre ambdós catalitzadors es reflexa en l'evolució de la banda de carbonat de cinc membres que és molt més ràpida amb l'iterbi. Això es podria explicar en base a que la formació d'aquest carbonat ve acompanyada per la formació d'epòxid i la seva posterior polimerització (figura 4.15) que és més ràpida amb el triflat d'iterbi, el que desplaça l'equilibri cap a la formació del carbonat de cinc membres. Aquest equilibri també explicaria la inflexió a la corba de conversió d'epòxid amb l'iniciador d'iterbi ja que al mateix temps que es consumeix s'està aportant epòxid al medi.



**Figura 4.31:** Conversions de les bandes 915, 1755 i 1820  $\text{cm}^{-1}$  front al temps pel curat en FTIR/ATR a  $160^\circ\text{C}$  de mesclades DGEBA/DMTMC 2:1 iniciades amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

A la figura 4.32 es representa la conversió de les bandes a 915 i 1820  $\text{cm}^{-1}$  front a la banda 1755  $\text{cm}^{-1}$  per a les mostres DGEBA/DMTMC 2:1 utilitzant 1 phr del triflat d'iterbi (símbols plens) o del triflat de lantà (símbols buits). Respecte la conversió  $\alpha_{1820}$  front a la  $\alpha_{1755}$  es veu que inicialment desapareix el carbonat cíclic de sis membres mentre que es forma poca proporció de carbonat cíclic de cinc amb els dos catalitzadors. Malgrat que no es pot observar a la gràfica, en els espectres de les primeres etapes de la reacció no s'aprecia la formació de carbonat obert. Tots aquests fets semblen indicar que s'està formant el SOC asimètric. A diferència de l'observat amb el TMC en aquest cas s'obtenen proporcions similars de carbonat cíclic de cinc membres, si bé lleugerament superiors amb el triflat de lantà. Si observem la conversió  $\alpha_{915}$  front a la  $\alpha_{1755}$  veiem que la conversió de l'epoxi és superior amb el triflat de lantà durant pràcticament tot el procés. Amb ambdós iniciadors la conversió de l'epòxid és completa.



**Figura 4.32:** Corbes  $\alpha_{1755}-\alpha_{1820}$  i  $\alpha_{1755}-\alpha_{915}$  pel curat en el FTIR/ATR a  $160^{\circ}\text{C}$  de mescles DGEBA/DMTMC 2:1 iniciades amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

#### 4.2.2.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Es va realitzar l'anàlisi termogravimètric de les mostres per tal d'avaluar l'estabilitat tèrmica dels materials. A la taula 4.9 es recullen els resultats obtinguts a la termobalança dels materials curats. S'observa tant amb un iniciador com amb l'altre que l'addició de carbonat a la mostra fa baixar les temperatures d'inici de pèrdua de pes, de pèrdua del 5% en pes i de màxima degradació, degut a la introducció dels grups carbonats que fan més escindibles els materials. Aquest efecte és més marcat quan es cura la mostra amb triflat d'iterbi tot i que no es veu aquesta diferència de temperatures quan s'homopolimeritza la reïna. Pel que fa als residus, aquests disminueixen al introduir carbonat a la xarxa degut a les restes alifàtiques introduïdes.



Taula 4.9: Dades termogravimètriques obtingudes pels materials curats dinàmicament al DSC

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residu (%)
1	DGEBA	Yb(OTf) <sub>3</sub>	275	334	383	19
2	DGEBA/DMTMC 2:1		257	283	348	16
3	DGEBA	La(OTf) <sub>3</sub>	274	333	380	19
4	DGEBA/DMTMC 2:1		271	298	362	14

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

#### 4.2.2.4. Estudi de la contracció

Per comprovar l'efectivitat del DMTMC com a comonòmer expandible en els nostres sistemes es van mesurar les densitats de les mescles abans i després de realitzar el curat per avaluar el canvi de volum que sofrien. A la taula 4.10 es recullen els valors de les densitats i de l'engorgiment calculat.

Taula 4.10: Valors de les densitats i de l'engorgiment durant el curat de les mescles estudiades

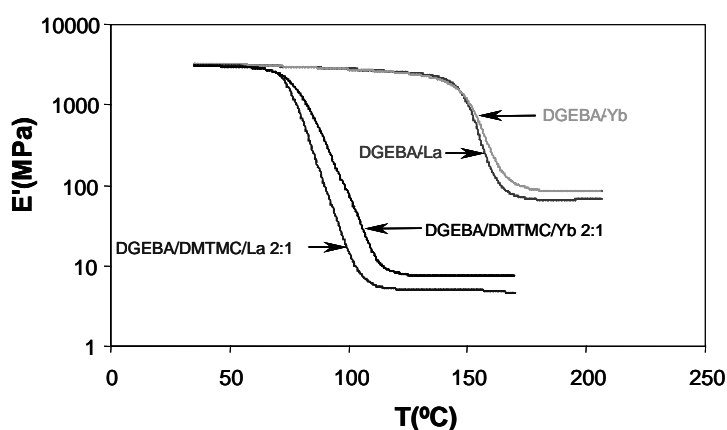
Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	ρ <sub>monòmer</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>polímer</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Engorgiment (%)
1	DGEBA	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.0030	1.159	1.197	3.3
2	DGEBA/DMTMC 2:1		0.0035	1.165	1.212	4.0
3	DGEBA	La(OTf) <sub>3</sub>	0.0032	1.159	1.194	3.0
4	DGEBA/DMTMC 2:1		0.0037	1.165	1.215	4.3

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

Podem observar que per ambdós catalitzadors la introducció de carbonat a la mostra no redueix la contracció del material com seria d'esperar. A aquest fet podria contribuir el CO<sub>2</sub> que es desprèn durant el curat.

#### 4.2.2.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

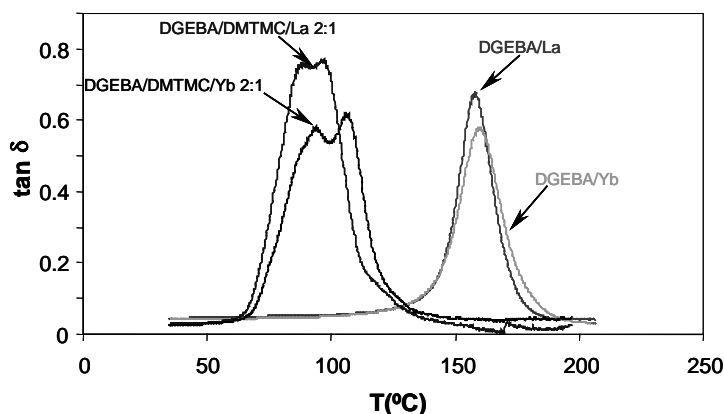
A la figura 4.33 es mostren les corbes del mòdul d'emmagatzematge ( $E'$ ) per les mostres que contenen DMTMC i es comparen amb les corbes obtingudes a partir de la reïna pura. Podem observar que la introducció de carbonat a la mostra fa que el mòdul decaigui a temperatures més baixes. El mòdul inicial no presenta diferències respecte al de la reïna pura, però el mòdul relaxat és molt més baix en les mostres que contenen el DMTMC. Si comparem els dos catalitzadors veiem la mateixa tendència que es veu en els materials obtinguts a partir de reïna pura, amb  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  el material manté el mòdul fins a temperatures lleugerament més elevades i el valor del mòdul relaxat són també lleugerament superiors amb aquest iniciador el que podria ser degut, entre d'altres factors, a una major proporció de grups carbonat a la xarxa.



**Figura 4.33:** Mòdul d'emmagatzematge ( $E'$ ) en funció de la temperatura dels materials obtinguts pel curat de DGEBA i DGEBA/DMTMC 2:1 iniciat amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  o  $\text{La}(\text{OTf})_3$

També s'ha comparat l'evolució de la tangent de pèrdues front la temperatura per als sistemes anteriors, figura 4.34. Podem observar que la introducció de DMTMC a la mostra fa disminuir la temperatura del màxim de  $\tan \delta$ . L'amplada del senyal i l'aparició d'un segon màxim a la corba sembla indicar la presència d'alguna inhomogeneïtat a la mostra o bé la formació de copolímers de bloc amb microseparació de fases. Les inhomogeneïtats són processos a l'atzar que són difícils de controlar. En els sistemes no ideals, la desviació més notable respecte de les teories estadístiques ideals és el desplaçament del punt de gelificació a valors de conversió més alts. D'altra

banda, mentre que en les polimeritzacions per passos el pes molecular s'incrementa gradualment, les reaccions en cadena produeixen des del principi de la reacció cadenes molt llargues que queden disperses en els monòmers. Així la formació de xarxes per polimerització en cadena és un procés intrínsecament inhomogeni. A més, aquest tipus de polimerització dóna lloc a processos de ciclació interna que poden portar a molècules entrecruades de forma molt compacta anomenades micropartícules entrecruades (CMP) al principi de la reacció, el que produeix una separació de fases.<sup>143</sup> En el nostre sistema reactiu, a més d'una polimerització en cadena, existeix la competició entre les diferents reaccions del procés de curat, el que pot conduir a una major inhomogeneïtat. Un altre factor que pot influir en la inhomogeneïtat és conseqüència de la transmissió del calor a través de la mostra a diferents graus de curat en l'interior de la mateixa.<sup>139,145</sup> D'altra banda, donat que hi ha un excés d'epòxid, es podria esperar un creixement final de cadena format exclusivament per polieterificació, el que conduiria a la formació d'estructures de bloc. Ja per DSC s'havia vist l'aparició de dues  $T_g$  per a la mostra iniciada amb  $Yb(OTf)_3$ , que és la que té els dos pics més marcats.



**Figura 4.34:** Tangent de pèrdues ( $\tan \delta$ ) en funció de la temperatura dels materials obtinguts pel curat de DGEBA i DGEBA/DMTMC 2:1 iniciats amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  o  $La(OTf)_3$

A la taula 4.11 es mostren els valors numèrics de la tangent de pèrdues, del mòdul relaxat i de la distància calculada entre nusos pels sistemes estudiats. Per ambdós iniciadors, la introducció de DMTMC a les mostres produeix una davallada del

<sup>145</sup> B.H. Stuart, "Polymer Analysis", John Wiley & Sons, New York, 2002.

valor del mòdul relaxat degut a la introducció de grups carbonat lineals i de grups carbonat cíclics de cinc membres, que no reaccionen, com a finals de cadena. Podem apreciar que les mostres curades amb  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  tenen en general valors més elevats de mòdul relaxat que les mostres en les mateixes proporcions curades amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$ . Pel que fa als valors de la  $\tan \delta$  són superiors per a les mostres curades amb  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ . La distància entre nusos en mostres que contenen carbonat és molt gran, fet que podria ser atribuït a la presència de cadenes alifàtiques introduïdes pel carbonat i de grups finals carbonat de cinc membres. La pèrdua de  $\text{CO}_2$  fa augmentar la proporció de polièter el que aporta també una major flexibilitat a la xarxa.

**Taula 4.11:** Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i distància entre nusos pels sistemes estudiats

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	$\tan \delta_{max}$ (°C)	$E'_r$ (MPa)	$\overline{M_c}$ (g/mol)
1	DGEBA	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	160	86.6	166
2	DGEBA/DMTMC 2:1		95/107	7.5	1683/1735
3	DGEBA	$\text{La}(\text{OTf})_3$	158	66.7	215
4	DGEBA/DMTMC 2:1		90/98	5.1	2455/2500

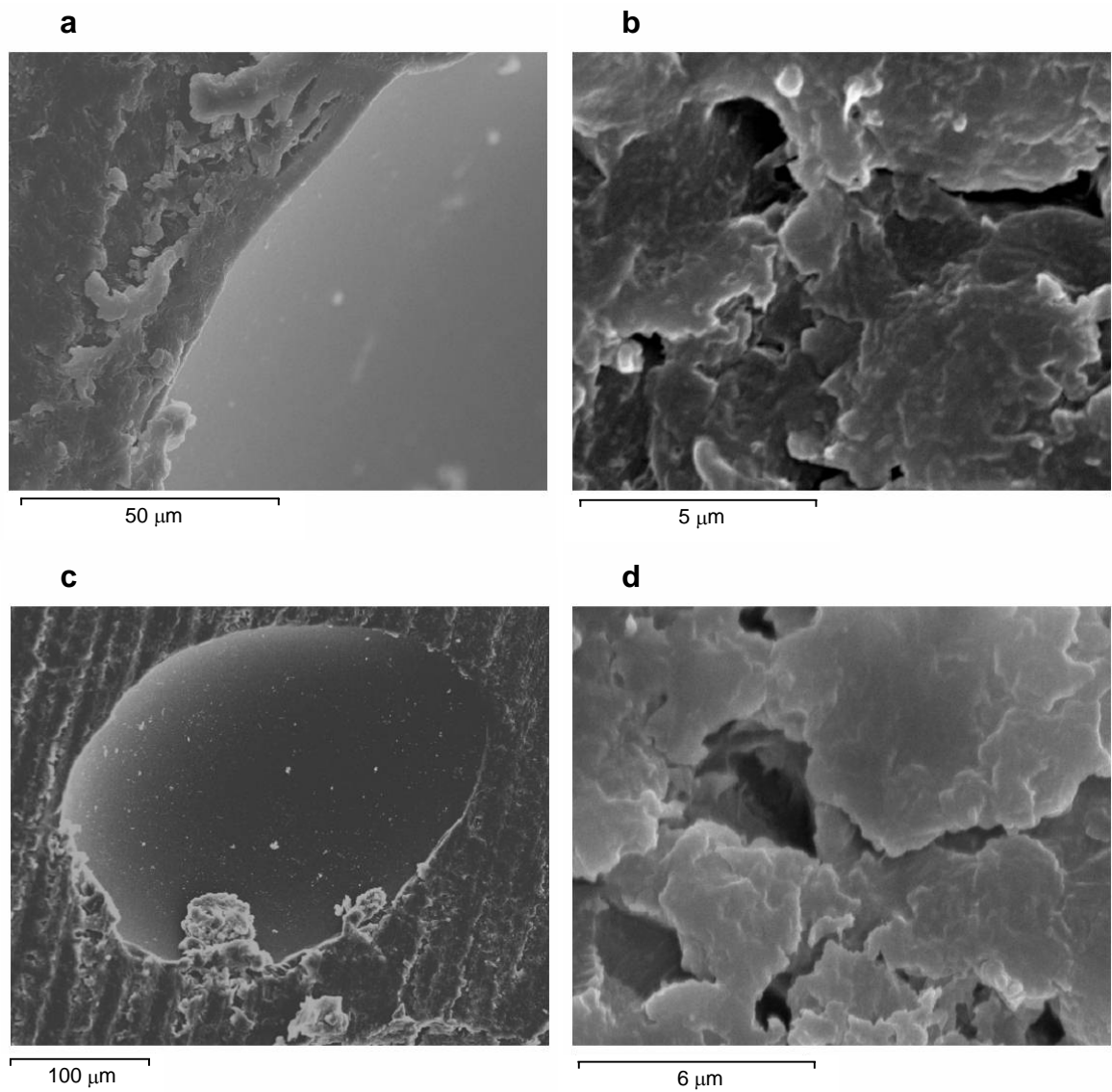
<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

Els coeficients d'expansió tèrmica (CTEs) dels materials obtinguts amb DMTMC presentaven valors que variaven entre 30-50 ppm/K abans i 140-160 ppm/K després de la transició vítria.

De la comparació dels materials obtinguts per copolimerització catiònica del DGEBA amb TMC i amb DMTMC es pot veure que el segon dona materials menys homogenis donat les dues relaxacions que es poden observar a la figura 4.34. A més, la copolimerització amb DMTMC porta a mòduls relaxats inferiors que podrien atribuir-se a una major proporció de cadenes de polièter a la xarxa que introdueixen flexibilitat.

A la figura 4.35 es mostren les fotografies realitzades al microscopi SEM dels materials curats. Un escorbat de la superfície dels materials va mostrar unes petites inhomogeneïtats especialment amb  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ . A les fotos 4.35.a i 4.35.c s'observa la part interna dels materials on s'havia format una bombolla per despreniment de  $\text{CO}_2$  i

es veu que el material és uniforme i llis dintre de la cavitat, mentre que a les fotos 4.35.b i 4.35.d es mostra la part externa del material on s'observen els forats formats per el despreniment de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.35:** Fotos realitzades al microscopi SEM dels materials DGEBA/DMTMC 2:1 iniciats amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  (a) i (b) i amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  (c) i (d)

#### 4.2.2.6. Construcció del diagrama TTT

Els diagrames de transformació-temps-temperatura (TTT), aplicats originalment a polímers per Gillham,<sup>146</sup> s'utilitzen cada cop més per caracteritzar el procés de curat en termoestables.<sup>147-151</sup>

Un diagrama TTT és bàsicament una representació dels temps de gelificació ( $t_{gel}$ ) i dels temps de vitrificació ( $t_{vit}$ ) en curats isotèrmics en un ampli interval de temperatures, que va des de la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ) del prepolímer o monòmer abans de curar ( $T_g^0$ ) i la  $T_g$  del material completament curat ( $T_g^{inf}$ ).

Els diagrames TTT es basen en els canvis fenomenològics que tenen lloc durant el curat, com són la vitrificació i la gelificació, com a conseqüència de les reaccions químiques que converteixen un fluid en un sòlid en un procés d'entrecruament.<sup>152</sup>

A nivell molecular, la gelificació té lloc quan es forma un polímer infusible i insoluble de pes molecular infinit. Aquest procés succeeix per a cada sistema reactiu a una conversió química constant que es pot predir teòricament mitjançant la funcionalitat dels reactius per l'equació de Flory.<sup>153</sup> A nivell tècnic el punt de gelificació representa l'estat en el que el material no flueix i és incapaç de ser processat. La gelificació no implica cap canvi químic en el procés de curat per la qual cosa no pot ser detectada experimentalment per tècniques sensibles a la reacció química com ara el DSC. Tanmateix les propietats mecàniques i viscoelàstiques canvien durant la gelificació i poden ser detectades per mètodes que mesurin aquestes propietats com són el DMTA i el TMA.

La vitrificació, que normalment segueix a la gelificació, és el pas de l'estat líquid o gomós a sòlid o vitrificat. En la vitrificació el material solidifica i les reaccions

---

<sup>146</sup> J.K. Gillham, Polym. Eng. Sci. **26**, 1429 (1986).

<sup>147</sup> G. Wisanrakkit, J.K. Gillham, Polymer Characterization, ACS Adv. Chem. Ser., 227 C. D. Craver and T. Prover, eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1990.

<sup>148</sup> X. Ramis, J.M. Salla, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. **35**, 371 (1997).

<sup>149</sup> L. Barral, J. Cano, A.J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, J. Appl. Polym. Sci. **56**, 1029 (1995).

<sup>150</sup> A. Cadenato, J.M. Salla, X. Ramis, J.M. Morancho, L.M. Marroyo, J.L. Martin, J. Therm. Anal. **49**, 269 (1997).

<sup>151</sup> L. Barral, J. Cano, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, M.J. Abad, Polym. Int. **42**, 301 (1997).

<sup>152</sup> L. Barral, J. Cano, A.J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, J. Appl. Polym. Sci. **61**, 1553 (1996).

<sup>153</sup> P.L. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", 15 ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1992.

químiques es veuen retardades, passant a ser reaccions controlades per difusió. La vitrificació té lloc quan la  $T_g$  del material coincideix amb la temperatura de curat.

Les propietats finals d'una material estan lligades a la gelificació i a la vitrificació. Per aquest motiu el coneixement d'aquests paràmetres és important a l'hora de programar un sistema de curat per tal de que les propietats dels termoestables siguin les òptimes per una aplicació específica.<sup>2,152,154</sup>

Per la construcció d'un diagrama TTT és imprescindible conèixer quan el material gelifica ( $t_{gel}$ ) i quan vitrifica ( $t_{vit}$ ). Són necessàries tres temperatures també per a la seva construcció, com són la  $T_g^0$ , la  $T_g^{inf}$ , descrites anteriorment, i la  $_{gel}T_g$  que és la temperatura de curat més baixa a la qual el material gelifica abans de vitrificar, que coincideix amb la temperatura a la qual el material gelifica i vitrifica a la vegada.

Per sota de la  $T_g^0$  el material no entrecreu. Entre la  $T_g^0$  i la  $_{gel}T_g$  el material entrecreu fins que la  $T_g$  s'iguali a la temperatura de curat. En aquest moment el material vitrifica i la reacció passa a estar controlada per difusió. Entre la  $_{gel}T_g$  i la  $T_g^{inf}$ , primer el material gelifica i després vitrifica quan la temperatura de curat és igual a la  $T_g$ . Per sobre de la  $T_g^{inf}$  el material està completament curat i es manté en estat cautú després de gelificar.

Molts autors<sup>147,154-157</sup> han descrit diferents metodologies per determinar la vitrificació i la gelificació, però molts cops aquests mètodes no coincideixen i donen resultats que no són comparables. Existeixen una sèrie de procediments per determinar la  $T_g$ , que mesuren un canvi en una de les propietats del material quan passa d'un estat cautú a sòlid. Mitjançant DSC es mesura el canvi de capacitat calorífica, el TMA mesura els canvis de dimensió que experimenta el material i el DMTA mesura els canvis de mòdul (màxim de la  $\tan \delta$ ).

En aquest cas es va construir el diagrama TTT de la mostra DGEBA/DMTMC 2:1 iniciada amb 1 phr de  $La(OTf)_3$  i es va realitzar a partir d'informació experimental calorimètrica i termodinamomecànica.

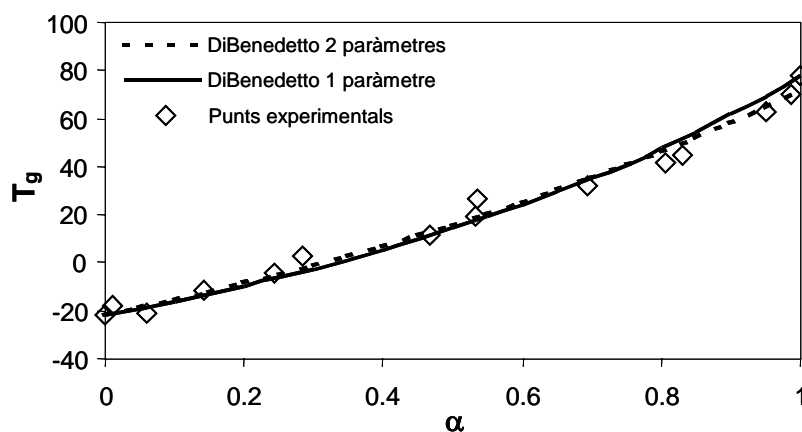
<sup>154</sup> S.L. Simon, J.K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci. **53**, 709 (1994).

<sup>155</sup> J. Mijovic, J.M. Kenny, L. Nicolais, Polymer **34**, 207 (1993).

<sup>156</sup> F.R. Tollens, L.J. Lee, Polymer **34**, 29 (1993).

<sup>157</sup> D. Verchère, H. Sautereau, J.P. Pascault, C.C. Ricardi, S.M. Moschiar, R.J.J. Williams, Macromolecules **23**, 725 (1990).

Mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat es va trobar la relació que existeix entre el grau de conversió i la  $T_g$ . És habitualment acceptat que existeix una relació única entre la  $T_g$  i el grau de conversió ( $\alpha$ ) associat al curat d'un sistema epoxídic independentment de la temperatura de curat.<sup>158</sup> A la figura 4.36 es representa aquesta relació per a la mostra estudiada.



