



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Departament de Màquines i Motors Tèrmics

*Curat tèrmic i fotocurat de resines epoxi per al
control químic de la contracció i millora de la
degradabilitat*

Tesi doctoral

Doctorand Xavier Fernández Francos

**Director Xavier Ramis Juan
Codirector Josep M. Salla Tarragó**

2009



AGRAÏMENTS

Hi ha moltíssimes persones que m'han ajudat, d'una manera o d'una altra, durant tots aquests anys en què m'he dedicat a una cosa tan imprecisa i a vegades indefinible com fer recerca per arribar a escriure una tesi amb un títol tan llarg. No sé si me'n recordaré de totes!

En primer lloc voldria agrair a la meva família, sobretot els meus pares, el Ricard i la Carmen, i el meu germà, el Daniel, la paciència que han tingut i la confiança i suport que he rebut durant tots aquests anys en què no han sabut ben bé què he estat fent. A la Laika, per ser tan trapella i per treure'm de passeig a les vacances, als caps de setmana i altres dies que no anava al laboratori.

Voldria agrair al meu director i codirector de tesi, Xavier Ramis i Josep M. Salla, per haver-me donat l'oportunitat i la confiança per fer, desfer i planificar la feina al meu aire durant tot aquest temps, i per les interminables reunions de revisió de resultats, articles i capítols de tesi, que no han deixat de donar el seu fruit. A ells i el professorat del Laboratori de Termodinàmica de l'ETSEIB, per haver-me fet un lloc al departament i involucrat en tasques docents. A Àngels Serra, de la universitat Rovira i Virgili, per tot el suport i les suggeriments que m'han fet tanta falta per a entendre una mica més de química, tan necessària per a aquesta tesi. A Wayne D. Cook, el meu supervisor a Monash, per haver-me acollit i donat l'oportunitat d'aprendre a treballar de manera diferent, per tota la seva ajuda i suport un cop ja era aquí, a Barcelona, i per animar-me a seguir treballant en aquest món de la recerca. Voldria agrair també el suport econòmic en forma de beca FPI (CICYT, projecte MAT2004-04165-C02-02) que m'ha donat l'oportunitat de poder dedicar-m'hi no només per amor a l'art sinó a canvi d'un sou de becari; i per la possibilitat de marxar mig any a l'altra punta del món a treballar per a la meva tesi i a descobrir tota una manera diferent de viure.

A Vanessa, per fer-me tanta companyia durant aquests anys al laboratori, per enredar-me per fer tot de coses que no tenien gaire a veure amb la meva recerca però que m'han ajudat tant a distreure'm i no perdre el seny. A la Maria i la Núria, per tots els migdies que hem compartit, escapant de l'escola per anar a dinar fora.

A tots els companys amb qui he compartit els neguits i alegries pels quals passem els estudiants de doctorat, en especial a Aline, Eliana, Carlos i Inés, aquí a Barcelona, i Edgar, a

Terrassa; a Lídia, Mercè, Mireia i David, a Tarragona; a Paolo, Muhammet i Dani, a Melbourne. També a tots els nois/es que han estat fent projecte o recerca al laboratori mentre jo feia projecte i més endavant tesi, que m'han fet moltíssima companyia i m'han ajudat a entendre millor el que jo feia, a Raquel, Servando, Guillermo, Xavier, David i Ana. I a Ritxar, de qui he après a tenir il·lusió, curiositat i ganes per seguir treballant, sense importar els obstacles que ens trobem a la vida.

Als meus amics, Julio, Úrsula, Jordi, Maria, Gerard, Hèctor i Yolanda, per totes aquestes tardes de cafès, tertúlies, sopars i cines que hem compartit; i disculpes per haver-vos fet venir dentetes pel ritme de vida tan relaxat que malauradament no sempre he pogut portar. A l'Oriol i el meu germà, per les excursions a la caça d'estrelles i nebuloses, una fotografia que mai no acaba d'arribar però que cal seguir perseguint. També al Jordi i l'Ignacio, per aquestes cerveses i xerrades els dissabtes al vespre i les tardes de futbol al sofà. A tots els meus companys del cor Trobada, per robar una mica d'espai al meu cap per omplir-lo de cançons.

A Ainhoa, per haver entrat a la meva vida en un moment tan imprevisible com inevitable, tot just quan començava a escriure les primeres ratlles d'aquesta tesi. Per haver-me ajudat a crear i trobar aquesta força i confiança que no sabia que podia tenir, pel teu suport incondicional i per ensenyar-me una manera diferent de caminar per la vida.

ÍNDEX

AGRAÏMENTS	5
ÍNDEX.....	11
GLOSSARI	13
INTRODUCCIÓ.....	17
I. MATERIALS I MÈTODES.....	23
1 MATERIALS.....	25
1.1 Resines epoxi base.....	25
1.2 Comonòmers.....	25
1.3 Iniciadors tèrmics.....	26
1.4 Fotoiniciadors.....	26
1.5 Preparació i nomenclatura de les formulacions.....	27
2 TÈCNiques D'ANÀLISI	28
2.1 Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).....	28
2.2 Fotocalorimetria.....	31
2.3 Espectroscopia infra-roja per transformada de Fourier (FTIR).....	35
2.4 Anàlisi dinàmica-mecànica-tèrmica (DMTA).....	37
2.5 Anàlisi tèrmica-mecànica (TMA).....	40
2.6 Termogravimetria (TGA).....	43
2.7 Reometria.....	44
2.8 Mesura de densitats i contracció.....	46
2.9 Hidròlisi bàsica i extracció de components.....	48
2.10 Model per a la generació de tensions durant el curat.....	49
3 ANÀLISI CINÈTICA.....	53
3.1 Anàlisi isoconversional.....	55
3.2 Determinació del model cinètic.....	81
3.3 Proposta de metodologia.....	105
II. COPOLIMERITZACIÓ CATIÒNICA	107
1 INTRODUCCIÓ	109
1.1 Copolimerització catiònica de resines epoxi amb lactones.....	109
1.2 Fotocurat.....	114
2 CURAT TÈRMIC	122
2.1 Estudi del procés de curat.....	122
2.2 Propietats tèrmiques-mecàniques.....	135

2.3	<i>Gelificació i contracció.....</i>	136
2.4	<i>Degradació tèrmica i química</i>	141
3	FOTOCURAT	144
3.1	<i>Estudi del procés de fotocurat de resines epoxi.....</i>	144
3.2	<i>Estudi del procés de fotocurat de sistemes epoxi-s(γBL).....</i>	161
3.3	<i>Propietats tèrmiques-mecàniques</i>	172
3.4	<i>Gelificació i contracció.....</i>	183
3.5	<i>Degradació tèrmica</i>	185
4	CONCLUSIONS	188
III. COPOLIMERITZACIÓ TÈRMICA ANIÒNICA.....		191
1	INTRODUCCIÓ	193
2	ESTUDI DEL PROCÉS DE CURAT	196
2.1	<i>Homopolimerització de DGEBA amb amines terciàries.....</i>	196
2.2	<i>Copolimerització DGEBA-s(γBL) amb amines terciàries.....</i>	220
2.3	<i>Cinètica de curat.....</i>	235
3	PROPIETATS TÈRMiques-MECÀNIQUES	246
3.1	<i>Anàlisi per DSC</i>	246
3.2	<i>Anàlisi per DMTA.....</i>	249
3.3	<i>Anàlisi per TMA.....</i>	253
4	GELIFICACIÓ	255
5	CONTRACCIÓ	265
6	DEGRADACIÓ TÈRMICA	269
7	DEGRADACIÓ QUÍMICA	272
8	CONCLUSIONS	278
CONCLUSIONS.....		281
REFERÈNCIES.....		287
ÍNDEx DE TAULES.....		299
ÍNDEx DE FIGURES		303
ÍNDEx D'ESQUEMES.....		311

GLOSSARI

Tot i que els termes són definits al text el primer cop que apareixen, a continuació es presenta una llista dels termes més rellevants que apareixen a la tesi. Cal notar que algunes de les magnituds o propietats llistades apareixen durant la tesi modificades amb subíndexos o súperíndexos que indiquen alguna particularitat, convenientment explicada. S'ha fet ús del punt com a separador de les parts entera i decimal dels resultats que apareixen a la tesi.

Materials

DGEBA	Diglicidil èter de Bisfenol A
BCDE	3-4-epoxiciclohexancarboxilat de 3',4'-epoxiciclohexilmetil
γ (BL)	γ -butirolactona
s(γ BL)	1,6-dioxaspiro[4.4]nonan-2,7-diona
1MI	1-metilimidazole
DMAP	4-(N,N-dimetil)aminopiridina
DBN	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-è
Triflat	Trifluorometansulfonat
TAS-Sb	Hexafluoroantimonat de triarilsulfoni
C3diol	1,3-propandiol
PEG400	Polietilenglicol de 400 g/mol

Tècniques instrumentals

DSC	Calorimetria diferencial d'escombrat
DMTA	Anàlisi dinàmica-mecànica-tèrmica
TMA	Anàlisi tèrmica-mecànica
TGA	Anàlisi termo-gravimètrica
FTIR	Espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier

Magnituds bàsiques

T	Temperatura
t	Temps
β	Velocitat d'escalfament
L	Longitud, gruix
m	Massa
ρ	Densitat

v	Volum específic o molar
R	Constant universal dels gasos

Cinètica de processos

x	Grau de conversió
dx/dt	Velocitat de reacció / conversió
k	Constant cinètica d'un procés
k_0	Factor preexponencial de la constant cinètica
E	Energia d'activació d'un procés
$f(x)$	Funció diferencial del model cinètic d'un procés
$g(x)$	Funció integral del model cinètic d'un procés

Propietats calorimètriques

Δh	Calor alliberada durant un procés
dh/dt	Velocitat d'alliberament de calor durant un procés

Propietats espectrals

I	Intensitat
A	Absorbància
ε	Absortivitat

Propietats tèrmiques, mecàniques i estructurals

σ	Tensió aplicada / generada a un cos
ε	Deformació aplicada / generada a un cos
ν	Mòdul de Poisson
G	Mòdul de cisalla
E	Mòdul de Young
δ	Desfasament entre la tensió i la deformació
M_c	Massa molecular entre punts d'entrecreuament
T_g	Temperatura de transició vítria

INTRODUCCIÓ

L'estudi presentat a aquesta tesi s'emmarca en la línia de recerca encetada des de fa uns anys al Laboratori de Termodinàmica de la ETSEIB (Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona), en col·laboració amb el Departament de Química Orgànica i Analítica de la Universitat Rovira i Virgili i amb el Laboratori de Termodinàmica de la ETSEIAT (Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa). Un dels objectius principals de la línia de recerca és el desenvolupament de sistemes termoestables amb una contracció reduïda per tal d'augmentar la seva durabilitat, més flexibles i més tenaços, i amb la possibilitat de recuperació parcial o total via tèrmica o química un cop finalitzada la seva vida útil. Alhora, continua amb la recerca iniciada anteriorment centrada en l'optimització energètica de processos de curat tèrmic mitjançant l'ús d'iniciadors latents. Cal destacar que part del treball presentat al capítol II, principalment, s'ha realitzat en col·laboració amb el *Department of Materials Engineering* de la *Monash University*, a Melbourne, Austràlia, durant una estada de sis mesos l'any 2008 sota la supervisió del professor Wayne D. Cook.

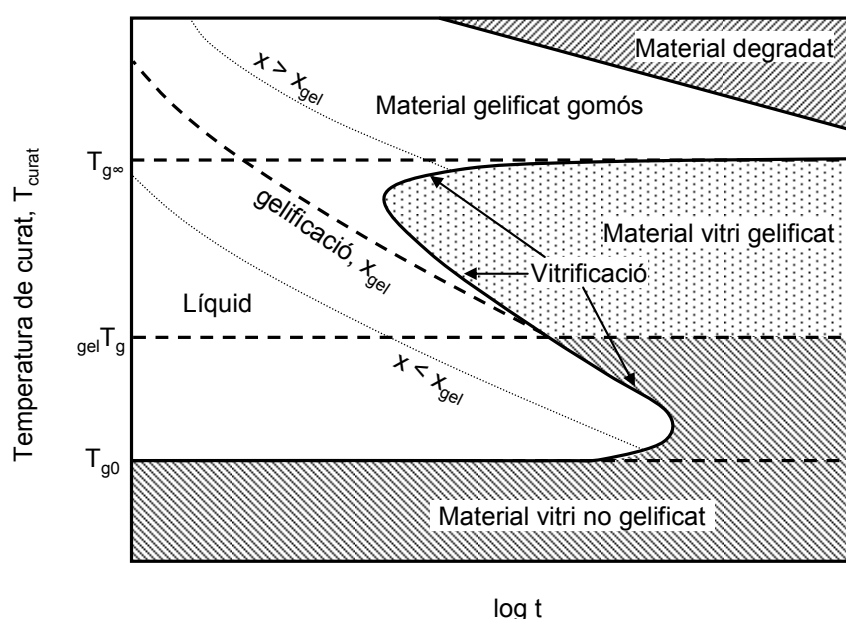


Figura 0-1: Exemple de diagrama TTT genèric de materials termoestables, adaptat de [1].

El curat de materials termoestables és complex i travessa diferents etapes [1], que s'acostumen a representar mitjançant diagrames TTT (temps-temperatura-transformació) com el mostrat a la Figura 0-1. En una primera instància es desenvolupen cadenes lineals que en un moment donat es ramifiquen i poden arribar a entrecreuar. Degut al creixement de les cadenes

i a l'entrecreuament la seva temperatura de transició vítria T_g augmenta des del punt inicial T_{g0} seguint una relació unívoca amb el grau de conversió x coneguda com a *relació* T_g - x . El curat pot tenir lloc de manera completa quan la temperatura de curat és superior a la temperatura de transició vítria del material completament curat, $T_{g\infty}$. Quan el curat té lloc a una temperatura inferior, els materials curen de manera incompleta fins a una conversió x degut a la pèrdua de mobilitat que té lloc quan la T_g del material s'apropa a la temperatura de curat i vitrifica.

Durant el procés d'entrecreuament té lloc un ràpid increment de la massa molecular i arriba un punt crític en què es forma una xarxa entrecreuada de massa molecular infinita. Aquest fenomen s'anomena gelificació i ve caracteritzat per un punt crític conegut com el punt de gel, caracteritzat per una conversió a la gelificació x_{gel} , i una temperatura de transició vítria $T_{g, gel}$, que es pot definir com la temperatura de curat a la qual el material vitrifica i gelifica alhora. Macroscòpicament la gelificació es pot manifestar per la pèrdua de fluidesa del sistema, que passa de ser un líquid viscos a un elastòmer amb una viscositat infinita. Aquest punt crític és important ja que indica el punt límit de processabilitat dels materials termoestables. La gelificació no implica cap modificació en el procés químic de curat, és indetectable per tècniques que permetin obtenir dades cinètiques i cal fer servir tècniques que mesurin els canvis en algunes propietats macroscòpiques.

Les resines epoxi constitueixen una família de termoestables àmpliament utilitzada com a recobriments, adhesius, en aplicacions estructurals i com a materials aïllants i encapsulants en aplicacions elèctriques i electròniques, degut a la seva resistència mecànica i química i bones propietats adhesives i elèctriques. La seva versatilitat ve donada per les diverses possibilitats d'entrecreuament mitjançant amines, anhídrids o poliols, o mitjançant homopolimerització sota catàlisi àcida o bàsica. Durant el curat i processat de materials termoestables en general i resines epoxi en particular, els materials experimenten una contracció degut al pas de distàncies de Van der Waals entre monòmers a distàncies d'enllaços covalents. La contracció química a partir de la gelificació i durant la resta de processat pot provocar tota una sèrie d'efectes negatius relacionats amb la pèrdua de fluidesa del material: deformació i canvi de dimensió de peces, tensions mecàniques a peces o recobriments que poden resultar en formació de microfissures, fragilitat i pèrdua d'adhesió al substrat [2]. Per altra banda, l'alta

resistència química i tèrmica de les resines epoxi dificulten la recuperació i reciclatge de material i substrat un cop finalitzada la seva vida útil.

S'ha estudiat la copolimerització de resines epoxi amb una spirobis lactona com a comonòmer per tal de controlar la contracció química durant el curat i millorar la seva degradabilitat per possibilitar la seva recuperació total o parcial i la reutilització de materials un cop finalitzada vida útil dels components dels quals formen part. Es fan servir diferents vies catalítiques, catiónica i aniònica, que poden condicionar el desenvolupament del procés de curat. Es comparen diferents tecnologies de curat, el curat tèrmic i el fotocurat amb radiació UV, una tecnologia que permet un curat ràpid i eficient a temperatures molt inferiors als processos tèrmics. Sense arribar a desenvolupar un esquema TTT complet per als materials estudiats, es fa èmfasi en aspectes del processat com ara la cinètica de curat, la gelificació i la vitrificació, en la caracterització de les propietats tèrmiques i mecàniques dels materials curats i en la influència del procés químic en la cinètica i en les propietats. L'estudi s'ha dut a terme mitjançant tot un seguit de tècniques d'anàlisi tèrmic, espectroscòpic i no instrumental.

Una part important del treball presentat a aquesta tesi es troba publicat a diferents revistes de l'àmbit de coneixement dels polímers i de l'anàlisi tèrmica [3-9]. Aquest treball s'ha estructurat en tres capítols:

- *Materials, mètodes i anàlisi cinètica*: s'enumeren i es descriuen els reactius, les tècniques instrumentals i d'anàlisi i algunes metodologies específiques d'anàlisi i interpretació de resultats. Es posa èmfasi en els diferents aspectes que permet estudiar cada tècnica diferent, en la seva combinació per a l'anàlisi de fenòmens més complexos. Es dedica un apartat especial a l'anàlisi cinètica de processos de curat [4, 7]; s'expliquen les diferents metodologies i mitjançant exemples s'extreuen conclusions sobre com abordar adequadament la cinètica del curat.
- *Copolimerització catiónica*: es fa l'estudi del curat tèrmic [3] i fotocurat catiónic de sistemes epoxi-bis lactona [8, 9], posant èmfasi en les particularitats que presenta la tecnologia de fotocurat respecte al tèrmic. La comparació entre les dues metodologies se centra en la diferència entre els materials obtinguts més que en el processat.

- *Copolimerització tèrmica aniònica*: es fa l'estudi del curat tèrmic aniònic d'aquests sistemes. El capítol se centra en la química particular d'aquests sistemes en comparació amb els sistemes catiónics i en les propietats dels materials obtinguts en relació a l'estructura i al procés de curat [6, 7].

Els capítols presenten una autonomia suficient com per a presentar unes conclusions parcials per separat, en especial els capítols II i III. Per últim es presenten unes conclusions globals i es descriuen unes línies d'actuació futures.

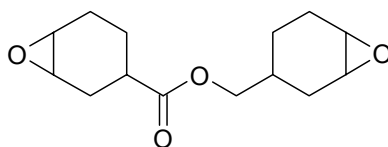
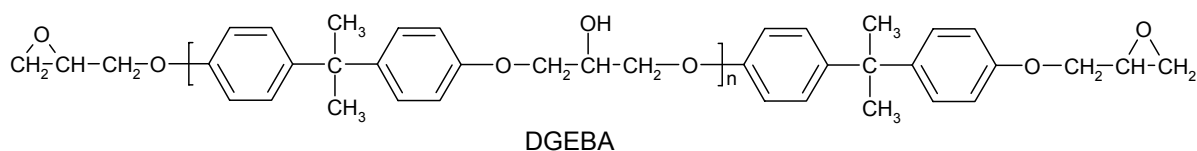
I. MATERIALS I MÈTODES

1 MATERIALS

1.1 RESINES EPOXI BASE

S'han fet servir dues famílies de resines epoxi:

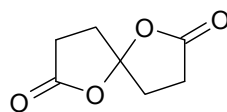
- Derivats del diglicidilèter del bisfenol A (DGEBA) amb diferent massa molecular en funció del contingut en oligòmer hidroxílic n : $n=0.028$ (348 g/mol, Dow), $n=0.085$ (364 g/mol, Shell), $n=0.120$ (374 g/mol, Shell) i $n=0.144$ (381 g/mol, Ciba Geigy).
- De tipus cicloalifàtic, el 3-4-epoxiciclohexancarboxilat de 3',4'-epoxiciclohexilmetil (BCDE) (252 g/mol, Vantico i 260 g/mol, Dow)



Esquema I-1: Resines epoxi DGEBA i BCDE.

1.2 COMONÒMERS

Com a comonòmer modificador de formulacions amb DGEBA s'ha fet servir la bislactona 1,6-dioxaspiro[4.4]nonan-2,7-diona (s(γ BL)) (Aldrich, 156 g/mol)

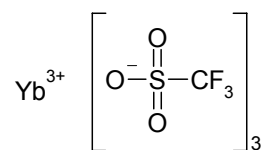


Esquema I-2: Bislactona s(γ BL)

1.3 INICIADORS TÈRMICS

1.3.1 Catiònics

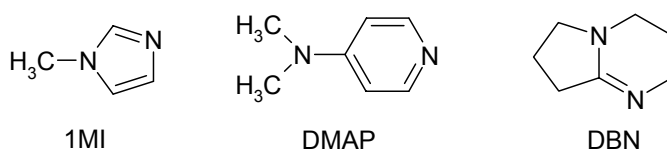
Com a iniciador tèrmic catiònic s'ha fet servir trifluorometanosulfonat d'iterbi (triflat d'iterbi, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, Aldrich)



Esquema I-3: Triflat d'iterbi, iniciador tèrmic catiònic.

1.3.2 Aniónics

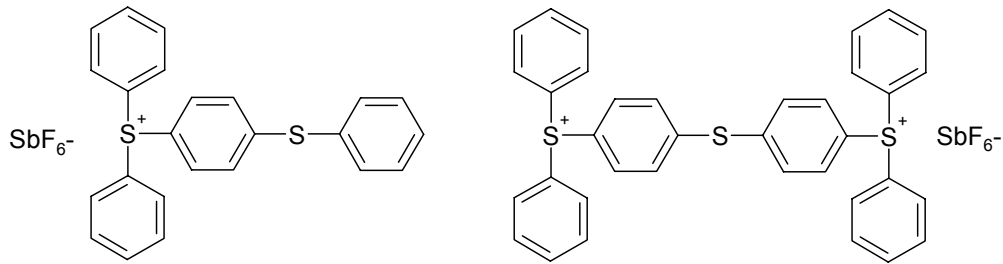
S'han fet servir tres amines terciàries com a iniciadors aniónics tèrmics: el 1-metilimidazole (1MI) (Aldrich, 82 g/mol), la 4-(N,N-dimetil)aminopiridina (DMAP) (Aldrich, 122 g/mol) i el 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-è (DBN) (Aldrich, 122 g/mol).



Esquema I-4: Amines terciàries fetes servir com iniciadors tèrmics aniónics.

1.4 FOTOINICIADORS

Com a fotoiniciador catiònic s'han fet servir hexafluoroantimonat de triarilsulfoni (TAS-Sb) (mescla de sals dissoltes al 50% en carbonat de propilè, Aldrich).



Esquema I-5: Fotoiniciador catiònic TAS-Sb

L'espectre d'absorció d'aquest fotoiniciador presenta un màxim a una longitud d'ona de 300 nm amb un coeficient aproximat d'absortivitat molar ϵ de $15000 \text{ l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$. L'absorció presenta un altre màxim a longituds d'ona inferiors i una absorció negligible per sobre de 360 nm.

1.5 PREPARACIÓ I NOMENCLATURA DE LES FORMULACIONS

El procediment per a preparar les formulacions és el següent:

- 1) Mescla de la resina epoxi i la s(γ BL) amb la relació molar requerida. Les mescles es mantenen a 90°C fins a fusió de la s(γ BL) i s'han homogeneïtzten per agitació mecànica.
- 2) Addició de l'iniciador tèrmic o fotoiniciador en la proporció requerida en phr i dispersió i dissolució en la mescla epoxi-bislactona mitjançant agitació mecànica. En el cas del fotoiniciador s'homogeneïtzten les mostres a 90°C per tal d'evitar la formació de bombolles.
- 3) Si el seu ús ho necessita, desgasament al buit, a temperatura ambient per tal de minimitzar curat parcial en el cas de les formulacions amb iniciador tèrmic.

Les formulacions s'anomenen amb una relació X:Y:Z, on X:Y és la relació molar entre la resina epoxi i la s(γ BL) i Z són els phr d'iniciador i fotoiniciador afegits.

2 TÈCNIQUES D'ANÀLISI

2.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRAT (DSC)

S'ha fet servir un calorímetre Mettler DSC822e calibrat amb Indi, equipat amb un braç robòtic TSO801RO i refrigerat amb nitrogen líquid, operant entre -100 i 250°C. Durant l'estada a la universitat de Monash s'ha fet servir un calorímetre Perkin Elmer Pyris 1 calibrat amb Indi i Zinc refrigerat amb un intra-cooler, operant entre -50 i 250°C. La Figura I-1 mostra el calorímetre Mettler i un detall del braç robòtic.



Figura I-1: Fotografies del calorímetre Mettler DSC822e (esquerra) i detall del braç robòtic TSO801RO (dreta).

2.1.1 Cinètica de curat

L'estudi de la cinètica de curat mitjançant DSC parteix de la base que la calor despresa o absorbida durant una reacció és proporcional al grau de conversió de reactius a productes [1]. Per tant, la velocitat de reacció, dx/dt , entesa com a velocitat de conversió d'una espècie de referència, serà proporcional a l'alliberament de calor mesurada dH/dt . La integració d'aquest senyal, la calor total mesurada durant el curat, ΔH , serà equivalent a la calor alliberada durant el procés de curat, que podrà ser completa, ΔH_{total} , o no. En el cas de processos senzills, amb una sola reacció i en absència d'altres efectes, es compleixen totes aquestes assumpcions. En processos complexes, on tinguin lloc més reaccions, no és estrictament cert, tanmateix en

molts casos es pot considerar que aquesta calor mesurada és només deguda a la reacció d'un dels component del sistema, per tant es pot fer servir com a mesura de la reacció d'aquest component [1, 3, 7]. La velocitat de reacció i la conversió es poden calcular com

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_{total}} = \frac{dh/dt}{\Delta h_{total}} \quad (\text{I-1})$$

$$x = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{total}} \quad (\text{I-2})$$

on dh/dt i Δh_{total} són la velocitat d'alliberament de calor i la calor total de reacció respectivament, normalitzades respecte la massa de la mostra, ΔH_t és la calor total alliberada fins a un temps t , i Δh_t és aquesta calor normalitzada respecte de la massa de la mostra, que es pot expressar per unitat de massa, en J/g , o de manera més útil respecte als equivalents d'espècie reactiva, en kJ/eq (o kJ/mol).

La cinètica de curat es pot estudiar de manera isotèrmica, monitoritzant la calor alliberada durant la reacció, dh/dt , a temperatura constant. Aquest mètode permet obtenir, en teoria, dades cinètiques més fiables que altre tipus d'experiments, però presenta una sèrie d'inconvenients experimentals [1]:

- Pèrdua d'informació a l'inici de la reacció degut a temperatures de curat massa altes, ja que és necessari un cert període d'estabilització tèrmica durant el qual la reacció va avançant (veure Figura I-2a).
- Pèrdua d'informació al final del procés ja que la velocitat de reacció pot quedar per sota dels límits de detecció de l'aparell (veure Figura I-2a).
- Conversió incompleta a temperatures inferiors a la T_{g^∞} del material completament curat. Per fer un càlcul correcte de la velocitat i de la conversió s'ha de fer servir una Δh_{total} corresponent no a la calor total alliberada durant el procés sinó a la màxima calor que es pot alliberar, mesurada a una temperatura de curat superior a la T_{g^∞} , amb un curat a velocitat d'escalfament constant o bé a partir de calors teòriques de reacció tabulades [10].

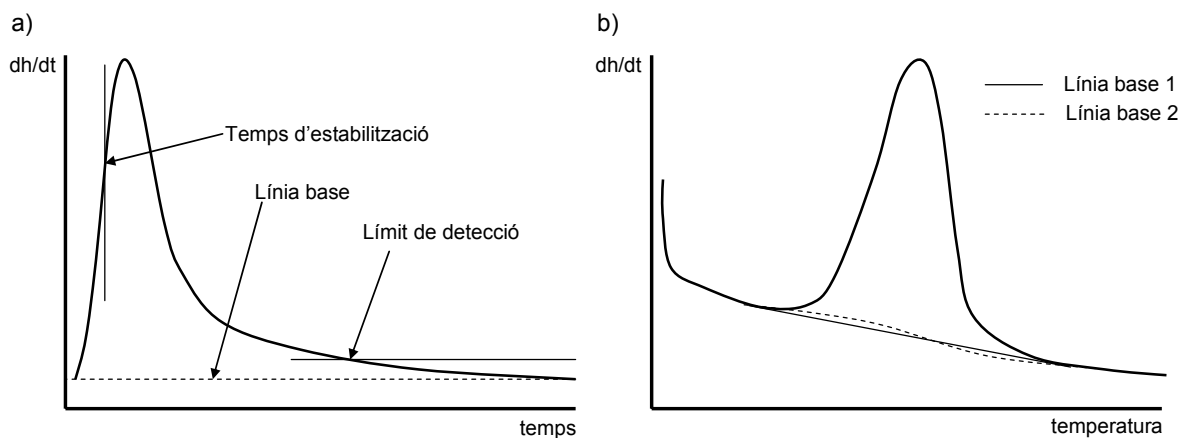


Figura I-2: a) Corba $dh/dt-t$ per a una experiència isotèrmica, on es marquen els límits corresponents al temps d'estabilització i al límit de detecció de l'aparell, que poden resultar en pèrdua d'informació. b) Corba $dh/dt-T$ d'un curat a velocitat d'escalfament constant, on apareixen marcades dues possibilitats de línia base.

Existeix una altra metodologia isotèrmica, indirecta, que permet obtenir informació fiable, sense pèrdua d'informació. La mostra es deixa reaccionar a una temperatura constant, controlada, durant un temps t . Aquesta mostra es refreda per tal de tallar la reacció i posteriorment es fa una experiència a una velocitat d'escalfament constant per tal d'enregistrar la calor residual Δh_{res} , que es farà servir per calcular la conversió fins a un temps t com:

$$x = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_{total}} = 1 - \frac{\Delta h_{res}}{\Delta h_{total}} \quad (I-3)$$

Amb una sèrie d'experiments a diferents temps a una certa temperatura es pot obtenir una corba $x - t$ per a aquesta temperatura. Aquest mètode presenta l'inconvenient que porta molt temps arribar a obtenir les corbes $x - t$ no només per a una sinó per a un conjunt de temperatures, necessàries per tal d'estudiar la cinètica de manera completa.

Alternativament, es pot estudiar la cinètica a partir d'experiències no isotèrmiques sinó en un escombrat de temperatures a velocitat d'escalfament constant o amb altres programes de temperatura. Aquests mètodes presenten l'avantatge que no es perd informació a l'inici de l'experiment i que la reacció sempre és completa, ja que per a les velocitats d'escalfament

usuals la temperatura de la mostra sempre és superior a la T_g del material [1] i conseqüentment, cap al final de la reacció, superior a la seva $T_{g\infty}$. Com a inconvenients existeixen per una banda la necessitat de definir una línia base que s'ajusti bé al procés de curat (veure Figura I-2b) i per l'altra la incertesa d'estar obtenint dades cinètiques fiables, ja que el procés de curat podria veure's afectat pel programa d'escalfament.

2.1.2 Propietats mecàniques – transició vítria

S'ha determinat la T_g de materials parcialment curats i la $T_{g\infty}$ dels materials completament curats a partir de l'increment de capacitat calorífica [1] que experimenten els materials quan passen d'un estat vítri, de no equilibri, a un estat relaxat durant un escalfament dinàmic a 10 K/min del material completament curat. Per tal d'assignar un valor nominal a la transició vítria s'ha fet servir el mètode de Richardson disponible al software STARE de Mettler.

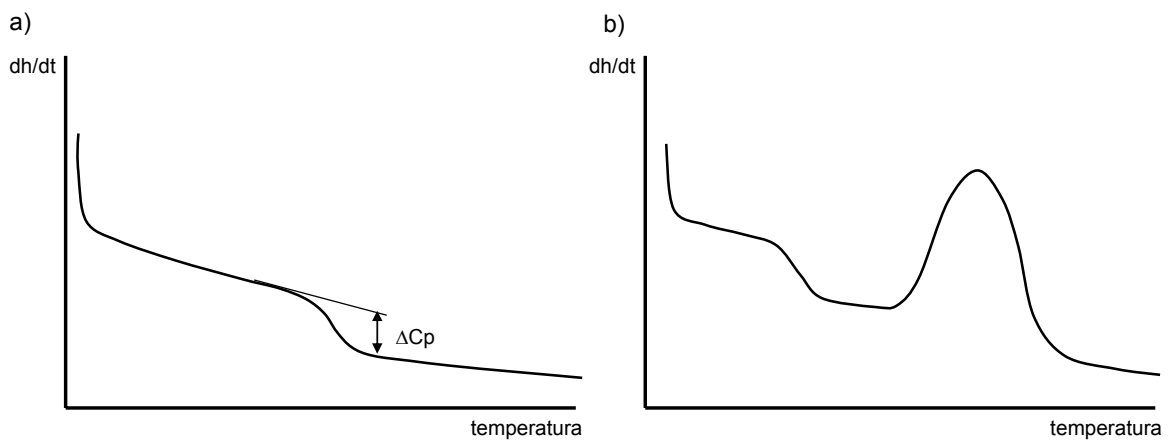


Figura I-3: Corbes $dh/dt-T$ durant la detecció d'una transició vítria d'un material completament curat amb una experiència dinàmica amb DSC (a) i d'un material parcialment curat, on s'observa a més la calor de postcurat (b).

2.2 FOTOCALORIMETRIA

S'ha fet servir un calorímetre Mettler DSC-821e modificat per a permetre irradiació amb una font UV Hamamatsu Lightningcure LC5 amb làmpada de Hg-Xe amb doble feix, un per

irradiar la càpsula de la mostra i un altre per irradiar la referència. La Figura I-4 mostra el calorímetre i la làmpada UV. El forn del calorímetre està cobert per una tapa d'argent amb finestres de quars per a col·lidir la llum procedent dels dos feixos. La radiació procedent de la làmpada UV és policromàtica, amb diferents màxims a 440, 410, 365, 320 i 300 nm de longitud d'ona. La Figura I-5.a representa, de manera esquemàtica, el forn amb les càpsules de mostra i referència essent irradiades pel doble feix.



Figura I-4: Fotocalorímetre Mettler DSC821e amb la làmpada UV Hamamatsu Lightningcure LC5 (esquerra) i detall de la modificació del calorímetre per a permetre la irradiació.

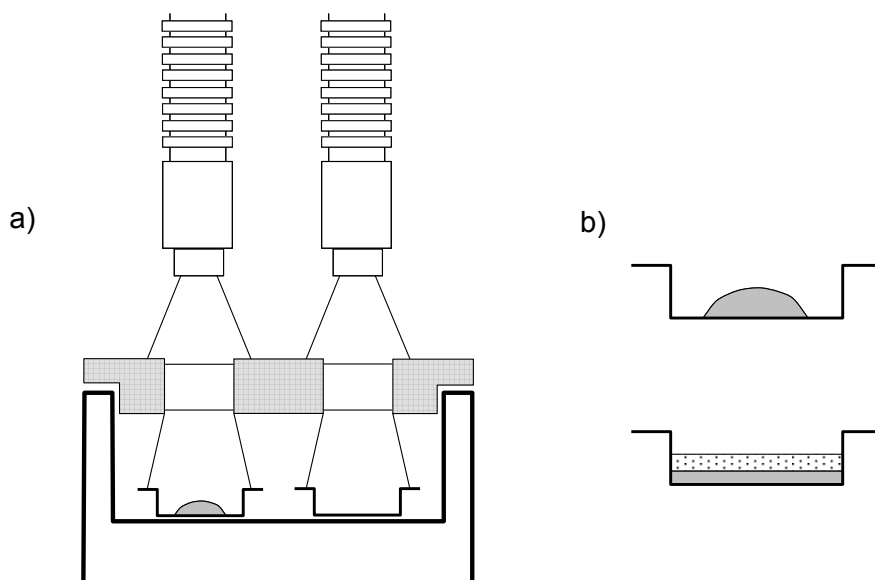


Figura I-5: a) Esquema del forn d'un calorímetre amb les càpsules de mostra i de referència essent irradiades pels dos feixos procedents de la làmpada UV. b) càpsula amb una gota de mostra sense la geometria controlada (a dalt) i amb un disc de polipropilè per a disposar d'una mostra plana amb un gruix controlable (a baix)

El fotoDSC proporciona un senyal com el mostrat a la Figura I-6. La reacció només comença quan s'encén la làmpada UV, moment al qual s'observa un despreniment de calor associat a la reacció de fotocurat (1), fins que s'apaga la llum UV i s'observa un salt en el senyal. Aquest salt és degut a què la radiació UV presenta una component tèrmica que és absorbida per la mostra. Per tal d'eliminar aquest efecte s'acostuma a fer un segon experiment (2) on, si la reacció ha estat completa, només s'observa aquesta absorció. De la substracció de les corbes (1) i (2) en resulta la corba corresponent al despreniment de calor associat a la reacció de fotocurat.

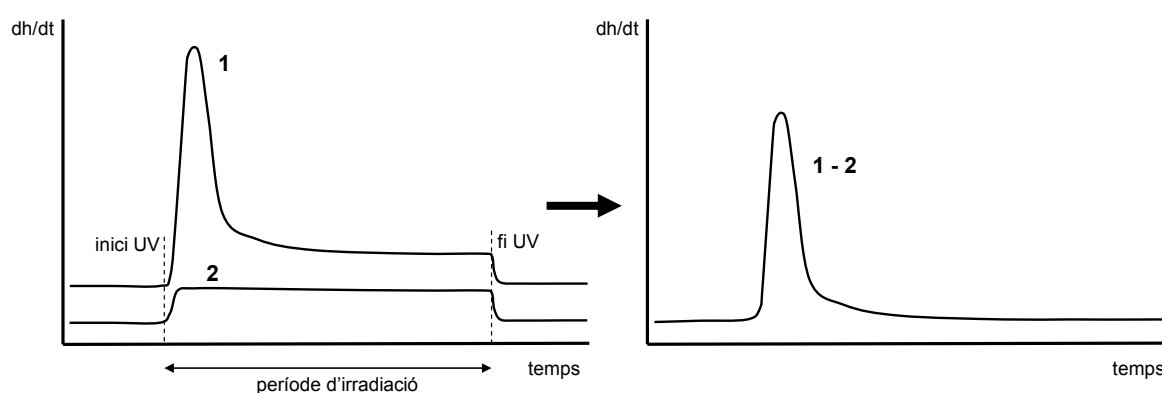


Figura I-6: Corbes dh/dt obtingudes durant el fotocurat (1 i 2) en condicions isotèrmiques i la seva substracció, que correspondrà a la calor generada per la reacció que té lloc.

Es pot calcular el grau de conversió assolit durant la reacció de fotocurat a partir de la integració amb el temps de la corba resultat, Δh_{UV} i fent servir l'equació (I-2). Si el grau de curat és complet, aquesta conversió serà 1, però si és incomplet caldrà una calor de referència Δh_{total} que pot ser coneguda o es pot obtenir sumant la calor residual Δh_{res} obtinguda a partir d'un postcurat dinàmic com el mostrat a la Figura I-3. A partir de la calor residual també es pot calcular el grau de curat durant el procés de fotocurat fent servir l'expressió (I-3).

El protocol seguit per a analitzar el fotocurat dels diferents sistemes és el següent:

- 1) Experiència UV amb 4 minuts de condicionament tèrmic, 20 minuts d'irradiació i 4 minuts sense irradiació

- 2) Segona experiència UV amb el mateix programa que l'anterior, per sostreure l'efecte tèrmic de la radiació UV.
- 3) Postcurat dinàmic a 10 K/min fins a 200-250°C de les mostres fotocurades.

S'han fet servir mostres d'entre 4 i 5 mg de massa en càpsules obertes per a deixar passar la llum. D'aquesta manera, les mostres tenen una geometria no controlable, com la de la Figura I-5.b a la part superior. Alternativament s'han fet servir mostres cobertes amb un disc de polipropilè, de 0.5 mm de gruix i 5.5 mm de diàmetre, tal i com mostra la Figura I-5.b, a la part inferior. Aquesta metodologia, d'acord amb el procediment descrit per Olsson et al [11], permet controlar el gruix de la mostra mesurant de manera acurada la seva massa.

La intensitat d'irradiació de la làmpada UV s'ha calibrat a partir d'experiències UV amb mostres de grafit sense irradiar en el costat de la referència, d'acord amb el procediment facilitat per Mettler. En absència de curat tèrmic, la resposta és com la de la corba (2) a la Figura I-6. La intensitat es calcula com el salt de dh/dt entre els períodes amb i sense irradiació, dividides per l'àrea plana de la càpsula. En paral·lel s'ha mesurat la intensitat d'irradiació amb un radiòmetre a 365 nm de longitud d'ona.

Obertura làmpada (%)	I_{grafit} (mW/cm ²)	I_{365} (mW/cm ²)
10	21	3.7
15	253	46.2

Taula I-1: Intensitats d'irradiació en mW/cm² mesurades amb el mètode de la càpsula amb grafit (I_{grafit}) i amb el radiòmetre (I_{365}) per a la font utilitzada en el muntatge del fotoDSC.

La Taula I-1 mostra la intensitat mesurada amb el grafit i amb el radiòmetre per a dues obertures de la làmpada. La relació entre una mesura i l'altra és aproximadament de 6 a 1. En aquest interval d'obertura de la làmpada la intensitat d'irradiació és lineal respecte l'obertura. A obertures inferiors la intensitat és pràcticament indetectable. S'ha analitzat mostres de grafit cobertes amb una disc de polipropilè de 0.5 mm (de manera semblant a la Figura I-5) i s'ha trobat que la intensitat absorbida per la mostra és aproximadament el 95 % de l'absorbida sense polipropilè. En canvi, la mesura amb el radiòmetre posa de manifest que la transmissió de la làmina de polipropilè és del 65 %. Les diferències poden ser degudes a què la mostra de

grafit absorbeix una component de radiació que no es veu atenuat per la presència de la làmina de polipropilè. Tanmateix, la intensitat de referència per al fotocurat de mostres amb fotoDSC serà la mesurada amb la càpsula de grafit, I_{grafit} .

2.3 ESPECTROSCOPIA INFRA-ROJA PER TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

S'han fet servir dos equips FTIR per a l'anàlisi de mostres curades i per al seguiment del curat tèrmic i el fotocurat de diferents materials: un FTIR Bomem Michelson MB100 i un FTIR Brucker Vertex 70. En ambdós casos s'ha fet servir un dispositiu de reflectància total atenuada amb control de temperatura (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Specac-Teknokroma). La Figura I-7 mostra l'equip Vertex 70 i un detall del dispositiu ATR. L'equip Vertex 70 disposa d'un sensor MCT refrigerat amb nitrogen líquid amb millor resolució temporal i relació senyal-soroll que permet fer un seguiment més precís i acurat de reaccions ràpides de fotocurat. La resolució temporal del MB100 és de 20 espectres per minut a una resolució de 4 cm^{-1} , mentre que el Vertex 70 permet aproximadament 60 espectres per minut a la mateixa resolució amb el sensor DGTS convencional, i 20 espectres per segon a la mateixa resolució amb el sensor MCT.

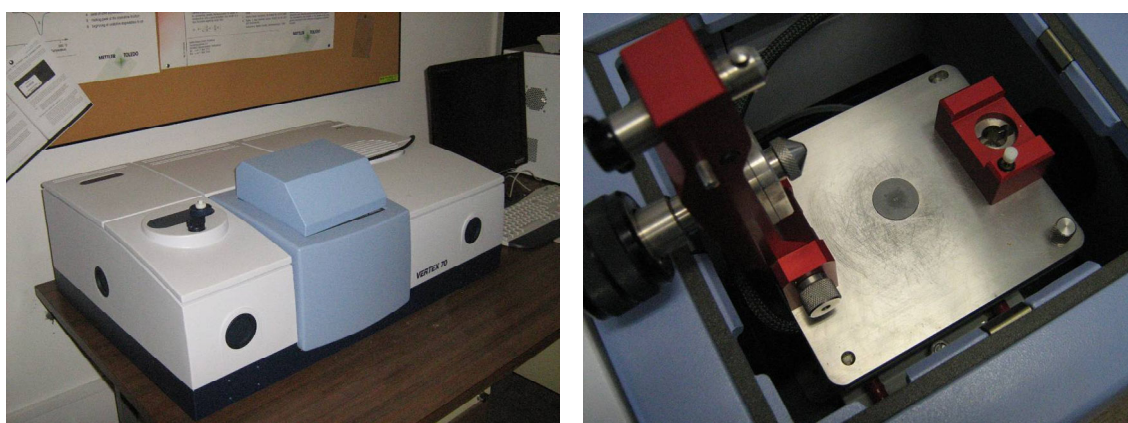


Figura I-7: Espectròmetre Bruckes Vertex 70 (esquerra) i detall del dispositiu ATR (dreta).

D'acord amb la llei de Lambert-Beer, $A = \varepsilon C l$, l'absorbància A d'una espècie a una freqüència determinada és proporcional a la seva absortivitat ε i a la seva concentració C . El seguiment de l'absorbància a freqüències que es puguin identificar els grups reactius pertanyents a alguna espècie determinada permet estudiar la concentració d'aquesta espècie durant un procés químic. Per tal de compensar variacions en el camí òptic l o canvis físics que puguin afectar els senyals de diferents mostres o d'espectres adquirits en línia durant un procés químic s'ha de dur a terme una normalització dels espectres fent servir un senyal de referència corresponent a alguna espècie la concentració de la qual romangui inalterable. Es defineix, per tant, una absorbància normalitzada $A' = A/A_{ref}$, on A_{ref} és l'absorbància de la referència. Es pot calcular la conversió d'una espècie que desapareix com $x = 1 - A'_{(t)}/A'_{(0)}$, on $A'_{(0)}$ és l'absorbància normalitzada de l'espècie a l'inici del procés i $A'_{(t)}$ és l'absorbància normalitzada en un instant de temps t . En el cas d'una espècie que es genera, la conversió es pot calcular com $x = A'_{(x=1)}/A'_{(x=0)}$, on $A'_{(x=1)}$ és l'absorbància normalitzada de l'espècie en el seu punt màxim.

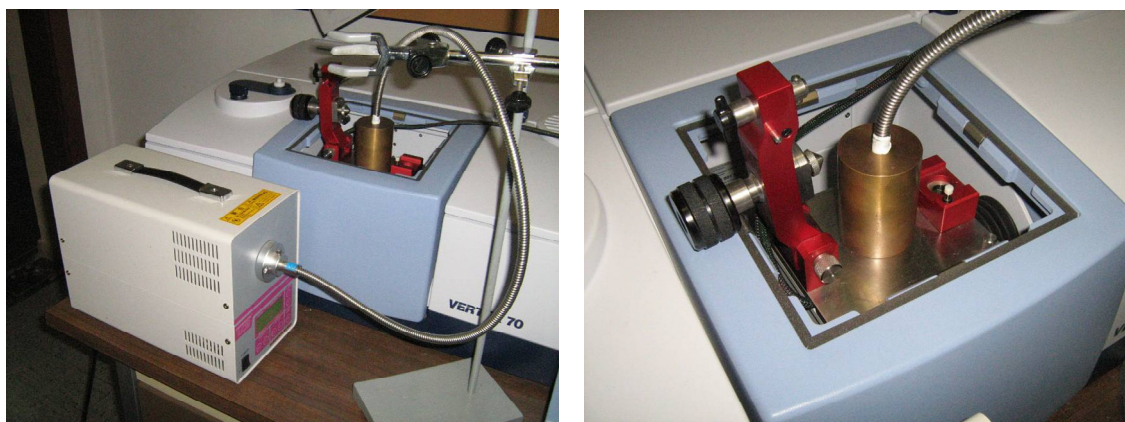


Figura I-8: Espectròmetre Vertex 70 adaptat per a permetre la irradiació amb una làmpada UV.

S'ha fet servir una font UV Hamamatsu Lightningcure LC5 amb làmpada de Hg-Xe amb un feix simple per tal d'irradiar la mostra sobre el dispositiu ATR, convenientment adaptat amb un dispositiu cilíndric on s'encaixa el feix (veure Figura I-8 i Figura I-9). S'ha controlat el gruix de mostra sobre el dispositiu ATR, mitjançant la tècnica del *wire-wound rod*, entre 25 i 150 μm . Amb una obertura de la làmpada UV del 10 % la intensitat d'irradiació sobre el dispositiu ATR mesurada amb el radiòmetre a 365 nm és de 270 mW/cm^2 , molt superior a la

feta servir mitjançant fotoDSC. A efectes de velocitat de reacció no es compararan les dades obtingudes amb FTIR i amb fotoDSC.

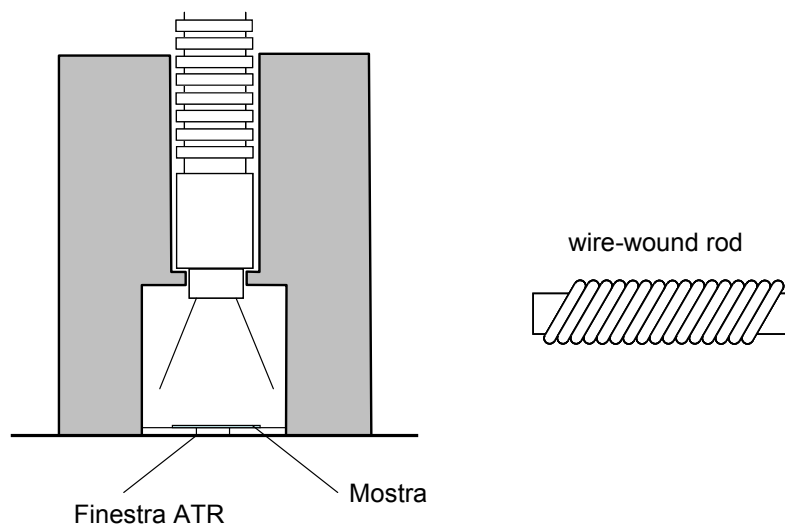


Figura I-9: Esquema del muntatge per a irradiar mostres de gruix controlat sobre el dispositiu ATR (esquerra) i d'un *wire-wound rod* fet servir per a controlar el gruix de la mostra sobre el dispositiu ATR (dreta).

2.4 ANÀLISI DINÀMICA-MECÀNICA-TÈRMICA (DMTA)

S'ha fet servir un DMTA Rheometrics PL-DMTA MKIII per a l'anàlisi dinàmica a 2 K/min i 1 Hz de mostres prismàtiques en la modalitat de flexió *single cantilever*, amb una deformació de 4x (32 μm).

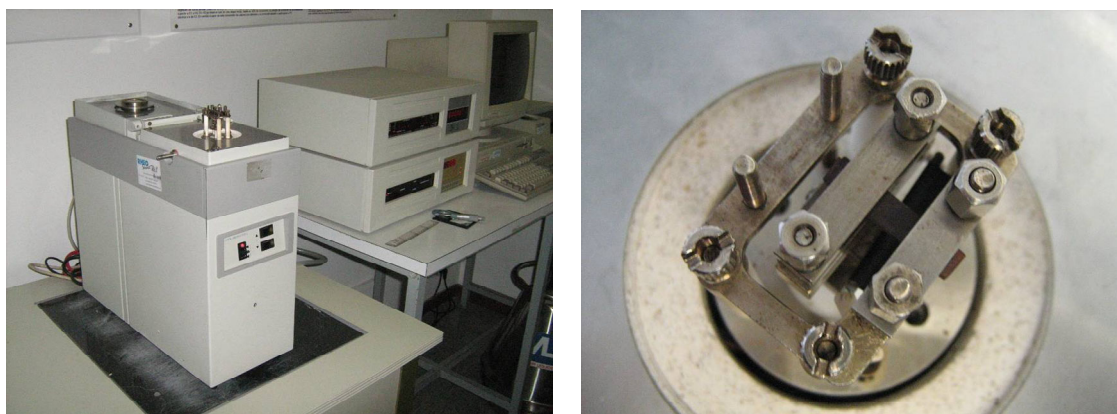


Figura I-10: DMTA MKIII (esquerra) i detall del suport i mostra per a assajos en flexió *single-cantilever* (dreta).

Les mostres curades tèrmicament s'han preparat a partir d'un motllo de teflon amb un gruix d'1 mm amb dues tapes parets metàl·liques o de vidre. El motllo destapat s'ha omplert amb la formulació líquida i s'ha desgasat a 50°C en una estufa de buit per tal d'evitar bombolles durant el procés de curat. El motllo s'ha tancat i curat a 150°C durant 1-1.5 hores a una estufa, amb un postcurat tèrmic opcional a 180°C a la mateixa estufa. Un cop desemmotllades, les mostres s'han tallat amb una serra circular de fulla de diamant per tal d'obtenir mostres de 9 mm d'amplada. Al DMTA s'ha fet servir una combinació de marc petit i abraçadora plana tipus C, amb una longitud lliure de 5 mm. La geometria resultant de les mostres analitzades és de 1 x 9 x 5 mm³. La deformació de les mostres amb aquesta geometria és del 0.1 %, dins dels límits recomanats pel fabricant.