**Figura 4.36:** Dependència de la  $T_g$  respecte el grau de curat per a la mostra DGEBA/DMTMC 2:1 iniciat amb 1 phr de  $La(OTf)_3$

Per obtenir aquesta gràfica es van realitzar una sèrie d'experiments escalfant diferents mostres dinàmicament des de  $30^\circ\text{C}$  fins a diferents temperatures inferiors a  $250^\circ\text{C}$  a una velocitat de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  i fent un segon escombrat des de  $-50^\circ\text{C}$  fins a  $300^\circ\text{C}$  per trobar la  $T_g$  i l'entalpia residual de les mostres parcialment curades. Coneixent el valor total de l'entalpia de reacció associat al procés de curat ( $\Delta H_T$ ) i les entalpies residuals de les mostres parcialment curades ( $\Delta H_{res}$ ) es va calcular la conversió per cada mostra mitjançant la següent equació:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T - \Delta H_{res}}{\Delta H_T} \quad (1)$$

amb el valor de  $\alpha$  i el valor de la  $T_g$  associats a cada mostra es va poder construir la gràfica.

<sup>158</sup> J. Mijovic, J. Wijaya, *Macromolecules* **23**, 3671 (1990).



L'ajust de les dades experimentals s'ha obtingut mitjançant l'equació de DiBenedetto,<sup>159,160</sup> que a la gràfica s'ha representat mitjançant una línia discontinua,

$$\frac{T_g - T_g^0}{T_g^0} = \frac{\left(\frac{\epsilon_X}{\epsilon_M} - \frac{F_X}{F_M}\right)\alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_X}{F_M}\right)\alpha} \quad (2)$$

on  $T_g^0$  és la  $T_g$  del material sense curar,  $\epsilon_X/\epsilon_M$  representa la relació entre l'energia de la xarxa del material entrecreuat i dels polímers no entrecreuats i  $F_X/F_M$  representa la relació entre la mobilitat segmental dels dos materials. Aquestes dues relacions generalment són tractades com dues constants característiques per cada sistema. L'equació de DiBenedetto pot aplicar-se de forma modificada<sup>161</sup> si es considera que  $T_g = T_g^{\text{inf}}$  quan  $\alpha=1$ , llavors

$$\frac{T_g^{\text{inf}}}{T_g^0} = \frac{\left(\frac{\epsilon_X}{\epsilon_M}\right)}{\left(\frac{F_X}{F_M}\right)} \quad (3)$$

i substituint a l'equació de DiBenedetto

$$\frac{T_g - T_g^0}{T_g^{\text{inf}} - T_g^0} = \frac{\frac{F_X}{F_M}\alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_X}{F_M}\right)\alpha} \quad (4)$$

on  $F_X/F_M$  és un paràmetre que oscil·la entre 0 i 1. Aquest ajust s'ha representat a la gràfica com una línia contínua.

La diferència que hi ha entre utilitzar l'equació (2) o la (4) és que la primera ajusta dos paràmetres i l'última n'ajusta un. Malgrat aquesta diferència podem veure

<sup>159</sup> L.E. Nielsen, J. Macromol. Sci. Macromol. Chem. **C3**, 69 (1969).

<sup>160</sup> A.T. DiBenedetto, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. **25**, 1949 (1987).

<sup>161</sup> J.P. Pascault, R.J.J. Williams J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. **28**, 85 (1990).

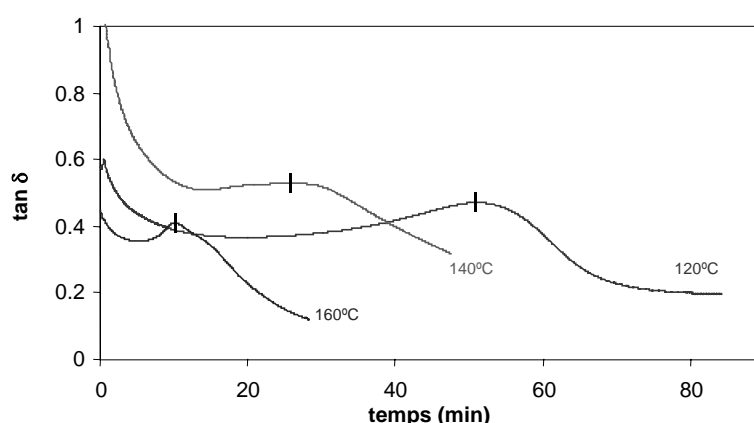
que els resultats són similars ja que, com es veu a la figura 4.36, les dues línies surten gairebé juntes.

Per trobar els temps de vitrificació s'ha utilitzat l'equació de DiBenedetto de dos paràmetres on s'han trobat valors de  $\epsilon_x/\epsilon_M = 0.9324$  i de  $F_x/F_M = 0.67948$ .

A partir del paràmetres cinètics trobats anteriorment per calorimetria pel mètode isoconversional es van dibuixar les línies isoconversionals del diagrama TTT utilitzant l'equació d'Arrhenius (5)

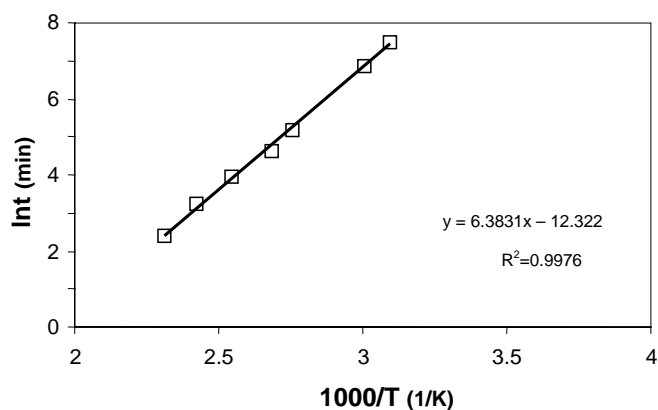
$$\ln t = A + E/RT \quad (5)$$

Els temps de gelificació es van trobar mitjançant el DMTA realitzant una sèrie d'experiments de curat isotèrmic a diferents temperatures. Les mostres sense curar eren suportades sobre fibra de vidre silanitzada. Les mesures d'E' i E'' realitzades utilitzant la mordassa *shear sandwich* permetien obtenir el temps que tardava en arribar al màxim la  $\tan \delta$ . Es van realitzar assaigs isotèrmics a 50, 60, 90, 100, 120, 140 i 160°C. Els màxims obtinguts en la representació de  $\tan \delta$  front al temps ens donen els temps de gelificació.<sup>147</sup> A la figura 4.37 es representen a mode d'exemple els temps de gelificació obtinguts amb el DMTA isotèrmicament a 120, 140 i 160°C. En cap cas vam poder observar la vitrificació que seria el segon màxim que presentaria la corba de  $\tan \delta$ .



**Figura 4.37:**  $\tan \delta$  vers al temps per als curats isotèrmics realitzats al DMTA

A la figura 4.38 es representa el logaritme del temps de gelificació vers la inversa de la temperatura per a la mostra estudiada. A partir del pendent de la recta es va determinar l'energia d'activació aparent  $E_a$  de la reacció al punt de gelificació, que era de 53.1 kJ/mol.



**Figura 4.38:** Logaritme del temps de gelificació vers la inversa de la temperatura per processos de curat experimentals al DMTA

Els temps de vitrificació es van determinar per les línies isoconversionals utilitzant el temps necessari per vitrificar calculat mitjançant la  $T_g$  obtinguda de la corba de DiBenedetto i imposant per cada conversió que la  $T_g$  era igual a la temperatura de curat.

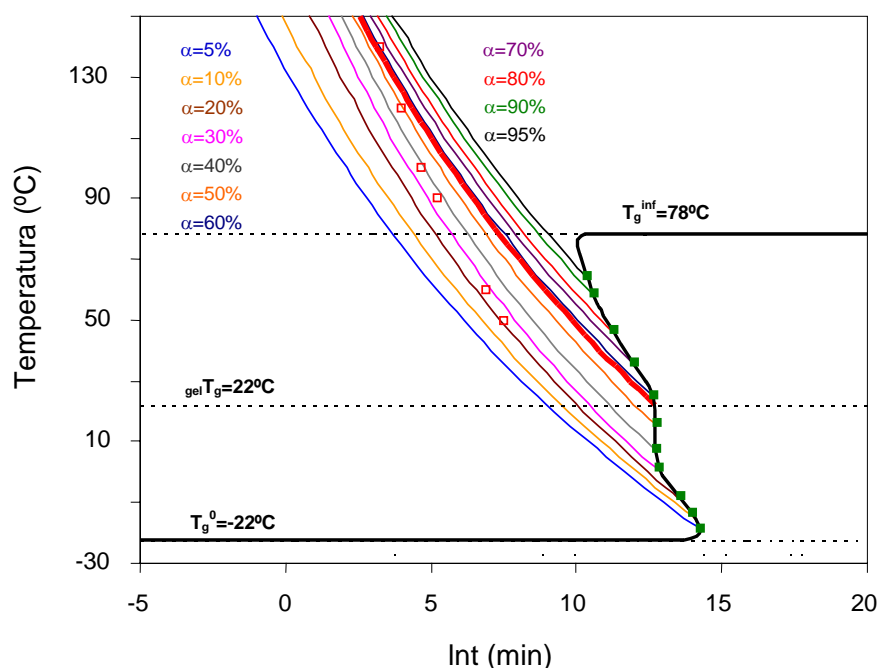
El valor teòric de  $\alpha_{gel}$  es va determinar mitjançant l'equació de Flory:

$$\alpha_{gel} = \left[ \frac{1}{(F_a - 1)(F_b - 1)} \right]^{1/2}$$

on  $F_a$  i  $F_b$  són les funcionalitats respectives de les espècies reactives. La funcionalitat del DGEBA és  $F_a=4$  i la funcionalitat del DMTMC és  $F_b=2$ . Es va obtenir un valor de  $\alpha_{gel}=0.57$ .

A la figura 4.39 es representa el diagrama TTT on es mostren les línies isoconversionals calculades per conversions del 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 95%, la corba de vitrificació (—), els temps de vitrificació (■), la línia teòrica de gelificació (—), els punts de gelificació experimentals (□), la  $T_g^0$ ,  $T_g^{inf}$  i  $_{gel}T_g$ . Podem

observar que els punts que corresponen al temps de gelificació obtinguts experimentalment per DMTA no s'ajusten gaire a la línia isoconversional de la gelificació, fet que posa de manifest la no correlació entre resultats obtinguts mitjançant diferents tècniques i que ve agreujat en el nostre cas per la complexitat del sistema reactiu. A més, s'ha de tenir en compte que les temperatures al DSC i al DMTA poden diferir si tenim en compte la mida dels forns dels aparells.



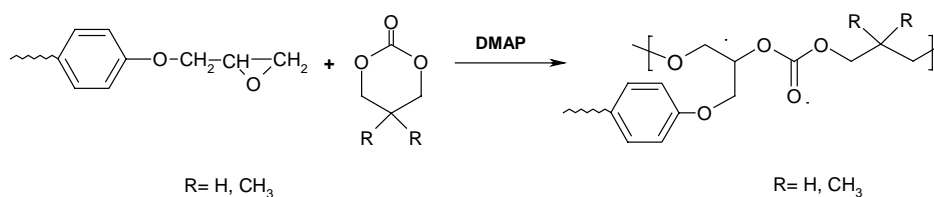
**Figura 4.39:** Diagrama TTT per la mostra DGEBA/DMTMC 2:1 curada amb 1 phr de  $La(OTf)_3$

Del diagrama TTT s'ha obtingut un valor de 22°C per la temperatura més baixa a la qual el material gelifica abans de vitrificar,  $_{gel}T_g$ . El diagrama TTT mostra en general el perfil que habitualment presenten els diagrames TTTs de les resines epoxi. Únicament presenta com a diferència una corba de vitrificació més complexa, possiblement degut a que es tracta d'un sistema on competeixen diferents processos reactius durant el curat.

### 4.3. Estudi del curat aniònic de les mescles reina de DGEBA/carbonats cíclics de sis membres

Com s'ha dit a la introducció Endo i col·laboradors<sup>136</sup> van estudiar la copolimerització del DMTMC amb fenilglicidilèter i amb una novolaca glicidílica utilitzant DBU com a catalitzador aniònic obtenint materials homogenis que majoritàriament estaven formats per unitats poli(èter-carbonat). A més, van observar que l'addició de carbonat accelerava el procés reactiu i s'arribava a materials amb un encongiment menor que el de la reina pura.

Amb aquests antecedents i utilitzant la nostra metodologia de treball es va realitzar l'estudi de curat de mescles DGEBA/TMC i DGEBA/DMTMC en proporció 2:1 utilitzant com a iniciador aniònic la N,N-dimetilaminopiridina (DMAP). Aquest catalitzador havia demostrat la seva eficàcia amb treballs realitzats al nostre grup.<sup>162</sup> La copolimerització aniònica d'aquests monòmers no transcorre, com ja s'ha comentat al capítol anterior, per mig de cap intermedi espairoortocarbonat, sinó que ha de seguir el típic mecanisme de copolimerització per donar el corresponent poli(èter-carbonat), figura 4.40.

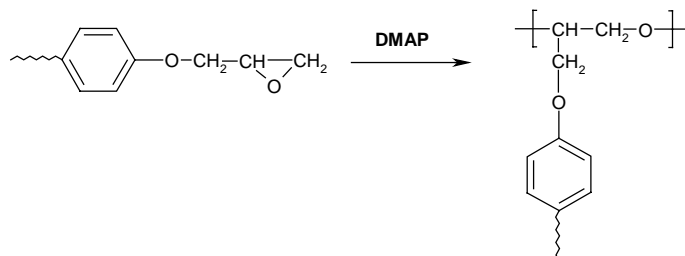


**Figura 4.40:** Copolimerització aniònica d'una reina glicidílica amb carbonats cíclics de sis membres

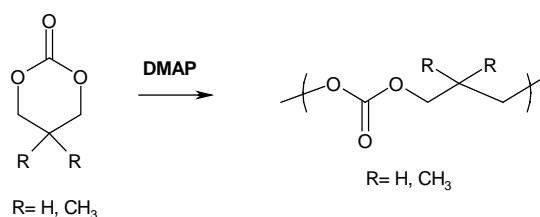
Es pot preveure que a més de la copolimerització es doni en certa extensió l'homopolimerització del DGEBA (figura 4.41.a) i l'homopolimerització del carbonat (figura 4.41.b) ja que en carbonats de sis membres és molt més fàcil que amb els de cinc.

<sup>162</sup> M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz, J. Appl. Polym. Sci. **56**, 193 (1995).

## a. Homopolimerització de l'epòxid



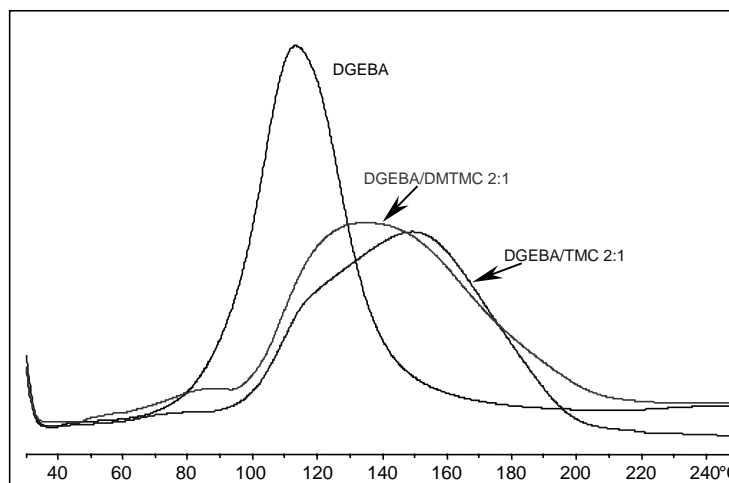
## b. Homopolimerització del carbonat



**Figura 4.41:** Reaccions que competeixen amb la copolimerització durant el curat

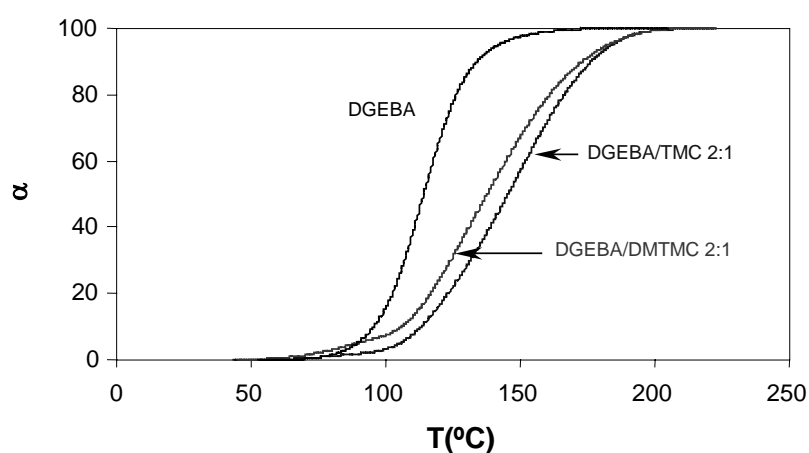
### 4.3.1. Estudi per DSC

Es va realitzar l'estudi de copolimerització del DGEBA amb aquests carbonats en proporció 2:1 molar utilitzant 3 phr de DMAP. A la figura 4.42 es mostren les corbes del curat aniónic de les copolimeritzacions i de l'homopolimerització de la reina. La introducció dels carbonats a la mescla fa que les corbes canviïn respecte la corba de l'homopolimerització, insinuant-se més d'un procés i ampliant-se l'interval de temperatures en el qual es donen els curats. A més, la presència de carbonat desplaça l'exoterma cap a temperatures superiors.



**Figura 4.42:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de DGEBA i DGEBA/TMC i DGEBA/DMTMC en proporció 2:1 iniciat amb 3 phr de DMAP

La figura 4.43 mostra la conversió front a la temperatura dels diferents sistemes estudiats. Podem observar com el curat de les tres mostres comença aproximadament sobre la mateixa temperatura, però per a una temperatura de 165°C tenim la resina pura completament curada mentre que la mescla DGEBA/DMTMC 2:1 té una conversió del 83% i la mescla DGEBA/TMC 2:1 d'un 78%. Aquest resultat contrasta amb l'obtingut per Endo i col·laboradors<sup>136</sup> en la copolimerització del PGE amb el DMTMC.



**Figura 4.43:** Grau de conversió front a la temperatura de curat obtinguts dinàmicament per DSC dels sistemes de DGEBA, DGEBA/DMTMC 2:1 i DGEBA/TMC 2:1 iniciats per 3 phr de DMAP

A la taula 4.12 es recullen els resultats calorimètrics obtinguts per DSC dels diferents sistemes iniciats amb DMAP. Si comparem les  $T_g$  obtingudes per homo i copolimerització podem apreciar una baixada d'aquest valor al introduir grups carbonat ja que aquests aporten mobilitat a la xarxa polimèrica. La presència dels dos metils al material obtingut a partir del DMTMC redueix la mobilitat i per tant augmenta la  $T_g$ . A més, per a la mateixa proporció molar, la copolimerització aniònica porta a valors de  $T_g$  superiors que la catiònica, taules 4.1 i 4.7. Pel que fa l'entalpia per equivalent epòxid s'observa un major valor per les mostres que contenen carbonat i sobretot per la que conté DMTMC. En quant a les temperatures del màxim de l'exoterma d'entrecruament són més altes per a les copolimeritzacions.

**Taula 4.12:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat de DGEBA i de barreges DGEBA/TMC i DGEBA/DMTMC en proporció molar 2:1 iniciats amb 3 phr de DMAP

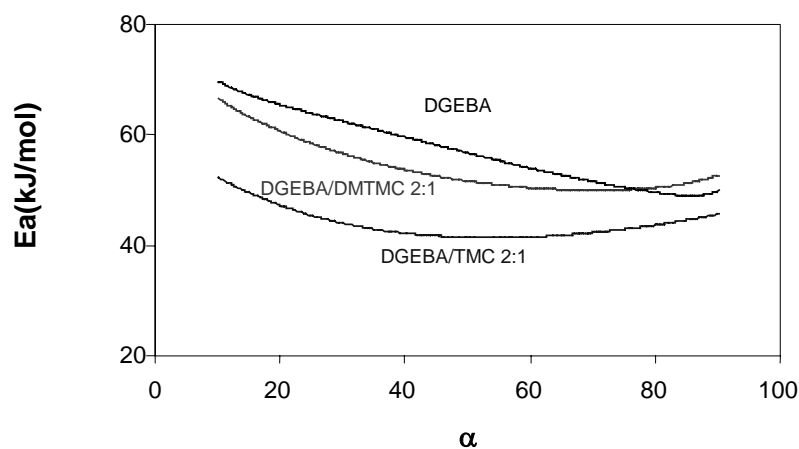
Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	mols cat./ eq. epoxi	$T_g$ (°C)	$\Delta h$ (J/g)	$\Delta h^b$ (kJ/ee)	$T_{max}$ (°C)
1	DGEBA	0.0459	147	416	80.1	113
2	DGEBA/TMC 2:1	0.0522	87	407	90.2	150
3	DGEBA/DMTMC 2:1	0.0539	92	412	119.3	134

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

<sup>b</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

A la figura 4.44 es representa la variació de l'energia d'activació amb la conversió. S'observa que la introducció de carbonats a la reïna en general fa baixar l'energia d'activació del sistema.





**Figura 4.44:** Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels curats de DGEBA, DGEBA/TMC 2:1 i DGEBA/DMTMC 2:1 iniciats amb 3 phr de DMAP

Per calorimetria es va realitzar l'estudi cinètic d'aquests sistemes. Mitjançant els mètodes de Coats-Redfern<sup>122</sup> i Criado<sup>123,124</sup> es va arribar a la conclusió que amb aquest catalitzador el model cinètic més adient per a aquests sistemes era el  $n=1.5$  diferent al  $R_3$  obtingut per a les copolimeritzacions catióniques.

A la taula 4.13 es troben els valors de l'energia d'activació experimental per a una  $\alpha=0.5$  i del factor pre-exponencial i constant de velocitat obtingudes utilitzant el  $n=1.5$  com a model cinètic. S'observa que la introducció dels carbonats a la reïna fa disminuir els valors de l'energia d'activació, del factor pre-exponencial i de la constant de velocitat.

**Taula 4.13:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pel sistemes estudiats iniciats amb 3 phr de DMAP

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	mols cat./ eq. epoxi	Ea <sup>b</sup> (kJ/mol)	ln A <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>140°C</sub> · 10 <sup>3</sup> (s <sup>-1</sup> )
1	DGEBA	0.0459	56.7	12.64	20.61
2	DGEBA/TMC 2:1	0.0522	41.5	6.47	3.71
3	DGEBA/DMTMC 2:1	0.0539	51.7	9.93	5.98

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

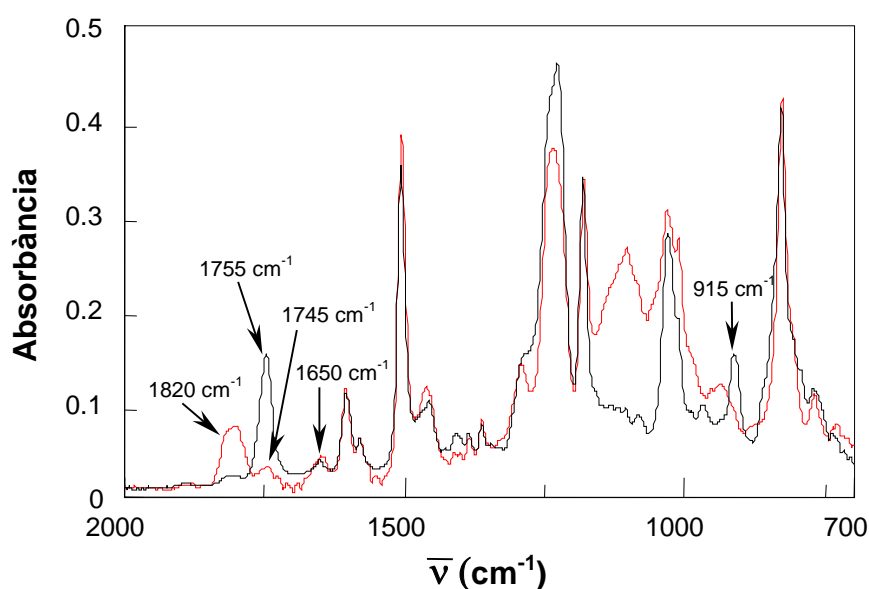
<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic  $n=1.5$  ( $g(\alpha)=(1-(1-\alpha)^{-0.5}))(0.5)^{-1}$  per  $\alpha=0.5$ )

### 4.3.2. Estudi per FTIR/ATR

Es van seguir les reaccions de curat al FTIR/ATR de les mostres DGEBA/TMC 2:1 i DGEBA/DMTMC 2:1 a 140°C. Els espectres dels materials obtinguts amb els dos carbonats van ser diferents.