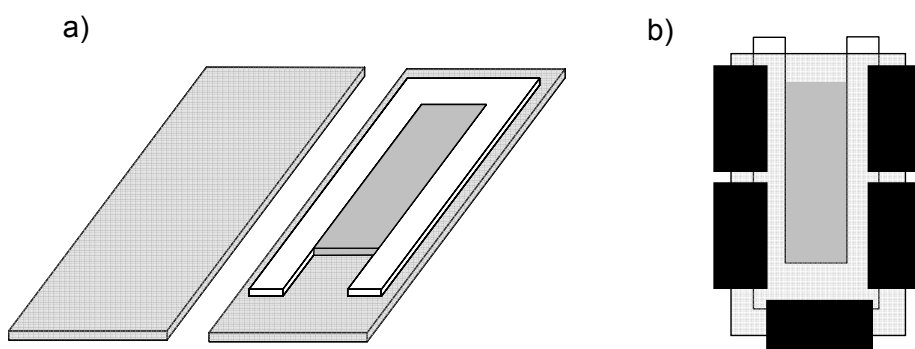


Figura I-11: Preparació de mostres abans de curar per al posterior anàlisi amb DMTA, a) omplert abans de tancar el motllo i b) omplert un cop el motllo es troba tancat

Les mostres fotocurables s'han preparat a partir d'un motllo de teflon amb un gruix de 0.5 mm, amb parets de polipropilè per a permetre el pas de la radiació UV, impregnades amb un agent desemmotllant en base a silicona. El motllo s'ha omplert amb les formulacions escalfades a 90°C per a augmentar la seva fluidesa i facilitar el procés, a més d'eliminar possibles bombolles. Les mostres s'han deixat refredar fins a temperatura ambient abans del seu curat a una estufa UV Vilber Lourmat sense control de temperatura, amb una font monocromàtica a 254 nm i una intensitat d'irradiació de 4 mW/cm² (manual del fabricant). Les mostres s'han fotocurat fent servir dosis alternades de 10 J/cm² per cara, per a un total de 20 J/cm² per cara de la mostra. El procés de fotocurat és molt més llarg que en els experiments amb fotoDSC per tal de garantir curat complet i consistència mecànica en condicions ambientals (temperatura final al voltant dels 35°C) i compensar la baixa intensitat

d'irradiació, el gruix de mostra i la baixa transmissió de llum de la làmina de polipropilè a aquesta longitud d'ona. Les mostres fotocurades s'han analitzat al DMTA amb una combinació de marc petit i abraçadora plana de tipus E, amb una geometria resultant de mostra de $0.6 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$. La deformació de les mostres amb aquesta geometria és del 0.5 %, també dins dels límits recomanats pel fabricant.



Figura I-12: Estufa de curat UV Vilber Lourmat.

En tots dos casos s'han analitzat les mostres en dues passades dinàmiques, la primera per a estudiar el possible postcurat tèrmic que pot tenir lloc després del procés de curat tèrmic a l'estufa o fotocurat, i el segon per a analitzar les propietats mecàniques finals dels materials.

L'anàlisi amb DMTA mesura la resposta mecànica dels materials polimèrics sotmesos a una deformació oscil·latòria a una freqüència determinada o a diferents freqüències [1]. Degut a la viscoelasticitat dels polímers, la tensió de resposta mesurada pel DMTA es caracteritza per presentar un desplaçament δ respecte la deformació aplicada. Es defineix un mòdul complex E^* com $E^* = E' + iE''$ on $E' = E^* \cos \delta$ és el component elàstic i reversible del mòdul i $E'' = E^* \sin \delta$ és el component viscós i irreversible. S'acostuma a fer servir el màxim de la relació $\tan \delta = E''/E'$ o el màxim de E'' com a indicadors de la transició vítria, tot i que ambdues determinacions estan condicionades per la freqüència a la qual es realitza l'experiment. L'amplada del senyal de $\tan \delta$ es relaciona amb la dispersió dels materials, i la

seva alçada o àrea amb l'energia dissipada de manera irreversible per fregament viscos durant la transició vítria. A partir de la teoria de l'elasticitat per elastòmers [1, 12], es pot estimar de manera simplificada la densitat d'entrecreuament com a partir de l'expressió

$$M_c = \frac{3\phi\rho RT}{E_r'} \quad (I-4)$$

On M_c és la massa molecular mitja entre punts d'entrecreuament, R és la constant dels gasos T és la temperatura absoluta en K, generalment T_g+50 , E_r' és el mòdul relaxat a aquesta temperatura, ρ és la densitat de la mostra curada i ϕ un factor de forma que pren un valor de 1 per a la majoria de polímers. El mòdul E_r' es pot obtenir a partir de les corbes $\log E' - T$ amb DMTA. La densitat de la mostra curada es pot estimar a partir de les densitats a temperatura ambient o bé estudiant la dilatació tèrmica de les mostres curades.

2.5 ANÀLISI TÈRMICA-MECÀNICA (TMA)

S'ha fet servir un analitzador tèrmic-mecànic Mettler TMA 40 per a estudiar la dilatació tèrmica dels materials completament curats i fer el seguiment del curat per a determinar el punt de gelificació.



Figura I-13: Analitzador tèrmic-mecànic Mettler TMA 40 (esquerra) i detall de la sonda amb una mostra suportada en fibra de vidre i discos de quars (dreta).

Per a l'estudi de la dilatació tèrmica s'han fet servir les mostres curades descrites a l'apartat anterior, tallades convenientment i suportades entre discos de quars. Per al seguiment del procés de curat s'ha fet servir mostra líquida, la formulació abans de curar, impregnada en un disc de fibra de vidre silanitzada, entre discos de quars, tal i com mostra la Figura I-14.

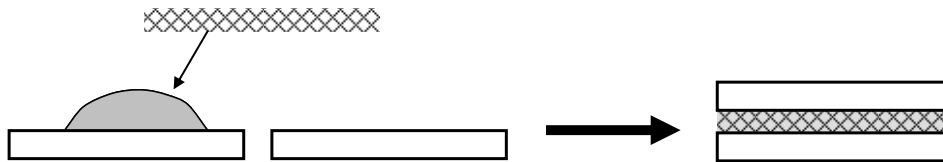


Figura I-14: Preparació d'una mostra d'una formulació líquida amb fibra de vidre silanitzada per al seguiment de la reacció de curat mitjançant TMA.

L'estudi de la dilatació tèrmica permet la caracterització de la T_g dels materials curats degut a l'augment en el coeficient de dilatació quan passen la seva relaxació vítria [1], tal i com mostra la Figura I-15. La velocitat d'escalfament que s'ha fet servir és de 10 K/min.

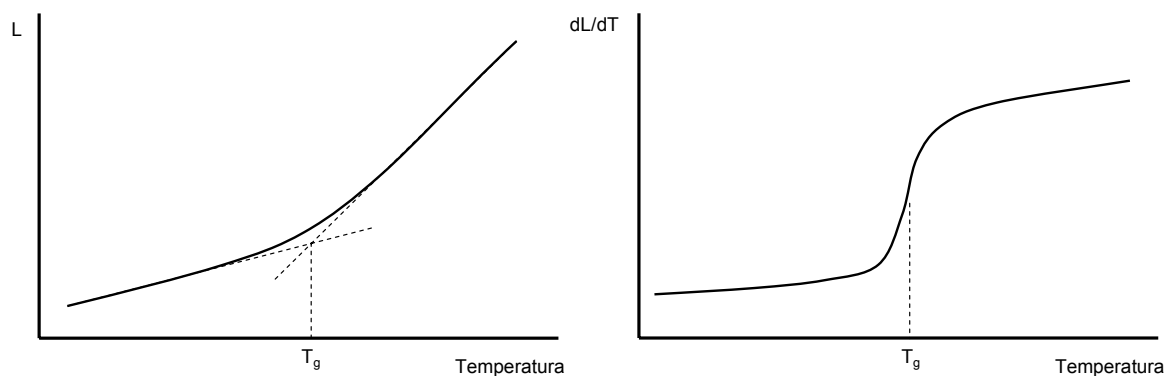


Figura I-15: Corbes de dilatació tèrmica (a l'esquerra) i del coeficient de dilatació durant una experiència dinàmica al TMA amb un material completament curat.

La gelificació es pot estudiar amb el TMA de diferents maneres. Per una banda, s'ha identificat la gelificació en experiments isotèrmics com una parada en la contracció durant el curat [3, 5, 13] fent servir mostres de resina impregnades en fibra de vidre. Recentment [14] s'ha determinat a partir de la reducció en l'amplitud de les oscil·lacions de la sonda quan s'aplica una força oscil·latòria. Mentre encara es troba en estat líquid, la formulació pot fluir lliurement dins del suport de fibra de vidre. Per tant, la força dinàmica aplicada per la sonda provoca una gran deformació de la mostra. Un cop la mostra gelifica no pot continuar fluint i

l'amplitud de les deformacions disminueix. Aquest procediment és semblant al descrit per Riesen i Sommerauer [15], fet servir més endavant pel grup de recerca [16, 17]. La diferència principal és que al mètode actual [14] no hi ha un contacte directe entre la mostra i la sonda, i la conversió al punt de gel es determina per comparació amb una corba de curat DSC, mentre que a l'altre [15] hi ha un contacte directe i la conversió es determina aturant l'experiència al punt de gel i avaluant la calor residual de la mostra. Tanmateix, el criteri que s'ha fet servir en ambdós casos no és el mateix. A [14] s'ha determinat la gelificació com el punt en què l'amplitud de les oscil·lacions assoleix un valor petit i estable, mentre que a [15] està definit com l'inici d'aquest decreixement. Tenint en compte que la gelificació està marcada per la precipitació de la primera molècula de massa infinita, quan comença a deixar de ser fluid, s'agafarà com a criteri l'inici del decreixement en l'amplitud de les oscil·lacions.

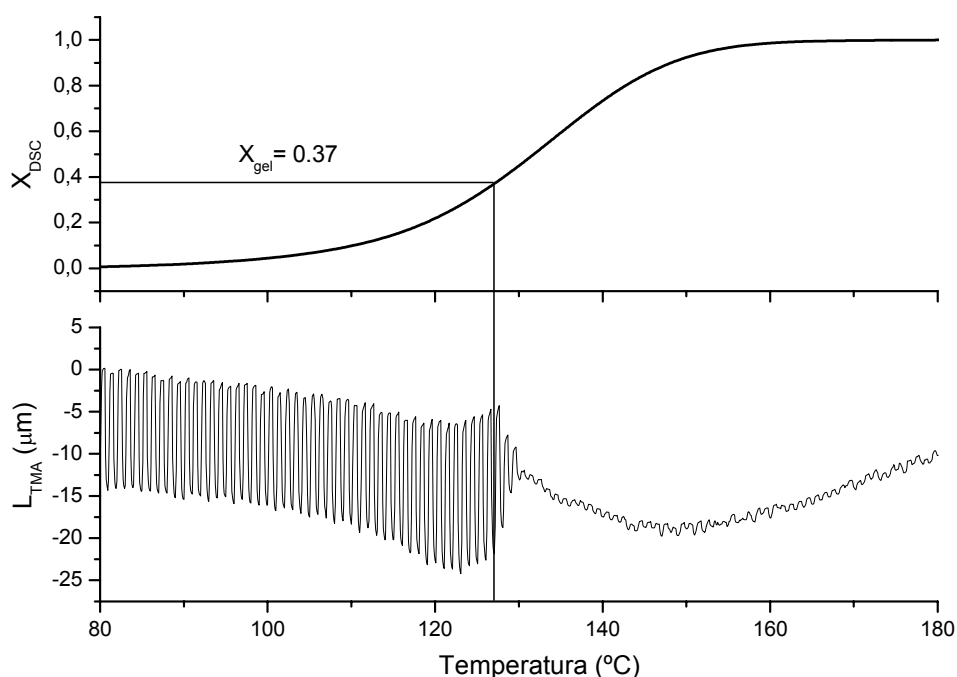


Figura I-16: Determinació experimental de la conversió a la gelificació de la formulació DGEBA de 364 g/mol amb s(γ BL), relació molar 1:2, amb 2 phr de 1MI amb la corba de conversió del curat amb DSC a 5 K/min i una experiència dinàmica oscil·latòria (interval de força 0.01-0.02 N) a 5 K/min amb TMA.

Per tal de validar aquesta metodologia es pot calcular el mòdul de cisalla G al punt de gelificació determinat amb TMA, mitjançant la llei de Hooke, $\Delta\sigma = E \Delta\varepsilon$, on E es el mòdul de Young, $\Delta\sigma$ i $\Delta\varepsilon$ són l'amplitud de la tensió i l'amplitud de la deformació respectivament. Si es

considera un gruix de mostra de ca 0.8 mm i una amplitud de deformació abans de la gelificació de 0.01 mm, l'amplitud $\Delta\varepsilon$ és de 0.0125. Tenint en compte una amplitud en la força aplicada per la sonda de 0.01 N, i un diàmetre de mostra de 6 mm, l'amplitud de la tensió aplicada, $\Delta\sigma$, és de 354. Com a resultat s'obté un mòdul elàstic E de 28 kPa i un mòdul G aproximat de 10 kPa. La deformació lliure de la xarxa de fibre de vidre sense mostra, en aquestes condicions, produeix una resposta amb un mòdul E aproximat de 28 kPa. Per tant, aquest seria el límit mínim de detecció durant un procés de curat amb TMA en modalitat oscil·latòria. Si es compara aquest valor amb els que s'han trobat a l'exemple de la Figura I-18, tenint en compte que la oscil·lació de la força al TMA és un fenomen bruscat, equivalent a una freqüència alta, es pot comprovar que és una aproximació raonable.

Per a determinar la conversió a la gelificació amb TMA s'ha seguit la metodologia dinàmica amb força oscil·latòria. La velocitat d'escalfament és de 2 o 5 K/min i l'interval de força és de 0.01-0.02 N.

2.6 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

S'ha fet servir una termobalança Mettler TG50 per a analitzar l'estabilitat tèrmica dels diferents materials en experiències dinàmiques a 10 K/min des de 35 fins a 900°C en atmosfera de nitrogen. S'ha estudiat tant la degradació tèrmica de mostres curades tèrmicament i fotocurades com el curat in-situ i posterior degradació tèrmica de mostres curables tèrmicament. L'inici de la descomposició tèrmica, que es pot definir a partir d'un percentatge de pèrdua de massa, és un indicador de l'estabilitat límit del material; la temperatura de màxima descomposició dona idea de l'estructura del reticle i la seva estabilitat



Figura I-17: Termobalança Mettler TG50.

2.7 REOMETRIA

S'ha fet servir un reòmetre Rheometrics Scientific ARES en la modalitat d'escombrat de freqüències entre 0.1 i 10 Hz a temperatura constant. S'ha controlat la deformació entre 100 % al 0.04 % d'acord amb l'increment del mòdul de cisalla G' des de menys de 1 Pa fins a valors superiors a 10^8 Pa. Les mostres s'han curat en plats plans de 8 i 15 mm amb un espaiat de 0.5 mm.

La mesura de la tensió de resposta respecte a la deformació oscil·latòria aplicada permet la determinació de la viscositat i el mòdul de cisalla G . Com amb DMTA, la viscoelasticitat dels polímers es manifesta en un desfasament δ entre la tensió i la deformació. Es defineix un mòdul complex G^* com $G^* = G' + iG''$ amb un component elàstic $G' = G^* \cos \delta$ i un component viscós $G'' = G^* \sin \delta$. L'evolució de G' , G'' i $\tan \delta$ permet identificar els processos d'entrecruament, gelificació i vitrificació durant un procés de curat. S'ha estudiat la gelificació durant el curat isotèrmic mitjançant mesures reomètriques en modalitat d'escombrat de freqüències [18-21]. Es determina el punt d'inici de la gelificació com el creuament de les corbes de $\tan \delta$, que és invariant respecte la freqüència, que generalment es troba abans del creuament de les corbes G' i G'' , una determinació que sí és dependent de la freqüència i per tant menys sòlida tenint en compte que la gelificació és un fenomen químic.

La Figura I-18 mostra un exemple de la determinació del punt de gelificació per a un sistema DGEBA-s(γ BL) 1:2 amb 2 phr de 1MI com a iniciador tèrmic. Per a determinar la conversió a la gelificació es repeteix l'experiència i s'atura en el moment en què es produeix la gelificació. La mostra s'ha extreu del reòmetre, es refreda i s'analitza amb DSC dinàmicament a 10 K/min i es determina la $_{gel}T_g$ (veure Figura I-3.b). El grau de conversió a la gelificació es calcula a partir de l'equació (I-3).

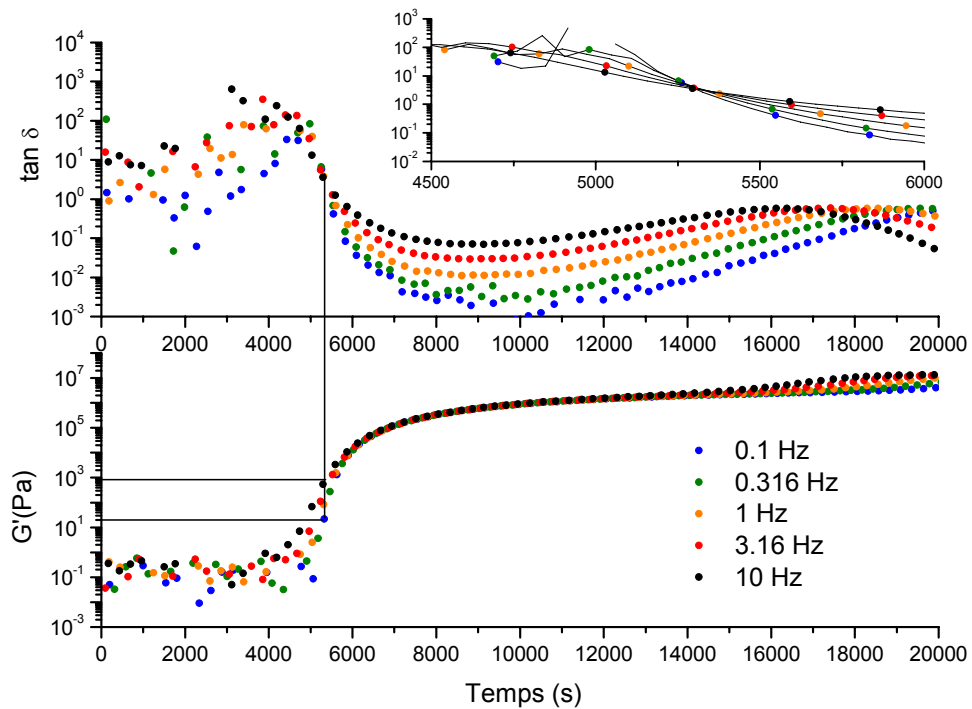


Figura I-18: Corbes $\tan \delta$ i G' a diferents freqüències durant el curat isotèrmic a 80°C d'una formulació DGEBA de 381 g/mol amb s(γ BL), relació molar 1:2, fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Experiment realitzat amb discos paral·lels de 15 mm de diàmetre i 0.5 mm d'espaiat.

Assumint que la gelificació té lloc a una conversió fixa es pot calcular una energia d'activació del procés a partir de diferents experiments isotèrmics com [19, 20]

$$\ln t_{gel} = C + E_{gel} / RT \quad (I-5)$$

on t_{gel} és el temps a la gelificació i E_{gel} és l'energia d'activació integral a la gelificació (I-veure apartat 3).

2.8 MESURA DE DENSITATS I CONTRACCIÓ

La contracció que experimenta un material durant el procés de curat es pot calcular fent servir qualsevol de les expressions següents

$$1 - \rho_0 / \rho_\infty \qquad 1 - v_\infty / v_0 \qquad (I-6)$$

on ρ_0 i ρ_∞ són les densitats del material abans i després de curar, i v_0 i v_∞ són el volum específic abans i després de curar, respectivament. Aquesta contracció, mesurada en condicions ambientals, en realitat és el resultat de la superposició de diferents processos, tal i com mostra la Figura I-19:

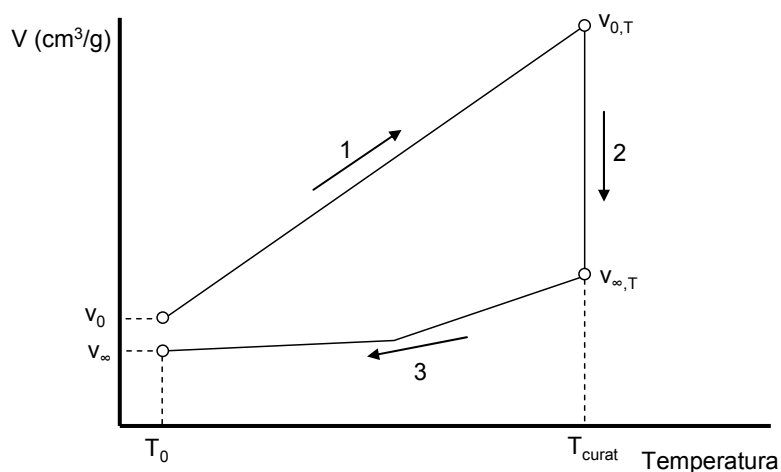


Figura I-19: Evolució qualitativa del volum específic d'una formulació durant el seu curat tèrmic, que consisteix en 1) dilatació tèrmica abans de curar 2) contracció química durant el curat i 3) contracció tèrmica del material completament curat per refredament fins a les condicions ambientals.

- 1) Dilatació tèrmica del material abans de curar entre les condicions ambientals (v_0) i les de curat ($v_{0,T}$).
- 2) Contracció química durant el procés de curat (de $v_{0,T}$ a $v_{\infty,T}$).
- 3) Contracció tèrmica del material completament curat ($v_{\infty,T}$) degut al refredament fins a les condicions ambientals (v_∞).

El càlcul de la contracció química en les condicions de curat implica conèixer els valors dels volums específics o densitats dels materials abans i després de curar a les condicions de procés. Si no es disposa de cap instrument que permeti aquesta mesura, cal estimar aquests valors a partir dels volums o les densitats mesurades en condicions ambientals.

Per tal de determinar el volum de les formulacions completament curades s'ha seguit el següent procediment:

- 1) Determinació de la densitat a temperatura ambient mitjançant el mètode de flotació, fent servir dues dissolucions de KBr amb densitats diferents. La densitat de la mostra es mesura de manera indirecta a partir de la dissolució en què la mostra es pot mantenir en suspensió.
- 2) Estimació de la densitat a una temperatura T a partir de les corbes de dilatació linial amb TMA (veure Figura I-15). El volum i la densitat es calculen com

$$v = v_0 (L/L_0)^3 \Rightarrow \rho = \rho_0 (L/L_0)^{-3} \quad (\text{I-7})$$

On L i L_0 són el gruix de la mostra a una temperatura T i a temperatura ambient T_0 , respectivament.

La densitat de les formulacions sense curar, s'ha estimat de la següent manera:

- 1) Determinació a temperatura ambient de la densitat les formulacions abans de curar amb un picnòmetre.
- 2) Estimació de la densitat a una temperatura T a partir d'un coeficient de dilatació tèrmica determinat a partir de teories de contribucions de grup [22]. Es poden definir un coeficients q i e relacionats de la següent manera

$$q = (\partial\rho/\partial T)_p \quad e = (\partial v/\partial T)_p \quad (\text{I-8})$$

$$q = -(EM/v^2)$$

on M és la massa molecular de la molècula o unitat repetitiva en el cas de polímers, i v és el seu volum molar. En general es pot considerar que el coeficient q és pràcticament independent de la temperatura. El coeficient e es pot aproximar com $E \approx 0.001v_{vdW}$ on v_{vdW} és el volum de Van der Waals. El volum molar v , estimat per contribucions de grup, es pot calcular com $v = 1.6v_{vdW}$. El coeficient q es calcula com

$$q = -0.001 \frac{v_{vdW} M}{v 1.6 v_{vdW}} = -0.000625 M/v = -0.000625 \rho \quad (\text{I-9})$$

on ρ és la densitat a temperatura ambient mesurada o estimada a partir de contribucions de grup. El valor de la densitat a una temperatura T calcula com:

$$\rho_T = \rho_0 + q(T - T_0) \quad (\text{I-10})$$

2.9 HIDRÒLISI BÀSICA I EXTRACCIÓ DE COMPONENTS

S'ha dut a terme la hidròlisi bàsica dels materials completament curats en una solució de KOH etanòlic. La solució s'ha preparat amb les següents proporcions, per a un volum aproximat de 100 ml: 80 ml etanol, 20 ml aigua i 5.6 g de KOH. El material s'ha hidrolitzat en ebullició ($T \sim 88^\circ\text{C}$) a reflux durant dues hores i posteriorment s'ha evaporat l'etanol. La solució aquosa i el residu hidrolitzat s'han extret amb dietilèter i s'ha separat la fase aquosa de l'orgànica mitjançant un embut de decantació.

La fase orgànica s'ha assecat amb $\text{Mg}(\text{OH})_2$, s'ha filtrat i se n'ha evaporat el dietilèter. La fase aquosa s'ha neutralitzat amb un excés de HCl i se n'ha evaporat l'aigua; els components orgànics s'han extret amb etanol; la solució etanòlica s'ha assecat amb $\text{Mg}(\text{OH})_2$, s'ha filtrat i se n'ha evaporat el dietilèter.

2.10 MODEL PER A LA GENERACIÓ DE TENSIONS DURANT EL CURAT

Com que un dels efectes de la contracció durant el curat i el processat és la generació de tensions internes [2], s'ha estudiat el cas pràctic del curat i refredament d'un film sobre un substrat metàl·lic, seguint l'estudi realitzat per Lange et al [23-25].

Per simplificar s'ha estudiat el cas del curat per sobre de la transició vítria del material [24], ja que el curat per sota de la transició vítria ve acompanyat de vitrificació durant el curat i de fenòmens de relaxació de tensió que compliquen en excés els càlculs. Segons aquest model només hi ha generació de tensions durant el curat passada la gelificació i durant el procés de refredament, que es pot dividir en dos trams, per sobre i per sota de la $T_{g\infty}$. La generació de tensions durant el processat ve donada per l'expressió

$$\sigma = 2 \int_{t_0}^{t_c} G \frac{\delta c}{\delta t} dt + 2 \int_{T_c}^{T_f} G \left(\alpha_s + \frac{\delta c}{\delta T} \right) dT \quad (\text{I-11})$$

on σ és la tensió generada; G és el mòdul de cisalla del material durant el curat i el refredament; c és la contracció mesurable del sistema film-substrat; α_s és el coeficient de dilatació tèrmica del substrat. El terme c es pot relacionar amb la contracció lliure del film s i la dilatació tèrmica del substrat com

$$dc = 2 \frac{\nu}{1-\nu} \alpha_s dT + \frac{1+\nu}{1-\nu} ds \quad (\text{I-12})$$

on ν és el mòdul de Poisson del material.

El primer terme de l'expressió de la tensió correspon a la generació de tensió durant el curat isotèrmic, que es pot calcular de manera aproximada com

$$\sigma_c = 2 \int_{t_0}^{t_c} G \frac{\delta c}{\delta t} dt \approx G_r c_{c, gel} = G_r \frac{1+\nu_r}{1-\nu_r} s_{c, gel} = G_r \frac{1+\nu_r}{1-\nu_r} s_c (1-x_{gel}) \quad (\text{I-13})$$

On σ_c és la tensió generada durant el curat, G_r és el mòdul de cisalla relaxat, ν_r és el mòdul de Poisson del material relaxat, $c_{c,gel}$ és la contracció del sistema durant el curat passada la gelificació, $s_{c,gel}$ és la contracció lliure del recobriment durant el curat passada la gelificació, s_c és la contracció lliure durant tot el curat i x_{gel} és la contracció a la gelificació.

El segon terme correspon a la tensió generada durant el refredament. Aquest terme es pot dividir, alhora, en refredament per sobre de la $T_{g\infty}$ i refredament per sota de la $T_{g\infty}$. El primer es pot calcular com

$$\begin{aligned}\sigma_r &= 2 \int_{T_c}^{T_g} G \left(\alpha_s + \frac{\delta c}{\delta T} \right) dT \approx 2G_r \left(\alpha_s (T_g - T_c) + c_r \right) = \\ &= 2G_r \left(\alpha_s (T_g - T_c) + 2 \frac{\nu_r}{1 - \nu_r} \alpha_s (T_g - T_c) + \frac{1 + \nu_r}{1 - \nu_r} s_r \right)\end{aligned}\tag{I-14}$$

on σ_r és la tensió generada per sobre de la transició vítria, T_c és la temperatura de curat, c_r és la contracció del sistema durant el refredament per sobre de la $T_{g\infty}$ i s_r és la contracció lliure del recobriment durant el refredament per sobre de la $T_{g\infty}$. Per al segon terme de refredament

$$\begin{aligned}\sigma_g &= 2 \int_{T_c}^{T_g} G \left(\alpha_s + \frac{\delta c}{\delta T} \right) dT \approx 2G_g \left(\alpha_s (T_f - T_g) + c_g \right) = \\ &= 2G_g \left(\alpha_s (T_f - T_g) + 2 \frac{\nu_g}{1 - \nu_g} \alpha_s (T_f - T_g) + \frac{1 + \nu_g}{1 - \nu_g} s_g \right)\end{aligned}\tag{I-15}$$

on σ_g és la tensió generada per sota de la transició vítria, T_f és la temperatura final de refredament, c_g és la contracció del sistema durant el refredament per sota de la $T_{g\infty}$, ν_g és el mòdul de Poisson del material vitrificat i s_g és la contracció lliure del recobriment durant el refredament per sota de la T_g .

<i>Propietats dels materials (estimades o mesurades)</i>	<i>Paràmetres del procés</i>	<i>Variables calculades pel model</i>
G_g, G_r (MPa)	T_c, T_f (°C)	s_c, s_r, s_g
ν_r, ν_g	α_s (K ⁻¹)	$\sigma_c, \sigma_r, \sigma_g, \sigma$ (MPa)
$T_{g\infty}$ (°C)		
x_{gel}		
L/L_0 nocurat, L/L_0 curat		
L/L_0 Tg		

Taula I-2: Resum dels paràmetres fets servir per a trobar les tensions generades durant el procés i refredament d'un recobriments.

<i>Paràmetre</i>	<i>Valor</i>
ν_r	0.35
ν_g	0.5
α_s (K ⁻¹)	0.000012
T_c (°C)	150
T_f (°C)	30

Taula I-3: Valors típics fixats per a alguns paràmetres del model.

La Taula I-2 mostra un resum dels paràmetres que s'han fet servir per als càlculs i els resultats proporcionats pel model. La Taula I-3 mostra els valors típics de coeficients de Poisson que s'han fet servir per a tots els materials, així com les mateixes característiques del substrat i condicions de procés.

Les conversions a la gelificació s'han estimat a partir dels valors trobats amb TMA a l'apartat anterior. Per a calcular s_c, s_r i s_g s'han fet servir les dades de dilatació lineal obtingudes amb TMA i les estimacions dels volums de les formulacions sense curar a la temperatura de curat:

$$s_c = \frac{L/L_0 \text{ nocurat} - L/L_0 \text{ curat}}{L/L_0 \text{ nocurat}} (1 - x_{gel}) \quad (\text{I-16})$$

$$s_r = \frac{L/L_{0,curat} - L/L_{0,T_g}}{L/L_{0,curat}} \quad (\text{I-17})$$

$$s_r = \frac{L/L_{0,T_g} - 1}{L/L_{0,T_g}} \quad (\text{I-18})$$

on $L/L_{0,nocurat}$, $L/L_{0,curat}$ i $L/L_{0,T_g}$ són les relacions de longitud entre la mostra abans de curar a la temperatura de curat i la mostra curada i freda; entre la mostra curada a la temperatura de curat i la mostra curada i freda; entre la mostra curada a la $T_{g\infty}$ i la mostra curada i freda, respectivament.

3 ANÀLISI CINÈTICA

En reaccions en fase condensada la velocitat de reacció s'acostuma a expressar com a $dx/dt = k f(x)$, on k és la constant cinètica depenent de la temperatura i $f(x)$ és una funció depenent de la conversió, que representa, amb més o menys complexitat, el mecanisme de curat [1]. La constant cinètica k s'acostuma a expressar d'acord amb la llei d'Arrhenius, $k = k_0 \exp(-E/RT)$, on k_0 és el factor de freqüència o preexponencial, E és l'energia d'activació, R és la constant dels gasos i T és la temperatura. Per tant, l'expressió pren la forma:

$$dx/dt = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(x) \quad (\text{I-19})$$

S'acostuma a dir que un procés cinètic no està plenament caracteritzat si no es coneix l'anomenat triplet cinètic: E , k_0 i $f(x)$. Aquesta equació és perfectament vàlida en processos senzills, *single-step*, on només tingui lloc un procés reactiu amb un triplet cinètic ben definit, essent E i k_0 constants. Estrictament parlant, l'anàlisi cinètica i les possibles interpretacions mecanístiques que se'n puguin deduir a partir de l'equació anterior només és possible a partir d'experiments a temperatura constant, ja que s'aïlla el factor tèrmic com a la constant cinètica k i la dependència de la velocitat de reacció només és deguda al grau d'avenç de la reacció o conversió d'acord amb la funció $f(x)$.

Però també és aplicable i especialment indicada, per a processos *multi-step*, on coexisteixin no només diferents processos químics sinó també processos físics que poden esdevenir-se durant el procés de curat. Moltes tècniques experimentals no mesuren la reacció d'un component aïllat sinó que mesuren el resultat global de la reacció de diferents components, que resulten en la mesura d'una propietat, el grau d'avenç de la qual s'assimila a la conversió x , que pot representar el conjunt o pot correspondre a una espècie representativa. A més, assumint les hipòtesis adequades, a la pràctica aquest anàlisi també es pot dur a terme en processos on la temperatura no sigui constant [26], on la velocitat de reacció dx/dt és conseqüència no només

del grau de conversió d'acord amb el model $f(x)$, sinó de la variació de la constant cinètica amb la temperatura.

Essencialment, es poden distingir dues branques d'anàlisi cinètic per a sistemes en fase condensada:

- 1) Mètodes isoconversionals o *model-free*: estudien l'anomenada energia aparent d'activació durant un procés sense la necessitat de conèixer el model cinètic, de manera independent del programa tèrmic. Permeten també la detecció de processos *multi-step*.
- 2) Mètodes de *model-fitting*: busquen l'aproximació de les dades experimentals a models cinètics i en deriven els altres paràmetres del triplet.

L'anàlisi bàsic es farà a partir de la primera metodologia, assumint les hipòtesis corresponents. Tot i la controvèrsia sobre la conveniència, el significat i la idoneïtat de treballar amb models *single-step* en experiències no només isotèrmiques sinó dinàmiques [27, 28], es complementarà la informació isoconversional amb informació sobre el model cinètic fent servir mètodes de *model-fitting*.

Existeixen tècniques d'anàlisi que mesuren una propietat del sistema directament relacionada o proporcional al grau de curat o conversió de les diferents espècies presents al sistema, com ara el DSC, que permet estudiar la reacció a partir de la calor de reacció, o el FTIR, que permet monitoritzar la concentració de les diferents espècies presents al sistema durant el procés de curat, o la termogravimetria, en el cas de reaccions de descomposició de sòlids. D'altres tècniques mesuren propietats que depenen de la conversió de les diferents espècies durant el curat però que, en canvi, no són proporcionals ni són fàcilment relacionables sense un coneixement a priori, com ara la reometria, que mesura els canvis de viscositat durant el curat; el DMTA, que permet mesurar de manera relativa l'evolució de les propietats mecàniques durant el curat. D'aquest seguit de tècniques es farà servir principalment DSC.

3.1 ANÀLISI ISOCONVERSIONAL

La metodologia isoconversional [1, 4, 7, 29-31] assumeix com a hipòtesi que el mecanisme de curat, representat per la funció $f(x)$, no depèn de la temperatura T , en processos isotèrmics, ni de la velocitat d'escalfament β en processos dinàmics a velocitat d'escalfament constant; en general, que és independent del programa tèrmic. Conseqüentment, la cinètica del procés depèn només del grau de conversió en un moment donat. El principi d'isoconversionalitat també es pot formular de la següent manera:

$$\left(\frac{d \ln(dx/dt)}{dT^{-1}} \right)_x = \left(\frac{d \ln f(x)}{dT^{-1}} \right)_x + \left(\frac{d \ln k}{dT^{-1}} \right)_x \equiv -\frac{E_x}{R} \quad (\text{I-20})$$

que equival a dir que, a un determinat grau de conversió, la velocitat de reacció només depèn de la temperatura [27, 28] a través de l'anomenada energia d'activació aparent E_x , ja que el mecanisme de curat $f(x)$ no té cap dependència tèrmica. La qualificació d'aparent es deriva del fet que la coexistència de diferents processos químics o físics amb diferents energies d'activació fa que l'energia d'activació a diferents graus de conversió pugui ser diferent. Aquesta variació pot ser, per tant, reflex de l'existència de múltiples processos però no necessàriament, i de fet en alguns casos pot perdre significat com a energia d'activació i representar senzillament la dependència tèrmica d'altres fenòmens [29]. Una crítica important a aquesta metodologia és la seva limitació en processos on tinguin lloc diferents reaccions en paral·lel que competeixin de diferent manera en funció de la temperatura [27, 28, 32], on l'energia aparent d'activació pot ser funció no només de la conversió sinó de la temperatura i del programa de curat, però pot ser perfectament vàlida en processos múltiples que tinguin lloc de manera consecutiva [32]. Aquesta metodologia, en les seves diferents variants, ha estat utilitzada amb èxit no només per a caracteritzar la cinètica de processos de curat amb un cert grau de complexitat [3, 7, 29, 33-36] sinó en altres processos físics [29]. Una de les seves virtuts és que només amb la determinació de E_x i un segon paràmetre que agrupa k_0 i el model cinètic $f(x)$ o la seva forma integral $g(x)$, sense la necessitat de conèixer el triplet cinètic complet, és possible la simulació del procés en diferents programes tèrmics [29, 30, 37, 38].

La metodologia isoconversional exigeix la realització d'un conjunt d'experiments per a la determinació de l'anomenada energia aparent d'activació, experiments que poden haver estat realitzats seguint programes de temperatura, en principi, arbitraris. Es farà especial èmfasi en experiències isotèrmiques i dinàmiques, a velocitat d'escalfament constant, i en especial aquestes últimes degut a la facilitat d'obtenir dades cinètiques de manera dinàmica amb un instrument com el DSC.

La Figura I-20 mostra les corbes de velocitat i conversió respecte al temps corresponents a un curat isotèrmic a diferents temperatures. A la figura apareixen marcades les velocitats i els temps de reacció per a la mateixa conversió a les diferents temperatures. D'acord amb l'expressió (I-19), a una conversió fixa la velocitat només depèn de la constant cinètica: en augmentar la temperatura augmenta la constant cinètica d'acord amb la dependència de la constant segons el model d'Arrhenius i, per tant, també ho fa la velocitat; equivalentment, el temps necessari per a arribar a aquesta conversió disminueix quan s'augmenta la temperatura. El grau de separació de les corbes de velocitat i conversió a diferents temperatures és una mesura de l'energia d'activació del procés.

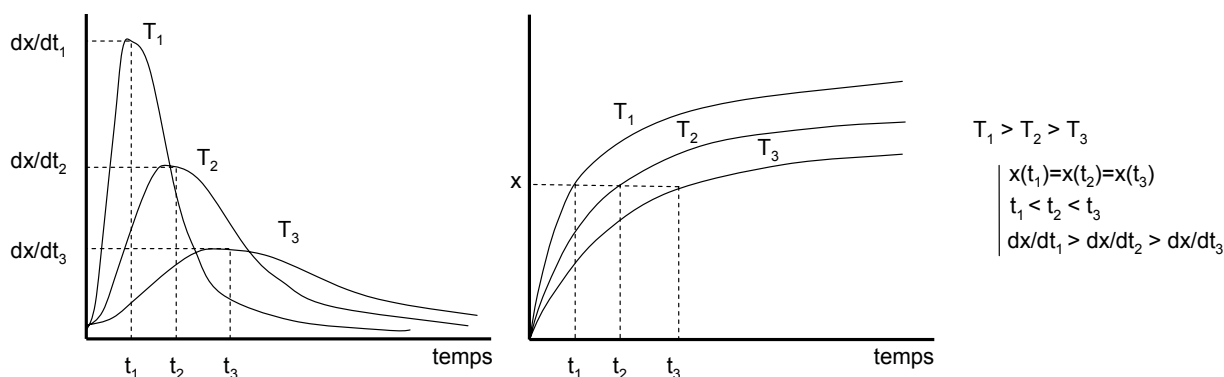


Figura I-20: Corbes velocitat-temps ($dx/dt-t$) i conversió-temps ($x-t$) corresponents a un curat isotèrmic a diferents temperatures T_i .

La Figura I-21 mostra les corbes de velocitat i conversió respecte a la temperatura corresponents al curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament constants. A la figura apareixen marcades les velocitats i les temperatures per a la mateixa conversió a diferents velocitats d'escalfament. Es pot observar com en augmentar la velocitat d'escalfament les corbes de curat es desplacen a temperatures més elevades. Conseqüentment, la temperatura a

la mateixa conversió també augmenta, i per tant ho fa la velocitat de reacció, que fixada la conversió només depèn de la temperatura segons el model d'Arrhenius. Com en el cas isotèrmic, el grau de desplaçament de les corbes de velocitat i conversió és una mesura de l'energia d'activació del procés.

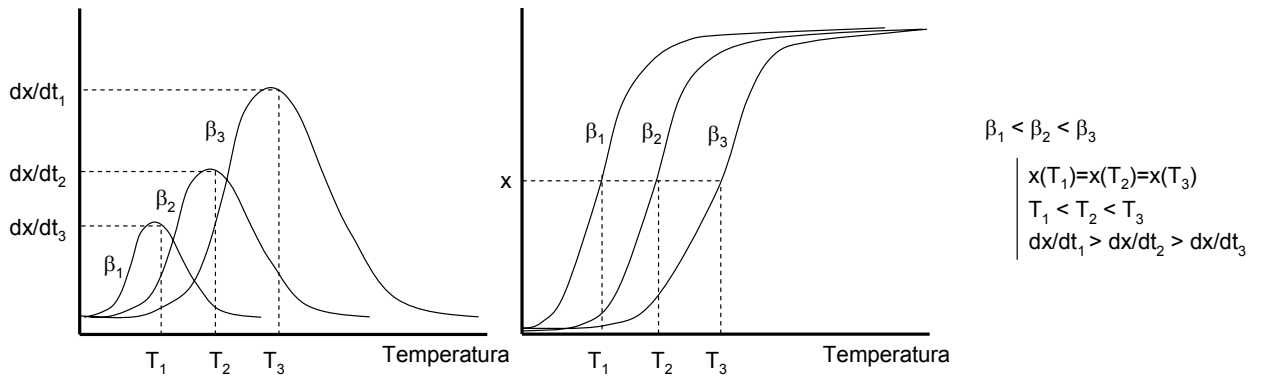


Figura I-21: Corbes velocitat-temperatura ($dx/dt-T$) i conversió-temperatura ($x-T$) corresponents a un curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament β .

Els mètodes isoconversionals s'han classificat en funció de la manera d'obtenir l'energia aparent d'activació, en lineals i no lineals. A més, es poden classificar en funció de si fan servir dades diferencials, és a dir, a partir de l'expressió de velocitat $dx/dt = k f(x)$, o integrals, en què es fa servir una versió integrada d'aquesta equació.

3.1.1 Mètodes lineals

Mètodes diferencials

El mètode lineal diferencial més conegut és l'anomenat mètode de Friedman [39]. Aplicant logaritmes a l'expressió (I-19):

$$\begin{aligned} \ln dx/dt &= \ln k_0 - E/RT + \ln f(x) = \ln(k_0 f(x)) - E/RT \\ \ln(dx/dt)_{i,x} &= \ln(k_{0,x} f(x)) - E_x/RT_{i,x} \end{aligned} \tag{I-21}$$

on E_x i $k_{0,x}$ són l'energia d'activació aparent i el factor preexponencial, respectivament, però referits a una conversió x , i $\ln(dx/dt)_{i,x}$ i $T_{i,x}$ són el logaritme de la velocitat i la temperatura per a la corba i i conversió x . La representació, per a la mateixa conversió x , de $\ln(dx/dt)_{i,x}$ respecte $-1/RT_{i,x}$ de les diferents corbes i dona com a resultat una recta de pendent E_x i ordenada a l'origen $\ln(k_{0,x}f(x))$. Aquest anàlisi es pot fer, sense cap mena de restriccions, a un conjunt de corbes obtingudes isotèrmiques, amb un programa d'escalfament constant, barreja d'ambdues o, en general, amb programes de temperatura arbitraris. En el cas de treballar amb corbes isotèrmiques, $T_{i,x}$ és la mateixa per a totes les conversions, però en el cas d'experiències dinàmiques aquesta temperatura és diferent per a cada grau de conversió (veure Figura I-21).

Com que el valor E_x s'ha obtingut a partir de les corbes diferencials, s'anomena *energia diferencial d'activació*, i representa l'energia aparent d'activació instantània a aquesta conversió, per tant reflex del que està passant en aquest moment [4, 7, 29, 38, 40].

Es pot calcular qualsevol corba de curat amb un programa arbitrari, fent una integració numèrica de l'equació (I-19) amb els parells de dades E_x i $\ln(k_{0,x}f(x))$ obtinguts a intervals de conversió Δx regulars i prou petits per minimitzar l'error interpolant a conversions consecutives. Per a un programa d'escalfament qualsevol cal considerar la relació $T-t$, entre la temperatura i el temps, però en el cas d'experiències isotèrmiques la integració es pot fer de manera simple com:

$$t_{j+1} = t_j + \frac{\Delta x}{\exp(\ln(k_{0,x}f(x)) - E_x/RT)_{x=x_j}} \quad (\text{I-22})$$

On el temps a una conversió $j+1$ es calcula a partir del temps a una conversió j i els paràmetres E_x i $\ln(k_{0,x}f(x))$ avaluats a la conversió j .

Mètode integral isotèrmic

Els mètodes integrals parteixen de la integració de l'equació (I-19) de la següent manera

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t k_0 e^{-E/RT} dt \quad (\text{I-23})$$

on $g(x)$ és una funció integral que representa, com $f(x)$, el mecanisme de reacció. En condicions isotèrmiques, a temperatura constant, la integral anterior es resol com

$$g(x) = \int_0^t k_0 e^{-E/RT} dt = k_0 e^{-E/RT} \int_0^t dt = k_0 e^{-E/RT} t \quad (\text{I-24})$$

on s'ha considerat que k_0 i E són constants en l'interval de conversió 0 a x (conseqüentment, des de temps 0 fins a temps t). Treient logaritmes i reordenant, l'expressió anterior queda com

$$\ln t_{i,x} = \ln \left(\frac{g(x)}{k_{0,x}} \right) + \frac{E_x}{RT_i} \quad (\text{I-25})$$

on $t_{i,x}$ és el temps necessari per a assolir una conversió x a l'experiment a temperatura T_i .

La representació, per al conjunt i de corbes experimentals, de $\ln t_{i,x}$ respecte $1/RT_i$, dóna lloc a una recta amb pendent E_x i ordenada a l'origen $\ln(g(x)/k_{0,x})$. A partir del parell E_x i $\ln(g(x)/k_{0,x})$ per a cada conversió, és possible simular corbes isotèrmiques a qualsevol temperatura només substituint aquests valors i la temperatura corresponent a l'expressió (I-25). A diferència de la informació obtinguda mitjançant el mètode diferencial, no és necessari tenir calculats els paràmetres isoconversionals en intervals regulars i petits per poder fer una simulació isotèrmica a una temperatura qualsevol. Aquesta metodologia és similar al principi de superposició temps-temperatura [1, 41] per a la predicció del curat en programes isotèrmics.

$$\ln t_2 - \ln t_1 = \frac{E(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2} \quad (\text{I-26})$$

on t_1 i t_2 són els temps necessaris per a assolir la mateixa conversió a la temperatura T_1 i T_2 respectivament i E és l'energia d'activació del procés.

Mètodes integrals dinàmics

Per mètodes lineals integrals dinàmics s'entenen aquells que s'apliquen a processos a velocitat d'escalfament β constant. Com que la temperatura T no és constant, en particular $T = T_0 + \beta t$, cal fer el canvi de variable $dt = dT/\beta$

$$g(x) = \int_0^t k_0 e^{-E/RT} dt = \int_{T_0}^T \frac{k_0}{\beta} e^{-E/RT} dT = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (\text{I-27})$$

on T_0 és la temperatura a la qual s'inicia el curat, per sota de la qual no hi ha reacció.

Suposant que només a $T_0 = 0$ no hi pot haver reacció, aquesta expressió queda com

$$g(x) = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (\text{I-28})$$

Aquesta expressió presenta un inconvenient addicional, i és que la integral no té solució analítica sinó que s'ha de resoldre numèricament o aproximar la seva solució amb una expressió compacta. Es defineix una variable $y = E/RT$ tal que, fent el canvi de variable $dy = -E/RT^2 dT = -(R/E)y^2 dT$ de manera que

$$\int_0^T e^{-E/RT} dT = -\frac{E}{R} \int_{\infty}^y \frac{e^{-y}}{y^2} dy = \frac{E}{R} \int_y^{\infty} \frac{e^{-y}}{y^2} dy \quad (\text{I-29})$$

Les solucions numèriques a aquesta integral s'acostumen a expressar de la següent manera

$$\frac{E}{R} \int_y^\infty \frac{e^{-y}}{y^2} dy = \frac{E}{R} p(y) \quad (\text{I-30})$$

On $p(y)$ és una solució aproximada de la integral. La solució més senzilla es basa en l'aproximació de Doyle [42], $\ln p(y) \approx -1.0516y - 5.3305$, que és la base del mètode de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [43, 44]:

$$\ln \beta_i = \ln \left(\frac{k_{0,x} E_x}{g(x) R} \right) - 5.3305 - 1.0516 \frac{E_x}{RT_{i,x}} \quad (\text{I-31})$$

Per tant, de la representació de $\ln \beta_i$ respecte $-1.0516/RT_{i,x}$ en resulta una recta de pendent E_x , que hauria de ser equivalent a la obtinguda mitjançant l'expressió (I-25) corresponent al mètode integral isotèrmic assumint que els paràmetres cinètics dinàmics siguin comparables als isotèrmics, d'acord amb les hipòtesis de l'anàlisi isoconversional.

Una altra solució a $p(y)$ és la de Murray i White [45], $p(y) \approx e^{-y}/y^2$, que és la base del mètode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [46, 47]:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{i,x}^2} \right) = \ln \left(\frac{k_{0,x} R}{g(x) E_x} \right) - \frac{E_x}{RT_{i,x}} \quad (\text{I-32})$$

En aquest cas, l'energia d'activació E_x s'obté de la pendent de la representació de $\ln(\beta/T_{i,x}^2)$ respecte $-1/RT_{i,x}$.

Ambdues solucions formen part, segons Starink [48], de la mateixa família de solucions, que pren la forma $p(y) = e^{-Ay+B}/y^\kappa$, on A , B i κ són tres coeficients que es poden ajustar per a fer

més precisa aquesta solució. La solució de Starink consisteix en una família de mètodes isoconversionals lineals que prenen la forma:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{i,x}^\kappa}\right) = \ln\left(\frac{k_{0,x} E_x^{1-\kappa}}{g(x) R^{1-\kappa}}\right) + B - A \frac{E_x}{RT_{i,x}} \quad (\text{I-33})$$

D'on es veu que, per al mètode de KAS, $A=1$, $B=0$ i $\kappa=2$, i per al FWO, $A=1.0518$, $B=-5.330$ i $\kappa=0$. Un cop coneguda l'energia d'activació E_x , es pot deduir de l'ordenada a l'origen el paràmetre $\ln(g(x)/k_{0,x})$. Aquests dos valors serviran per simular el curat isotèrmic a qualsevol temperatura, a partir de l'expressió (I-25). Tanmateix, la bondat de la simulació dependrà de la precisió de la solució escollida, ja que les diferents solucions $p(y)$ presenten un error diferent en funció dels valors que pugui prendre la variable y [48], és a dir, dels valors de l'energia d'activació E_x i la temperatura de curat T_x . S'ha de tenir en compte que en la deducció de l'expressió per al cas isotèrmic no s'ha hagut de fer cap aproximació matemàtica, la seva solució és exacta. Per altra banda, existeixen solucions $p(y)$ molt més precises, com ara les de Senum i Yang [49], que prenen la forma, $p(y) \approx (e^{-y}/y)h(y)$ on $h(y)$ és un terme racional amb un polinomi de grau $n-1$ al numerador i un de grau n al denominador. Aquesta solució i d'altres [50-52] són, en general, molt més precises que les que es fan servir als mètodes KAS i FWO [48, 53, 54], aplicables a un interval de y molt més ampli, però presenten l'inconvenient que no es poden fer servir per a obtenir l'energia d'activació per linealització.