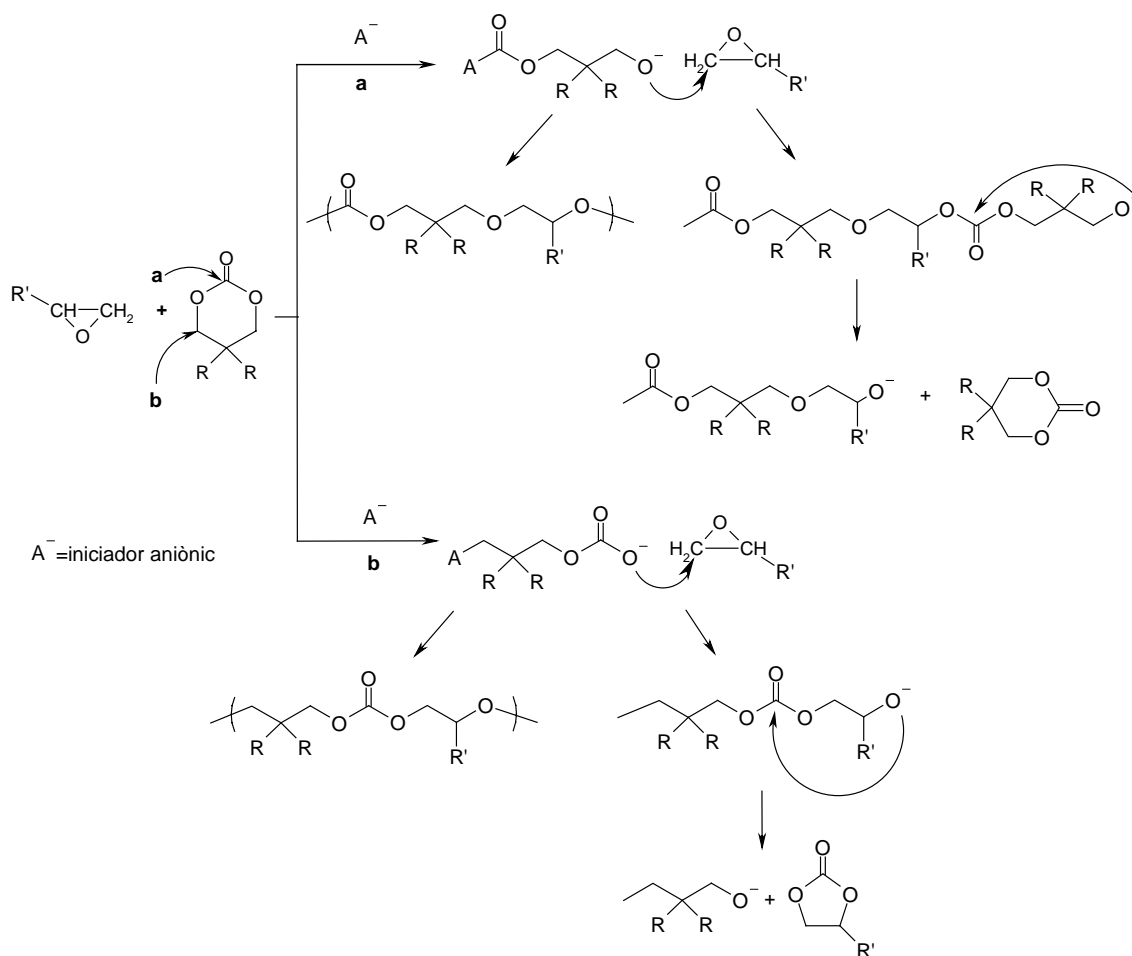
A la figura 4.45 es mostren els espectres de la mostra DGEBA/TMC 2:1 abans i després de curar.



**Figura 4.45:** Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/TMC 2:1 iniciada amb 3 phr de DMAP abans (\_\_\_\_) i després (\_\_\_\_) de curar

Com es pot veure, la banda de l'epòxid que a l'espectre inicial apareix a 915  $\text{cm}^{-1}$  ha desaparegut a l'espectre del material final i la banda de carbonat cíclic de sis membres a 1755  $\text{cm}^{-1}$  també desapareix quedant una petita banda a 1745  $\text{cm}^{-1}$  que correspon al carbonat obert que s'ha incorporat a la xarxa. El descens de la intensitat d'aquesta banda indicaria un despreniment de  $\text{CO}_2$ , que s'ha pogut quantificar mitjançant termogravimetria en un 37%, però no es va poder confirmar per FTIR donada la complexitat de l'espectre. A l'infraroig també apareix la banda que s'havia assignat al carbonat cíclic de cinc membres a 1820  $\text{cm}^{-1}$ . Aquesta banda, en un curat aniónic, no es pot explicar per la formació de l'intermedi SOC i l'equilibri de transcetalització descrit anteriorment. S'ha trobat a la literatura<sup>87</sup> que en

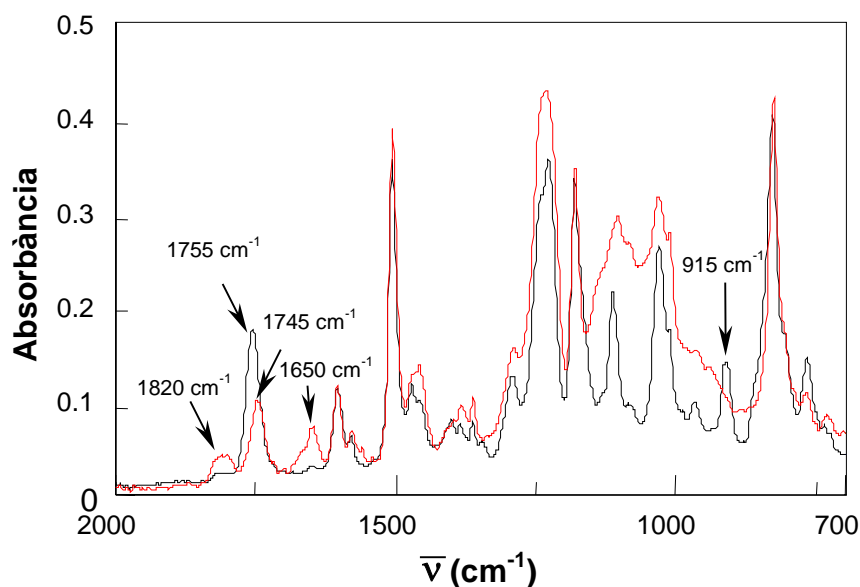
l'homopolimerització aniónica de carbonats de sis membres existeix un equilibri de polimerització-despolimerització mitjançant el qual podríem explicar la formació del carbonat cíclic de cinc membres, com es representa a la figura 4.46. Per a que es formi el carbonat de cinc membres és necessari que l'última unitat sigui un epoxi i la penúltima un carbonat, atac b.



**Figura 4.46:** Mecanisme proposat per explicar la formació de carbonat de cinc membres

A més, apareix una nova banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$  que no havia aparegut en el curat catiónic. Aquest nou senyal s'ha trobat a la literatura<sup>163</sup> que es deu a anions carbonat que no reaccionen i que queden com a finals de cadena, figura 4.46. Tant la formació de carbonats de cinc membres com la presència d'anions carbonat final de cadena apunten a que l'atac de l'amina transcorre preferentment pel camí b amb trencament de l'enllaç alquil-oxigen.

De forma anàloga es va estudiar el procés de curat utilitzant com a comonòmer l'altre carbonat, el DMTMC. A la figura 4.47 es mostren els espectres abans i després de curar de la mescla DGEBA/DMTMC 2:1 amb 3 phr de DMAP.



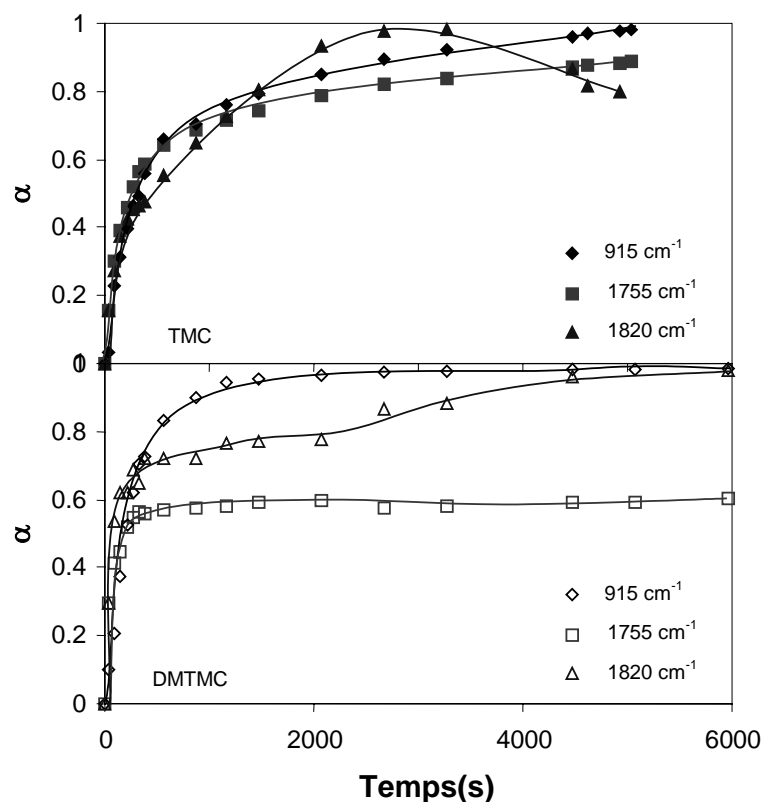
**Figura 4.47:** Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/DMTMC 2:1 iniciada amb 3 phr de DMAP abans (—) i després (—) de curar

En aquest cas la banda de  $915\text{ cm}^{-1}$  també ens desapareix completament. La banda inicial de carbonat cíclic de sis membres a  $1755\text{ cm}^{-1}$  es desplaça cap a freqüències lleugerament més baixes,  $1745\text{ cm}^{-1}$ , essent molt més intensa que en els cas del TMC, el que indica que amb DMTMC queda més proporció de carbonat obert a la xarxa. Mitjançant termogravimetria s'ha calculat una pèrdua de  $\text{CO}_2$  del 25% menor que l'observada per al TMC. A diferència del que s'havia observat en la copolimerització catiónica, en aquest cas la pèrdua més gran de  $\text{CO}_2$  s'ha observat en copolimeritzar amb TMC el que explica la menor quantitat de carbonat lineal a la xarxa. A més, la banda de carbonat cíclic de cinc membres és molt més petita i també apareix la banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que és més intensa que en el material obtingut a partir del TMC. Sembla que en aquest cas la formació del cicle de cinc membres no està tan afavorida. Això implica que un epòxid final de cadena prefereix reaccionar amb un altre epòxid per una menor reactivitat del carbonat deguda als dos grups metils que dificulten l'atac b sobre el metilè.

<sup>163</sup> M. Dadsetan, E.M. Christenson, F. Unger, M. Ausborn, T. Kissel, A. Hiltner, J.M. Anderson, J. Control. Release **93**, 259 (2003).

La pèrdua de CO<sub>2</sub> podria produir-se a partir d'un carboxilat final de cadena, el que portaria a un alcòxid final de cadena. Aquesta hipòtesi pot venir confirmada per la petita intensitat de la banda a 1650 cm<sup>-1</sup> en el cas del TMC que és el carbonat que produeix una major pèrdua de CO<sub>2</sub>. Aquesta pèrdua recolza també un atac b (figura 4.46) de l'iniciador aniónic que porta a un trencament alquil-oxigen. Endo<sup>136</sup> a la copolimerització del PGE o de novolaques amb el DMTMC utilitzant DBU com a iniciador no descriu la pèrdua de CO<sub>2</sub> i els resultats semblen indicar que aquesta no es produeix, i per RMN de <sup>1</sup>H de la reacció de PGE amb DMTMC no observa en cap cas la formació de carbonats finals de cadena. Aquests resultats semblarien indicar que el DBU porta a un atac a (figura 4.46) al carboni carbonílic amb ruptura acil-oxigen.

A la figura 4.48 es mostra l'evolució de les bandes a 915, 1755 i 1820 cm<sup>-1</sup> amb el temps per les formulacions DGEBA/TMC 2:1 (símbols plens) i DGEBA/DMTMC (símbols buits) durant el curat iniciat amb 3 phr de DMAP a 140°C al FTIR/ATR.



**Figura 4.48:** Conversions de les bandes 915, 1755 i 1820 cm<sup>-1</sup> front al temps pel curat en FTIR/ATR a 140°C de mesclades DGEBA/TMC 2:1 (símbols plens) i DGEBA/DMTMC 2:1 (símbols buits) iniciades amb 3 phr de DMAP

Igual que en el curat catiònic no s'han pogut separar les bandes de carbonat cíclic de sis membres inicial a  $1755\text{ cm}^{-1}$  i de carbonat obert final a  $1745\text{ cm}^{-1}$  degut a la seva proximitat i s'han avaluat juntes. La banda a  $1820\text{ cm}^{-1}$ , que representa la formació de carbonat cíclic de cinc membres, s'ha normalitzat front ella mateixa degut a que no es pot relacionar amb la banda a  $1745\text{ cm}^{-1}$ , ja que en aquest cas no s'obtenia per polimerització de SOC simètric de cinc membres. Si observem l'evolució de les bandes per ambdues copolimeritzacions veiem que al principi tots els processos van molt ràpids fins arribar un punt on la reacció segueix avançant, però més lentament. Si observem la banda de  $1820\text{ cm}^{-1}$  veiem que evoluciona de forma diferent per als dos carbonats. Mentre que per al DMTMC segueix una evolució normal arribant a un màxim al final del procés, per al TMC després d'arribar a un màxim es produeix un petit descens. Donat que, com s'ha vist al capítol 3, els carbonats de cinc no homòni copolimeritzen aquest descens s'ha d'atribuir a una pèrdua de grups carbonat per pèrdua de  $\text{CO}_2$  com s'havia observat per l'homopolimerització del PGEC amb DMAP que porta a la formació d'unitats polièter. Pel que fa a la banda de carbonat lineal, en el cas del DMTMC queda bastant més quantitat incorporada a la xarxa que amb el TMC. L'evolució de la banda a  $915\text{ cm}^{-1}$ , que representa la disminució de grups epòxid a la mescla reactiva, indica que en els dos casos l'epòxid reacciona totalment si bé pel DMTMC l'epòxid es consumeix més ràpidament. Així als 2000 segons a la barreja DGEBA/DMTMC 2:1 l'epòxid s'ha consumit totalment mentre que a la mescla amb TMC encara en queda un 20% sense reaccionar. Aquest resultat ja s'havia posat de manifest en l'estudi cinètic realitzat per DSC.

#### 4.3.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Es va realitzar l'estudi de l'estabilitat tèrmica dels materials obtinguts, els resultats del qual es recullen a la taula 4.14.

Taula 4.14: Dades termogravimètriques obtingudes per als materials curats dinàmicament al DSC

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residu (%)
1	DGEBA	386	396	432	14
2	DGEBA/TMC 2:1	230	341	432	13
3	DGEBA/DMTMC 2:1	226	324	431	13

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

Com podem veure, la introducció de carbonat a la xarxa produeix una forta davallada en la temperatura d'inici de pèrdua de pes i de la temperatura on s'ha perdut un 5%, mantenint-se pràcticament inalterable la temperatura de màxima degradació i el residu que queda a 600°C. Si comparem els materials, podem veure que l'obtingut amb el DMTMC és quelcom més degradable que l'obtingut amb el TMC, possiblement degut a la major quantitat de grups carbonat que incorpora a la xarxa com s'ha vist mitjançant FTIR. Si els comparem amb els materials curats catiònicament, taules 4.4 i 4.9, els curats amb DMAP presenten una major temperatura de màxima degradació i una temperatura d'inici de pèrdua de pes més baixa. Aquest fet indica una major degradabilitat dels materials obtinguts aniònicament que està relacionada amb la presència d'una major quantitat de grups carbonat a la xarxa.

Es va realitzar un estudi cinètic de degradació<sup>164-167</sup> per aquestes mostres per tal de veure la influència dels grups carbonat a la xarxa en el procés de degradació. Per tal de determinar els paràmetres cinètics de les degradacions es van realitzar escalfaments de les mostres de 30 a 600°C a diferents velocitats i mitjançant el mètode isoconversional es va determinar l'energia d'activació del procés degradatiu.

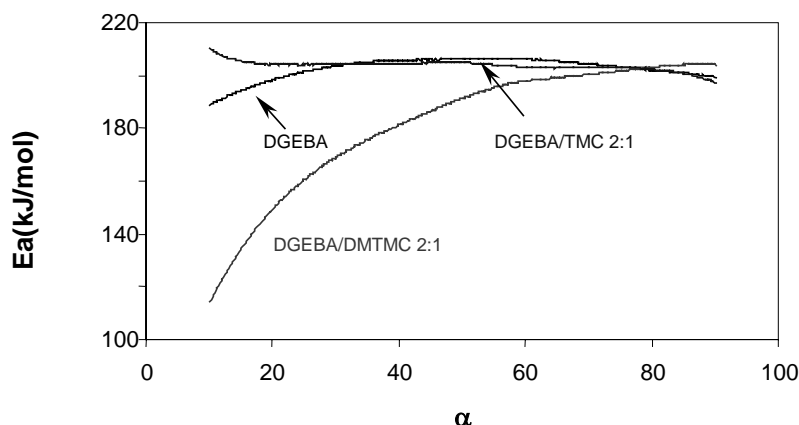
A la figura 4.49 es representen les corbes d'energia d'activació front al grau de conversió de la degradació.

<sup>164</sup> X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Salla, J.M. Morancho, A. Vallés, L. Contat, A. Ribes, Polym. Degrad. Stab. **86**, 483 (2004).

<sup>165</sup> J.M. Morancho, X. Ramis, X. Fernández, A. Cadenato, J.M. Salla, A. Vallés, L. Contat, A. Ribes, Polym. Degrad. Stab. in press.

<sup>166</sup> J.T. Sun, Y.D. Huang, G.F. Gong, H.L. Cao, Polym. Degrad. Stab. in press.

<sup>167</sup> K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D.N. Bikiaris, Polym. Degrad. Stab. in press.

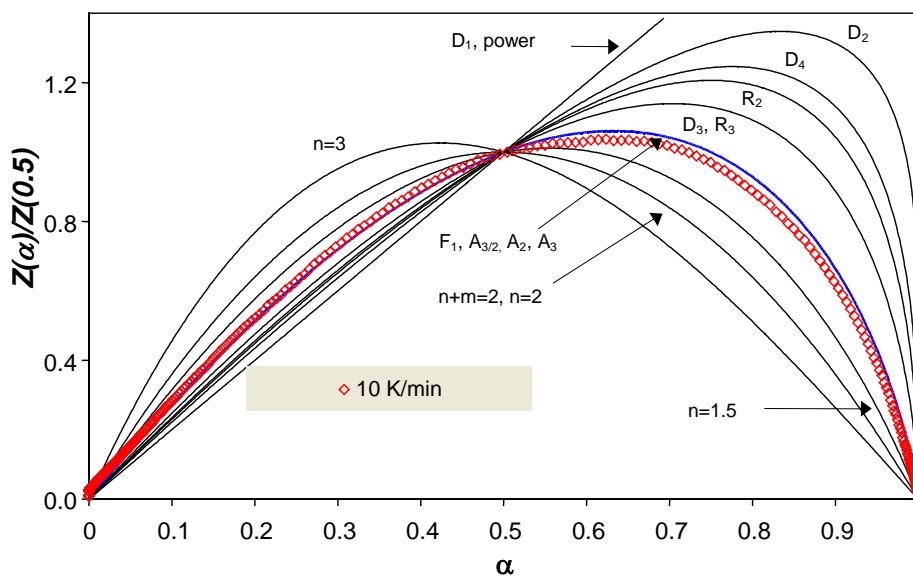


**Figura 4.49:** Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió per les degradacions tèrmiques de les mostres estudiades

S'observa a la figura que la mostra obtinguda per copolimerització amb el DMTMC presenta una gran variació d'energia al llarg del procés de degradació, el que pot ser degut a la més gran quantitat de carbonat que s'ha introduït a la xarxa. Amb el DMTMC, a conversions baixes, quan encara hi ha molt carbonat a la xarxa l'energia d'activació és baixa, a l'augmentar el grau de degradació queda una xarxa més rica en DGEBA i l'energia d'activació s'acosta a la del DGEBA pur. Com es pot veure la corba que presenta major diferència és la que correspon al material obtingut amb DMTMC que és el que conté més carbonat lineal a la xarxa i a més té un carboni ramificat a l'estructura que també afavoreix la degradació.

Mitjançant els mètodes de Coats-Redfern<sup>122</sup> i Criado,<sup>123,124</sup> utilitzats anteriorment per determinar els paràmetres cinètics del curat de les mostres, es va realitzar l'estudi per trobar el model cinètic que s'ajustava més als processos de degradació, que va resultar ser el model  $A_{3/2}$  tal com es pot veure a la figura 4.50 per Criado i pels valors d'energia d'activació i de regressió obtinguts per les rectes de Coats-Redfern.





**Figura 4.50:** Representació front a la conversió dels valors obtinguts experimentalment a 10°C/min per la mostra DGEBA/DMTMC 2:1 iniciada amb 3 phr de DMAP i dels obtinguts segons Criado per els models cinètics

A la taula 4.15 es mostren els valors d'energia d'activació per a  $\alpha=0.5$  obtinguts experimentalment pel mètode isoconversional i els factors pre-exponencials i les constats de velocitats calculades mitjançant el model cinètic  $A_{3/2}$ . Es pot observar que la introducció de carbonat a la reina disminueix moderadament el valor de l'energia d'activació i del factor pre-exponencial i augmenta el valor de la constata de velocitat calculada mitjançant l'equació d'Arrhenius a 300°C.

**Taula 4.15:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat de degradació dels sistemes estudiats

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	mols cat./ eq. epoxi	Ea <sup>b</sup> (kJ/mol)	ln A <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>300°C</sub> · 10 <sup>6</sup> (s <sup>-1</sup> )
1	DGEBA	0.0459	206.2	30.45	2.66
2	DGEBA/TMC 2:1	0.0522	204.8	30.33	3.16
3	DGEBA/DMTMC 2:1	0.0539	191.2	27.82	4.51

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic  $A_{3/2}$  ( $g(\alpha) = (-\ln(1-\alpha))^{2/3}$ ) per  $\alpha=0.5$

Així doncs, de les dades obtingudes podem concloure que la inclusió de carbonat a les mostres redueix significativament els temps de degradació. Per al cas de la mostra 3 aquest temps es redueix pràcticament a la meitat respecte a la mostra 1 de DGEBA pur.