Diferència entre mètodes diferencials i integrals

Diferents autors han observat discrepàncies entre les energies d'activació obtingudes pel mètode de Friedman, diferencial, i els mètodes integrals. En general, està acceptat que només quan l'energia d'activació és constant, en processos *single-step*, els valors obtinguts amb els diferents mètodes coincideixen [4, 7, 29, 32, 38, 55-57].

La raó més important per a la discrepància existent entre els mètodes diferencials i integrals és la definició dels mètodes integrals [4, 7, 29, 38], independentment de si es tracta de mètodes isotèrmics o dinàmics, en què hi poden haver errors atribuïbles a la precisió de la solució $p(y)$. Per definició, quan es busca la solució dels paràmetres E_x i $k_{0,x}$, s'imposa que ambdós són constants en l'interval de conversió de 0 a x . És a dir, que representen l'energia i el factor preexponencial mitjans de conversió 0 a x . Precisament per això és contradictori que, en molts casos, s'observin variacions en l'energia d'activació obtinguda mitjançant mètodes integrals [58]. Tal i com s'ha dit abans, és amb els mètodes diferencials com s'obté informació més realista del que està passant en un procés, a partir dels canvis en l'energia d'activació [4, 7, 29, 38] i sense l'obligació que E_x i $k_{0,x}$, siguin constants en l'interval 0 a x . Fent servir mètodes integrals també es poden detectar canvis associats a l'existència de diferents processos però poden quedar emmascarats ja que la informació obtinguda incorpora tota la història del procés [4, 7, 29, 38].

Això no vol dir que la informació que es pugui obtenir pels mètodes integrals no sigui vàlida. Per exemple, en termes de simulació de processos isotèrmics, els mètodes diferencials i integrals donen resultats molt semblants, sempre i quan no es barregin dades integrals amb diferencials. Seria un error calcular la corba de curat amb l'expressió diferencial fent servir l'energia d'activació integral, per diferents motius: 1) perquè no es poden confondre valors instantanis (diferencials) amb valors amb història prèvia (integrals) i 2) els mètodes diferencials proporcionen $\ln(k_{0,x}f(x))$ i els mètodes integrals $\ln(k_{0,x}/g(x))$, els paràmetres no són ni tan sols intercanviables sense el coneixement del model cinètic.

3.1.2 Mètodes no lineals

S'anomenen mètodes no lineals aquells mètodes isoconversionals en què els paràmetres cinètics no es puguin obtenir mitjançant regressió linial d'un conjunt d'experiències, de manera senzilla i directa. En particular es mostra el mètode de Vyazovkin i la seva modificació per al càlcul de l'energia diferencial [29, 37, 38, 59], així com la seva adaptació a altres situacions [7].

Mètode de Vyazovkin integral

El mètode original de Vyazovkin [37] parteix de la integral de l'equació de velocitat, expressió (I-23). Es defineix la funció $J(E, T)$ com

$$g(x) = k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt = k_0 J(E, T) \quad (\text{I-34})$$

Donat un conjunt de n corbes experimentals, assumint les hipòtesis isoconversionals, s'ha de complir que

$$k_{0,x} J(E_x, T_{1,x}) = k_{0,x} J(E_x, T_{2,x}) = \dots = k_{0,x} J(E_x, T_{n,x}) \quad (\text{I-35})$$

Aquesta condició d'igualtat es pot satisfer mitjançant la funció

$$\Phi(E_x) = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J(E_x, T_{i,x})}{J(E_x, T_{j,x})} = \min \quad (\text{I-36})$$

on l'energia d'activació E_x s'obté per iteració fins que s'arriba al mínim de la funció Φ . Tanmateix, aquest càlcul és molt complex degut a la integració numèrica de la funció $J(E, T)$ en cada pas d'iteració. En el cas d'un procés a una velocitat d'escalfament β constant, es pot definir una funció $I(E, T)$ com

$$g(x) = \int_0^t k_0 e^{-E/RT} dt \approx \frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{k_0}{\beta} I(E, T) \quad (\text{I-37})$$

D'on es dedueix que $I(E, T) \approx \beta J(E, T)$. La integral $I(E, T)$ es pot expressar, com abans, en termes d'una variable $y = E/RT$ resoldre mitjançant l'aproximació de tercer ordre de Senum i Yang [49], com

$$I(E, T) = \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{E}{R} \int_y^\infty \frac{e^{-y}}{y^2} dy = \frac{E}{R} \frac{e^{-y}}{y} \frac{y^2 + 10y + 18}{y^3 + 12y^2 + 36y + 24} \quad (\text{I-38})$$

Per la hipòtesi d'isoconversionalitat s'ha de complir que

$$\frac{k_{0,x}}{\beta_1} I(E_x, T_{1,x}) = \frac{k_{0,x}}{\beta_2} I(E_x, T_{2,x}) = \dots = \frac{k_{0,x}}{\beta_i} I(E_x, T_{i,x}) \quad (\text{I-39})$$

I per trobar l'energia d'activació llavors s'ha de minimitzar la següent funció

$$\Phi(E_x) = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_x, T_{i,x})/\beta_i}{I(E_x, T_{j,x})/\beta_j} = \min \quad (\text{I-40})$$

S'ha fet servir l'algoritme de resolució proposat a la bibliografia [37]. Per a cada conversió:

- 1) Estimació del valor de E_0 a partir del qual es començarà a iterar, suposant que Φ es pot aproximar, al voltant de la solució, mitjançant una paràbola del tipus $\Phi(E) = a + b(E - E_1) + c(E - E_1)(E - E_2)$
 - a. Es determinen uns valors inicials arbitraris de E_1, E_2 i $E_3 = (E_1 + E_2)/2$.
 - b. Es calculen les funcions $I(E_j, T_{x,i})$ per als valors E_1, E_2 i E_3 i les temperatures $T_{x,i}$ de les diferents experiències dinàmiques i , amb ells, s'avaluen les funcions $\Phi(E_1), \Phi(E_2)$ i $\Phi(E_3)$.
 - c. Es determinen els paràmetres a, b i c de la paràbola pel mètode de Newton per interpolar funcions:

$$a = \Phi(E_1) \quad b = \frac{\Phi(E_2) - \Phi(E_1)}{E_2 - E_1}$$

$$c = \frac{\left(\frac{\Phi(E_2) - \Phi(E_1)}{E_2 - E_1} - \frac{\Phi(E_2) - \Phi(E_1)}{E_2 - E_1} \right)}{E_3 - E_1}$$

- d. Es calcula el valor per a començar a iterar E_0 com el mínim de la paràbola,

$$E_0 = (E_1 + E_2)/2 - b/2c.$$

2) Recerca del mínim de Φ

- a. D'acord amb la bibliografia [37], la solució es troba en un marge molt proper a E_0 , per tant es pot definir un interval inicial de treball $[E_1, E_2]$ amb $E_1 = E_0(1 - \lambda)$ i $E_2 = E_0(1 + \lambda)$, on λ pot ser tan baix com 0.05.
- b. Es defineix un subinterval $\delta = (E_2 - E_1)/m$, on m és un nombre sencer més gran que 2.
- c. Es verifica que E_1 i E_2 es troben, efectivament, als dos costats d'un mínim. Per una banda s'ha de complir que $\Phi(E_1) > \Phi(E_1 + \delta)$; si no, llavors es fa $E_1 = E_1(1 - \lambda)$ fins que es verifica. Per altra banda, s'ha de complir que $\Phi(E_2) > \Phi(E_2 - \delta)$, en cas contrari es fa $E_2 = E_2(1 + \lambda)$ fins que es fa cert.
- d. Es recalcula el subinterval $\delta = (E_2 - E_1)/m$.
- e. Per trobar el mínim, partint de $E_i = E_1$, es fa $E_i = E_i + \delta$ fins que $\Phi(E_i) < \Phi(E_i + \delta)$.
- f. Es defineixen $E_1 = E_1 - \delta$ i $E_2 = E_2 + \delta$ i es comprova que $|E_2 - E_1|/E_1 < \varepsilon$, on ε és una tolerància que es fa servir com a criteri de convergència. Si no es compleix, es torna al punt d. Si es verifica, llavors es pren $E_x = (E_1 + E_2)/2$.

Com es pot veure, aquest procés és molt més complex que no pas la determinació de E_x mitjançant els mètodes lineals. Com la solució $p(y)$ emprada és molt més precisa, els valors obtinguts poden fer-se servir com a criteri de validació dels resultats obtinguts amb els mètodes lineals de KAS i FWO.

Es calcula el factor $g(x)/k_{0,x}$ trobant el valor mitjà de les funcions $I(E, T)$ com

$$\frac{g(x)}{k_{0,x}} = \left(\sum_n I(E_x, T_{i,x}) / \beta_i \right) / n \quad (\text{I-41})$$

La simulació de processos isotèrmics es pot dur a terme amb l'expressió (I-25) i els processos dinàmics a una velocitat d'escalfament β constant amb l'expressió (I-37), trobant T_x que verifiqui la igualtat $g(x)/k_{0,x} = I(E_x, T_x)/\beta$ a la conversió x .

La resolució per a corbes amb programes de temperatura arbitràries és, en procediment, idèntica a l'anterior, sols que la funció a minimitzar aleshores és l'expressió (I-36), on les integral $J(E_x, T_{i,x})$ s'han de resoldre per integració numèrica.

Mètode de Vyazovkin integral modificat

Per a experiments dinàmics a una velocitat d'escalfament β constant, la modificació dels límits de la integral de temperatura de T_0 i T a 0 i T (expressions (I-27) i (I-28) respectivament), permetia la deducció d'una sèrie de solucions d'aquesta integral que donaven lloc als diferents mètodes isoconversionals integrals lineals i no lineals. Aquesta simplificació d'assimilar T_0 a 0 prové de considerar que

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT = \int_0^T e^{-E/RT} dT - \int_0^{T_0} e^{-E/RT} dT \approx \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (\text{I-42})$$

$$\int_0^{T_0} e^{-E/RT} dT \ll \int_0^T e^{-E/RT} dT$$

Tanmateix, aquesta consideració no sempre és certa. Alguns autors han avaluat l'error en el càlcul de la integral de temperatura fent servir o no aquesta simplificació [60]. S'ha determinat que els errors en la determinació de l'energia d'activació es fan significatius quan

la diferència entre T_0 i T és petita i a valors de E baixos. Recapitulant, es pot considerar aquesta temperatura i resoldre el problema tenint en compte que

$$\frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_x} e^{-E/RT} dT = \frac{k_0}{\beta} \left(\int_0^{T_x} e^{-E/RT} dT - \int_0^{T_0} e^{-E/RT} dT \right) = \frac{k_0}{\beta} (I(E, T_x) - I(E, T_0)) \quad (\text{I-43})$$

on les integrals $I(E, T)$ es poden resoldre mitjançant l'aproximació de Senum i Yang vista anteriorment.

Per la hipòtesi d'isoconversionalitat s'ha de complir que [61]

$$\frac{k_{0,x}}{\beta_1} (I(E_x, T_{1,x}) - I(E_x, T_{1,0})) = \dots = \frac{k_{0,x}}{\beta_n} (I(E_x, T_{n,x}) - I(E_x, T_{n,0})) \quad (\text{I-44})$$

I per trobar l'energia d'activació E_x cal trobar el mínim de la funció

$$\Phi(E_x) = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{(I(E_x, T_{i,x}) - I(E_x, T_{i,0})) / \beta_i}{(I(E_x, T_{j,x}) - I(E_x, T_{j,0})) / \beta_j} = \min \quad (\text{I-45})$$

seguint el procediment descrit abans.

Es pot calcular el factor $g(x)/k_{0,x}$ trobant el valor mitjà de les funcions $I(E, T)$ com

$$\frac{g(x)}{k_{0,x}} = \left(\sum_n (I(E_x, T_{i,x}) - I(E_x, T_{i,0})) / \beta_i \right) / n \quad (\text{I-46})$$

L'inconvenient d'aquest mètode és la definició de les temperatures $T_{i,0}$ per a les diferents experiències dinàmiques. Els valors E_x i $g(x)/k_{0,x}$ determinats per aquest procediment poden ser diferent als obtinguts mitjançant altres mètodes però alhora més correctes. Per a simular un procés dinàmic, a una velocitat d'escalfament β només cal trobar T_x que verifiqui igualtat

$g(x)/k_{0,x} = (I(E_x, T_x) - I(E_x, T_0))/\beta$ a la conversió x , amb l'inconvenient de determinar la T_0 adequada per a la simulació dinàmica.

Mètode de Vyazovkin diferencial

Aquesta modificació del mètode de Vyazovkin [29, 38, 55] respon a la incongruència vista anteriorment amb els mètodes integrals lineals: que l'energia d'activació aparent variï amb el grau de conversió quan, per definició, es tracta com a constant des de conversió 0 fins a x . L'equació de partida és una integració de l'expressió de la velocitat de reacció de diferent manera a com s'ha fet abans:

$$\int_{x-\Delta x}^x \frac{dx}{f(x)} = \int_{t_{x-\Delta x}}^{t_x} k_0 e^{-E/RT} dt \quad (\text{I-47})$$

On t_x i $t_{x-\Delta x}$ són el temps corresponents a les conversions x i $x-\Delta x$ respectivament. Fent prou petit l'interval Δx , la consideració d'energia d'activació constant en aquest interval és prou certa i tampoc no és cap impediment per què pugui variar amb el grau de conversió. El fet que sigui constant només en un interval tan reduït la fa assimilable a un valor instantani, per tant diferencial. Aquesta integral és equivalent a:

$$\int_{x-\Delta x}^x \frac{dx}{f(x)} = g(x) - g(x - \Delta x) \quad (\text{I-48})$$

I, si es té en compte que

$$k_0 f(x) = k_0 \frac{dx}{dg(x)} \approx k_0 \frac{\Delta x}{g(x) - g(x - \Delta x)} = \frac{\Delta x}{\int_{t_{x-\Delta x}}^{t_x} e^{-E/RT} dt} \quad (\text{I-49})$$

del resultat de resoldre la integral (I-47) s'obté no només una energia d'activació que, a efectes pràctics, es pugui comportar com diferencial, sinó que es poden obtenir uns paràmetres $k_0 f(x)$ equivalents als que es podien obtenir mitjançant el mètode de Friedman.

Per al cas d'un programa de temperatura amb velocitat d'escalfament β constant, la integral que s'ha de resoldre és pot expressar com [7]:

$$\int_{t_{x-\Delta x}}^{t_x} k_0 e^{-E/RT} dt \simeq \frac{k_0}{\beta} \int_{T_{x-\Delta x}}^{T_x} e^{-E/RT} dT = \frac{k_0}{\beta} \left(\int_0^{T_x} e^{-E/RT} dT - \int_0^{T_{x-\Delta x}} e^{-E/RT} dT \right) = \frac{k_0}{\beta} (I(E, T_x) - I(E, T_{x-\Delta x})) \quad (\text{I-50})$$

on les integrals $I(E, T)$ es poden resoldre mitjançant l'aproximació de Senum i Yang vista anteriorment.

Per la hipòtesi d'isoconversionalitat s'ha de complir que

$$\frac{k_{0,x}}{\beta_1} (I(E_x, T_{1,x}) - I(E_x, T_{1,x-\Delta x})) = \dots = \frac{k_{0,x}}{\beta_n} (I(E_x, T_{n,x}) - I(E_x, T_{n,x-\Delta x})) \quad (\text{I-51})$$

I per trobar l'energia d'activació E_x cal trobar el mínim de la funció

$$\Phi(E_x) = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{(I(E_x, T_{i,x}) - I(E_x, T_{i,x-\Delta x})) / \beta_i}{(I(E_x, T_{j,x}) - I(E_x, T_{j,x-\Delta x})) / \beta_j} = \min \quad (\text{I-52})$$

De manera anàloga, es pot calcular

$$k_{0,x} f(x) \simeq k_{0,x} \frac{\Delta x}{g(x) - g(x - \Delta x)} = \frac{n \Delta x}{\sum_n \left[(I(E_x, T_{i,x}) - I(E_x, T_{i,x-\Delta x})) / \beta_i \right]} \quad (\text{I-53})$$

Per a simular corbes amb un programa de temperatura arbitrari cal fer una integració numèrica de l'expressió (I-19) amb els valors de E_x i $k_{0,x}f(x)$ obtinguts a Δx regulars i considerant la relació $T-t$ del programa d'escalfament. El cas particular isotèrmic es resol amb l'expressió (I-22).

S'ha observat que els resultats que s'obtenen mitjançant aquest mètode són equivalents [4, 7, 38] als que s'obtenen mitjançant el mètode de Friedman. La complicació del mètode, que a priori no condueix a millors resultats, pot estar justificada pel fet que parteix de dades integrals i que la seva diferenciació numèrica a intervals de conversió regulars, tot i perdre precisió, permet reduir el soroll de la senyal dx/dt derivada de la senyal integral obtinguda amb algunes tècniques experimentals com la TGA [38].

Mètode de Vyazovkin del valor mitjà

S'ha proposat una modificació addicional dels mètodes de Vyazovkin per al càlcul de l'energia d'activació mitja [7]. Tant el mètode integral com el diferencial consideren una energia d'activació constant en un cert interval de conversions, en el primer cas de l'inici fins a una conversió x , una energia integral, i en el segon es considera un interval pràcticament diferencial, que fa que sigui equivalent al mètode de Friedman. D'acord amb aquesta filosofia, es proposa la següent integració:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{f(x)} = \int_{t_1}^{t_2} k_0 e^{-E/RT} dt \quad (\text{I-54})$$

que, adaptada al cas d'un programa de temperatura amb velocitat d'escalfament β constant

$$\begin{aligned} \int_{t_{x_1}}^{t_{x_2}} k_0 e^{-E/RT} dt &\approx \frac{k_0}{\beta} \int_{T_{x_1}}^{T_{x_2}} e^{-E/RT} dT = \frac{k_0}{\beta} \left(\int_0^{T_{x_2}} e^{-E/RT} dT - \int_0^{T_{x_1}} e^{-E/RT} dT \right) = \\ &= \frac{k_0}{\beta} (I(E, T_{x_2}) - I(E, T_{x_1})) \end{aligned} \quad (\text{I-55})$$

La condició d'isoconversionalitat imposa

$$\frac{k_{0,\bar{x}}}{\beta_1} \left(I(E_{\bar{x}}, T_{1,x_2}) - I(E_{\bar{x}}, T_{1,x_1}) \right) = \dots = \frac{k_{0,\bar{x}}}{\beta_n} \left(I(E_{\bar{x}}, T_{n,x_2}) - I(E_{\bar{x}}, T_{n,x_1}) \right) \quad (\text{I-56})$$

I per trobar l'energia d'activació mitjana E_x cal trobar el mínim de la funció

$$\Phi(E_x) = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\left(I(E_{\bar{x}}, T_{i,x_2}) - I(E_{\bar{x}}, T_{i,x_1}) \right) / \beta_i}{\left(I(E_{\bar{x}}, T_{j,x_2}) - I(E_{\bar{x}}, T_{j,x_1}) \right) / \beta_j} = \min \quad (\text{I-57})$$

Aquesta definició és més coherent que calcular el valor mitjà de l'energia d'activació diferencial en un interval determinat ja que s'imposa que l'energia sigui constant en aquest interval. Aquest valor mitjà serà útil més endavant quan s'estudiïn els mètodes de determinació del model cinètic, i de fet només té sentit quan es calcula en intervals de conversió en què s'hagi vist que la variació de l'energia d'activació diferencial sigui poc significativa on, suposadament, només tingui lloc un procés i per tant tingui sentit provar d'esbrinar quin model cinètic pot seguir.

3.1.3 Altres mètodes isoconversionals

De manera similar als mètodes no lineals de Vyazovkin, Budrugaac [61, 62] ha desenvolupat un mètode per al càlcul de l'energia diferencial. Donat un conjunt de n experiències dinàmiques, amb una velocitat d'escalfament β constant, tenint en compte que

$$f(x) = \frac{(dx/dt)}{k_0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{\beta}{k_0} \left(\frac{dx}{dT}\right) \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-58})$$

s'ha de complir, per isoconversionalitat, la següent igualtat

$$\beta_1 \left(\frac{dx}{dT} \right)_1 \exp \left(\frac{E_x}{RT_{1,x}} \right) = \dots = \beta_n \left(\frac{dx}{dT} \right)_n \exp \left(\frac{E_x}{RT_{n,x}} \right) \quad (\text{I-59})$$

Es pot definir una funció que presenta un mínim per al valor de E_x correcte

$$\Phi(E_x) = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\beta_i \left(\frac{dx}{dT} \right)_i \exp \left(\frac{E_x}{RT_{i,x}} \right)}{\beta_j \left(\frac{dx}{dT} \right)_j \exp \left(\frac{E_x}{RT_{j,x}} \right)} = \min \quad (\text{I-60})$$

Aquest mètode és, de fet, equivalent al mètode de Vyazovkin diferencial

$$\frac{1}{\beta} (I(E, T_x) - I(E, T_{x-\Delta x})) = \frac{1}{\beta} \int_{T_{x-\Delta x}}^{T_x} e^{-E/RT} dT \approx \frac{1}{\beta} \Delta T \exp \left(-\frac{E}{RT_\xi} \right) \quad (\text{I-61})$$

On $\Delta T = T_x - T_{x-\Delta x}$ i $T_{x-\Delta x} < T_\xi < T_x$. Aquesta expressió es pot modificar encara més:

$$\frac{1}{\beta} \Delta T \exp \left(-\frac{E}{RT_\xi} \right) = \frac{\Delta x}{\beta \frac{\Delta x}{\Delta T} \exp \left(\frac{E}{RT_\xi} \right)} \quad (\text{I-62})$$

que, fent Δx i ΔT prou petits, llavors $\Delta x/\Delta T \approx dx/dT$. La condició d'isoconversionalitat (36) es pot reescriure com

$$\frac{\Delta x}{\beta_1 \left(\frac{\Delta x}{\Delta T} \right)_1 \exp \left(\frac{E_x}{RT_{1,x,\xi}} \right)} = \dots = \frac{\Delta x}{\beta_n \left(\frac{\Delta x}{\Delta T} \right)_n \exp \left(\frac{E_x}{RT_{n,x,\xi}} \right)} \quad (\text{I-63})$$

o, el que és el mateix, en una expressió equivalent a la de Budrugaac:

$$\beta_1 \left(\frac{\Delta x}{\Delta T} \right)_1 \exp \left(\frac{E_x}{RT_{1,x,\xi}} \right) = \dots = \beta_n \left(\frac{\Delta x}{\Delta T} \right)_n \exp \left(\frac{E_x}{RT_{n,x,\xi}} \right) \quad (\text{I-64})$$

El mètode descrit per Ortega [63] parteix de la mateixa integral que el mètode diferencial de Vyazovkin:

$$g(x) - g(x - \Delta x) = \int_{t_{x-\Delta x}}^{t_x} k_0 e^{-E/RT} dt \approx k_0 \Delta t \exp(-E/RT) \quad (\text{I-65})$$

Assumint que l'interval Δx és prou petit, l'error de considerar que l'energia d'activació E és constant és també petit. Reordenant aquesta expressió resulta:

$$\ln(t_{i,x} - t_{i,x-\Delta x}) = \ln \left(\frac{g(x) - g(x - \Delta x)}{k_{0,x}} \right) + \frac{E_x}{RT_{i,x}} \quad (\text{I-66})$$

On $t_{i,x}$ i $t_{i,x-\Delta x}$ són el temps corresponents a la conversió x i $x-\Delta x$ per a la corba i . Aquesta expressió permet obtenir per regressió lineal l'energia d'activació E_x a partir d'un conjunt d'experiències amb programes de temperatura arbitraris. En particular, per a programes dinàmics amb velocitat d'escalfament constant:

$$\ln \left(\frac{T_{i,x} - T_{i,x-\Delta x}}{\beta_i} \right) = \ln \left(\frac{g(x) - g(x - \Delta x)}{k_{0,x}} \right) + \frac{E_x}{RT_{i,x}} \quad (\text{I-67})$$

I per a programes isotèrmics

$$\ln(t_{i,x} - t_{i,x-\Delta x}) = \ln \left(\frac{g(x) - g(x - \Delta x)}{k_{0,x}} \right) + \frac{E_x}{RT_i} \quad (\text{I-68})$$

On ara la temperatura T_i no depèn del grau de conversió, cosa que, per tant, permet també calcular un valor mitjà d'energia d'activació entre conversions x_1 i x_2 en experiències isotèrmiques com:

$$\ln(t_{i,x_2} - t_{i,x_1}) = \ln\left(\frac{g(x_2) - g(x_1)}{k_0}\right) + \frac{E}{RT_i} \quad (\text{I-69})$$

3.1.4 Exemple de resultats amb diferents mètodes isoconversionals

S'ha calculat l'energia d'activació isoconversional en dos exemples a partir de les corbes DSC dinàmiques a diferents β fent servir algunes de les metodologies isoconversionals esmentades anteriorment. S'han calculat des de conversió 0.01 a 0.99, fent servir un pas de conversió Δx de 0.01. Per als mètodes de Vyazovkin s'han fet servir els següents paràmetres: $E_1 = 20000$ i $E_2 = 200000$ per a l'estimació de la paràbola, i $\lambda = 0.1$. $m = 7$, $\varepsilon = 0.0001$ per a la solució del mínim; aquesta combinació permet determinar E_x amb 20-25 avaluacions de la funció $\Phi(E)$. Per als mètodes de Vyazovkin diferencial i integral modificat s'ha extrapolat la temperatura $T_{i,0}$ a partir de les dades de conversió de 0.01 a 0.03.

Exemple 1

Aquest exemple consisteix en el curat d'una formulació de DGEBA-s(γ BL) 1:2 curada amb DBN [7] semblant a les que s'analitzaran al capítol III. La Figura I-22 mostra les corbes velocitat-conversió del curat d'aquesta formulació, d'on es pot veure com el procés és simple i segurament *single-step*, amb una energia d'activació constant o estable. A més, es pot observar com el màxim de velocitat durant el curat es troba a la mateixa conversió per a totes les velocitats d'escalfament, fet que dóna validesa a les hipòtesis d'isoconversionalitat.

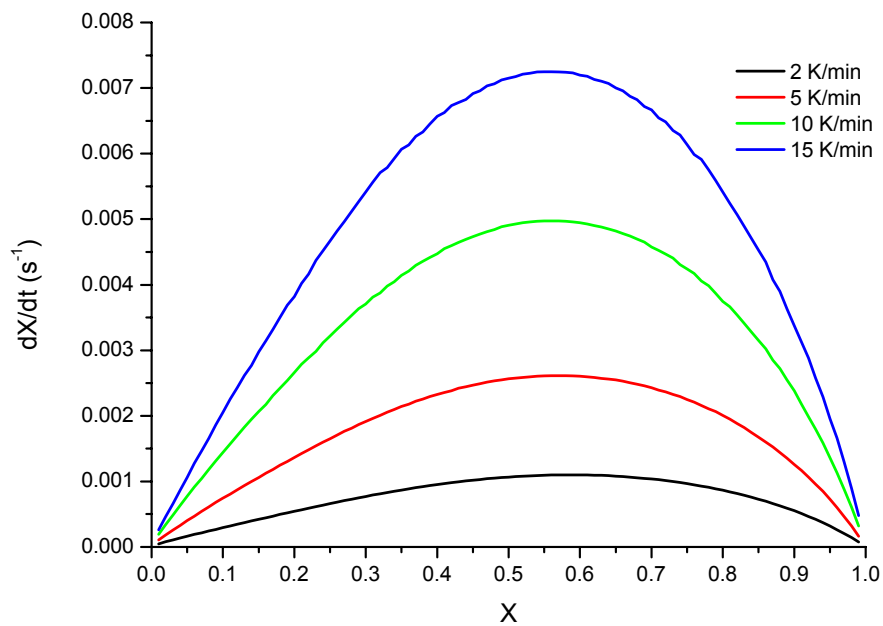


Figura I-22: Corbes de $dx/dt-x$ a diferents velocitats d'escalfament del curat de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:2 curada amb DBN.

La Figura I-23 mostra els resultats de l'anàlisi de l'energia d'activació durant el procés de curat obtinguts mitjançant algunes de les diferents metodologies isoconversionals

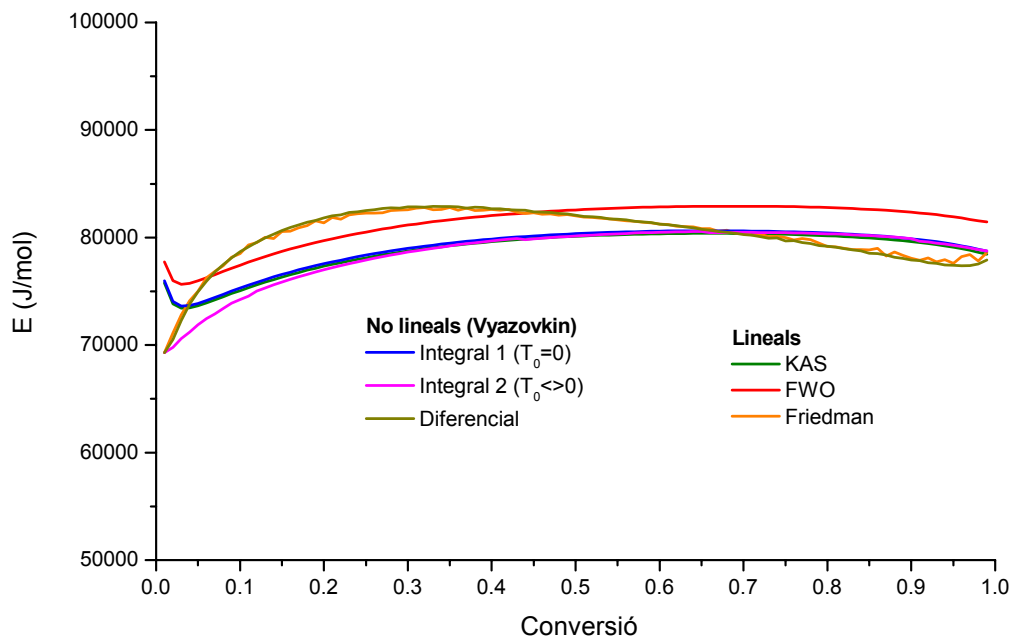


Figura I-23: Energia d'activació per al sistema DGEBA-s(γ BL) 1:2 curada amb DBN calculada mitjançant diferents mètodes lineals i no lineals.

La Figura I-23 posa de manifest les diferents característiques esmentades abans:

- 1) La bona correspondència entre els mètodes de Friedman i el de Vyazovkin diferencial, la diferència més significativa el menor soroll en la última, potser degut a la diferenciació numèrica implícita en el mètode a partir de les dades integrals.
- 2) La bona correspondència entre els mètodes de KAS i el de Vyazovkin integral i l'allunyament del mètode de FWO, fet que posa de manifest que, per al curat d'aquest sistema, la solució del mètode KAS és més precisa.
- 3) La discrepància entre els mètodes integrals de KAS, FWO i el de Vyazovkin integral 1 respecte els mètodes diferencials de Friedman i Vyazovkin. Aquesta diferència és especialment significativa a l'inici del procés, ja que les corbes integrals haurien de contenir la història del curat, a l'inici també, i els valors inicials de les integrals són significativament més grans que els de les diferencials.

- 4) La discrepància entre les solucions de Vyazovkin integral 1 i la integral 2, degut a la consideració en el primer cas de $T_0 = 0$ i en el segon escollir una T_0 corresponent a l'inici del curat. Aquesta diferència s'escurça conforme avança la reacció, ja que la temperatura es fa prou llunyana de T_0 com per què aquest error en el càlcul de l'energia sigui poc important.
- 5) Aquesta modificació fa, a més, que el comportament sigui consistent amb el de les corbes diferencials. No només l'energia inicial és la mateixa que amb el diferencial sinó que l'evolució de la corba integral reflecteix, en tot moment, l'històric de la corba diferencial.

A partir dels valors de $g(x)/k_{0,x}$ i E_x obtinguts per als mètodes diferencials s'ha simulat el curat isotèrmic a 120°C mitjançant l'expressió (I-25). En el cas dels valors $k_{0,x}f(x)$ i E_x obtinguts amb els mètodes diferencials, s'ha fet servir l'expressió (I-22). La Figura I-24 mostra les diferències entre les diferents corbes.

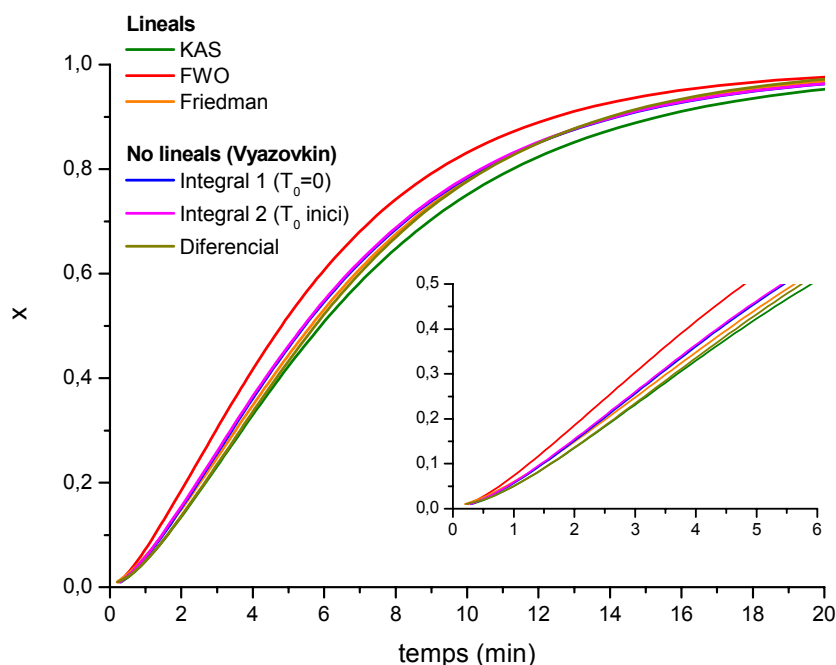


Figura I-24: Simulació isotèrmica a 120°C del curat del DGEBA-s(γ BL) 1:2 curada amb DBN a partir de les dades isoconversionals obtingudes mitjançant diferents mètodes lineals i no lineals.

Prenent com a referència la corba del mètode de Vyazovkin integral 2, es pot veure com la dels mètodes FWO i KAS són les que se n'allunyen més, sobretot el primer, degut a l'error sistemàtic de fer servir una aproximació inadequada per a la obtenció dels paràmetres cinètics. El mètode de Vyazovkin integral 1 dóna exactament els mateixos resultats que el 2, tot i la diferència en l'energia d'activació a l'inici. El motiu deu ser un efecte de compensació entre $g(x)/k_{0,x}$ i E_x . Ambdues solucions diferencials donen resultats molt semblants i propers a les corbes integrals, cosa que valida la bondat dels resultats obtinguts amb els mètodes de Vyazovkin integrals.

Exemple 2

S'ha analitzat el curat d'una formulació d'una resina BCDE amb 1 phr de triflat de lantà ($\text{La}(\text{OTf})_3$) com a iniciador [4, 5]. La Figura I-25 mostra com el procés de curat és més complex que a l'exemple anterior, ja que presenta, com a mínim, dos processos caracteritzats per un pic al voltant de conversió 0.7 i una espatlla al final del curat.

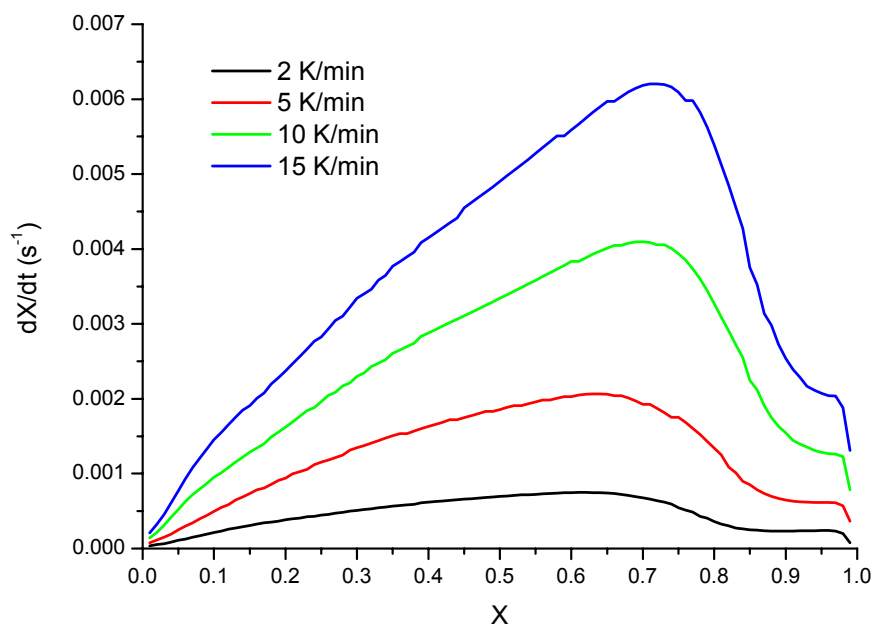


Figura I-25: Corbes $dx/dt-x$ a diferents velocitats d'escalfament del curat de la resina cicloalifàtica amb 1 phr de $\text{La}(\text{OTf})_3$.

Com abans, de manera qualitativa l'anàlisi isoconversional sembla possible. En aquest cas s'han fet servir només els mètodes de Vyazovkin integral modificat i diferencial. La Figura I-26 mostra les energies d'activació integral i diferencial d'aquest exemple i l'anterior.

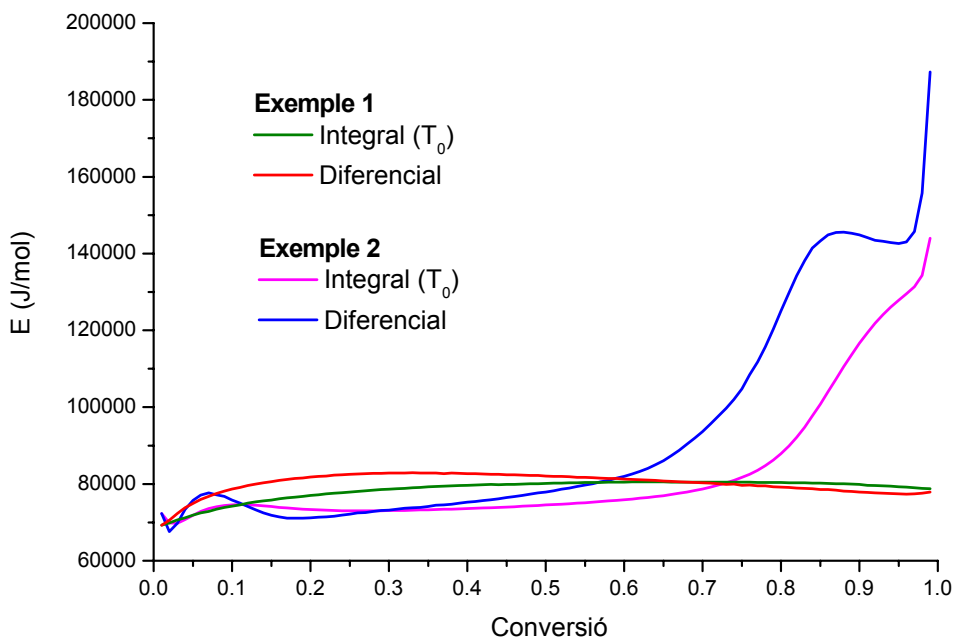


Figura I-26: Comparació de les energies d'activació diferencial i integral per al curat dels sistemes dels exemples 1 i 2 d'aquesta secció.

En aquest exemple, al contrari que a l'exemple 1 es veu com els valors d'energia són constants fins a una conversió de 0.5 i s'incrementen de manera molt important cap al final del procés, d'acord amb l'aparició d'un segon procés a les corbes velocitat-conversió de la Figura I-25. Aquest canvi, que és molt visible amb l'evolució de l'energia diferencial, queda atenuat a l'energia integral, ja que per definició el seu valor correspon a un històric del procés, per tant variacions instantànies de l'energia i que poden posar de manifest l'existència de processos complexos poden quedar ocultes [4]. Això fa que la diferència entre els valors integral i diferencial pugui arribar a ser molt gran, cosa que pot arribar a ser motiu de confusió quan es comparen dades de diferents fonts. Aquests i altres motius fan que sigui molt important conèixer la definició i el significat de l'energia integral i diferencial, i la possibilitat de fer anàlisis posteriors basats en la constància d'energia d'activació.

3.2 DETERMINACIÓ DEL MODEL CINÈTIC

Un dels objectius de l'anàlisi cinètica és la determinació d'un model cinètic que descriu de manera adequada el procés, és a dir, que sigui reflexe del mecanisme químic que hi té lloc. La obtenció d'una expressió compacta del model cinètic que satisfegi aquest requeriment no sempre és possible sense un coneixement a priori del procés químic. Per exemple, en sistemes termoestables epoxi-amina s'acostumen a emprar models fenomenològics de tipus autocatalític [1, 64-67] que reflecteixen l'efecte d'autoacceleració d'aquests sistemes per la reacció entre grups epoxi i amina que condueix a la formació de grups hidroxil que catalitzen la reacció, com ara $dx/dt = k x^m (1-x)^n$ o $dx/dt = (k_1 + k_2 x^m)(1-x)^n$. En molts casos és possible que el procés no sigui simple sinó una superposició de diferents processos químics, on a més s'hagi de considerar altres processos de tipus físic, com ara reacció controlada per difusió [1, 68, 69]

Es farà esment d'alguns mètodes *model-fitting* per a la determinació del model cinètic, a partir d'una col·lecció de models *single-step*. Uns mètodes es basen en una regressió numèrica lineal, i els altres es basen en la representació gràfica d'unes funcions. Aquests mètodes presenten, en general, unes limitacions importants [27, 28, 30]

- 1) Només són aplicables, estrictament parlant, en processos *single-step* amb energia d'activació constant.
- 2) Els models cinètics poden no representar de manera adequada el procés tot i donar una bona regressió. Un criteri de validació purament estadístic a vegades no pot ser suficient ja que pot conduir a la obtenció de paràmetres cinètics irrealment.
- 3) El model cinètic pot ser completament desconegut.
- 4) Els mètodes gràfics precisen d'informació prèvia sobre l'energia d'activació del sistema per tal de determinar correctament el model cinètic [70, 71], en especial en l'anàlisi d'experiències dinàmiques.

Molts d'aquests inconvenients es poden solucionar si es parteix d'un coneixement previ del procés reactiu, com ara el model cinètic en reaccions conegudes com la condensació epoxi-

amina, o per exemple l'energia d'activació isoconversional, que es pot fer servir com a criteri de validació en cas que el model sigui a priori desconegut. La Taula I-4 mostra alguns d'aquests models i famílies [26, 72, 73].

<i>Model</i>	$f(x)$	$g(x)$
D1	$\frac{1}{2x}$	x^2
D2	$-\frac{1}{\ln(1-x)}$	$(1-x)\ln(1-x) + x$
D3	$\frac{3}{2} \frac{(1-x)^{2/3}}{(1-(1-x)^{1/3})}$	$(1-(1-x)^{1/3})^2$
D4	$\frac{3}{2} \frac{(1-x)^{1/3}}{(1-(1-x)^{1/3})}$	$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3}$
Ordre n	$(1-x)^n$	$-\ln(1-x) \quad (n=1)$ $\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} \quad (n \neq 1)$
R-n (R2, R3)	$n(1-x)^{1-1/n}$	$1-(1-x)^{1/n}$
A-n (A2, A3)	$n(1-x)(-\ln(1-x))^{1-1/n}$	$(-\ln(1-x))^{1/n}$
Potència n	$nx^{1-1/n}$	$x^{1/n}$
Autocatalítics	$x^m(1-x)^n$	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1-x}{x}\right)^{1-n} \quad (n+m=2, n \neq 1)$ $\frac{1}{n-1} \left(\frac{1-x}{x}\right)^{1-n} + \frac{1}{n-2} \left(\frac{1-x}{x}\right)^{2-n} \quad (n+m=3, n \neq 1, 2)$

Taula I-4: Models i famílies de models cinètics en forma diferencial $f(x)$ o integral $g(x)$ utilitzades. Les famílies de models D, R i A representen models difusius, de contracció i de tipus Avrami respectivament.

3.2.1 Mètodes de regressió numèrica

Mètode diferencial isotèrmic

Aquest mètode parteix de l'equació cinètica que en forma logarítmica pren la forma:

$$\ln dx/dt = \ln k + \ln f(x) \quad (\text{I-70})$$

Donat un conjunt de models cinètics, el correcte hauria de donar una recta amb pendent 1 i ordenada a l'origen la constant cinètica. En molts casos es pot treballar amb models amb paràmetres ajustables (veure Taula I-4), com per exemple els models autocatalítics del tipus $f(x) = x^m (1-x)^n$, pels quals

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln k + m \ln x + n \ln(1-x) = \ln k + m \left(\ln x + \frac{n}{m} \ln(1-x) \right) \quad (\text{I-71})$$

La relació entre m i n es pot trobar a partir de la condició d'autocatàlisi de $d^2x/dt^2 = 0$, d'on resulta la relació

$$\frac{n}{m} = \frac{x_p}{1-x_p} \quad (\text{I-72})$$

on x_p és la conversió al màxim de velocitat que s'observa en aquests sistemes autocatalítics. Des del punt de vista isotèrmic, la representació de $\ln(dx/dt)$ respecte $\ln x + (n/m)\ln(1-x)$ dóna una recta amb pendent l'ordre d'autocatàlisi m i ordenada a l'origen la constant cinètica k . A partir d'un conjunt d'experiències isotèrmiques es podria determinar els paràmetres d'Arrhenius E i $\ln k_0$. En sistemes reactius d'ordre n , amb $f(x) = (1-x)^n$, la representació de $\ln(dx/dt)$ respecte $\ln(1-x)$ condueix a la obtenció directament de l'ordre de reacció i la constant cinètica.

Mètode integral isotèrmic

Aquest mètode parteix de la integral de la equació de la velocitat de reacció en condicions isotèrmiques que, en forma logarítmica, s'expressa com

$$\ln g(x) = \ln k + \ln t \quad (\text{I-73})$$

La representació de $\ln g(x)$ respecte $\ln t$ per al model cinètic correcte hauria de donar una recta de pendent 1 i una ordenada a l'origen $\ln k$. A partir d'un seguit d'experiències a diferents temperatures els diferents valors de $\ln k$ es farien servir per a determinar els paràmetres d'Arrhenius $\ln k_0$ i E . Es pot comprovar quin és el millor mètode mitjançant la representació gràfica del grau de conversió x respecte el temps reduït t_x/t_{ref} , on t_x i t_{ref} són els temps a una conversió x i a una conversió referència x_{ref} , respectivament, per comparació amb les corbes reduïdes $g(x)/g(x_{ref})$ calculades per a cada model cinètic [30]. Aquest és un cas particular del mètode de les corbes reduïdes integral [74] que es veurà posteriorment.

Mètode diferencial dinàmic

Aquest mètode [1, 4, 68, 75, 76] es pot fer servir en general per a processos sota un programa de temperatura arbitrari. Aquest mètode parteix de l'equació diferencial:

$$\ln \frac{(dx/dt)_{i,x}}{f(x)} = \ln k_0 - E/RT_{i,x} \quad (\text{I-74})$$

Escollit un model cinètic $f(x)$, la regressió lineal dels parells $\ln((dx/dt)_{i,x}/f(x))$ i $-1/RT_{i,x}$ per a totes les conversions dóna com a pendent E i una ordenada a l'origen k_0 .

Mètode integral dinàmic de Coats-Redfern

El mètode de Coats-Redfern [52], que es fa servir per a determinar el model cinètic a partir d'experiments dinàmics amb una velocitat d'escalfament β constant, presenta la següent forma

$$\ln\left(\frac{g(x)}{T_{i,x}^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{\beta_i E}\right) \left(1 - \frac{2R\bar{T}}{E}\right) - \frac{E}{RT_{i,x}} \quad (\text{I-75})$$

On \bar{T} és una temperatura mitja durant l'experiment, i s'assumeix que l'energia d'activació E i el factor preexponencial k_0 són constants durant tot el procés, que es pot descriure mitjançant una funció integral $g(x)$ senzilla. Una simplificació addicional, considerant que $E \gg 2R\bar{T}$, condueix a una expressió més compacta que, reordenada, correspon amb el mètode isoconversional KAS vist anteriorment:

$$\ln\left(\frac{g(x)}{T_{i,x}^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{\beta_i E}\right) - \frac{E}{RT_{i,x}} \quad (\text{I-76})$$

Escollit un model cinètic $g(x)$, la regressió lineal dels parells $\ln(g(x)/T_{i,x}^2)$ i $-1/RT_{i,x}$ per a totes les conversions dona com a pendent E i una ordenada a l'origen que permet deduir k_0 .

Mètodes compostos

Els mètodes compostos s'apliquen, a diferència del diferencial dinàmic i el de Coats-Redfern, a un conjunt de corbes en comptes d'una sola. La versió integral [77, 78] parteix del mètode de Coats-Redfern aplicat a un conjunt de corbes amb velocitats d'escalfament β_i constants:

$$\ln\left(\frac{\beta_i g(x)}{T_{i,x}^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) - \frac{E}{RT_{i,x}} \quad (\text{I-77})$$

on per regressió lineal del conjunt d'experiències s'obté una única energia d'activació vàlida per a cada model. La versió diferencial [70] fa ús de la mateixa equació que el mètode per a una sola corba.

$$\ln \frac{(dx/dt)_{i,x}}{f(x)} = \ln k_0 - E/RT_{i,x} \quad (\text{I-78})$$

3.2.2 Mètodes de corbes reduïdes

Aquests mètodes [70, 74, 79, 80] parteixen del concepte de temps reduït d'Ozawa [58, 81], obtingut a partir de la integració de l'expressió (I-19). El temps reduït θ es defineix com:

$$\theta = \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (\text{I-79})$$

De manera que

$$\frac{d\theta}{dt} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-80})$$

Aquesta expressió, combinada amb la de la velocitat, resulta en:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 f(x) \frac{d\theta}{dt} \quad (\text{I-81})$$

Que, reordenada, dóna

$$\frac{dx}{d\theta} = k_0 f(x) = \frac{dx}{dt} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-82})$$

Aquesta expressió es pot integrar de la següent manera:

$$\theta = \int_0^{\theta} d\theta = \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt = \int_0^x \frac{1}{k_0 f(x)} dx = \frac{g(x)}{k_0} \quad (\text{I-83})$$

Mètode diferencial

A partir de l'expressió diferencial (I-82) es poden generar unes corbes reduïdes prenent com a referència la conversió $x = 0.5$ a partir dels diferents models cinètics $f(x)$.

$$\frac{(dx/d\theta)_x}{(dx/d\theta)_{0.5}} = \frac{f(x)}{f(0.5)} \quad (\text{I-84})$$

Aquestes corbes es poden comparar, conversió a conversió, amb les corbes experimentals calculades com

$$\frac{(dx/d\theta)_x}{(dx/d\theta)_{0.5}} = \frac{(dx/dt)_x \exp(E/RT_x)}{(dx/dt)_{0.5} \exp(E/RT_{0.5})} \quad (\text{I-85})$$

On cal conèixer el valor, en principi constant, de l'energia d'activació del procés, o bé determinar un valor mitjà a partir dels mètodes isoconversionals modificats tant dinàmics com isotèrmics. En particular, per a experiències isotèrmiques el mètode es redueix a comparar les corbes teòriques calculades amb $f(x)$ amb les corbes experimentals

$$\frac{(dx/d\theta)_x}{(dx/d\theta)_{0.5}} = \frac{(dx/dt)_x}{(dx/dt)_{0.5}} \quad (\text{I-86})$$

que no precisen del coneixement de l'energia d'activació del procés.