#### 4.3.4. Estudi de la contracció

Per tal d'avaluar el canvi de volum que experimenten al polimeritzar aniónicament es van mesurar les densitats de les barreges abans i després de curar.

A la taula 4.16 es recullen els resultats. Podem observar com la introducció de carbonats a la reïna mitjançant curat aniónic augmenta l'encongiment del material el que pot venir influït per la pèrdua de CO<sub>2</sub> durant aquest procés. Aquest encongiment és més marcat pel material obtingut a partir del TMC el que es pot correlacionar amb la major pèrdua de CO<sub>2</sub> que es produeix quan s'utilitza aquest monòmer. El major encongiment de les mostres que contenen carbonat respecte a la de DGEBA pur difereix del resultat publicat per Endo<sup>136</sup> on descriu que l'addició de carbonat a una novolaca epoxídica en presència de DBU redueix l'encongiment al curar, però hem de tenir en compte que en aquests treballs no es va detectar la pèrdua de CO<sub>2</sub> com s'ha observat en el nostre sistema amb DMAP.

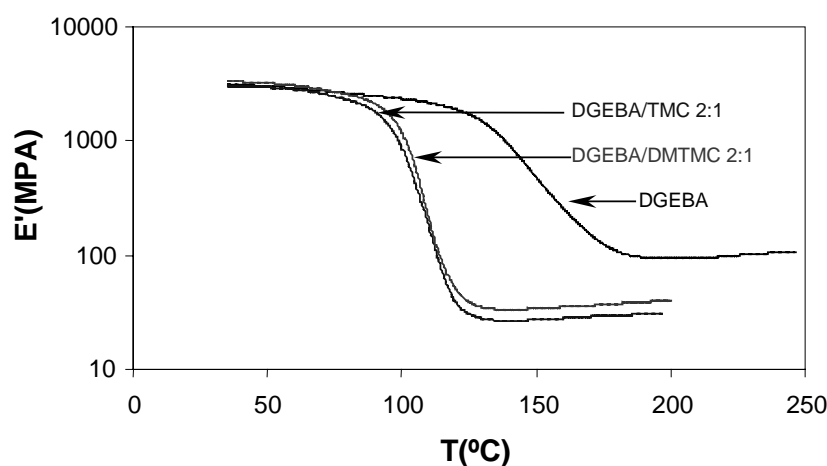
**Taula 4.16:** Valors de les densitats i de l'encongiment durant el curat de les mesclades estudiades

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	mols cat./ eq. epoxi	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Encongiment (%)
1	DGEBA	0.0459	1.159	1.192	2.8
2	DGEBA/TMC 2:1	0.0522	1.171	1.235	5.8
3	DGEBA/DMTMC 2:1	0.0539	1.167	1.213	3.9

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

#### 4.3.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

Les mostres preparades van ser sotmeses a estudis termodinamomecànics. A la figura 4.51 es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura pels sistemes DGEBA, DGEBA/TMC 2:1 i DGEBA/DMTMC 2:1 iniciats amb 3 phr de DMAP.

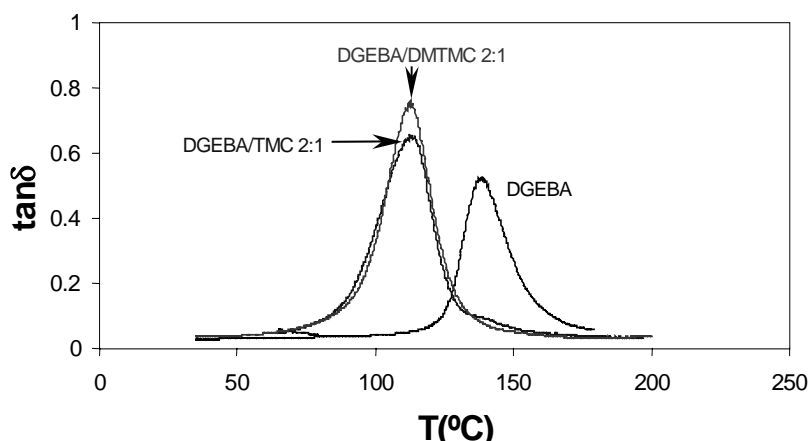


**Figura 4.51:** Mòdul d'emmagatzematge ( $E'$ ) en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de DGEBA, DGEBA/TMC 2:1 i DGEBA/DMTMC 2:1 iniciats amb 3 phr de DMAP

Si comparem els mòduls inicials no es veuen diferències significatives en les tres mostres, però a l'augmentar la temperatura les mostres que contenen carbonat presenten un descens del mòdul a temperatura més baixa que la reïna pura. Comparant les dues mostres que contenen carbonat veiem que les dues perden el mòdul aproximadament a la mateixa temperatura. Pel que fa al mòdul relaxat o zona elàstica s'observa que la introducció de carbonat fa baixar bastant aquest respecte la reïna pura essent el mòdul de la mostra amb TMC lleugerament inferior, el que podria ser atribuït a que aquest material té una major flexibilitat pel seu major contingut d'unitats èter. La mostra amb DMTMC, a més de la seva major proporció de grups carbonat, conté els dos grups metil que provenen del carbonat i que també contribueixen a reduir la flexibilitat i per tant augmenten el mòdul.

La figura 4.52 mostra l'evolució de la tangent de pèrdues front a la temperatura per les mateixes mostres. La introducció de carbonat a la reïna fa baixar el valor del màxim de la  $\tan \delta$  com era d'esperar, però amb els dos carbonats s'obté el mateix

valor de la  $\tan \delta$ . Si observem la forma de les corbes veiem l'existència d'un sol pic agut el que indica que els materials són homogenis.



**Figura 4.52:** Tangent de pèrdues ( $\tan \delta$ ) en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de DGEBA, DGEBA/TMC 2:1 i DGEBA/DMTMC 2:1 iniciats amb 3 phr de DMAP

A la taula 4.17 es recullen els valors de la  $\tan \delta$ , del mòdul relaxat i del pes molecular promig entre nusos calculats a partir dels mòduls relaxats.

**Taula 4.17:** Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i pes molecular promig entre nusos pels sistemes estudiats

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	$\tan \delta_{max}$ (°C)	$E'_r$ (MPa)	$\overline{Mc}$ (g/mol)
1	DGEBA	141	94.1	147
2	DGEBA/TMC 2:1	114	28.5	472
3	DGEBA/DMTMC 2:1	115	35.6	372

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

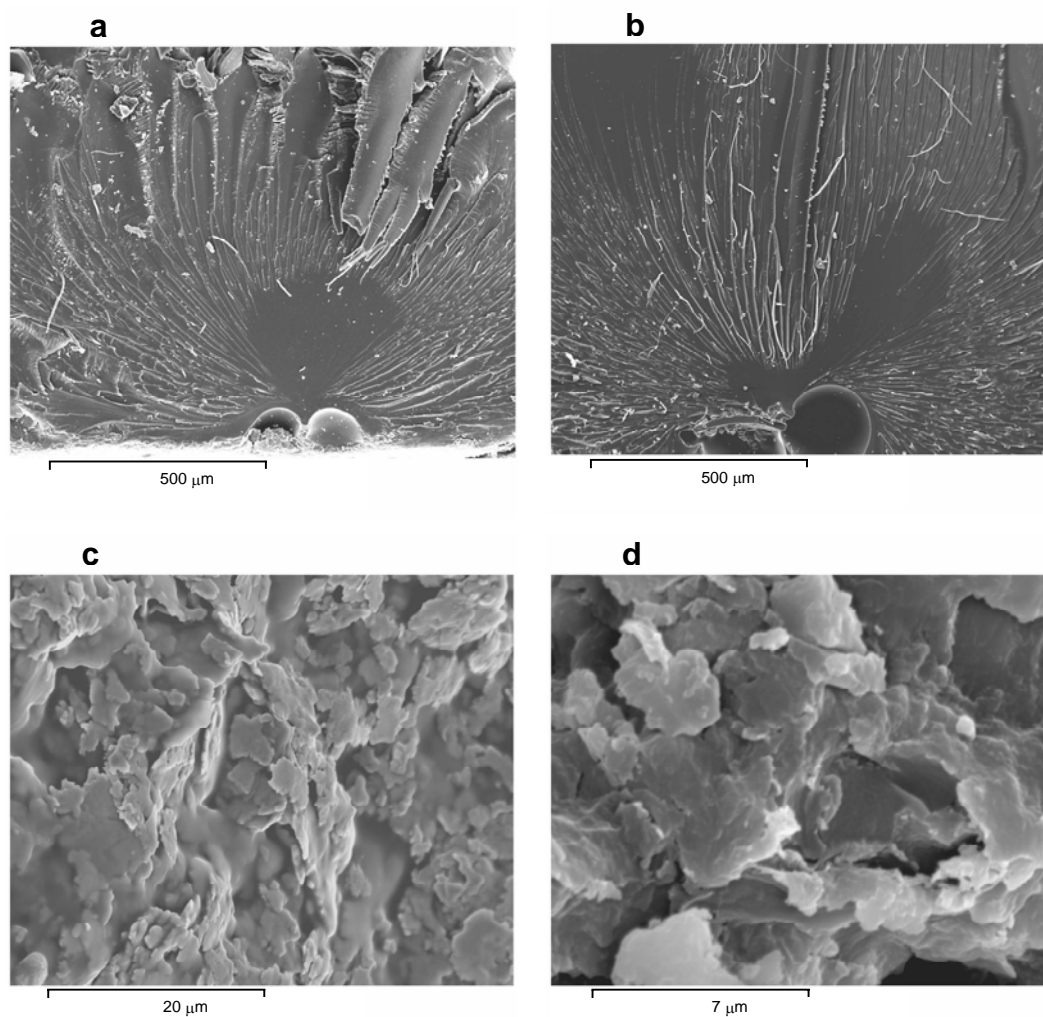
Podem veure que la introducció de carbonats a la matriu polimèrica produeix una davallada del valor del mòdul relaxat degut a la introducció de grups carbonat lineals i de grups carbonat cíclics de cinc membres, que no reaccionen, com a finals de cadena. Aquest descens és més acusat en el cas del material obtingut amb el TMC fet que

podem atribuir a la major quantitat de polièter produït per descarboxilació i que aporta més flexibilitat al sistema.

En quant als valors de la  $\tan \delta$ , la introducció dels carbonats els fa disminuir respecte la reïna pura, sortint gairebé a la mateixa temperatura per als materials obtinguts amb els dos carbonats. La distància entre nusos en les mostres que contenen carbonats és gran, fet que podria ser atribuït a la presència de cadenes alifàtiques introduïdes pel carbonat i de grups finals carbonat de cinc membres.

Si comparem els valors dels mòduls relaxats i les  $\tan \delta$  dels materials curats aniònica i catiònicament (taules 4.6 i 4.11) podem observar que la polimerització aniònica condueix a mòduls relaxats i valors de  $\tan \delta$  més elevats el que indicaria una xarxa més compacta. Les corbes unimodals de  $\tan \delta$  dels materials aniònics indiquen que són més homogenis que els obtinguts catiònicament.

A la figura 4.53 es mostren les fotografies realitzades mitjançant microscopia d'escombrat d'electrons per als materials obtinguts. Les fotografies 4.53.a i 4.53.b han estat realitzades en un trencament del material. Podem veure en els dos casos que el material és homogeni, però també s'observa la formació de les bombolles produïdes pel despreniment del  $\text{CO}_2$ . El tipus de trencament sembla correspondre a un material bastant tenaç. A les fotos 4.53.c i 4.53.d realitzades a la part exterior de la mostra s'observen els porus formats pel despreniment de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.53:** Fotos realitzades al microscopi SEM dels materials DGEBA/DMTMC (a) i (c) i DGEBA/TMC (b) i (d) curats amb 3 phr de DMAP

# ***Capítol 5.***

***Copolimerització de DGEBA amb TOSU***





## 5.1. Antecedents

Davant la complexitat del procés de copolimerització de la reïna amb carbonats i especialment del problema que comporta la pèrdua de CO<sub>2</sub> es va decidir canviar els carbonats cíclics per espiroortocarbonats (SOCs), monòmers expandibles, que quan polimeritzen ho fan per doble obertura d'anell introduint unitats èter-carbonat a la xarxa polimèrica.

S'han trobat a la literatura diversos antecedents sobre la polimerització d'aquests monòmers, però molt pocs sobre la seva copolimerització amb epòxids.

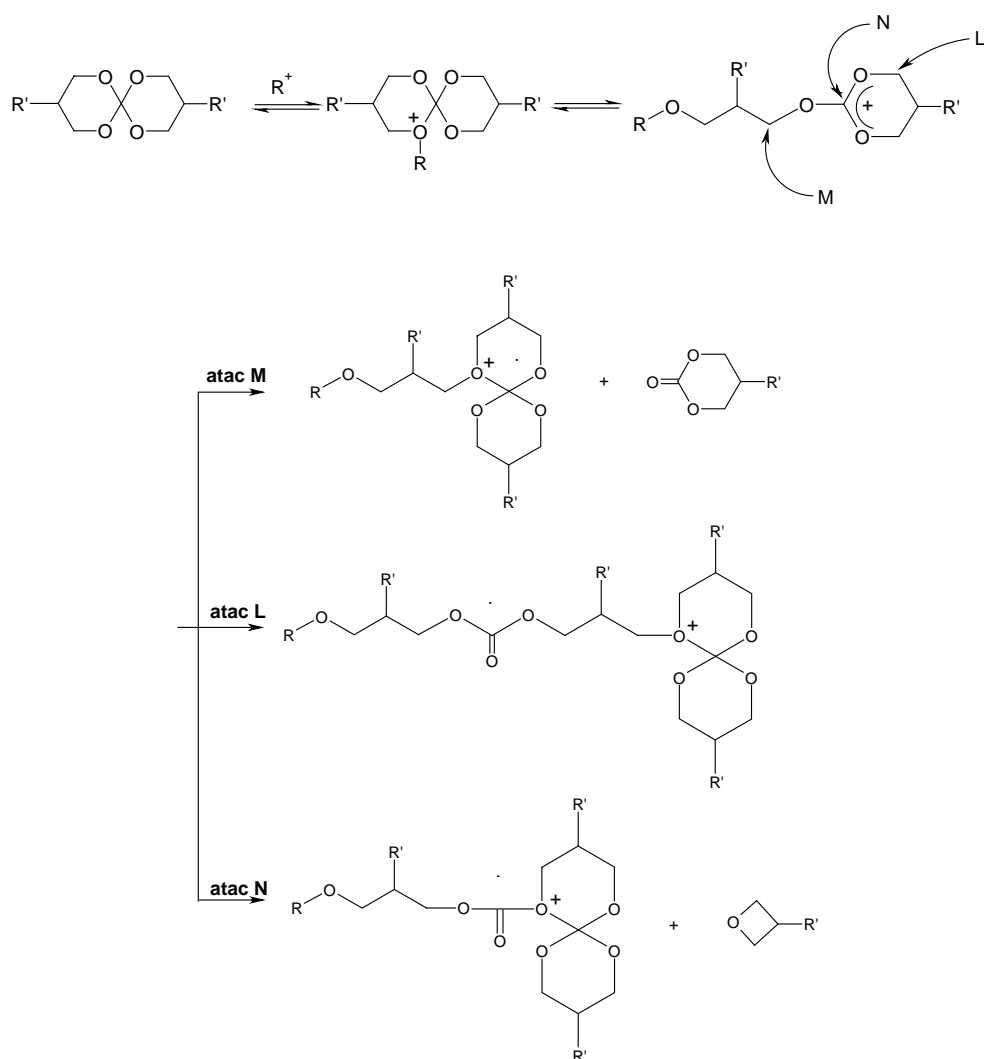
Al 1973 Sakai i col·laboradors<sup>19</sup> van realitzar els primers estudis d'homopolimerització catiònica amb BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O d'espiroortocarbonats de diferents mides de cicle i van veure que els espiroortocarbonats de sis membres polimeritzaven formant cadenes de poli(èter-carbonat).

Endo i col·laboradors<sup>168</sup> van realitzar un estudi similar utilitzant sals de sulfoni com a catalitzadors obtenint també els corresponents poli(èter-carbonat)s sense observar, igual que els anteriors autors, pèrdues de CO<sub>2</sub>.

Pan i col·laboradors<sup>105</sup> van descriure l'homopolimerització catiònica de SOC's de sis membres mitjançant la formació d'un ió trialcòxicarboni amb tres possibles posicions d'atac M, N i L (figura 5.1) i mitjançant RMN van concloure que la més afavorida per a aquest tipus de SOC's era la L.

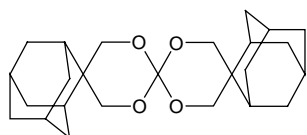
---

<sup>168</sup> T. Endo, H. Arita, Makromol. Chem., Rapid Commun. **6**, 137 (1985).



**Figura 5.1:** Mecanisme de polimerització de SOC's de sis membres

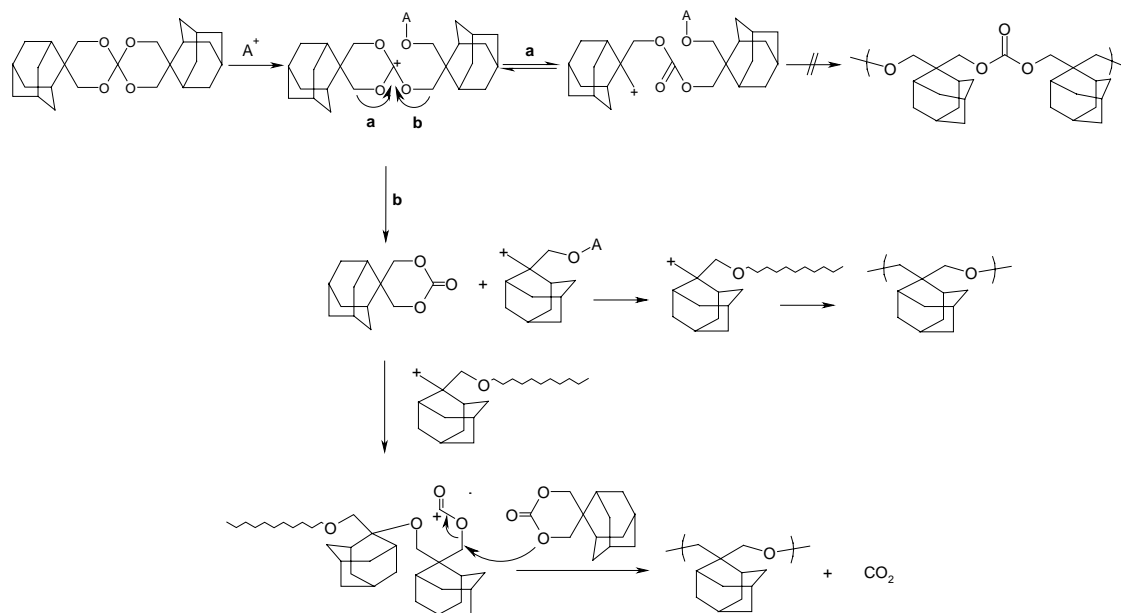
El grup de l'Endo<sup>169</sup> va realitzar l'homopolimerització catiònica d'un SOC amb dos grups adamantà a la seva estructura (AD-SOC), que es representa a la figura 5.2, amb diversos catalitzadors catiònics com són  $BF_3 \cdot Et_2O$ ,  $TiCl_4$ ,  $Sc(OTf)_3$  i  $TfOH$ .



**Figura 5.2:** Estructura del AD-SOC

<sup>169</sup> T. Hino, Y. Ito, T. Endo, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **42**, 3360 (2004).

Mitjançant FTIR i RMN van poder concloure que en cap dels casos s'obtenia el corresponent poli(èter-carbonat) sinó que es formava el carbonat cíclic de sis membres corresponent i cadenes de polièter. A més van observar que amb el  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  i  $\text{TfOH}$  quan el carbonat cíclic reaccionava es donava eliminació de  $\text{CO}_2$  obtenint com a únic producte polièter, figura 5.3.



**Figura 5.3:** Mecanisme d'homopolimerització del AD-SOC

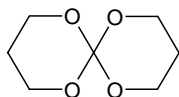
El grup de Pan<sup>170,171</sup> va copolimeritzar reines epoxi amb prepolímers que contenien estructures SOC a la cadena amb  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  i pogueren observar que la introducció de carbonat a la xarxa final obtinguda per obertura del SOC disminuïa la  $T_g$  del material i la temperatura de degradació. A més, aconseguïen reduir la contracció del material amb l'addició del SOC a la mescla.

Endo i col·laboradors<sup>9</sup> van estudiar la copolimerització de diversos SOC's amb fenilglicidilèter (PGE) com a compost model utilitzant una sal de sulfoni com a catalitzador i van obtenir un copolímer a l'atzar format per dues unitats diferents corresponents a ambdós monòmers, que van ser observades mitjançant IR i  $^1\text{H-NMR}$ . També van copolimeritzar el DGEBA amb el 1,5,7,11-tetraoxaespíro[5,5]undecà

<sup>170</sup> C.Y. Pan, L.W. Qi, Y. Liu, Eur. Polym. J. **35**, 1813 (1999).

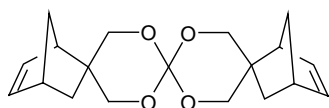
<sup>171</sup> C.Y. Pan, L.W. Qi, R. Bai, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **33**, 2151 (1995).

(TOSU), figura 5.4, utilitzant la mateixa sal de sulfoni per tal d'obtenir polímers entrecruats amb unitats poli(èter-carbonat) incorporades a la xarxa. Van estudiar diferents proporcions d'aquest monòmers, 100:0, 95:5, 75:25 de DGEBA/TOSU i van aconseguir eliminar la contracció amb la composició que tenia més proporció de TOSU.



**Figura 5.4:** Estructura del TOSU

Zhou i col·laboradors<sup>172</sup> van observar mitjançant DSC i DMA l'efecte que tenia la introducció de NSOC, figura 5.5, a la xarxa polimèrica d'una reina epoxi de bisfenol-A utilitzant  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  com a catalitzador i van veure que a mesura que la proporció de SOC anava pujant, la  $T_g$  anava disminuint. La copolimerització es donava a l'atzar ja que només s'observava una  $T_g$  i després de realitzar un escombrat mitjançant microscopia electrònica a la superfície d'una fractura de la mostra van veure que no presentava inhomogeneïtats.



**Figura 5.5:** Estructura del NSOC

Endo i col·laboradors<sup>173</sup> van realitzar la copolimerització del fenilglicidilèter (PGE) amb el NSOC, figura 5.5, utilitzant diferents catalitzadors catiònics. Amb el  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  i el MeOTf van obtenir copolímers solubles en diversos dissolvents orgànics mentre que quan van utilitzar com a catalitzador el  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  obtenien un polímer insoluble amb bon rendiment. Aquest resultat el van justificar amb l'elevada acidesa del catalitzador que feia que reaccionessin els dobles enllaços del monòmer SOC produint així un

<sup>172</sup> Z. Zhou; B. Jin; P. He, J. Appl. Polym. Sci. **84**, 1457 (2002).