Mètode integral

A partir de l'expressió integral (I-83) es poden calcular unes corbes reduïdes per als diferents models cinètics expressats en la seva forma integral $g(x)$:

$$\frac{\theta_x}{\theta_{0.5}} = \frac{g(x)}{g(0.5)} \quad (\text{I-87})$$

Aquestes corbes es poden comparar amb les corbes experimentals calculades a partir de la funció integral (I-79), de manera que, en experiències isotèrmiques, es pot calcular sense el coneixement de l'energia d'activació del procés com

$$\frac{\theta_x}{\theta_{0.5}} = \frac{\int_0^{t_x} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt}{\int_0^{t_{0.5}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt} = \frac{t_x}{t_{0.5}} \quad (\text{I-88})$$

I en el cas d'experiències dinàmiques a una velocitat d'escalfament constant

$$\frac{\theta_x}{\theta_{0.5}} = \frac{\int_0^{t_x} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt}{\int_0^{t_{0.5}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt} \approx \frac{\frac{1}{\beta} \int_0^{T_x} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT}{\frac{1}{\beta} \int_0^{T_{0.5}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT} = \frac{p(y_x)}{p(y_{0.5})} \quad (\text{I-89})$$

On $p(y)$ és una solució de la integral de temperatura, $y_{0.5} = E/RT_{0.5}$ i $y_x = E/RT_x$. Fent servir la solució de Murray s'obté la següent expressió [82], on sí és necessari un coneixement previ de l'energia d'activació:

$$\frac{\theta_x}{\theta_{0.5}} = \frac{\exp(-E/RT_x) T_x^2}{\exp(-E/RT_{0.5}) T_{0.5}^2} \quad (\text{I-90})$$

Mètode combinat

El mètode combinat fa ús de la forma diferencial i integral del temps reduït. Sabent que $dx/d\theta = k_0 f(x) = (dx/dt) \exp(E/RT)$ i $\theta = g(x)/k_0$ es poden representar les següents corbes reduïdes per als diferents models cinètics:

$$\frac{\theta_x (dx/d\theta)_x}{\theta_{0.5} (dx/d\theta)_{0.5}} = \frac{f(x)g(x)}{f(0.5)g(0.5)} = \frac{z(x)}{z(0.5)} \quad (\text{I-91})$$

Aquestes corbes teòriques es poden comparar amb les corbes experimentals calculades de la següent manera

$$\frac{\theta_x (dx/d\theta)_x}{\theta_{0.5} (dx/d\theta)_{0.5}} = \frac{\int_0^{t_x} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt (dx/dt)_x \exp(E/RT_x)}{\int_0^{t_{0.5}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt (dx/dt)_{0.5} \exp(E/RT_{0.5})} \quad (\text{I-92})$$

Per al cas d'una experiència isotèrmica, l'expressió anterior queda:

$$\frac{\theta_x (dx/d\theta)_x}{\theta_{0.5} (dx/d\theta)_{0.5}} = \frac{t_x (dx/dt)_x}{t_{0.5} (dx/dt)_{0.5}} \quad (\text{I-93})$$

Per a una experiència dinàmica a una velocitat d'escalfament β constant:

$$\frac{\theta_x (dx/d\theta)_x}{\theta_{0.5} (dx/d\theta)_{0.5}} = \frac{p(y_{T_x}) (dx/dt)_x \exp(E/RT_x)}{p(y_{T_{0.5}}) (dx/dt)_{0.5} \exp(E/RT_{0.5})} \quad (\text{I-94})$$

On $p(y)$ és la solució de la integral de temperatura, que pot prendre la forma de l'expansió de Senum i Yang de grau 3 [49] o, per exemple, la solució de Murray, que condueix a la següent

expressió més compacta [80] que no necessita del coneixement previ del valor de l'energia d'activació

$$\frac{\theta_x (dx/d\theta)_x}{\theta_{0.5} (dx/d\theta)_{0.5}} = \frac{T_{0.5}^2 (dx/dt)_x}{T_x^2 (dx/dt)_{0.5}} \quad (\text{I-95})$$

Tant en el mètode diferencial com l'integral i el combinat es considera una energia d'activació constant. Aquest fet és important ja que només en cas que això sigui cert l'energia d'activació obtinguda per procediments isoconversionals diferencials és equivalent a l'obtinguda mitjançant mètodes integrals, per tant són intercanviables, fet en el qual es basa el mètode combinat.

Aquesta forma normalitzada del mètode combinat presenta l'inconvenient, tanmateix, de no ser capaç de distingir entre determinats models cinètics [73, 74, 80]. En canvi, el mètode que parteix de la representació de la funció $z(x)$ sense normalitzar, permet la determinació del model cinètic sempre i quan es conegui l'energia d'activació [73, 79], d'acord amb la següent expressió:

$$\theta_x (dx/d\theta)_x = z(x) = \frac{T}{\beta} (dx/dt)_x \pi(y_{T_x}) \quad (\text{I-96})$$

on $\pi(y)$ és una funció relacionada amb la solució de la integral de temperatura $p(y)$ de la següent manera

$$p(y) = \frac{e^{-y}}{y} \pi(y) \quad (\text{I-97})$$

Mètode del valor mitjà

Es pot redefinir el concepte de temps reduït de la següent manera:

$$\theta_{12} = \int_{t_1}^{t_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (\text{I-98})$$

Que si s'integra condueix a:

$$\theta_{12} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta = \int_{t_1}^{t_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt = \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{k_0 f(x)} dx = \frac{g(x_2) - g(x_1)}{k_0} \quad (\text{I-99})$$

A partir de l'expressió (I-99) es poden calcular unes corbes reduïdes per als diferents models cinètics expressats en la seva forma integral $g(x)$:

$$\frac{\theta_{1x}}{\theta_{12}} = \frac{g(x) - g(x_1)}{g(x_2) - g(x_1)} \quad (\text{I-100})$$

Aquestes corbes es poden comparar amb les corbes experimentals calculades a partir de l'expressió (I-98), de manera que, en experiències isotèrmiques, es pot calcular

$$\frac{\theta_{1x}}{\theta_{12}} = \frac{\int_{t_1}^{t_x} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt}{\int_{t_1}^{t_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt} = \frac{t_x - t_1}{t_2 - t_1} \quad (\text{I-101})$$

I en el cas d'experiències dinàmiques a una velocitat d'escalfament constant

$$\frac{\theta_{1x}}{\theta_{12}} = \frac{\int_{t_1}^{t_x} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt}{\int_{t_1}^{t_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt} = \frac{\frac{1}{\beta} \int_{T_1}^{T_x} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT}{\frac{1}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT} = \frac{p(y_x) - p(y_1)}{p(y_2) - p(y_1)} \quad (\text{I-102})$$

3.2.3 Mètodes de compensació

Els mètodes de compensació [4, 26, 33-35, 72, 77, 83] es basen en la interrelació que experimenten els paràmetres de la constant cinètica d'Arrhenius, E_j i $k_{0,j}$ produïts pel canvi en un factor j . Aquesta interrelació fa que les rectes d'Arrhenius, $\ln k$ respecte T^{-1} s'intersequin en un punt $\ln k_{iso}$ i T_{iso}^{-1} , la constant isocinètica i l'invers de la temperatura isocinètica, respectivament. Aquesta relació, anomenada relació isocinètica o IKR, es pot expressar com

$$\ln k_{0,j} = a + bE_j \quad (\text{I-103})$$

on a és igual a $\ln k_{iso}$, b és $(RT_{iso})^{-1}$ i j és el factor que produeix el canvi en els paràmetres d'Arrhenius. Es diu que aquest factor j provoca una IKR veritable si afecta la dependència tèrmica d'un procés *single-step* [26].

Mètode IKP

El mètode dels paràmetres invariants o IKP [72, 84] es basa en l'efecte de compensació degut al model cinètic i un efecte de compensació degut a la velocitat d'escalfament. A partir de l'expressió (I-74) s'obté, per a cada velocitat d'escalfament β_i , els paràmetres $k_{0,j}$ i E_j per a cada model cinètic $f(x)$. L'anomenat efecte de compensació entre els models cinètics permet determinar uns paràmetres a_i i b_i tals que $\ln k_{0,j} = a_i + b_i E_j$, on a_i és l'anomenada constant isocinètica $\ln k_{iso}$ i b_i és igual a $1/RT_{iso}$, on T_{iso} és la temperatura isocinètica que, segons Vyazovkin i Linert [26] representa la temperatura a la qual la diferència entre els diferents models cinètics és mínima.

Els paràmetres a_i i b_i relacionen tots els valors possibles de $\ln k_{0,j}$ i E_j per a una velocitat d'escalfament. Les representacions d'aquestes relacions per a les diferents velocitats d'escalfament hauria de donar lloc als anomenats paràmetres invariants $\ln k_{0,inv}$ i E_{inv} , és a dir, que compleixen que $\ln k_{0,inv} = a_1 + b_1 E_{inv} = \dots = \ln k_{0,inv} = a_i + b_i E_{inv}$, per tant la regressió de a_i i b_i segons $a_i = \alpha^* - \beta^* b_i$ hauria de donar una línia recta amb $\alpha^* = \ln k_{0,inv}$ i $\beta^* = E_{inv}$. Aquests paràmetres invariants són una estimació [72] que es pot fer servir per a determinar el model cinètic que descriu el procés, ja que permeten aproximar $f(x)$ a partir de l'equació de velocitat com

$$f(x) = \frac{1}{k_0} \frac{dx}{dt} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-104})$$

A partir de la forma de la corba obtinguda es pot arribar a determinar a quina família de models pot pertànyer i fer un ajust dels paràmetres corresponents [72].

Compensació de conversió

Tot i que apareix descrit com una falsa relació isocinètica ja que el fet que hi hagi una variació de l'energia d'activació amb la conversió ja indica que el procés no sigui *single-step* [26], aquest mètode compensació [4, 26, 34, 35] es pot fer servir per trobar el model cinètic en processos *multi-step*, on el factor j de l'expressió (I-103) que modifica els paràmetres d'Arrhenius és la conversió x . Per tal de trobar aquesta relació isocinètica és primer imprescindible haver trobat una dependència de l'energia d'activació E amb la conversió x mitjançant un mètode isoconversional.

Els mètodes isoconversionals diferencials proporcionen els paràmetres $\ln(k_{0,x} f(x))$ i E_x . Per a cada model cinètic $f(x)$ es pot calcular $k_{0,x}$ per a cada grau de conversió, de manera que la linearització de $\ln k_{0,x}$ respecte E_x condueix a la obtenció d'una constant isocinètica $\ln k_{iso}$ i una temperatura isocinètica T_{iso} . Aquesta temperatura T_{iso} ha d'estar dins de l'interval de temperatura experimental del procés per al model cinètic que descriu correctament el procés

[26]. Aquest mètode es pot aplicar a dades isoconversionals integrals $\ln(k_{0,x}/g(x))$ i E_x fent servir els models cinètics en la seva forma integral $g(x)$ [33, 34, 82, 85].

Alternativament, Vyazovkin i Linert [26] proposen un mètode per a estimar la dependència de $\ln k_{0,x}$ respecte de la conversió x sense estar limitat per un model cinètic $f(x)$ que potser no descriu adequadament el procés. A partir dels paràmetres a_i i b_i de la IKR respecte del model cinètic $\ln k_{0,j} = a_i + b_i E_j$ i l'energia d'activació isoconversional E es pot calcular $\ln k_{0,x}$. Alternativament, es pot comprovar quin és el model cinètic que més s'ajusta donat un valor conegut i de referència a partir d'un error Ω definit com [26]

$$\Omega = \frac{1}{n} \sum_x \left| \frac{\ln k_{0,x} - \ln k_{0,ref}}{\ln k_{0,ref}} \right| \quad (\text{I-105})$$

on $\ln k_{0,x}$ és el factor preexponencial calculat a partir del paràmetre isoconversional $\ln(k_{0,x}f(x))$ i el model cinètic $f(x)$, i $\ln k_{0,ref}$ és un valor de referència vàlid. També es pot fer aquesta comparació fent servir com a referència un $\ln k_{0,ref}$ calculat per a cada grau de conversió a partir de $\ln k_{0,j} = a_i + b_i E_j$ i E_x [4].

3.2.4 Exemple de determinació del model cinètic

Es determinarà el model cinètic del sistema analitzat a l'exemple 1 de l'anàlisi isoconversional, fent servir diferents de les metodologies descrites en aquesta secció. Es tracta d'un procés de curat *single-step*, amb una energia d'activació raonablement constant durant la major part del procés. Com que les variacions més importants de l'energia d'activació es troben a l'inici i al final del procés, s'ha escollit treballar en l'interval de conversió 0.1 a 0.9, on l'energia d'activació diferencial oscil·la entre 78 i 83 kJ/mol, amb un valor mitjà de 80.3 kJ/mol calculat a partir del mètode de Vyazovkin del valor mitjà.

Mètode compost diferencial

La Taula I-5 mostra el resultat d'aplicar el mètode compost diferencial. Com era d'esperar, els diferents models cinètics proporcionen diferents energies, algunes molt allunyades del valor de referència de 80.3 kJ/mol.

<i>Model</i>	<i>E (kJ/mol)</i>	<i>ln A (min⁻¹)</i>	<i>r²</i>
D1	91.4	25.06	0.8796
D2	103.9	28.44	0.8798
D3	118.9	31.82	0.8436
D4	109.0	28.62	0.8709
n=1	89.8	25.55	0.9803
n=1.5	104.5	30.36	0.9212
n=2	119.3	35.16	0.8459
n=3	148.8	44.76	0.7213
R2	75.0	20.06	0.9539
R3	79.9	21.26	0.9790
A2	68.0	18.62	0.9369
A3	60.7	16.13	0.8381
power 2	44.7	11.05	0.4365
n+m=2, n=1.1	64.7	18.94	0.9013
n+m=2, n=1.5	89.0	26.15	0.9798
n+m=2, n=1.9	113.2	33.36	0.8734
n+m=2, n=1.36	80.5	23.63	0.9938
n+m=3, n=1.85	79.1	24.04	0.9461

Taula I-5: Aplicació del mètode compost diferencial per a la determinació del model cinètic del procés problema.

Tot i que el model R3 mostra una coherència raonable amb l'energia de referència, de l'evolució dels diferents models autocatalítics $n + m = 2$ es pot veure que variant el coeficient

n es pot obtenir un millor resultat, més proper al valor real de l'energia i amb un coeficient de correlació més gran, que és el $n = 1.36$. S'ha provat de variar aquest coeficient amb un model $n + m = 3$ però tot i que s'obté un valor d'energia raonable la correlació és significativament pitjor.

La Figura I-27 mostra, de manera gràfica, el resultat d'aplicar aquest mètode amb els models A3 i el model $n + m = 2, n = 1.36$. En el cas del model A3 es poden veure les experiències a velocitats d'escalfament diferents separades una de l'altra, mentre que en l'altre cas l'alineament és millor del conjunt d'experiències és molt millor, si bé es pot apreciar que, individualment, les corbes tampoc són estrictament rectes.

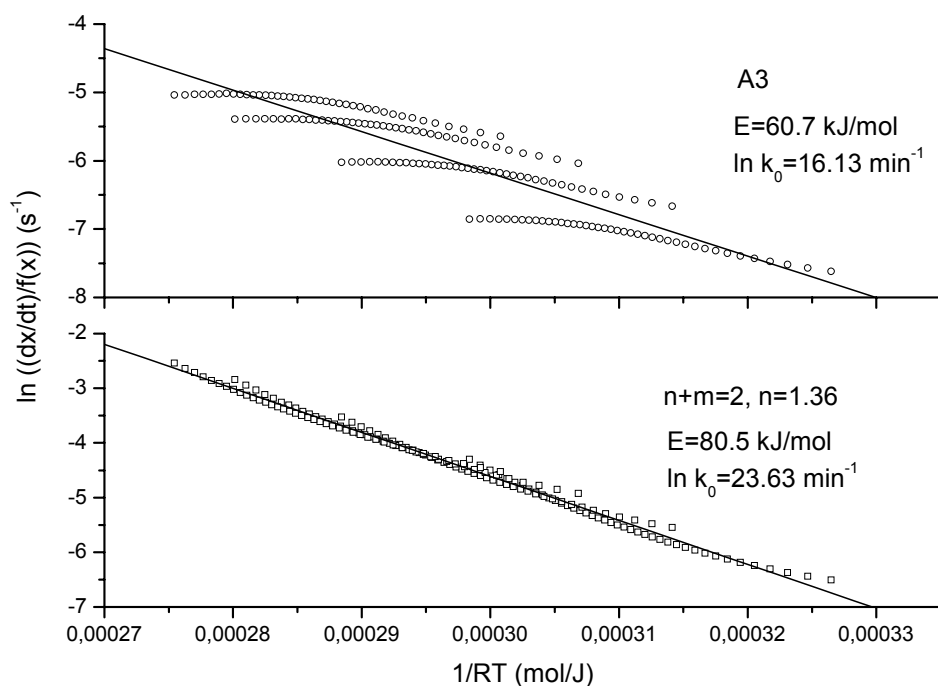


Figura I-27: Aplicació del mètode compost diferencial per a la determinació del model cinètic del procés problema.

En general és millor utilitzar el mètode compost al mètode diferencial amb les corbes per separat, ja que d'aquella manera es corre el risc que, tot i que es trobi molt bona regressió amb cadascuna de les corbes, els paràmetres E i en especial $\ln k_0$ siguin diferents. Aquesta diferència donaria lloc a una compensació per velocitat d'escalfament, fet que reflexaria

coexistència de diferents processos en paral·lel amb diferents energies d'activació, la importància dels quals podria dependre de la temperatura i del programa d'escalfament [26].

Mètode de corbes reduïdes

La Figura I-28 mostra el resultat d'aplicar el mètode de les corbes reduïdes diferencials al problema, fent servir l'energia d'activació mitjana. Com es pot veure, el model $n+m=2, n=1.36$ aproxima de manera raonable les corbes experimentals a les quatre velocitats d'escalfament. Per contra, es veu com el model R3, que aproximava de manera raonable el procés segons el mètode compost diferencial, s'allunya molt de les corbes experimentals.

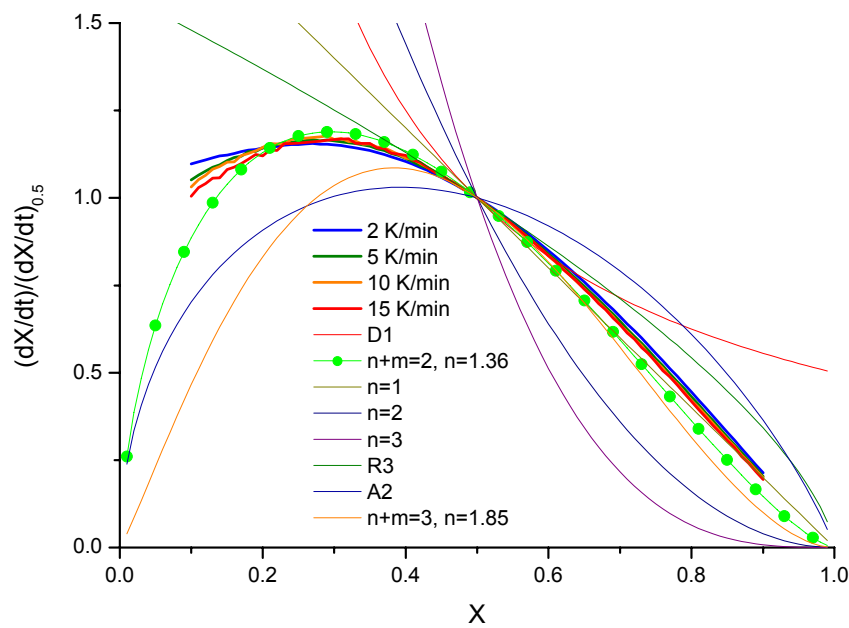


Figura I-28: Aplicació del mètode de corbes reduïdes diferencials per a la determinació del model cinètic del procés problema.

La Figura I-29 mostra el resultat d'aplicar el mètode de les corbes reduïdes del valor mitjà en l'interval de conversió 0.1-0.9, on també es veu que el millor model cinètic és $n+m=2, n=1.36$. En general, ambdós mètodes gràfics donen resultats coherents amb la informació que proporciona el mètode compost diferencial.

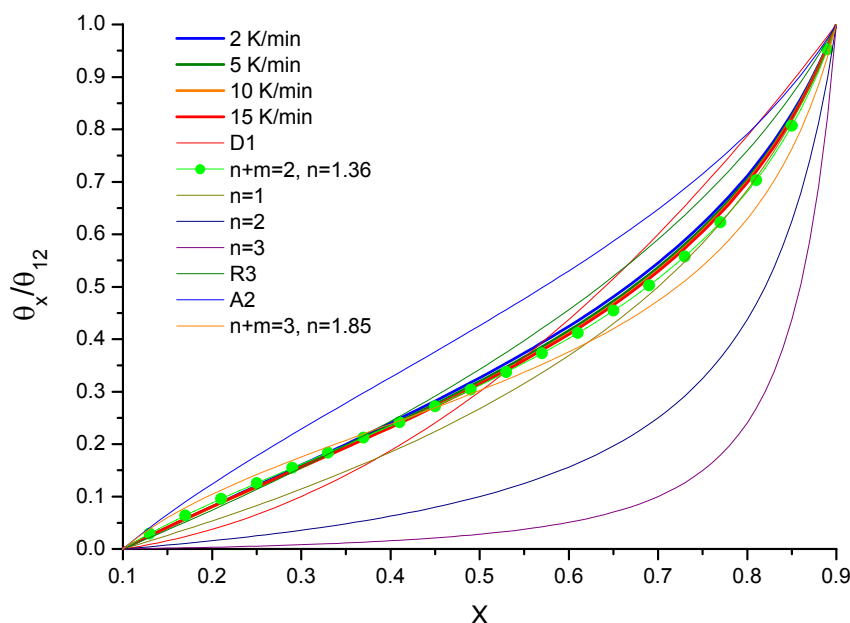


Figura I-29: Aplicació del mètode de corbes reduïdes del valor mitjà per a la determinació del model cinètic del procés problema.

Aquests mètodes poden ser aplicats, en conjunt, en qualsevol interval de conversió en què l'energia d'activació sigui constant. Tanmateix, s'ha d'anar amb precaució amb les corbes reduïdes diferencials ja que la normalització de les corbes a conversió 0.5 no té sentit si aquesta conversió es troba fora de l'interval en què es treballa. Per tant, es poden redefinir les corbes reduïdes diferencials com

$$\frac{(dx/d\theta)_x}{(dx/d\theta)_{x_{12}}} = \frac{f(x)}{f(x_{12})} \quad (\text{I-106})$$

$$\frac{(dx/d\theta)_x}{(dx/d\theta)_{x_{12}}} = \frac{(dx/dt)_x \exp(E/RT_x)}{(dx/dt)_{x_{12}} \exp(E/RT_{x_{12}})} \quad (\text{I-107})$$

on x_{12} és una conversió dins de l'interval en què s'està treballant, per exemple $x_{12} = (x_1 + x_2)/2$.

Mètode IKP

S'ha aplicat el mètode IKP per a la determinació de l'energia d'activació i el factor preexponencial invariants a partir de dades diferencials. La Taula I-7 mostra els valors corresponents a l'aplicació del mètode de regressió diferencial per als diferents models cinètics a diferents velocitats d'escalfament. Com amb el mètode compost, els valors obtinguts per al model cinètic $n + m = 2$, $n = 1.36$ per a cada velocitat d'escalfament són els que millor s'ajusten individualment al valor de referència de l'energia d'activació. Es paràmetres a i b de compensació del model cinètic per a cada velocitat d'escalfament i els paràmetres invariants calculats apareixen a la Taula I-6.

$\beta (K/min)$	a	b	$T_{iso} (K)$	r^2
2	-2.724	0.000313	382	0.9960
5	-1.844	0.000302	385	0.9961
10	-1.196	0.000295	396	0.9960
15	-0.825	0.000289	413	0.9959
$E_{inv} = 81.1 \text{ kJ/mol}$ $\ln k_{0,inv} = 22.67 \text{ min}^{-1}$ $r^2 = 0.9993$				

Taula I-6: Paràmetres de compensació del model cinètic per a les diferents velocitats d'escalfament i determinació dels paràmetres invariants E_{inv} i $\ln k_{0,inv}$.

De manera gràfica, el procés està representat a la Figura I-30, on els paràmetres invariants queden representats com el punt de creuament de les línies d'Arrhenius dels paràmetres E i $\ln k_0$ per a les diferents velocitats d'escalfament. De manera formal, aquest punt de creuament queda determinat per la pendent i l'ordenada a l'origen de la representació dels paràmetres a i b de la compensació del model cinètic per a cada velocitat d'escalfament, tal i com mostra la inserció a la Figura I-30. Com es pot comprovar, l'energia d'activació invariant calculada és molt semblant l'energia d'activació mitjana calculada abans, i per tant semblant a la que s'obté per al model cinètic $n + m = 2$, $n = 1.36$. El factor preexponencial invariant també és semblant al que s'obté per a aquest model cinètic (veure Taula I-5 i Taula I-7).

Model	E (kJ/mol)				ln A (min ⁻¹)			
	2 K/min	5 K/min	10 K/min	15 K/min	2 K/min	5 K/min	10 K/min	15 K/min
D1	109.7	108.7	107.7	108.1	30.86	30.27	29.79	29.72
D2	141.5	141.9	141.5	142.0	40.41	39.92	39.32	39.12
D3J	179.8	182.0	182.2	182.9	51.21	50.85	50.12	49.77
D4=D3GD	154.7	155.8	155.5	156.1	43.15	42.70	42.06	41.81
n=1	104.8	104.4	103.7	104.1	30.33	29.96	29.60	29.56
n=1.5	142.5	143.8	143.7	144.3	42.42	42.18	41.69	41.49
n=2	180.1	183.2	183.7	184.5	54.52	54.41	53.78	53.43
n=3	255.4	262.0	263.7	264.9	78.71	78.85	77.95	77.31
power 2	-10.5	-16.0	-18.2	-18.4	-6.56	-7.21	-7.10	-6.69
R2	67.2	65.0	63.7	63.9	17.54	17.04	16.82	16.92
R3	79.7	78.1	77.1	77.3	21.17	20.71	20.45	20.50
A2	48.9	46.2	44.9	45.0	12.50	12.06	11.96	12.14
A3	30.2	26.8	25.2	25.3	6.39	5.92	5.91	6.16
n+m=2, n=1.1	40.2	37.5	36.1	36.2	11.13	10.75	10.72	10.93
n+m=2, n=1.5	102.4	102.2	101.7	102.2	30.41	30.15	29.85	29.82
n+m=2, n=1.9	164.6	167.0	167.3	168.1	49.70	49.55	48.99	48.71
n+m=2, n=1.36	80.7	79.6	78.8	79.1	23.66	23.36	23.16	23.21
n+m=3, n=1.85	76.7	75.8	75.1	75.4	23.26	23.07	22.93	23.00

Taula I-7: Energies d'activació i factors preexponencials per als diferents models a diferents velocitats d'escalfament obtinguts mitjançant el mètode de regressió diferència.