<sup>173</sup> T. Hino, T. Endo, Macromolecules **36**, 5902 (2003).

polímer entrecreuat. Un augment de la proporció del SOC a la mescla en aquest cas feia augmentar la  $T_g$  del material a l'hora que disminuïa l'encongiment del material.

El mateix grup<sup>174</sup> va realitzar la copolimerització del PGE amb AD-SOC, figura 5.2, utilitzant  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  com a catalitzador catiònic i van observar que la copolimerització es donava amb formació de dues unitats polièter diferents, figura 5.6, el que significava que es produïa la total descarboxilació del SOC durant la polimerització. L'espироortocarbonat descomponia formant carbonat i aquest al polimeritzar formava polièter al perdre el  $\text{CO}_2$ , mecanisme que ja havien proposat per l'homopolimerització del AD-SOC, figura 5.3.

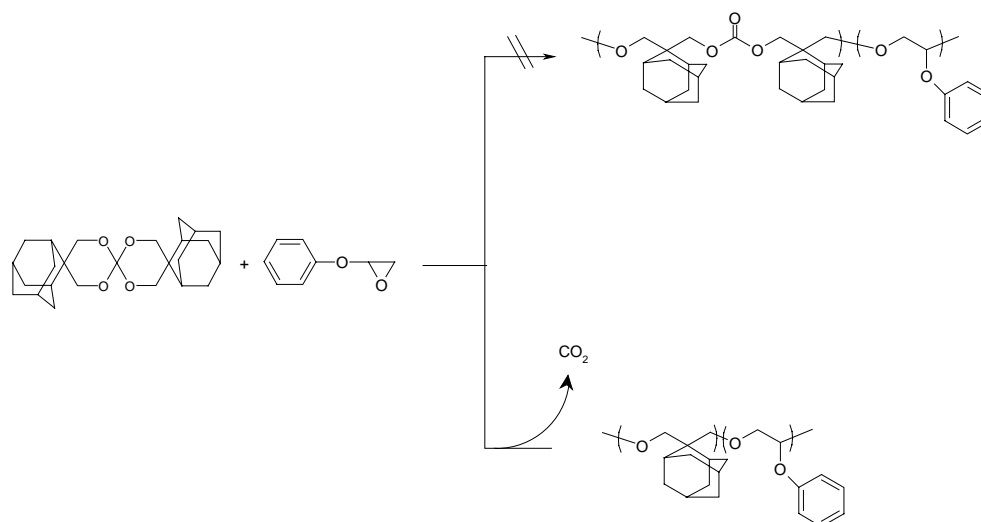


Figura 5.6: Estructura del NSOC

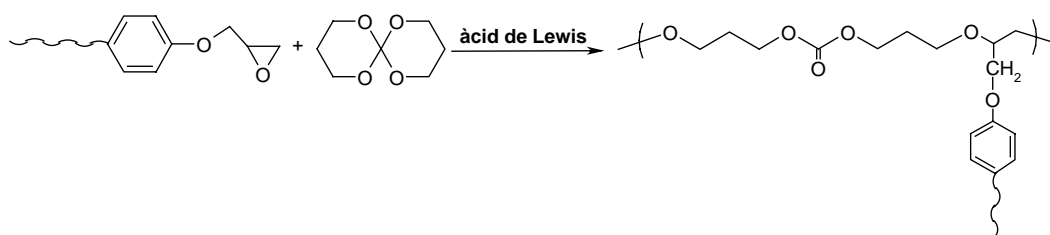
## 5.2. Estudi del curat catiònic de les mescles reïna de DGEBA/TOSU amb triflats de lantànid

L'espироortocarbonat que es va utilitzar per copolimeritzar amb la reïna de DGEBA va ser el 1,5,7,11-tetraoxaespиро[5,5]undecà (TOSU), figura 5.4, sintetitzat al laboratori tal com s'indica al capítol 2.

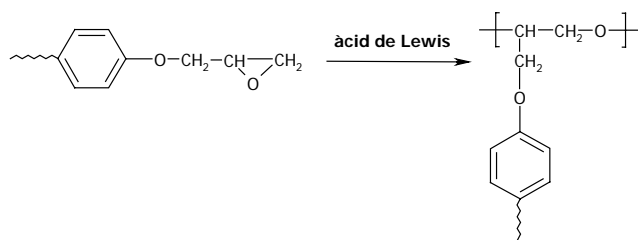
<sup>174</sup> T. Hino, Y. Hito, T. Endo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **43**, 1729 (2005).

Es va realitzar l'estudi de curat de diferents mescles DGEBA/TOSU utilitzant com a iniciadors catiònics els triflats de lantà i d'iterbi. A més de la copolimerització, figura 5.7.a, els dos monòmers poden homopolimeritzar, figures 5.7.b i 5.7.c, i per tant podien competir les dues homopolimeritzacions dels monòmers amb la copolimerització.

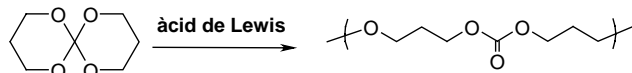
a. Copolimerització de l'epòxid amb el SOC



b. Homopolimerització de l'epòxid



c. Homopolimerització del SOC

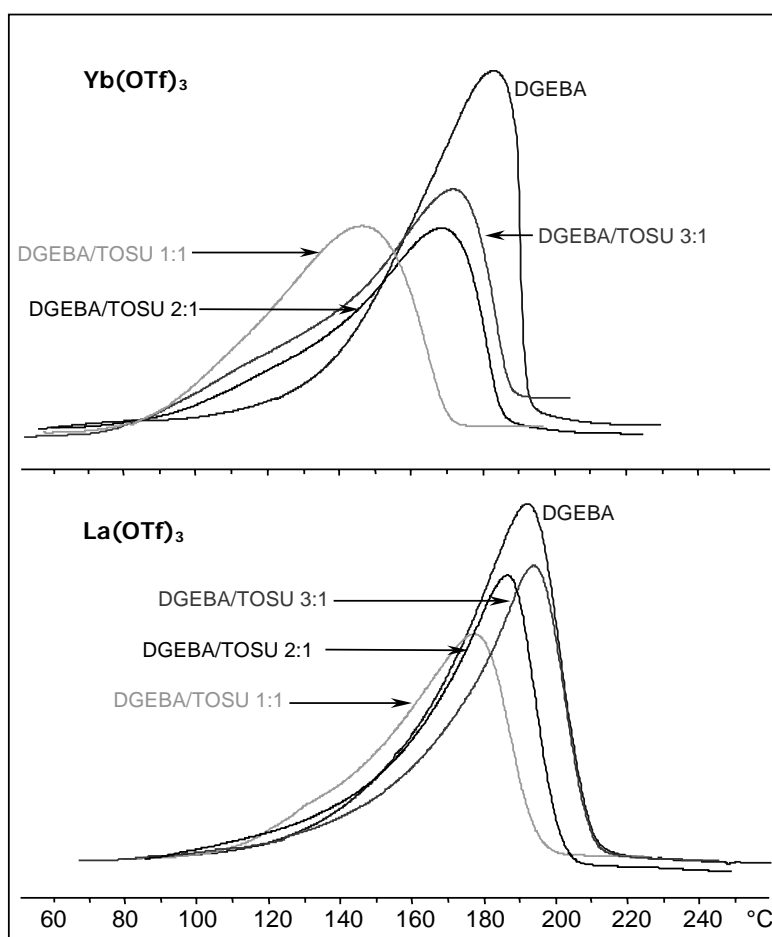


**Figura 5.7:** Reaccions esperades en la copolimerització catiònica d'una reina glicídica amb el TOSU

### 5.2.1. Estudi per DSC

Es va realitzar l'estudi del curat de les mescles DGEBA/TOSU en relacions molars 3:1, 2:1 i 1:1 utilitzant com a iniciador 1 phr dels triflats d'iterbi i de lantà.

A la figura 5.8 es representen les corbes de curat amb triflat d'iterbi i de lantà obtingudes per a les tres proporcions utilitzades i la corba de l'homopolimerització de la reïna pura.

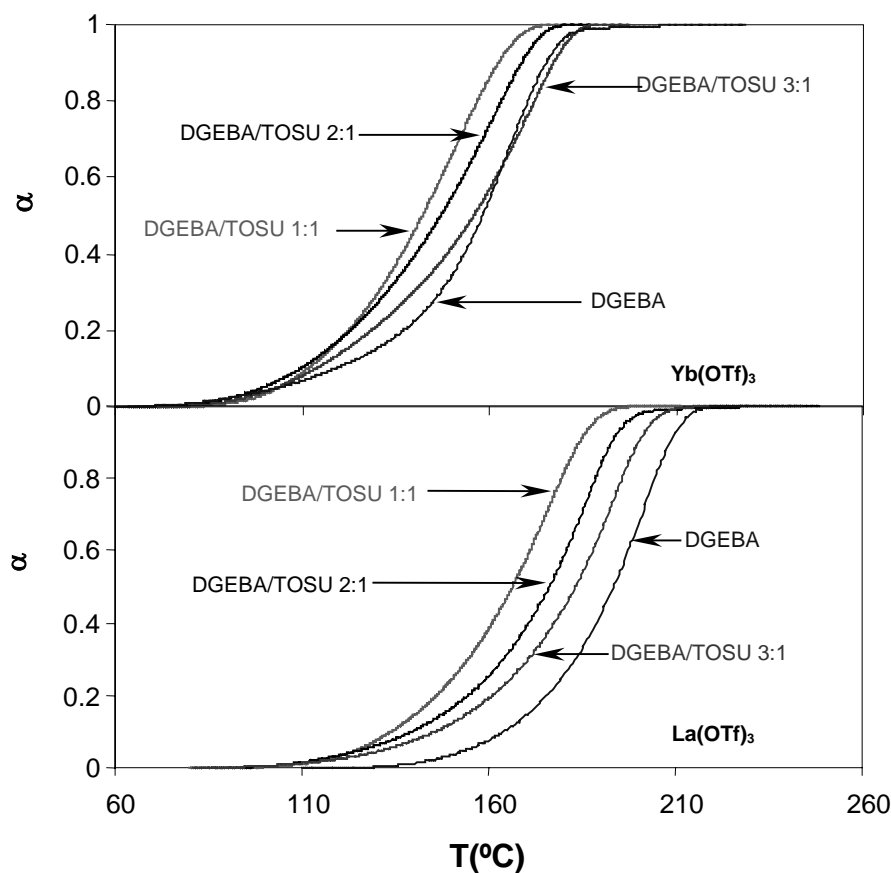


**Figura 5.8:** Corbes calorimètriques obtingudes per DSC a 10°C/min del curat de DGEBA i de la mescla DGEBA/TOSU en proporcions 3:1, 2:1 i 1:1 iniciat amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Observant la figura podem veure un comportament diferent a les dues sèries de corbes. Amb el triflat d'iterbi un augment de TOSU a la mostra desplaça la reacció a temperatures més baixes. A més, la forma de les corbes és diferent a la de

l'homopolimerització insinuant-se un segon procés a temperatures baixes sobretot en les proporcions 2:1 i 3:1. Amb triflat de lantà la introducció d'una petita quantitat de TOSU, mostra 3:1, desplaça la reacció a temperatures lleugerament més altes respecte l'homopolimerització, però després un nou augment de la proporció del TOSU desplaça la reacció a temperatures més baixes.

A la figura 5.9 es representen les corbes de conversió front a temperatura obtingudes pel curat de les mescles anteriors. Utilitzant com a iniciador el  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  per una determinada temperatura tenim un grau de curat superior quan més TOSU té la mostra. A més, curant per sota de  $160^\circ\text{C}$  s'obté una conversió inferior per a la reïna pura mentre que si curem per sobre dels  $160^\circ\text{C}$  és la mostra en proporció 3:1 la que té una grau de conversió inferior. Per al  $\text{La}(\text{OTf})_3$ , en tot l'interval de temperatures, s'obté una grau de conversió inferior per a la reïna pura i aquest va augmentat, per una determinada temperatura, quanta més quantitat de TOSU hi ha a la mostra.



**Figura 5.9:** Grau de conversió front a la temperatura de curat obtinguts dinàmicament per DSC dels diferents sistemes de DGEBA i DGEBA/TOSU iniciats per 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$



A la taula 5.1 es recullen les dades obtingudes mitjançant DSC del curat de la reina pura i de les mescles amb els dos iniciadors. Com es pot observar a la taula un increment en la proporció de TOSU a la mostra disminueix la  $T_g$  del material, el que era d'esperar degut a la introducció d'una estructura alifàtica difuncional que expandeix la xarxa. Un efecte similar ja s'havia descrit a la literatura. En quant a l'entalpia per equivalent epòxid podem veure com va augmentat a mesura que ho fa la proporció de TOSU i arriba a ser superior a la de l'homopolimerització de la reina a la mostra amb més proporció de TOSU. S'aprecia una davallada de la  $T_{max}$  en augmentar la proporció de l'epiroortocarbonat el que ens indicaria que l'addició de TOSU facilita el procés de curat, possiblement per la flexibilitat que proporciona el monòmer.

**Taula 5.1:** Dades calorimètriques obtingudes per DSC del curat de DGEBA i de barreges DGEBA/TOSU en diferents proporcions iniciat amb 1 phr de triflat de lantà i d'iterbi

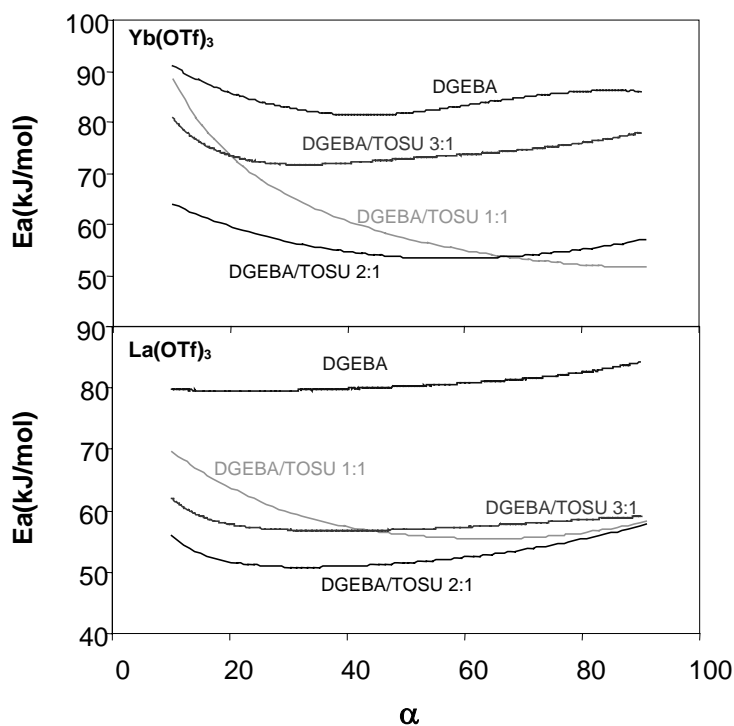
Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	$T_g$ (°C)	$\Delta h$ (J/g)	$\Delta h^b$ (kJ/ee)	$T_{max}$ (°C)
1	DGEBA		0.0030	130	553	104.4	183
2	DGEBA/TOSU 3:1	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.0034	93	461	101	171
3	DGEBA/TOSU 2:1		0.0037	73	451	105	168
4	DGEBA/TOSU 1:1		0.0043	38	423	117	146
5	DGEBA		0.0032	127	576	108.7	192
6	DGEBA/TOSU 3:1	La(OTf) <sub>3</sub>	0.0036	99	439	96	194
7	DGEBA/TOSU 2:1		0.0039	80	424	99	187
8	DGEBA/TOSU 1:1		0.0042	45	395	110	177

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

<sup>b</sup> Les entalpies estan expressades per equivalent d'epoxi

A la figura 5.10 es representen els valors de l'energia d'activació front a la conversió obtinguts mitjançant l'anàlisi isoconversional pels sistemes estudiats amb triflat d'iterbi i de lantà respectivament. Observant les dues gràfiques podem veure com, tant amb un catalitzador com amb l'altre, l'addició de TOSU a la mescla reactiva fa baixar l'energia d'activació respecte l'homopolimerització de la reina, però no

proporcionalment a la quantitat de TOSU a la mostra. Amb els dos catalitzadors, la mescla 1:1 experimenta una major variació de l'energia d'activació durant el procés.



**Figura 5.10:** Dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió pels curats de DGEBA, i mescles DGEBA/TOSU iniciats amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  i  $La(OTf)_3$

Mitjançant calorimetria es va realitzar l'estudi cinètic dels sistemes anteriorment estudiats. Mitjançant els mètodes de Coats-Redfern<sup>122</sup> i de Criado<sup>123,124</sup> es va trobar que el model cinètic que millor s'ajustava als sistemes estudiats era el model  $R_3$ .

A la taula 5.2 es recullen els valors de l'energia d'activació experimentals per una conversió  $\alpha=0.5$  i dels factors pre-exponencials i les constants de velocitat obtinguts utilitzant el model  $R_3$ .

**Taula 5.2:** Energies d'activació, factors pre-exponencials i constants de velocitat pels sistemes estudiats iniciats amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	$E_a^b$ (kJ/mol)	$\ln A^c$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{140^\circ\text{C}} \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
1	DGEBA		0.0030	81.8	15.71	0.30
2	DGEBA/TOSU 3:1	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	0.0034	72.9	13.97	0.71
3	DGEBA/TOSU 2:1		0.0037	53.5	8.76	1.10
4	DGEBA/TOSU 1:1		0.0043	57.1	10.22	1.64
5	DGEBA		0.0032	80.3	14.73	0.18
6	DGEBA/TOSU 3:1	$\text{La}(\text{OTf})_3$	0.0036	57.0	8.35	0.26
7	DGEBA/TOSU 2:1		0.0039	51.5	7.17	0.39
8	DGEBA/TOSU 1:1		0.0042	56.0	8.70	0.49

<sup>a</sup> Composicions expressades en relacions molars

<sup>b</sup> Energia d'activació per  $\alpha=0.5$

<sup>c</sup> Factor pre-exponencial considerant el model cinètic  $R_3$  ( $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$ ) per  $\alpha=0.5$

Podem observar a la taula que el triflat d'iterbi porta a reaccions més ràpides com a resultat de la seva major acidesa de Lewis,<sup>128,175</sup> que la introducció de TOSU fa augmentar el valor de la constant de velocitat i que l'acceleració és més marcada quan s'utilitza el triflat d'iterbi. En quant als valors de l'energia d'activació per  $\alpha=0.5$  i del factor pre-exponencial són inferiors en mostres amb TOSU, però no disminueixen proporcionalment a la quantitat de SOC a la mostra, essent la proporció 2:1 la que té valors més baixos d'energia d'activació i del factor pre-exponencial.

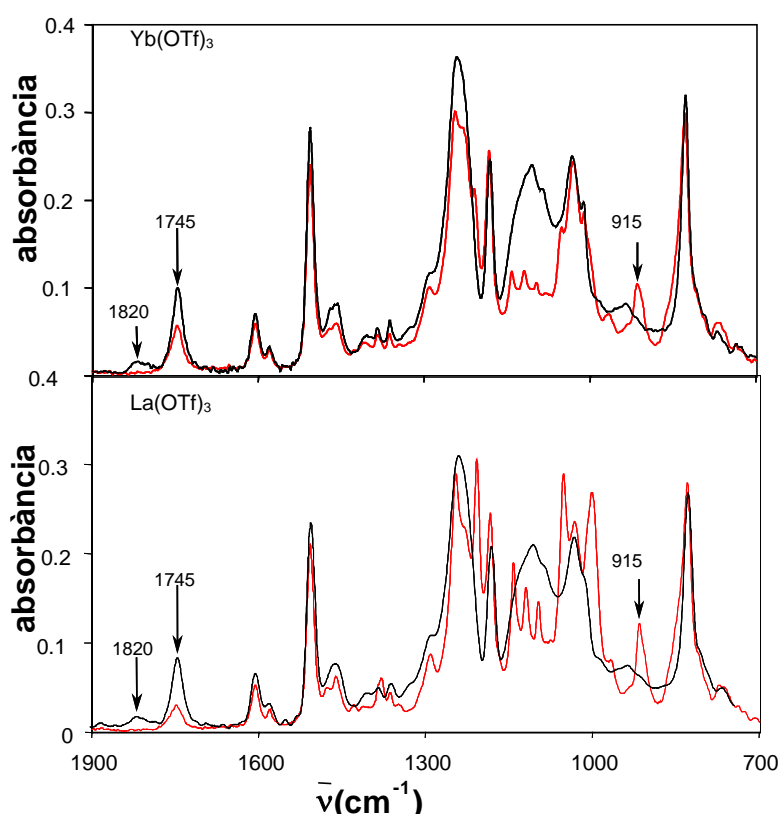
### 5.2.2. Estudi per FTIR/ATR

Per tal d'estudiar els processos que es donen durant la reacció de copolimerització es va seguir la reacció mitjançant FTIR/ATR. Aquest estudi es va

<sup>175</sup> C. Mas, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecón, A. Serra, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **43**, 2337 (2005).

realitzar utilitzant la banda característica de l'èpoxid a  $915\text{ cm}^{-1}$  i la banda del carbonil del carbonat lineal a  $1745\text{ cm}^{-1}$  que es forma quan l'epiroortocarbonat s'obre.

Es va realitzar el curat per a la proporció DGEBA/TOSU 2:1 amb 1 phr dels triflats de lantà i d'iterbi a  $140^\circ\text{C}$ . A la figura 5.11 es recullen els espectres de la mescla abans i després de curar amb els dos catalitzadors.

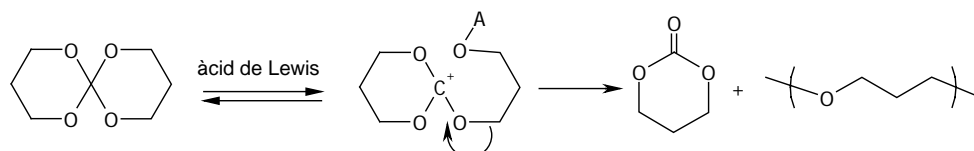


**Figura 5.11:** Espectres de FTIR de la mescla DGEBA/TOSU 2:1 iniciada amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$  abans (—) i després (—) de curar

Als espectres inicials s'observa la banda característica de l'èpoxid a  $915\text{ cm}^{-1}$  i una petita banda a  $1745\text{ cm}^{-1}$  característica de carbonil de carbonat lineal que apareix després de preparar la barreja, la qual atribuïm a una homopolimerització o copolimerització inicial. Quan s'utilitza triflat d'iterbi aquesta banda és una mica més intensa, el que concorda amb la major reactivitat d'aquest catalitzador. A l'espectre final s'observa la total desaparició de la banda de l'èpoxid i un creixement de la banda de carbonil a  $1745\text{ cm}^{-1}$  deguda a la introducció de grups carbonats a la xarxa

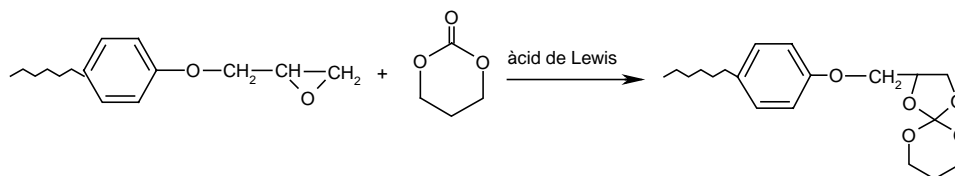
polimèrica. A més, en els dos casos es pot veure una petita banda a  $1820\text{ cm}^{-1}$ , que al capítol anterior s'havia assignat a carbonil de carbonat cíclic de cinc membres.

El grup d'Endo<sup>169</sup> havia descrit un equilibri, figura 5.12, de formació de carbonats de sis membres a partir de SOC's en presència d'àcids de Lewis.



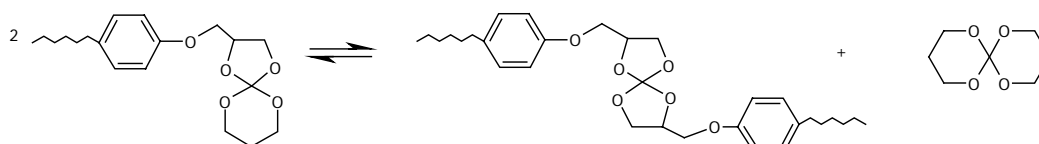
**Figura 5.12:** Mecanisme de formació de carbonats cíclics partint de SOC's

Com ja s'ha comentat en capítols anteriors, en presència d'àcids de Lewis els carbonats cíclics de sis membres i epòxids reaccionen formant un SOC asimètric, figura 5.13.



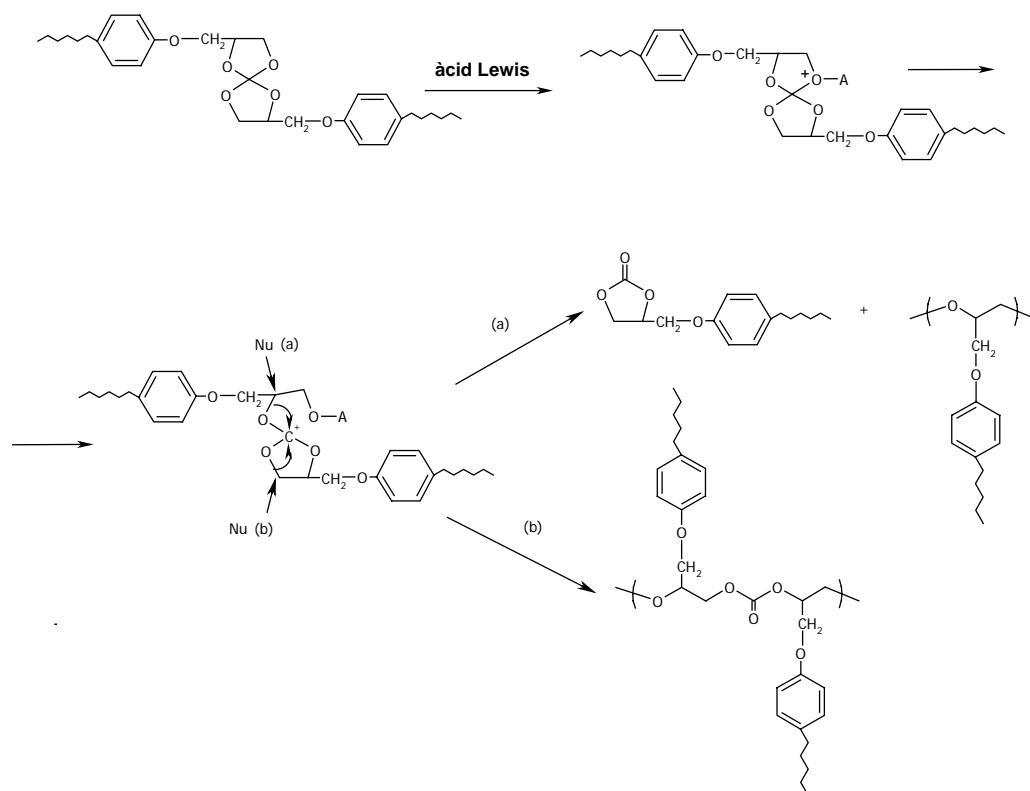
**Figura 5.13:** Formació de SOC a partir de epòxid i carbonat cíclic

Aquest SOC, per un equilibri de transcetalització,<sup>135</sup> porta a la formació de dos SOC's simètrics de diferents mides de cicle, figura 5.14.



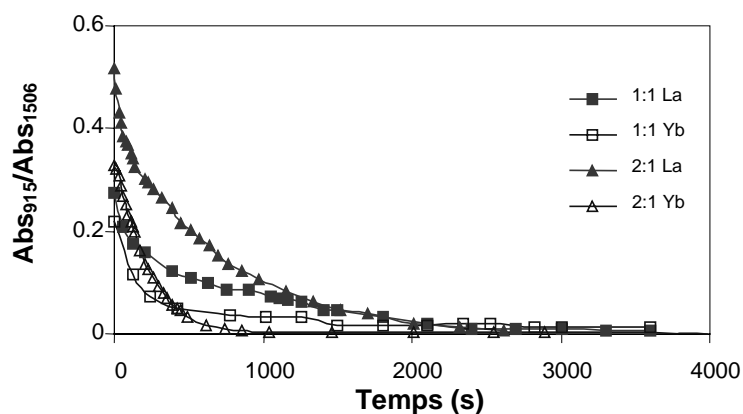
**Figura 5.14:** Equilibri de transcetalització de SOC's asimètrics

La polimerització del SOC simètric de cinc membres seria, per tant, l'explicació de la banda de  $1820\text{ cm}^{-1}$  ja que com s'havia vist abans aquests SOCs poden formar un carbonat cíclic de cinc membres i polièter, figura 5.15.a, o polimeritzar al corresponent poli(èter-carbonat), figura 5.15.b.



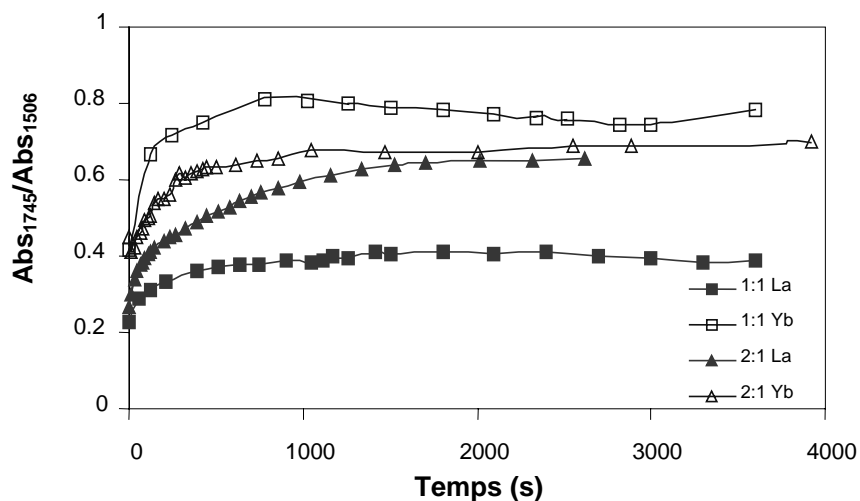
**Figura 5.15:** Evolució de SOCs simètrics de cinc membres en presència d'àcids de Lewis

A la figura 5.16 es representa l'evolució de la banda de l'epòxid a  $915\text{ cm}^{-1}$  front al temps per a mesclades DGEBA/TOSU 2:1 i 1:1 utilitzant 1 phr de triflat d'iterbi i de lantà. Es va utilitzar com a referència la banda de l'anell aromàtic a  $1506\text{ cm}^{-1}$ , la qual es mantenia constant durant el curat. Com podem veure l'absorció inicial és diferent per als dos catalitzadors per a cada formulació el que indica que l'obertura dels anells epòxids comença en preparar la mostra, abans de realitzar l'experiment al FTIR. La reacció abans de realitzar l'experiment sembla ser més ràpida per al triflat d'iterbi. En tots els casos la banda de l'epòxid desapareix el que indica que els materials arriben a un curat total.



**Figura 5.16:** Evolució de  $Abs_{915}/Abs_{1506}$  vers al temps per les formulacions DGEBA/TOSU 1:1 i 2:1 molar iniciades amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  i  $La(OTf)_3$  durant el curat a  $140^{\circ}C$  per FTIR/ATR

Anàlogament es va representar l'evolució de la banda de carbonil a  $1745\text{ cm}^{-1}$  front al temps per a les mateixes mostres amb els dos iniciadors, figura 5.17. Abans de realitzar el primer espectre FTIR la banda de carbonat ja s'ha format el que indica novament que només preparar la mostra la reacció ja comença. En tots els casos el màxim de carbonat lineal s'assoleix en un període curt de temps.



**Figura 5.17:** Evolució de  $Abs_{1745}/Abs_{1506}$  vers al temps per les formulacions DGEBA/TOSU 1:1 i 2:1 molar iniciades amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  i  $La(OTf)_3$  durant el curat a  $140^{\circ}C$  per FTIR/ATR

Per la formulació 1:1 el comportament dels dos iniciadors és ben diferent. Amb triflat d'iterbi s'obté aproximadament el doble de carbonat lineal que amb el triflat de lantà. A partir d'aquest resultat podem concloure que la mostra en proporció 1:1 iniciada amb triflat de lantà té TOSU sense reaccionar atrapat a la xarxa polimèrica.

Per a la formulació 2:1 s'observa que amb triflat d'iterbi hi ha més quantitat de carbonat incorporat a la xarxa a l'inici, però al final hi ha poca diferència en la quantitat de carbonat lineal incorporat.

La petita intensitat de la banda de  $1820\text{ cm}^{-1}$  assignada al carbonat cíclic de cinc membres no va permetre la seva avaluació quantitativa, però qualitativament sembla que la formació d'aquests grups va més ràpid quan s'utilitza triflat d'iterbi. Tanmateix, en totes les proporcions estudiades, l'absorció a  $1820\text{ cm}^{-1}$  sembla ser similar independentment de l'iniciador utilitzat.

Si comparem aquest resultats amb els obtinguts en les copolimeritzacions amb TMC i DMTMC podem concloure que la copolimerització amb TOSU porta a menor proporció de carbonats cíclics de cinc membres que romanen com a finals de cadena i que reduïrien la densitat d'entrecreuament. A més, a la copolimerització amb TOSU no s'ha observat en cap cas pèrdua de  $\text{CO}_2$ , el que constitueix un avantatge evident front a la copolimerització directa amb carbonats.

### 5.2.3. Estudi de l'estabilitat tèrmica

Per tal d'avaluar l'estabilitat tèrmica que presentaven els materials obtinguts es va realitzar l'anàlisi termogravimètrica. A la taula 5.3 es mostren els resultats obtinguts pels materials curats.



Taula 5.3: Dades termogravimètriques obtingudes per als materials curats dinàmicament al DSC

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	T <sub>inici</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residu (%)
1	DGEBA		0.0030	275	334	383	19
2	DGEBA/TOSU 3:1	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.0034	250	308	370	17
3	DGEBA/TOSU 2:1		0.0037	231	306	368	18
4	DGEBA/TOSU 1:1		0.0043	218	285	360	15
5	DGEBA		0.0032	274	333	380	22
6	DGEBA/TOSU 3:1	La(OTf) <sub>3</sub>	0.0036	235	290	341	15
7	DGEBA/TOSU 2:1		0.0039	225	284	340	14
8	DGEBA/TOSU 1:1		0.0042	195	275	347	12

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

Com es pot veure a la taula l'augment de la proporció de TOSU al material fa que aquest comenci a degradar a temperatures més baixes degut a la introducció de grups carbonat a la xarxa. A més, la introducció de restes alifàtiques a la xarxa fa que el residu sigui més baix. La comparació de les temperatures d'inici de degradació d'aquests materials amb els obtinguts catiònicament a partir de TMC permeten concloure que els derivats del TOSU són quelcom més degradables tèrmicament com a conseqüència de la major proporció de carbonats lineals a la xarxa.

#### 5.2.4. Estudi de la contracció

Una de les propietats més interessants que representa la copolimerització del DGEBA amb SOCs és la reducció de l'encongiment del material. Per tal de determinar la contracció o expansió d'aquests sistemes es van calcular les densitats abans i després de polimeritzar. A la taula 5.4 es mostren les dades d'aquestes densitats per a les diferents mostres amb els percentatges d'encongiment o expansió calculat.

Taula 5.4: Valors de les densitats i de l'encongiment durant el curat de les mescles estudiades

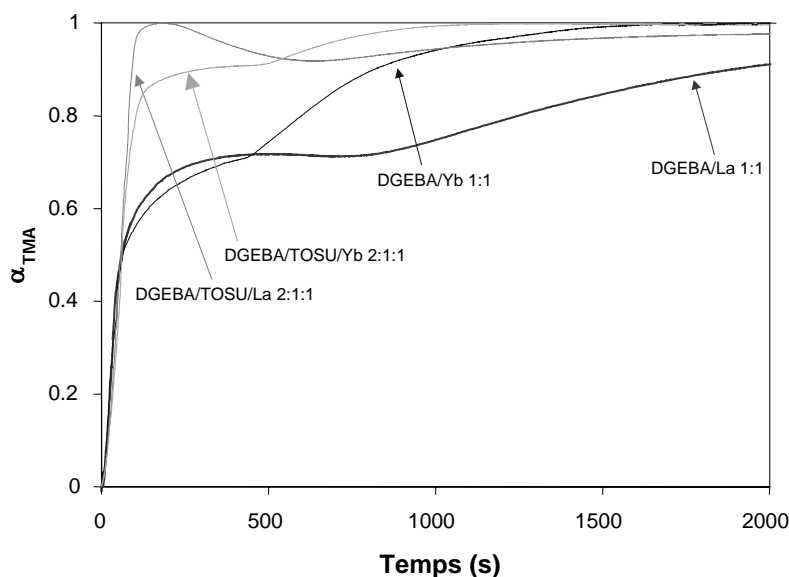
Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	$\rho_{\text{monòmer}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{polímer}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Encongiment (%)
1	DGEBA		0.0030	1.159	1.197	3.3
2	DGEBA/TOSU 3:1	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.0034	1.174	1.190	1.4
3	DGEBA/TOSU 2:1		0.0037	1.181	1.190	0.8
4	DGEBA/TOSU 1:1		0.0043	1.201	1.195	-0.5
5	DGEBA		0.0032	1.159	1.194	3.0
6	DGEBA/TOSU 3:1	La(OTf) <sub>3</sub>	0.0036	1.174	1.202	2.4
7	DGEBA/TOSU 2:1		0.0039	1.181	1.201	1.7
8	DGEBA/TOSU 1:1		0.0042	1.201	1.202	0.1

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

Com es pot veure a la taula l'increment de TOSU a la mostra fa que la contracció sigui cada cop menor fins a arribar a la proporció 1:1 que amb el triflat de lantà pràcticament té un encongiment 0 i amb el triflat d'iterbi fins i tot s'expandeix. Ja per FTIR/ATR s'havia vist una major incorporació de TOSU quan s'utilitzava el triflat d'iterbi, d'aquí el fet de que amb aquest s'arribi a l'expansió. Amb aquest resultat podem concloure que la copolimerització de la reina de DGEBA amb TOSU és una bona estratègia per reduir l'encongiment tal com havien descrit anteriorment Pan i col·laboradors<sup>170</sup> i Zhuo i col·laboradors<sup>172</sup> per a altres reines epoxi i SOCs.

La menor contracció obtinguda amb el TOSU s'explica perquè no es produeix l'etapa inicial de formació de l'espiroortocarbonat per reacció entre l'epòxid i el carbonat que transcorre amb una forta contracció.

Mitjançant anàlisi termomecànica (TMA) es va estudiar el grau de contracció que sofria la mostra DGEBA/TOSU en proporció molar 2:1 durant el curat a 140°C amb cadascun dels triflats i es van comparar amb el de l'homopolimerització de la reina, figura 5.16.

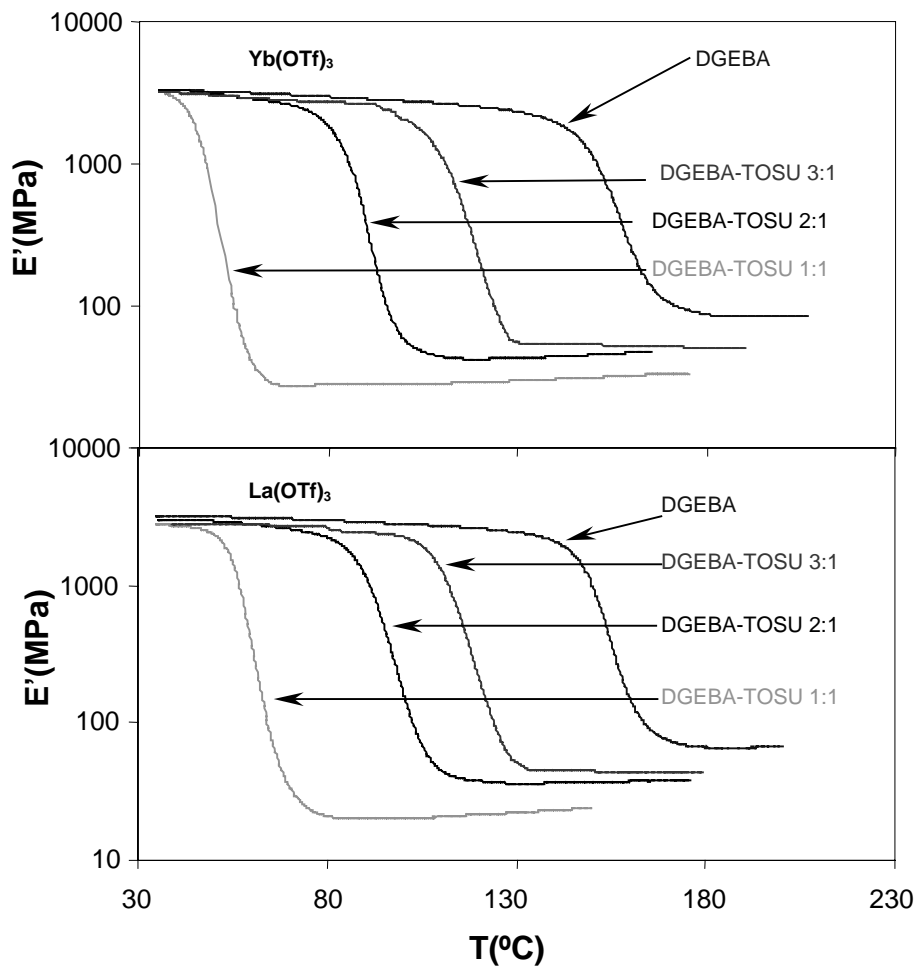


**Figura 5.16:** Representació de  $\alpha_{TMA}$  front al temps pels curats a  $140^{\circ}\text{C}$  en el TMA del DGEBA pur i de mesclades DGEBA/TOSU 2:1 iniciats amb 1 phr de  $\text{La}(\text{OTf})_3$  i  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

A la figura es mostra l'evolució de la contracció ( $\alpha_{TMA}$ ) front al temps de curat. Totes les conversions de les diferents formulacions s'han normalitzat a 1. Per a aquestes mostres s'observa que la contracció es dona en dues etapes separades per la gelificació. La introducció de TOSU redueix la contracció després de la gelificació amb els dos catalitzadors. Resultats similars ja s'havien observat amb el TMC i en sistemes DGEBA/ $\gamma$ -butirolactona.<sup>117,120,128</sup> Cal destacar la diferència en la forma de les corbes obtingudes en el curat de la mescla DGEBA/TOSU 2:1 amb els dos iniciadors. La mescla iniciada amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$  presenta una forta contracció seguida d'una expansió per acabar amb una nova contracció molt més petita que la primera. La del  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  presenta la forma habitualment observada de dues etapes de contracció separades per la gelificació. Aquest comportament es pot explicar perquè amb el  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  el TOSU s'incorpora a la xarxa més ràpidament que amb el  $\text{La}(\text{OTf})_3$  (figura 5.14), de forma que amb l'iterbi l'epòxid i el TOSU es consumeixen quasi simultàniament, mentre que amb la sal de lantà, en les primeres etapes es consumeix preferentment epòxid amb contracció i quan comença a reaccionar el TOSU es produeix l'expansió.

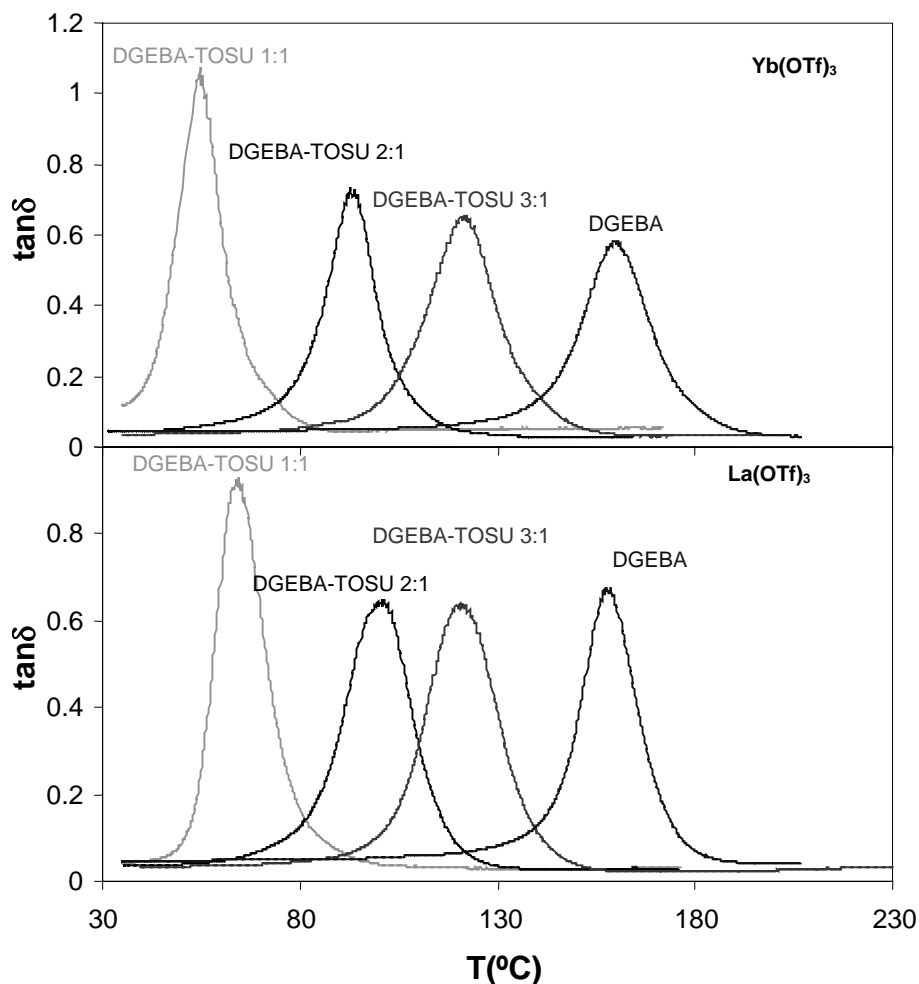
### 5.2.5. Estudi de les propietats termodinamomecàniques

Les mostres preparades van ser sotmeses a estudis termodinamomecànics. A la figura 5.17 es comparen els mòduls d'emmagatzematge en escala logarítmica en funció de la temperatura del DGEBA pur i de mescles DGEBA/TOSU en diferents proporcions molars. S'observa que a menor quantitat d'epiroortocarbonat a la mostra el material manté el mòdul fins a temperatures més elevades. Pel que fa al valor del mòdul inicial no es veuen diferències significatives en la introducció de TOSU a la mostra. En quant al mòdul relaxat és més baix quanta més quantitat de TOSU té el material degut a que els TOSU és un monòmer difuncional i quan s'obre allarga la distància entre nusos de la xarxa fent-la més flexible.



**Figura 5.17:** Mòdul d'emmagatzematge ( $E'$ ) en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de DGEBA i DGEBA/TOSU en diferents proporcions iniciats amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  i de  $La(OTf)_3$

A la figura 5.18 es representa la tangent de pèrdues front a la temperatura pels mateixos sistemes.



**Figura 5.18:** Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts per curat de DGEBA i DGEBA/TOSU en diferents proporcions iniciats amb 1 phr de  $Yb(OTf)_3$  i de  $La(OTf)_3$

Les corbes de la  $\tan \delta$  confirmen la tendència esperada ja que a l'augmentar la proporció de TOSU al sistema la temperatura del màxim de la  $\tan \delta$  decreix degut a l'aportació de part alifàtica per l'obertura del TOSU. Si observem l'amplitud dels pics podem veure que l'addició de TOSU no augmenta la dispersió estructural dels materials i el fet de que només ens apareix un pic ens indica una elevada homogeneïtat. L'alçada dels pics, en general, és major quan major és la proporció de TOSU, el que és indicatiu de la major facilitat de relaxació del material a la  $T_g$ . Així podem concloure que quan més alta és la proporció de TOSU més alt és el pic de relaxació i més baixa la

temperatura del màxim de la tangent de pèrdues. Aquest fet es justifica per la flexibilitat que aporta al material la introducció de carbonat alifàtic a la xarxa.

A la taula 5.5 es mostren els valors numèrics de la tangent de pèrdues, del mòdul relaxat i del pes molecular promig entre nusos pels sistemes estudiats. D'aquests últims es pot concloure que un increment en la proporció de TOSU al material porta a un allargament de la cadena entre nusos.

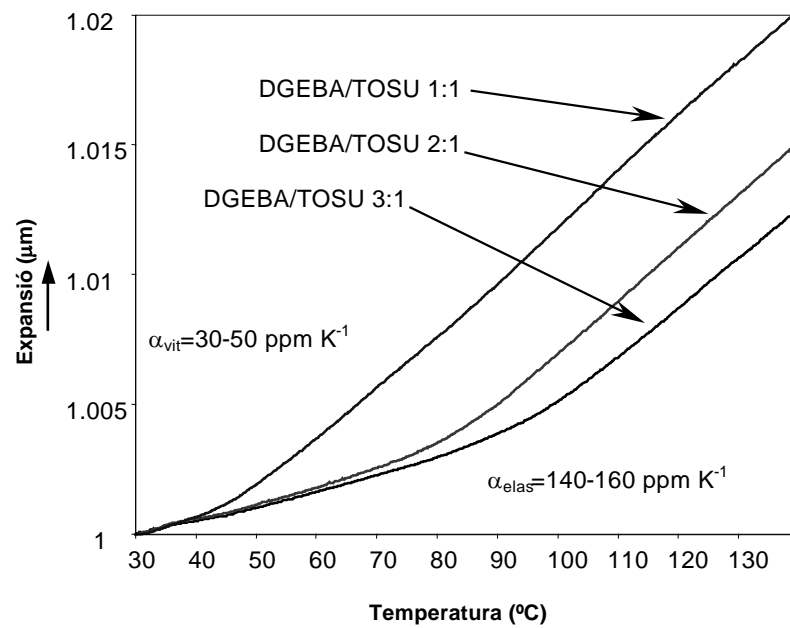
**Taula 5.5:** Tangent de pèrdues, mòdul relaxat i pes molecular promig entre nusos pels sistemes estudiats iniciats amb 1 phr de  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i  $\text{La}(\text{OTf})_3$

Mostra	Formulacions <sup>a</sup>	Iniciador	mols cat./ eq. epoxi	Tan $\delta_{\max}$ (°C)	E' rel (MPa)	Mc (g/mol)
1	DGEBA	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	0.0030	160	86.6	166
	DGEBA/TOSU 3:1		0.0034	123	51.5	258
3	DGEBA/TOSU 2:1		0.0037	93	44.4	278
4	DGEBA/TOSU 1:1		0.0043	55	28.4	395
5	DGEBA	$\text{La}(\text{OTf})_3$	0.0032	158	66.7	215
6	DGEBA/TOSU 3:1		0.0036	122	44.4	300
7	DGEBA/TOSU 2:1		0.0039	101	37.1	342
8	DGEBA/TOSU 1:1		0.0042	64	21.0	552

<sup>a</sup> La composició de les formulacions està donada en relació molar

Es van mesurar els coeficients d'expansió tèrmica dels materials i es van obtenir resultats similars als obtinguts amb els carbonats cíclics de sis membres ja que els valors variaven entre 30-50 ppm/K abans i 140-160 ppm/K després de la transició vítria.

A la figura 5.19 es representa el canvi de dimensions dels materials al TMA al aplicar-los una força constant per mesurar els coeficients tèrmics d'expansió.



**Figura 5.19:** Representació de les corbes obtingudes per TMA per l'obtenció dels coeficients tèrmics d'expansió (CTE)s per als materials curats amb  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

Podem observar a la figura que les línies són pràcticament paral·leles el que indica que un augment en la proporció de TOSU no fa variar gaire els valors del CTE.





# *Capítol 6.*

*Part experimental*



## 6.1. Reactius i dissolvents

El diglicidilèter del bisfenol A (DGEBA, Epikote 828; eq. ep. 187) i la 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (PC) han estat subministrades per les empreses *Shell* i *Bayer* respectivament.

El fenilglicidilèter (PGE), el cloroformiat d'etil, el 3-fenoxi-1,2-propandiol i els diferents triflats de lantànid (lantà, itèrbi, samari i erbi) (*Aldrich*), el catecol, la trietilamina, el 1,3-propandiol, el carbonat de difenil, l'ortocarbonat de tetrametil, el 2,2-dimetilpropandiol, el complex trifluorur de bor/monoetilamina, la trifenilfosfina i l'àcid p-toluensulfònic (*Fluka*), el 1,2-propandiol (*Panreac*), el iodur sòdic (*J.T. Baker*) i les sals i bases inorgàniques i els agents dessecants (*Panreac*) s'han utilitzat sense purificació prèvia.

Els dissolvents utilitzats: l'acetona, el tetrahidrofurà, el diclorometà, la N,N-dimetilformamida, l'èter etílic, el metanol, el toluè i el xilè han estat prèviament destil·lats segons els procediments habituals.

## 6.2. Tècniques de caracterització

### 6.2.1. Espectroscòpia d'infrarroig (FTIR)

Els espectres van ser enregistrats en un espectrofotòmetre *Bruker Equinox 55* amb transformada de Fourier que cobreix la regió entre 4000 i 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les mostres es van preparar en forma de films sobre pastilles de KBr.

El seguiment de les reaccions, mitjançant un procés de curat isotèrmic, va ser dut a terme entre 80°C i 160°C utilitzant un espectrofotòmetre FTIR *Bomem Michelson MB 100* o amb un *680PLUS Jasco* amb una resolució de 4 cm<sup>-1</sup> en el mode d'absorbància, acoblat a un *ATR (attenuated total reflection mode) Golden Gate Specac-Teknokroma* amb control de temperatura i un cristall de diamant sobre del qual es col·locava la mostra.

### 6.2.2. Ressonància magnètica nuclear (RMN)

Els espectres de <sup>13</sup>C i <sup>1</sup>H es van enregistrar en un espectròmetre *Varian Gemini 300* o *400* amb transformada de Fourier que opera a 300 MHz o 400 MHz pel <sup>1</sup>H i a 75.4 MHz o 100.6 MHz pel <sup>13</sup>C. Com a dissolvent es va utilitzar cloroform deuterat (CDCl<sub>3</sub>) i com a referència interna el tetrametilsilà (TMS). Les dades s'expressen en parts per milió respecte al TMS.

### 6.2.3. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Els estudis calorimètrics van ser duts a terme en un aparell *Mettler DSC-821e* o *Mettler DSC-822e* amb un software *Mettler Toledo Star<sup>e</sup> System*. Les mostres (de l'ordre de mil·ligrams) es van introduir en càpsules d'alumini estàndard perforades i es va utilitzar com a referència una càpsula buida. L'estudi es va fer sota atmosfera de nitrogen amb un flux de 100 ml/min a velocitats d'escalfament entre 2-20°C/min.

La calibració de temperatura es va dur a terme utilitzant mostres patró d'indi (p.f.=156.6°C) i zinc (p.f.=419.5°C). El flux de calor es va calibrar amb una mostra d'indi.

#### **6.2.4. Anàlisi termogravimètrica (TGA)**

Les anàlisis termogravimètriques van ser realitzades en una termobalança *Mettler Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup>*. Les dades foren analitzades mitjançant el programa *Mettler STAR*.

El pes de les mostres oscil·lava entre 5 i 10 mg. L'interval de treball es trobava entre 30 i 600°C, sent les velocitats d'escalfament de 5-20°C/min en atmosfera de nitrogen amb un flux de 100ml/min.

La calibració de temperatura es va realitzar emprant dos patrons d'indi i alumini.

#### **6.2.5. Anàlisi termodinamomecànica (DMTA)**

Els assaigs termodinamomecànics van ser duts a terme en un aparell *TA DMTA 2980* per mesurar les diferents transicions tèrmiques: mòdul d'emmagatzematge ( $E'$ ), mòdul de pèrdua ( $E''$ ) i obtenir la tangent de pèrdues ( $\tan \delta$ ) de les mostres curades.

Es va utilitzar la mordassa *three point bending* de 10 cm amb una freqüència de 1 Hz. Les mostres, tallades en forma prismàtica, presentaven una amplada entre 3 i 5 mm, un gruix d'entre 1.3 i 1.4 mm i una llargària aproximada de 2.5 cm. Els escombrats dinàmics es van realitzar en l'interval de temperatures de 35 fins a 200°C a una velocitat d'escalfament de 5°C/min.

Per a la determinació dels temps de gelificació es va utilitzar la mordassa *shear sandwich* amb una freqüència de 1 Hz. Les mostres sense curar estaven suportades sobre fibra de vidre silanitzada. Els mètodes que es van aplicar eren isotèrmics a diferents temperatures i diferents temps.

Les dades obtingudes foren analitzades mitjançant el programa *Universal Analysis* subministrat per *TA Instruments*.

### 6.2.6. Anàlisi termomecànica (TMA)

Les anàlisis termomecàniques van ser realitzades sota atmosfera de nitrogen utilitzant un aparell *Mettler-Toledo TMA40*. L'encongiment, que pateix la mostra durant el curat, va ser mesurat aplicant una força de 0.01 N. Les mostres, impregnades en un suport de fibra de vidre silanitzada, van ser col·locades entre dos discs de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El curat isotèrmic es va realitzar a diferents temps i a temperatures entre 110 i 150°C.

Els coeficients d'expansió tèrmica es van determinar amb mostres cilíndriques aplicant una força estàtica de 0.0025 N escalfant a una velocitat de 10°C/min.

### 6.2.7. Punts de fusió

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell *Büchi 510 Melting Point*, utilitzant capil·lars oberts.

### 6.2.8. Mesura de densitats i contracció global

Les densitats de les mostres líquides van ser mesurades en un bany termostatitzat a 30°C amb un picnòmetre de 5 ml. Primer es va determinar el seu volum utilitzant aigua, aprofitant la correlació densitat-temperatura que es troba a la literatura.<sup>176</sup> Després es va omplir el picnòmetre amb el material abans de curar i mitjançant diferències de pes es va determinar la seva densitat.

Les densitats dels materials curats també van ser mesurades a 30°C, però en aquest cas amb un picnòmetre de boca ampla de 25 ml. El volum del picnòmetre es va mesurar també utilitzant aigua. Després es va introduir la mostra dins del picnòmetre i es va mesurar el volum d'aigua que desplaça. A partir del pes de la mostra i del volum mesurat amb el picnòmetre es va calcular la densitat de la mostra.

La contracció global o encongiment experimentat durant el procés de curat es va calcular mitjançant la següent expressió:

---

<sup>176</sup> R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, INC. 1977- 1978, F-5, New York.

$$\text{Encongiment} = \frac{\rho_{\text{final}} - \rho_{\text{inicial}}}{\rho_{\text{inicial}}} \times 100$$

on  $\rho_{\text{final}}$  i  $\rho_{\text{inicial}}$  són les densitats abans i després del curat.

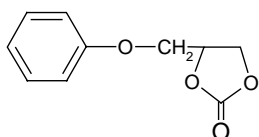
### 6.2.9. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

Les fotografies de microscòpia es van realitzar amb un microscopi electrònic de rastreig Jeol JSM 6400 amb una resolució de 3.5 nm.

El materials adherits a un suport metàl·lic es van metal·litzar dipositant una capa d'or per tal de fer-los conductors.

## 6.3. Síntesi de monòmers

### 6.3.1. Síntesi de la 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona (PGEC)



En un matràs de dues boques de 100 ml proveït d'agitació magnètica, corrent de CO<sub>2</sub> i tub de clorur de calci, es van introduir 50 g (0.33 mols) de fenilglicidilèter, 0.48 g (0.0018 mol) de trifenilfosfina i 0.20 g (0.0012 mols) de NaI i es va mantenir a una temperatura de 100°C durant 12 hores. La massa sòlida formada es recristal·litzà amb metanol i es rentà amb èter. El producte obtingut tenia un punt de fusió de 98-102°C (lit.<sup>177</sup> 98-99°C) i es va obtenir un rendiment del 80%.

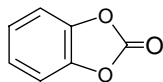
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS,  $\delta$ (ppm)): 7.32-6.88 (m,Ar,5H), 5.02(m,CH,1H), 4.63-4.51 (m,CH<sub>2</sub>,2H), 4.12-4.25 (m,CH<sub>2</sub>,2H).

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS,  $\delta$ (ppm)): 157.7, 155.2, 129.8, 122.1, 114.7, 74.3, 67.0, 66.5.

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3061, 2982, 2926, 2877, 2322, 1952, 1800, 1466, 1376, 1288, 1152, 1107, 1034, 1008, 949, 885, 830, 784.

<sup>177</sup> N. Kihara, N. Hara, T. Endo, J. Org. Chem. **58**, 6198 (1993).

### 6.3.2. Síntesi de la benzo-1,3-dioxolan-2-ona (CC)<sup>89</sup>



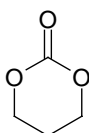
En un matràs d'una boca de 250 ml es van introduir 14.8 g (0.13 mols) de catecol, 19 g (0.09 mol) de carbonat de difenil i 0.09 g (0.001 mols) de NaHCO<sub>3</sub> i es van dissoldre en 60 ml de N,N-dimetilformamida, sota agitació magnètica, mantenint la temperatura a 120°C durant 30 minuts. Quan es va refredar, la solució s'afegí sobre 240 ml d'aigua precipitant un sòlid. Es filtrà, s'assecà i es sublimà escalfant a buit entre 70-80°C. Es va obtenir un sòlid blanquinós amb un 50% de rendiment després de la purificació.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ(ppm)): 7.25 (m, Ar).

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ(ppm)): 151.4, 143.4, 125.1, 110.7.

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3107, 3051, 2280, 2178, 2088, 1819, 1637, 1469, 1354, 1238, 1109, 1042, 1006, 940, 750, 698, 600.

### 6.3.3. Síntesi de la 1,3-dioxan-2-ona (TMC)<sup>86</sup>



En un matràs d'una boca de 1 l es va introduir una solució de 29.9 g (0.393 mols) de 1,3-propandiol i 85.4 g (0.786 mols) de cloroformat d'etil en 500 ml de tetrahidrofurà i es van anar afegint 84 g (0.825 mols) de trietilamina gota a gota a 0°C. Després de l'addició es deixà la reacció a temperatura ambient durant tota la nit. Es filtrà el precipitat de clorur de trietilamoni format i es va eliminar el dissolvent a pressió reduïda. Es va afegir èter a l'oli groc obtingut i va precipitar un sòlid blanc amb un punt de fusió de 42-45°C (lit.<sup>86</sup> 45°C) i un 55% de rendiment.

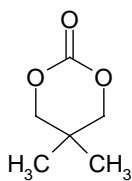
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ (ppm)): 4.47 (t,CH<sub>2</sub>,4H), 2.16 (q,CH<sub>2</sub>,2H).

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ (ppm)): 148.7, 68.1, 21.8.

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3011, 2598, 2363, 1755, 1660, 985, 763, 676.



### 6.3.4. Síntesi de la 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona<sup>94</sup>



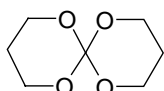
En un matràs d'una boca de 1 l es va introduir una solució de 20.1 g (0.193 mols) de 2,2-dimetil-1,3-propandiol i 41.9 g (0.386 mols) de cloroformiat d'etil en 500 ml de tetrahidrofurà i es van anar afegint 41.3 g (0.405 mols) de trietilamina gota a gota a 0°C. Després de l'addició es va deixar la reacció a temperatura ambient durant tota la nit. Es va filtrar el precipitat de clorur de trietilamoni format i es va eliminar el dissolvent a pressió reduïda. El producte s'obtingué per destil·lació a buit. Es va recollir un sòlid blanc amb un punt de fusió de 105-112°C (lit.<sup>94</sup> 107-109°C) i un 65% de rendiment.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ(ppm)): 4.07 (s, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.12 (s, CH<sub>3</sub>, 6H).

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ(ppm)): 148.7, 77.9, 28.8, 21.4.

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 2969, 1750, 1475, 1410, 1223, 1194, 1121, 768.

### 6.3.5. Síntesi del 1,5,7,11-tetraoxaespиро[5,5]undecà (TOSU)<sup>97</sup>



En un matràs d'una boca de 500 ml es van introduir 15.2 g (0.2 mols) de 1,3-propandiol, 13.7 g (0.1 mols) d'ortocarbonat de tetrametil i 0.2 g d'àcid p-toluensulfònic i es van dissoldre en 200 ml de xilè. Es va escalfar la mescla a 110°C durant 9 hores mentre s'anava recollint el metanol que s'anava formant. Després es va addicionar 0.4 ml de trietilamina i es va eliminar el dissolvent a buit. S'obtingué un sòlid que es va purificar per destil·lació a buit. El producte obtingut era blanc amb un punt de fusió de 131-135°C (lit.<sup>97</sup> 132-133°C) amb un rendiment del 65% després de la purificació.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ(ppm)): 4.0 (t, CH<sub>2</sub>, 8H), 1.7 (m, CH<sub>2</sub>, 4H).

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ(ppm)): 62.5, 23.9, 130.

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 1482, 1460, 1378, 1205, 1139, 1047, 846.

## 6.4. Preparació de les mostres

### 6.4.1. Mescla reïna epoxi/iniciador

En un vial es va addicionar la quantitat requerida de DGEBA i 1 phr (1 gram per 100 grams de reïna) d'agent de curat i es van mesclar manualment en un morter amb l'objectiu d'obtenir una mescla homogènia.

### 6.4.2. Mescla reïna epoxi/monòmer/iniciador

Les mescles van ser preparades barrejant prèviament l'iniciador amb la corresponent quantitat de monòmer en un morter i després sobre aquesta mescla es va addicionar la reïna agitant manualment per obtenir una mescla homogènia.

Les proporcions de les mescles eren: reïna epoxi/monòmer en relació molar i l'iniciador en phr respecte el total dels dos primers components.

### 6.4.3. Preparació de les mostres per l'anàlisi termodinamomecànica

La mescla preparada segons el mètode anterior es va posar en un motlle constituït per dues peces metàl·liques amb un separador intermedi de teflon troquelat que deixa una cel·la de 43x9 mm amb un gruix 1.4 mm. Per evitar que el material un cop curat s'enganxi sobre el metall es va fer un recobriment amb un esprai de teflon. Les dues plaques metàl·liques estaven subjectades amb quatre cargols. El curat es va dur a terme en una estufa a la temperatura i temps escollits. Un cop acabat el curat i les mostres refredades a temperatura ambient, es van tallar amb un disc de diamant amb un aparell *Struers Miniton*. La mida de les mostres va ser mesurada amb un peu de rei.

Les mostres per a la determinació dels temps de gelificació es van preparar a partir de les mescles de monòmers/iniciador anteriorment descrites, submergint

trossos de fibra de vidre silanitzada d'una mida de 10x10 mm en la mescla i eliminant després l'excés de barreja amb paper absorbent.

### 6.5. Sistemàtica dels estudis cinètics

Mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat es va realitzar l'estudi cinètic del procés de curat per conèixer el comportament del sistema en l'obtenció del material final. Els resultats obtinguts de l'estudi cinètic poden ser aplicats a diversos objectius com quantificar la influència del catalitzador, l'efecte de l'addició d'un comonòmer en diferents proporcions al sistema reactiu i l'efecte de la temperatura en l'evolució de la reacció.<sup>121</sup>

La informació cinètica ens permet determinar la variació del grau de conversió en funció del temps a una temperatura donada. Un procediment adient per l'obtenció dels paràmetres cinètics d'un sistema reactiu és l'aplicació de mètodes dinàmics a la calorimetria diferencial d'escombrat.

La cinètica de les reaccions en fase condensada heterogènia ve descrita per la següent equació:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

on  $\alpha$  és el grau de conversió,  $T$  és la temperatura absoluta,  $\beta$  és la velocitat de calentament lineal ( $\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const.}$ ),  $t$  és el temps,  $A$  el factor pre-exponencial,  $E$  l'energia d'activació,  $R$  la constant de gasos perfectes i  $f(\alpha)$  la funció diferencial de conversió (model cinètic de reacció).

Per interpretar els resultats cinètics s'ha utilitzat el mètode isoconversional.<sup>178</sup> Aquest mètode es basa en la idea de que la velocitat de reacció a una conversió donada només depèn de la temperatura. Per a cada conversió l'energia d'activació està relacionada amb la velocitat de reacció i la temperatura mitjançant l'expressió:

<sup>178</sup> S. Vyazovkin, A. Lesnikovich, *Thermochim. Acta* **203**, 177 (1992).

$$\left[ \frac{d \left( \ln \beta \frac{d\alpha}{dT} \right)}{d(1/T)} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (2)$$

A més, en el nostre sistema, la velocitat de reacció no solament depèn dels grups funcionals que reaccionen en els diferents processos, sinó també de l'espècie activa que es forma, que a la seva vegada depèn de la història tèrmica. Això pot donar lloc a una variació de l'energia d'activació amb la conversió.<sup>179</sup>

Reordenant l'equació (1) i deixant l'integral en funció de la temperatura es queda l'equació expressada com

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-(E/RT)} dT \quad (3)$$

on  $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$  que és l'anomenada funció integral.

Utilitzant l'aproximació de Coats-Redfern<sup>122</sup> es resol l'equació (3) considerant que  $2RT/E \ll 1$ , per tant l'equació pot ser expressada com

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Per un model cinètic donat, la representació lineal del  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  front a  $T^{-1}$ , permet determinar el valor de E i de A a partir del pendent i de l'ordenada a l'origen respectivament. Per reordenació de l'equació anterior podem escriure

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{g(\alpha)E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

La representació lineal  $\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right)$  front  $T^{-1}$  permeten determinar E i el paràmetre cinètic  $\ln[AR/g(\alpha)E]$  per a cada grau de conversió. Aquest procediment isoconversional es equivalent al mètode de Kissinger<sup>180</sup> i similar al mètode de Flynn-Wall-Ozawa.<sup>181</sup>

<sup>179</sup> N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **388**, 289 (2002).

<sup>180</sup> H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).

<sup>181</sup> J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem.* **70A**, 487 (1966).

En aquest treball, per assignar un mecanisme al sistema estudiat, s'ha utilitzat el procediment de Criado de les corbes mestres reduïdes.<sup>123,124</sup> S'han estudiat diferents models cinètics per tal de trobar l'adequat com són: els de difusió ( $D_1, D_2, D_3$  i  $D_4$ ), Avrami-Erofeev ( $A_2, A_3$  i  $A_4$ ), contracció d'àrea ( $R_2$ ), contracció de volum ( $R_3$ ), autocatalítics ( $n+m=2$  i  $3$ ), d'ordre  $n$  ( $n=2$  i  $3$ ) i nucleació a l'atzar ( $F_1, F_2$  i  $F_3$ ). Aquest procediment combina l'equació de Coats (4) amb l'equació:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (6)$$

obtenint una equació amb un nou terme teòric  $z(\alpha)$ :

$$z(\alpha) = g(\alpha) f(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{T^2 R}{\beta E} \quad (7)$$

Criado divideix aquesta equació per ella mateixa a una conversió  $\alpha=0.5$

$$\frac{z(\alpha)}{z(0.5)} = \frac{g(\alpha) f(\alpha)}{g(0.5) f(0.5)} = \frac{d\alpha / dt}{d0.5 / dt} \left( \frac{T}{T_{0.5}} \right)^2 \quad (8)$$

i representa  $z(\alpha)/z(0.5)$  front  $\alpha$  per a tots els models teòrics obtenint així les corbes mestres per cada model.

Per tal de determinar el model cinètic  $g(\alpha)$  que segueix la reacció dels diferents sistemes s'utilitzen els valors de conversió front a la temperatura obtinguts per a una velocitat determinada ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Es substitueix  $g(\alpha)$  per la funció de cadascun dels models i es representen junt amb els valors experimentals obtinguts mirant amb quin obtenim una bona regressió. A més, l'energia d'activació que s'obté de la recta calculada ha de ser de l'ordre de l'energia que obtenim amb el mètode isoconversional i la representació de les nostres dades han de coincidir amb la representació, segons Criado, del model teòric adient.

A la taula 6.1 es representen les funcions  $f(\alpha)$  i  $g(\alpha)$  per cadascun dels models cinètics provats.

**Taula 6.1:** Expressions algebraiques per  $f(\alpha)$  i  $g(\alpha)$  per als models cinètics utilitzats

Model	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
A <sub>2</sub>	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A <sub>3</sub>	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A <sub>3/2</sub>	$3/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A <sub>4</sub>	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
D <sub>1</sub>	$1/2(1-\alpha)^{-1}$	$\alpha^2$
D <sub>2</sub>	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D <sub>3</sub>	$3/2(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)]^{-1/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D <sub>4</sub>	$3/2(1-\alpha)^{1/3} [1-(1-\alpha)]^{-1/3}$	$(1-2/3\alpha)(1-\alpha)^{2/3}$
F <sub>1</sub>	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
R <sub>2</sub>	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
R <sub>3</sub>	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Power	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
n=2	$(1-\alpha)^2$	$-1+(1-\alpha)^{-1}$
n=3	$(1-\alpha)^3$	$2^{-1}[-1+(1-\alpha)^{-2}]$
n=1.5, m=0.5	$\alpha^{0.5}(1-\alpha)^{1.5}$	$[(1-\alpha)\alpha^{-1}]^{-0.5} (0.5)^{-1}$
n=1.5	$(1-\alpha)^{1.5}$	$[1-(1-\alpha)^{-0.5}]\{-0.5\}^{-1}$
n=1.9, m=0.1	$\alpha^{0.1}(1-\alpha)^{1.9}$	$[(1-\alpha)\alpha^{-1}]^{-0.9} (0.9)^{-1}$

Un cop conegut el model cinètic teòric que segueixen els sistemes, a partir dels valors de l'energia d'activació i del factor pre-exponencial, mitjançant l'equació d'Arrhenius,

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

es pot calcular el valor de la constant de velocitat per una temperatura determinada.

# ***Capítol 7.***

## ***Conclusions***





1. La copolimerització catiònica de la reïna de DGEBA amb carbonats cíclics o espiroortocarbonats de sis membres ha permès la incorporació química de grups carbonat a la xarxa, mentre que la copolimerització amb carbonats cíclics de cinc membres ha presentat dificultats.
2. La copolimerització aniònica de la reïna epoxi amb carbonats cíclics de sis membres també ha permès la incorporació de grups carbonat.
3. Malgrat que la 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (PC) no ha resultat reactiu en la copolimerització amb DGEBA, ha mostrat un efecte accelerant amb tots els iniciadors utilitzats.
4. Un increment de la proporció de comonómer (carbonat o SOC) en el sistema reïna epoxi/carbonat o reïna epoxi/SOC augmenta la flexibilitat i disminueix la  $T_g$  dels materials obtinguts, així com el mòdul relaxat i el valor del màxim de  $\tan \delta$ .
5. S'ha demostrat l'eficàcia dels triflats de lantànid com a iniciadors catiònics en aquests sistemes, observant-se un major efecte accelerant del triflat d'iterbi degut a la seva major acidesa de Lewis.
6. Per FTIR/ATR s'ha posat de manifest que en la copolimerització catiònica de reïnes epoxi amb carbonats de sis membres transcorre per la formació d'un SOC intermedi, que mitjançant un equilibri de transcetalització porta a carbonats cíclics de cinc membres, que romanen a la xarxa com a finals de cadena. Amb TOSU, per un camí indirecte, que va a través de la formació de carbonats cíclics de sis membres, també s'obtenen carbonats de cinc finals de cadena.
7. A la copolimerització catiònica de DGEBA amb carbonats de sis membres s'ha observat una pèrdua de  $\text{CO}_2$ , superior amb  $\text{La}(\text{OTf})_3$  que amb  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  i major amb DMTMC que amb TMC. Tanmateix, quan es copolimeritza el DGEBA amb TOSU no es produeix aquesta pèrdua.

8. A la copolimerització aniònica de carbonats de sis membres amb DMAP també s'ha observat la pèrdua de CO<sub>2</sub>, en aquest cas major amb TMC que amb DMTMC.
9. Per FTIR/ATR s'ha observat que en la copolimerització aniònica de reïnes epoxi amb carbonats de sis membres també es forma carbonat cíclic de cinc membres, que en aquest cas es produeix mitjançant un equilibri de polimerització-despolimerització. També s'han observat anions carbonat finals de cadena que, junt a la formació de carbonats de cinc membres, indiquen que l'atac de l'amina transcorre amb trencament de l'enllaç alquil-oxigen del carbonat inicial.
10. La major proporció de carbonat lineal incorporat a la xarxa s'ha assolit per copolimerització de DGEBA amb TOSU utilitzant triflat d'iterbi com a iniciador.
11. En la via de copolimerització de DGEBA amb carbonats de sis membres, la major incorporació de carbonat lineal a la xarxa s'ha obtingut amb DMTMC i DMAP com a iniciador.
12. La copolimerització de DGEBA amb TOSU ha conduït a materials amb menor contracció que els obtinguts amb la reïna pura, observant-se expansió en una de les mostres.
13. La copolimerització de DGEBA amb carbonats ha comportat una major contracció que en el curat de la reïna pura. Tanmateix, en els sistemes estudiats per TMA s'ha observat que la contracció després de la gelificació es redueix.
14. La introducció de grups carbonat a la xarxa redueix la temperatura d'inici de pèrdua de pes i redueix el residu a 600°C el que indica una major degradabilitat tèrmica dels materials obtinguts.
15. Els materials obtinguts han resultat ser homogenis amb l'excepció dels obtinguts per curat catiònic de mesclades de DGEBA i DMTMC.

# ***Capítol 8.***

## ***Bibliografia***



1. C.A. May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology" Marcel Dekker, New York, 1988.
2. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins" Blackie Academic & Professional, New York, 1993.
3. P. Castan, Swiss Pat. 211, 116 (1940).
4. S. Wu, M.D. Soucek, *J. Coat. Techn.* **69**, 43 (1997).
5. S. Wu, M.D. Soucek, *Polymer* **39**, 23 (1998).
6. M.D. Soucek, O.L. Abu-Shanab, C.D. Anderson, S. Wu *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1035 (1998).
7. K. Chung, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **28**, 3048 (1995).
8. H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins" McGraw-Hill, New York, 1967.
9. R.K. Sathir, M.R. Luck, "Expanding Monomers. Synthesis, Characterization and Applications" CRC Press, Boca Raton, 1992.
10. T. Takata, T. Endo, *Prog. Polym. Sci.* **18**, 839 (1993).
11. W.J. Bailey, T. Endo, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **64**, 17 (1978).
12. W.J. Bailey, *J. Elastoplast* **5**, 142 (1973).
13. T. Endo, F. Sanda, *Angew. Makromol. Chem.* **240**, 171 (1996).
14. J.C. Salomone, "Polymeric Materials Encyclopedia" CRC Press, Boca Raton, 1996, **10**, 7555.
15. W.J. Bailey, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A9**, 849 (1975).
16. W.J. Bailey, H. Iwama, R. Tshushima, *J. Polym. Sci.: Symp.* **56**, 117 (1976).
17. T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **21**, 900 (1988).
18. S. Komatsu, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **26**, 875 (1993).
19. S. Sakai, T. Fujinami, S. Sakurai, *Polym. Lett. Ed.* **11**, 631 (1973).
20. J.C. Salomone, "Polymeric Materials Encyclopedia" CRC Press, Boca Raton, 1996, **1**, 503.
21. T. Endo, H. Sato, T. Takata, *Macromolecules* **21**, 1186 (1988).

22. J.H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 665 (2003).
23. T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **159**, 1 (2000).
24. T. Takata, F. Sanda, T. Ariga, H. Nemoto, T. Endo, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 461 (1997).
25. T. Takata, M. Igarashi, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **29**, 781 (1991).
26. H.R. Kricheldorf, R. Dunsing, A. Serra, *Makromol. Chem.* **188**, 2453 (1989).
27. H.R. Kricheldorf, H.R. Jenssen, *J. Macromol. Sci.* **A26**, 631 (1989).
28. J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 97 (1998).
29. J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **35**, 1375 (1997).
30. K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, S. Ikeda, *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **15**, 219 (1977).
31. K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, S. Ikeda, *J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed.* **14**, 161 (1976).
32. M.D. Poliks, *Hydrocarbon Processing* **78**, 33 (1999).
33. S. Yang, J.S. Chen, H. Körner, T. Breiner, C.K. Ober, M.D. Poliks, *Chem. Mater.* **10**, 1475 (1998).
34. K. Ogino, J.S. Chen, C.K. Ober, *Chem. Mater.* **10**, 3833 (1998).
35. J.S. Chen, C.K. Ober, M.D. Poliks, *Polymer* **43**, 131 (2002).
36. J.S. Chen, C.K. Ober, M.D. Poliks, Y. Zhang, U. Wiesner, C. Cohen, *Polymer* **45**, 1939 (2004).
37. H. Li, L. Wang, K. Jacob, C.P. Wong, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **40**, 1796 (2002).
38. Y.D. Shin, A. Kawaue, H. Okamura, M. Ishirai, *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 153 (2004).
39. M. Ishirai, S. Morishita, H. Okamura, M. Tsunooka, *Chem. Mater.* **14**, 334 (2002).
40. M. Ishirai, S. Morishita, H. Okamura, M. Tsunooka, *Chem. Mater.* **15**, 4075 (2003).

41. G. Rokicki, M. Lewandowski, *Angew. Makromol. Chem.* **148**, 53 (1987).
42. L. Wang, C.P. Wong, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 2991 (1999).
43. J. Malik, B.A. Goldslager, S.J. Clarson, *J. Appl. Polym. Sci.* **85**, 856 (2002).
44. J. Malik, S.J. Clarson, *Polymer* **43**, 2561 (2002).
45. V.R. Sastri, G.C. Tesoro, *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 1425 (1990).
46. J.B. Hall, P.B. Hogerton, J.M. Pujol US Patent 5.457.149.
47. S.L. Buchwalter, L.L. Kosbar, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **34**, 249 (1996).
48. T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Macromolecules* **29**, 3315 (1996).
49. T. Endo, F. Sanda, *React. Funct. Polym.* **33**, 241 (1997).
50. M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **27**, 87 (2002).
51. H. Li, C.P. Wong, *IEEE Trans. Adv. Packaging*, **27**, 165 (2004).
52. L. Wang, H. Li, C.P. Wong, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **38**, 3771 (2000).
53. F. Constantin, F. Fenouillot, J.L. Guillaume, R. Koenig, J.P. Pascault, *Macromol. Symp.* **198**, 335 (2003).
54. M. Tokizawa, H. Kada, N. Wakabayashi, *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 875 (1993).
55. K. Morio, H. Murase, H. Tsuchiya, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5727 (1987).
56. S. Kobayashi, "Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis", Springer, Berlin, 1999.
57. V.K. Aggarwal, G.P. Vennall, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3745 (1996).
58. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
59. N. Iranpoor, M. Shekarriz, F. Shiriny, *Synth. Commun.* **28**, 347 (1998).
60. S. Kobayashi, I. Hachiya, *J. Org. Chem.* **59**, 3590 (1994).
61. S. Kobayashi, *Synlett*, 689 (1994).
62. T. Imamoto, "Lanthanides in Organic Synthesis" Academic Press, London, 1994.

63. H.C. Aspinall, J.L. Dwyer, N. Greeves, E.G. McIver, J.C. Woolley, *Organometallics* **17**, 1884 (1998).
64. P. Castell, M. Galià, A. Serra, J.M. Salla, X. Ramis, *Polymer* **41**, 8465 (2000).
65. C. Mas, A. Serra, A. Mantecón, J.M. Salla, X. Ramis, *Makromol. Chem. Phys.* **202**, 2554 (2001).
66. M. Chini, P. Crotti, L. Favero, F. Macchia, M. Pineshi, *Tetrahedron Lett.* **35**, 433 (1994).
67. H. Kotsuki, M. Teraguchi, N. Shimomoto, M. Ochi, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3727 (1996).
68. K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **32**, 3827 (1999).
69. K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 4660 (2000).
70. K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 5836 (2000).
71. G. Richard, A.F. Mongotaud, D. Cardinaud, A. Soum, *Polym. Bull.* **39**, 581 (1997).
72. K. Satoh, H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, "Cationic Polymerization" *ACS. Symp. Ser.* **665**, 106 (1997).
73. S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama, H. Oyamada, *Tetrahedron Lett.* **38**, 26 (1997).
74. G. Rokicki, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 259 (2000).
75. A. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **96**, 951 (1996).
76. H.W. Carothers, F.J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 314 (1930).
77. A. Sudo, K. Kataoka, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **37**, 251 (2004).
78. H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **39**, 860 (2001).
79. G. Li, G. Kößmehl, W. Katautek, W. Plieth, J. Melsheimer, K. Dolbhofer, W. Hunnius, H. Zhu, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 450 (1999).
80. J.P. Parrish, R.N. Salvatore, K.W. Jung, *Tetrahedron* **56**, 8207 (2000).
81. R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda, *J. Org. Chem.* **45**, 3735 (1980).



82. K. Uemura, D. Shiraishi, M. Noziri, Y. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1063 (1999).
83. N. Kihara, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **31**, 2773 (1993).
84. A. Suzuki, D. Nagai, B. Ochiai, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **42**, 5983 (2004).
85. L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **191**, 465 (1990).
86. T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **31**, 581 (1993).
87. J. Matsuo, K. Aoki, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **31**, 4432 (1998).
88. R. Ohme, C. Gründemann, *DDR\_Pat.* 57, 856 (1967).
89. N.J. Bialas, S. Kühling, H. Keul, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **191**, 1165 (1990).
90. B. Hu, R. Zhuo, C.H. Fan, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 145 (1997).
91. F. Sanda, J. Kamatani, T. Endo, *Macromolecules* **34**, 1564 (2001).
92. H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **34**, 7601 (2001).
93. N. Nemoto, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **39**, 1305 (2001).
94. T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **30**, 737 (1997).
95. P. Mues, H.J. Buysch, *Synthesis* 249 (1990).
96. F. Sanda, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **26**, 737 (1993).
97. T. Endo, M. Okawara, *Synthesis* 837 (1984).
98. T. Endo, H. Sato, T. Takata, *Macromolecules* **20**, 1416 (1987).
99. T. Takata, T. Ariga, T. Endo, *Macromolecules* **25**, 3829 (1992).
100. T. Endo, S. Maruoka, T. Yokowa, *Macromolecules* **20**, 2690 (1987).
101. S. Sakai, Y. Kiyohara, K. Ishii, *J. Org. Chem.* **35**, 2347 (1970).
102. S. Sakai, Y. Kobayashi, K. Ishii, *J. Org. Chem.* **36**, 1176 (1971).
103. T. Endo, W.J. Bailey, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **13**, 2525 (1975).

104. W.J. Bailey, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **14**, 1735 (1976).
105. Y.M. Guo, Y.F. Zou, C.Y. Pan, *Polymer* **42**, 1337 (2001).
106. C.Y. Pan, J. Yuan, R. Bai, *Polym. Int.* **49**, 74 (2000).
107. C. Bolln, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **29**, 3111 (1996).
108. F. Sanda, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym Chem.* **32**, 323 (1994).
109. M.K. Bromley, D.H. Solomon, *Polymer* **40**, 6539 (1999).
110. K. Mizutani, H. Kato, T. Endo, *US Patent* 4, 849 529 (1989).
111. J. Kadokawa, Y. Iwasaki, H. Tagaya, *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 757 (2002).
112. S. Kéki, J. Török, G. Deák, M. Zsuga, *Macromolecules* **34**, 6850 (2001).
113. R.F. Storey, D.C. Hoffman, *Macromolecules* **25**, 5369 (1992).
114. G. Rokicki, T.X. Nguyen, *Macromol. Reports* **A32**, 265 (1995).
115. W. Kuran, T. Listoś, *Makromol. Chem.* **193**, 945 (1992).
116. G. Rokicki, T.X. Nguyen, *Polym. & Polym. Composites* **4**, 45 (1996).
117. C. Mas, "Modificació química de reïnes epoxi amb lactones", *Tesi Doctoral, D. Q. Anal. i Q. Org.*, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona (2004).
118. V.A. Bershtein, V.M. Egorov, "Differential Scanning Calorimetry of Polymers" Ellis Harwood, New York, 1994.
119. E.A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Academic Press, San Diego, 1997.
120. C. Mas, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecón, A. Serra, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **41**, 2794 (2003).
121. J.M. Salla, X. Ramis, J.M. Morancho, A. Cadenato, *Thermochim. Acta* **388**, 355 (2002).
122. A.W. Coats, J.P. Redfern, *Nature* **207**, 290 (1964).
123. J.M. Criado, *Thermochim. Acta* **24**, 186 (1978).
124. J.M. Criado, J. Málek, A. Ortega, *Thermochim. Acta* **147**, 377 (1989).

125. X. Ramis, J.M. Salla, C. Mas, A. Mantecón, A. Serra, *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 381 (2004).
126. P. Chabanne, L. Tighzert, J.P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.* **53**, 787 (1994).
127. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Alhambra, Madrid, 1980.
128. C. Mas, A. Mantecón, A. Serra, X. Ramis, J.M. Salla, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **42**, 3782 (2004).
129. M. Tackie, G.C. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 793 (1993).
130. M. Murayama, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **31**, 919 (1998).
131. H. Fidman, *J. Polym. Sci.* **C6**, 183 (1963).
132. J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2489 (1998).
133. T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **26**, 7106 (1993).
134. T. Hino, N. Inoue, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **42**, 5113 (2004).
135. T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **32**, 1393 (1994).
136. H. Morikwa, A. Sudo, H. Nishida, T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 372 (2005).
137. L. Barral, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, B. Montes, C. Ramírez, M. Rico, *Eur. Polym. J.* **41**, 1662 (2005).
138. I. Katime, C. Cesteros, "Química física macromolecular II. Disoluciones y estado sólido", Servicio Editorial, Bilbao, 2002.
139. L.E. Nielsen, R.F. Landel, "Mechanical Properties of Copolymer and Composites", 2n ed. Marcel Dekker, New York, 1994.
140. A.V. Tobolsky, D.W. Carlsion, N. Indictor, *J. Polym. Sci.* **54**, 175 (1960).
141. A.V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5927 (1958).
142. W.W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **16**, 1 (1974).
143. J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, "Thermosetting Polymers", ed. Marcel Dekker, New York, 2002.

144. K.P. Menard, "Dynamic Mechanical Analysis", CRC Press, Boca Raton, 1999.
145. B.H. Stuart, "Polymer Analysis", John Wiley & Sons, New York, 2002.
146. J.K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.* **26**, 1429 (1986).
147. G. Wisanrakkit, J.K. Gillham, *Polymer Characterization*, ACS Adv. Chem. Ser., 227 C.D. Craver and T. Provder, eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
148. X. Ramis, J.M. Salla, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **35**, 371 (1997).
149. L. Barral, J. Cano, A.J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 1029 (1995).
150. A. Cadenato, J.M. Salla, X. Ramis, J.M. Morancho, L.M. Marroyo, J.L. Martin, *J. Therm. Anal.* **49**, 269 (1997).
151. L. Barral, J. Cano, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, M.J. Abad, *Polym. Int.* **42**, 301 (1997).
152. L. Barral, J. Cano, A.J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 1553 (1996).
153. P.L. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", 15 ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1992.
154. S.L. Simon, J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* **53**, 709 (1994).
155. J. Mijovic, J.M. Kenny, L. Nicolais, *Polymer* **34**, 207 (1993).
156. F.R. Tollens, L.J. Lee, *Polymer* **34**, 29 (1993).
157. D. Verchère, H. Sautereau, J.P. Pascault, C.C. Ricardi, S.M. Moschiar, R.J.J. Williams, *Macromolecules* **23**, 725 (1990).
158. J. Mijovic, J. Wijaya, *Macromolecules* **23**, 3671 (1990).
159. L.E. Nielsen, *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.* **C3**, 69 (1969).
160. A.T. DiBenedetto, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **25**, 1949 (1987).
161. J.P. Pascault, R.J.J. Williams, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **28**, 85 (1990).
162. M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 193 (1995).

163. M. Dadsetan, E.M. Christenson, F. Unger, M. Ausborn, T. Kissel, A. Hiltner, J.M. Anderson, *J. Control. Release* **93**, 259 (2003).
164. X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Salla, J.M. Morancho, A. Vallés, L. Contat, A. Ribes, *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 483 (2004).
165. J.M. Morancho, X. Ramis, X. Fernández, A. Cadenato, J.M. Salla, A. Vallés, L. Contat, A. Ribes, *Polym. Degrad. Stab.* in press.
166. J.T. Sun, Y.D. Huang, G.F. Gong, H.L. Cao, *Polym. Degrad. Stab.* in press.
167. K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D.N. Bikiaris, *Polym. Degrad. Stab.* in press.
168. T. Endo, H. Arita, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **6**, 137 (1985).
169. T. Hino, Y. Ito, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **42**, 3360 (2004).
170. C.Y. Pan, L.W. Qi, Y. Liu, *Eur. Polym. J.* **35**, 1813 (1999).
171. C.Y. Pan, L.W. Qi, R. Bai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **33**, 2151 (1995).
172. Z. Zhou, B. Jin, P. He, *J. Appl. Polym. Sci.* **84**, 1457 (2002).
173. T. Hino, T. Endo, *Macromolecules* **36**, 5902 (2003).
174. T. Hino, Y. Hito, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **43**, 1729 (2005).
175. C. Mas, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecón, A. Serra, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **43**, 2337 (2005).
176. R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, INC. 1977-1978, F-5, New York.
177. N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.* **58**, 6198 (1993).
178. S. Vyazovkin, A. Lesnikovich, *Thermochim. Acta* **203**, 177 (1992).
179. N. Sbirrazzuoly, S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **388**, 289 (2002).
180. H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
181. J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem.* **70A**, 487 (1966).