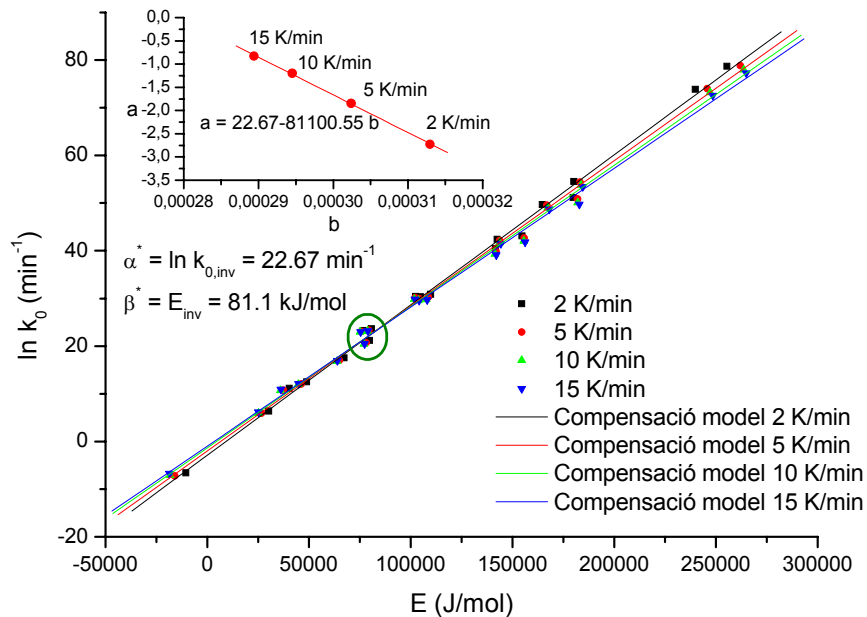


Figura I-30: Aplicació del mètode IKP per a la determinació dels paràmetres invariants E_{inv} i $\ln k_{0,inv}$. La inserció mostra la seva determinació numèrica a partir de la regressió dels paràmetres a_i i b_i obtinguts per a cada velocitat d'escalfament.

Tot i que Vyazovkin i Linert [26] van determinar per a un conjunt de models que la temperatura isocinètica correspondria a la de conversió 0.515, van trobar que en realitat presentava una desviació tal que $T_{iso} = 3.4 + T_{x=0.515}$. S'ha comprovat que els valors de la Taula I-6 corresponen a un grau de conversió de 0.31, amb una desviació sistemàtica de 6 K per sota de la corresponent a conversió 0.52, fet que podria estar dins del marge de confiança per a la temperatura isocinètica [26] tot i que també s'ha de tenir en compte que el conjunt de models cinètics utilitzat no és el mateix. Si es calcula la compensació respecte el model cinètic a partir del mètode compost diferencial (veure Taula I-5), s'obtenen els paràmetres $a = -2.4554$ i $b = 0.0003099$ amb una correlació $r^2 = 0.9774$ d'on resulta una temperatura isocinètica de 388 K. Aquesta relació és semblant a les obtingudes per a cada velocitat d'escalfament a la Taula I-6. Si es dóna com a vàlida es pot fer servir per a estimar el factor preexponencial a cada grau de conversió, d'acord amb l'expressió (I-105), amb una desviació mitjana respecte del paràmetre estimat amb el mètode IKP del 1.7 %.

Tots aquests mètodes que es basen en la compensació respecte del model cinètic poden ser sensibles al joc de models cinètics utilitzats per a la seva determinació, per exemple amb el mètode IKP [72], que dóna una bona estimació de l'energia d'activació. S'ha de considerar que un cert error en l'estimació de l'energia d'activació deguda a la compensació respecte el model cinètic pot resultar en un error en l'estimació del factor preexponencial. Aquest mateix error deu estar implícit en la determinació del model cinètic a partir de l'expressió (I-105) fent servir la compensació del model cinètic per a les diferents velocitats d'escalfament. L'aplicació d'aquest mètode dóna com a models idonis els $n=1$ [4] i A2 i A3, fet que està clarament renyit amb la informació que donen els mètodes de regressió diferencial i compost i els mètodes de corbes reduïdes diferencial i del valor mitjà.

Compensació de conversió

La Taula I-8 mostra el resultat d'aplicar el mètode de compensació de conversió diferencial a l'interval de conversions 0.1-0.9. Es veu com només uns pocs models presenten un grau de correlació raonable, però aquest no és l'únic criteri per a validar aquesta IKR, ja que s'ha de complir que la temperatura isocinètica ha d'estar dins de l'interval de temperatures experimentals.

D'acord amb Vyazovkin i Linert [26], prenent com a límits la temperatura a la conversió de 0.01 a la β més baixa i la temperatura a la conversió 0.99 a la β més alta, es pot definir un interval de validesa de 71 a 178°C. Dels models que presenten una correlació raonable, totes les temperatures queden per fora d'aquest interval, si bé la més propera és la del model $n+m=2$, $n=1.36$. Malgrat la inexactitud del mètode de compensació a conversió, dóna un resultat raonable comparat amb el mètode compost diferencial i les corbes reduïdes diferencial i del valor mitjà.

<i>Model</i>	T_{iso} (°C)	<i>b</i>	<i>a</i>	r^2
D1	1.6	0.000438	-13.49	0.7286
D2	103.5	0.000319	-4.21	0.4026
D3J	436.5	0.000169	6.85	0.0905
D4=D3GD	177.0	0.000267	-1.35	0.2703
n=1	160.5	0.000277	0.49	0.8087
n=1.5	646.9	0.000131	12.78	0.1729
n=2	-7844.1	-0.000016	25.08	0.0013
n=3	-662.3	-0.000309	49.67	0.1459
R2	10.6	0.000424	-12.50	0.9862
R3	47.5	0.000375	-8.81	0.9831
A2	25.3	0.000403	-10.16	0.8887
A3	-2.8	0.000445	-13.88	0.7833
power 2	-84.3	0.000637	-29.76	0.7323
n+m=2, n=1.1	54.1	0.000368	-5.99	0.7483
n+m=2, n=1.5	337.0	0.000197	7.82	0.8603
n+m=2, n=1.9	4228.8	0.000027	21.63	0.0053
n+m=2, n=1.36	195.3	0.000257	2.99	0.9860
n+m=3, n=1.85	-149.0	0.000969	-53.88	0.3155

Taula I-8: Aplicació del mètode compensació de conversió per a la determinació del model cinètic del procés problema.

Altres mètodes

Els mètodes integrals donen resultats una mica diferents dels diferencials. En particular, el mètode compost integral dona un model $n + m = 2$, $n = 1.55$. i el mètode de corbes reduïdes integral dona com a possibilitats aquest i el model R3. La compensació de conversió integral amb el model $n + m = 2$, $n = 1.55$ dona una temperatura de 122°C, mentre que per al model R3, que dona la millor correlació, s'obté una temperatura de 34°C, fora de l'interval de

conversió experimental. El mètode IKP aplicat a la compensació de model integral dóna uns paràmetres invariants $E_{inv} = 67.4 \text{ kJ/mol}$ i $\ln k_{0,inv} = 18.45$ que no ténen res a veure amb els obtinguts mitjançant els mètodes diferencials, i en particular E_{inv} tampoc és comparable a l'energia d'activació isoconversional.

Una font de discrepància entre els diferents mètodes integrals deu ser la definició del mètode compost, que es basa en la solució de Coats-Redfern, mentre que el mètode de les corbes reduïdes integrals fa servir una de més precisa, i la compensació per la conversió no ho necessita pas. El mètode IKP s'ha aplicat també fent servir la solució de Coats-Redfern per a trobar la compensació respecte al model cinètic, per tant es troba subjecte al mateix error que el mètode compost. Aquests detalls deuen influir en la discrepància entre els diferents mètodes quant al model cinètic, que donava com a possibles $n + m = 2$, $n = 1.55$ i R3 en funció del mètode.

Per altra banda, els diferents mètodes integrals defineixen una energia constant des de conversió 0 i molts negligeixen el terme inicial de la integral de temperatura. En contrast s'observa com el mètode de corbes reduïdes del valor mitjà, que es pot aplicar a un interval qualsevol, amb una definició inequívoca de l'energia d'activació mitjana i amb una solució de la integral de temperatura prou acurada en qualsevol dels casos, dóna resultats equivalents als obtinguts amb els mètodes diferencials.

3.3 PROPOSTA DE METODOLOGIA

A la vista dels diferents mètodes que s'han revisat i dels resultats mostrats als exemples, es proposa la següent metodologia per a l'anàlisi cinètica del curat a partir d'experiències dinàmiques amb DSC, que és la tècnica que s'emprarà de manera preferent.

Anàlisi de l'energia d'activació

- L'energia d'activació isoconversional es determinarà mitjançant els mètodes de Vyazovkin integral modificat i diferencial.
- A partir de l'energia diferencial, determinar els intervals de conversió en què l'energia d'activació es pot considerar constant i calcular-ne els valors d'energia d'activació mitjana a partir del mètode de Vyazovkin del valor mitjà.

Determinació del model cinètic

- En els intervals de conversió seleccionats, aplicar el mètode compost diferencial per a determinar el millor model cinètic, prenent com a criteri el valor mitjà de l'energia d'activació i el coeficient de regressió.
- Si l'evolució entre els paràmetres de correlació i l'energia en els models pertanyents a diferents famílies ho permet (autocatalítics, ordre n), es pot modificar els coeficients del model per a millorar el resultat, fent servir sempre com a criteri l'energia d'activació i el coeficient de correlació.
- Per tal de verificar la bondat del resultat, fer servir el mètode de corbes reduïdes diferencials o el de corbes reduïdes del valor mitjà, considerant en tots dos casos l'energia d'activació mitjana i l'interval de conversió.
- Els mètodes IKP i de compensació a la conversió diferencials no són estrictament necessaris però poden ajudar a verificar la bondat dels resultats anteriors.

- En general s'hauria de prescindir dels mètodes integrals a l'hora de determinar el model cinètic ja que entre ells poden donar certes discrepàncies tot i que en molts casos poden donar resultats comparables als mètodes diferencials.

Simulació de processos

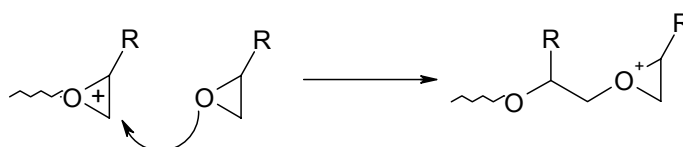
- Les simulacions isotèrmiques es poden dur a terme de manera senzilla a partir de dades isoconversionals integrals fent servir l'expressió (I-25) o fent una integració com la de l'expressió (I-21) o la (I-22) a partir de dades diferencials.
- Per a programes de temperatura arbitraris, es pot fer la simulació numèrica amb dades integrals i l'expressió (I-34), o bé a partir de dades diferencials amb l'expressió (I-21) o la (I-22).

II. COPOLIMERITZACIÓ CATIÒNICA

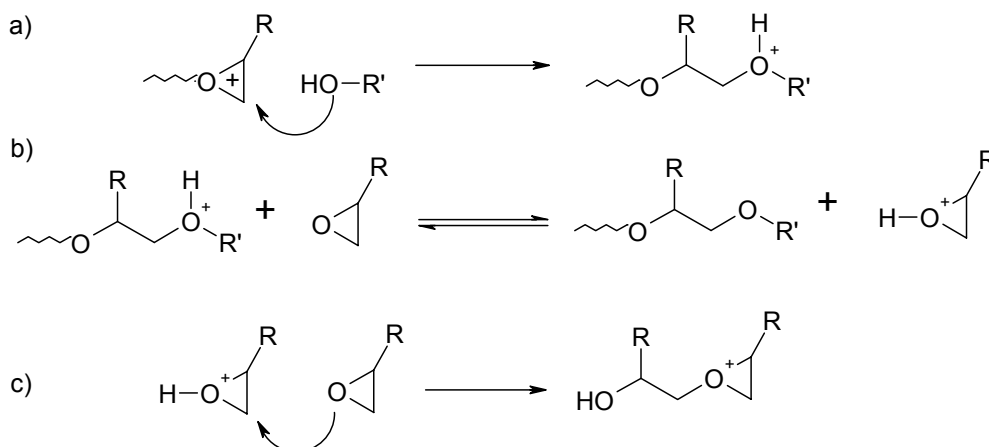
1 INTRODUCCIÓ

1.1 COPOLIMERITZACIÓ CATIÒNICA DE RESINES EPOXI AMB LACTONES

Les resines epoxi poden homopolimeritzar catiònicament seguint dos mecanismes, el de terminació de cadena activa (ACE) i el de monòmer activat (AM) [86]. El primer es basa en la propagació de la reacció de polimerització a través d'un catió oxoni que és atacat per un anell oxirànic, tal i com mostra l'Esquema II-1.



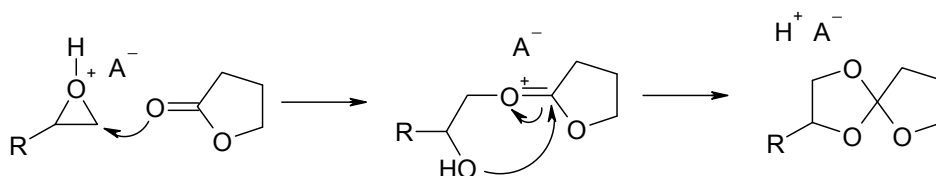
Esquema II-1: Mecanisme ACE de propagació de l'homopolimerització catiònica de resines epoxi.



Esquema II-2: Mecanisme AM de propagació de l'homopolimerització catiònica de resines epoxi: a) atac d'un compost hidroxílic a un cationi oxoni per donar lloc a l'èter protonat, b) transferència del protó a un monòmer epoxi que donarà lloc a un monòmer activat, c) atac d'un monòmer al monòmer activat per donar lloc a un cationi oxoni i regenerar un grup hidroxil.

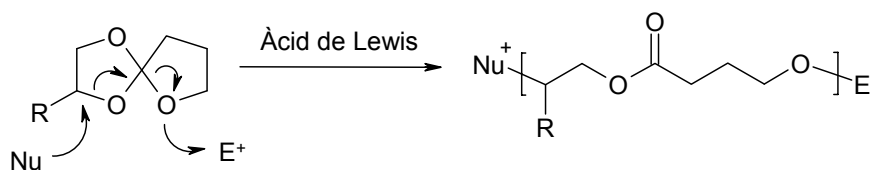
El mecanisme AM, segons mostra l'Esquema II-2, és un mecanisme on té lloc la transferència del centre actiu d'una cadena que creix a un monòmer amb la participació d'un compost hidroxílic que és qui actua com a agent de transferència. El monòmer activat que es forma per transferència al pas b) pot reaccionar amb un altre compost hidroxílic com al pas a) o bé propagar la reacció mitjançant el mecanisme ACE a c), conduint en qualsevol dels casos a la

regeneració d'un grup hidroxil, la concentració dels quals es mantindria constant durant tot el procés. La competència entre els mecanismes AM i ACE ve determinada per les concentracions relatives de monòmer epoxi i d'agents de transferència com ara aigua o compostos hidroxílics en general. S'accepta que, durant la polimerització de grups epoxi, aquest balanç és més favorable cap al mecanisme AM a conversions altes, degut a la baixa concentració de grups epoxi sense reaccionar [86], tanmateix també s'ha observat que el mecanisme AM pot tenir lloc a l'inici del procés ([8] i referència 15 a [86]) i pot estar afavorit per una quantitat creixent d'iniciador [87, 88].



Esquema II-3: Mecanisme de formació d'un spiroortoèster (SOE) a partir d'un epòxid i una lactona sota catalísi àcida.

L'Esquema II-3 mostra la reacció entre grups epoxi i lactones sota catalísi àcida per a la formació dels anomenats spiroortoèsters (SOEs), un tipus de monòmer expandible [2]. Els monòmers expandibles són compostos bicíclics amb una estructura espirànica amb heteroàtoms a la cadena que polimeritzant mitjançant una doble obertura de cicle també anomenada *tàndem*. L'Esquema II-4 motra l'obertura d'un SOE sota catalísi àcida. Aquesta obertura tàndem és expansiva o té lloc amb una contracció reduïda degut a la conversió d'enllaços covalents a distàncies de Van der Waals [2, 13, 89]. L'ús de monòmers expandibles com ara els SOEs o els spiroortocarbonats (SOCs) [13, 90] com a modificadors de sistemes termostables és una estratègia per a reduir la contracció química durant el curat, que pot provocar la generació de tensions internes al material que n'augmentin la fragilitat i en redueixin la durabilitat [2].

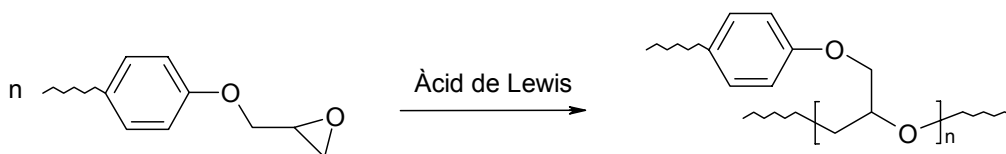


Esquema II-4: Mecanisme d'obertura tàndem d'un SOE sota catalísi àcida.

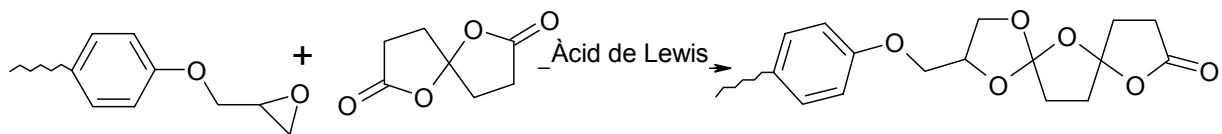
El motiu pels quals aquests compostos només es facin servir com a comonòmers en quantitats reduïdes és el cost i el baix rendiment de la seva síntesi. Matějka *et al* van proposar la formació *in situ* de SOEs durant la copolimerització catiònica de resines epoxi amb lactones [87] fent servir BF₃-MEA com a iniciador tèrmic catiònic. Aquesta estratègia s'ha provat amb èxit amb diferents resines epoxi i lactones [91-95] i sistemes epoxi-bislactona [3, 5, 96, 97] fent servir triflats de lantànids com a iniciadors tèrmics catiònics. S'ha estudiat també la copolimerització de resines epoxi amb SOCs [90] i la formació *in situ* de SOCs durant el curat de resines epoxi amb carbonats cíclics [98].

Tot i que la reacció de grups epoxi amb lactones per donar SOEs té lloc amb una contracció considerable [2, 13], la introducció de lactones com a modificadors de resines epoxi permet reduir la contracció després de la gelificació [13, 93, 94] degut a l'obertura dels SOEs a conversions més altes. També permet augmentar la flexibilitat dels materials obtinguts degut a la formació d'estructures lineals que actuen com a espaiadors dels segments més rígids de la DGEBA [3, 13, 93] i potenciar la seva degradabilitat tèrmica [3, 13, 93, 99, 100] degut a la introducció d'enllaços èster més làbils que els èter i hidrolitzables [3], de manera que s'obre la via a una recuperació química i tèrmica d'alguns dels materials de partida.

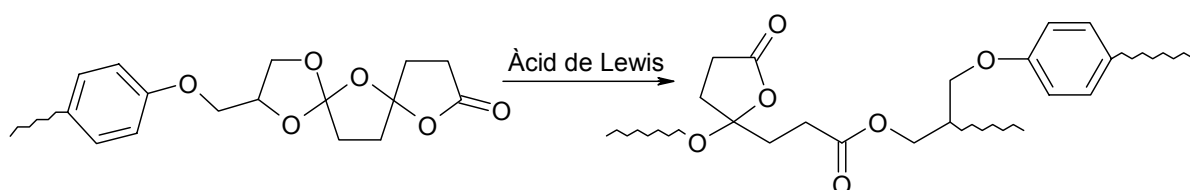
Per a la copolimerització catiònica d'una resina DGEBA amb la bislactona s(γ BL) es contemplen els següents processos [3], entre altres: homopolimerització de la DGEBA (Esquema II-5), formació de un mono-spiroortoèster (monoSOE, Esquema II-6) i posterior obertura (Esquema II-7), formació de un bis-spiroortoèster (bisSOE, Esquema II-8) i posterior obertura (Esquema II-9).



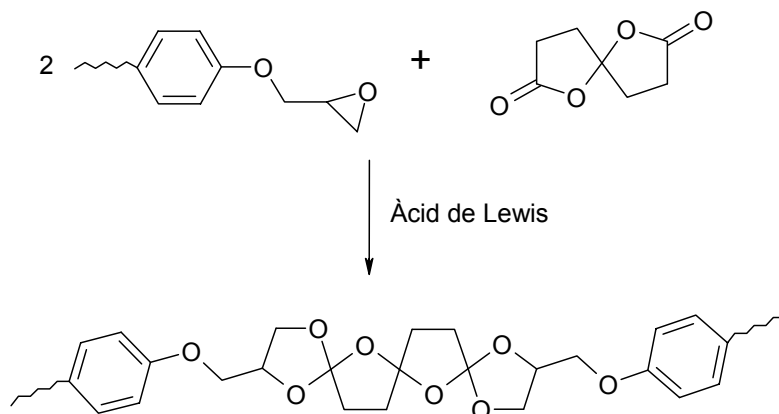
Esquema II-5: Homopolimerització de grups epoxi de la DGEBA sota catàlisi àcida.



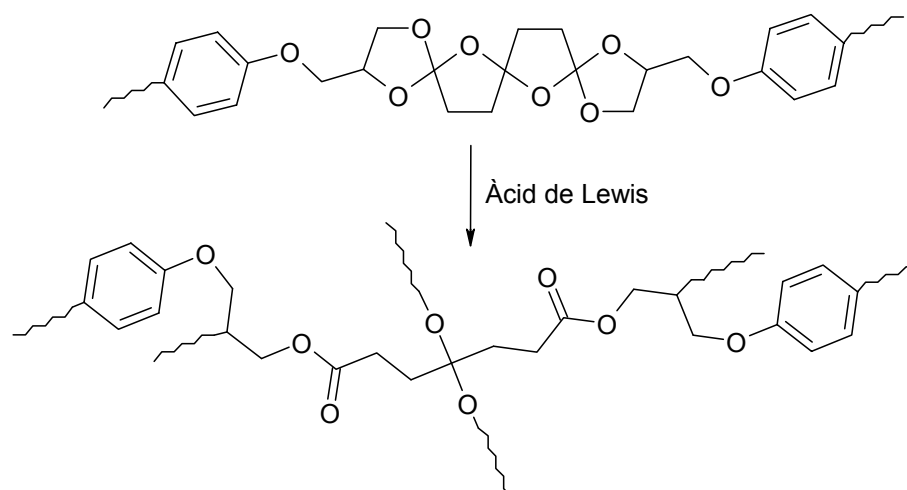
Esquema II-6: Formació d'un monoSOE a partir d'un grup epoxi de la DGEBA i la s(γBL) sota catàlisi àcida.



Esquema II-7: Obertura d'un monoSOE sota catàlisi àcida.

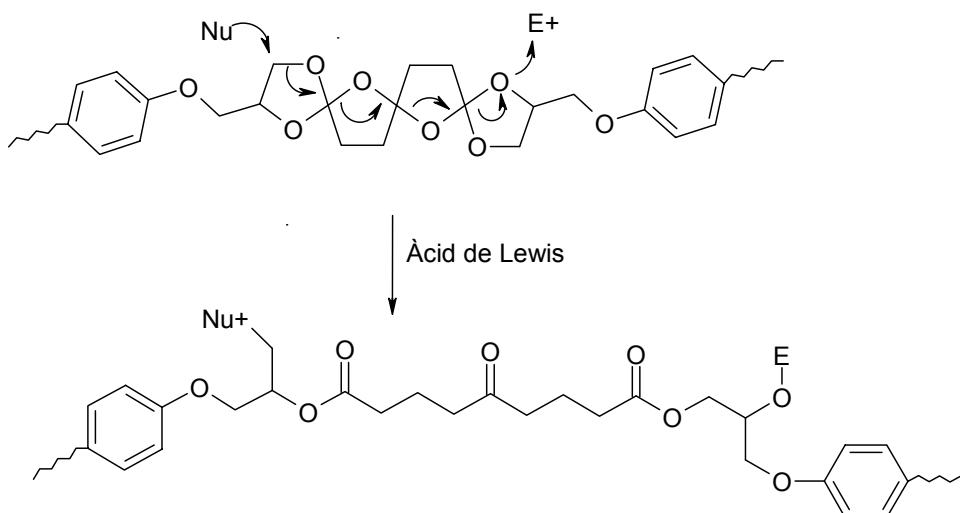


Esquema II-8: Formació d'un bisSOE entre dos grups epoxi de la DGEBA i la s(γBL) sota catàlisi àcida.



Esquema II-9: Obertura d'un bisSOE sota catalisi àcida.

Recentment s'ha proposat que l'obertura del bisSOE no té lloc d'acord amb l'Esquema II-9, on ambdós SOEs s'obren donant lloc a una estructura de polièster-èter, sinó amb una obertura en tàndem del bisSOE [96, 97] que dona lloc a l'aparició de grups cetona. L'Esquema II-10 mostra aquesta obertura tàndem per a un bisSOE format entre una DGEBA i la s(γ BL).



Esquema II-10: Obertura en tàndem del bisSOE format a partir de la s(γ BL) i la DGEBA. Nu i E són dues espècies nucleòfila i electròfila, respectivament.

1.2 FOTOCURAT

El fotocurat consisteix en la utilització de radiació ultraviolada o visible per a iniciar el procés d'entrecreament d'una determinada resina [101, 102]. Entre els seus avantatges cal destacar l'altíssima velocitat de reacció que es pot assolir inclús a temperatura ambient, i la seva aplicació a diferents tipus de substrat sense necessitat d'utilitzar dissolvent, que fa que es pugui considerar una tecnologia atractiva des del punt de vista ambiental. El repte d'aquesta tecnologia rau tant en la optimització del procés de curat des del punt de vista econòmic i energètic i en l'obtenció de materials amb propietats similars o millors als que ja es coneixen. El fotocurat ha esdevingut una tecnologia madura, àmpliament utilitzada en els nostres dies, en diferents camps [101-104] com ara:

- Arts gràfiques: fotolitografia, assecat de tintes i vernissos.
- Recobriments: protecció de fusta, paper, metalls, plàstics.
- Microelectrònica
- Adhesius industrials d'assecat ràpid.
- Materials dentals.

En altres sectors, com ara l'automoció, per al recobriment protector dels elements de la carrosseria, el seu ús s'ha vist limitat degut a la dificultat d'irradiar estructures tridimensionals complexes [105].

Si en el curat tèrmic el paràmetre principal és la temperatura, que és la que regeix l'activació de l'iniciador i la cinètica de curat, aquí n'apareixen més, lligats a l'ús de radiació [101, 102, 106, 107] :

- Intensitat d'irradiació: influeix en la generació d'espècies actives procedents de la descomposició del fotoiniciador i, per tant, en la velocitat del procés de fotocurat.
- Gruix de la mostra: la intensitat d'irradiació que penetra en la mostra disminueix amb la profunditat, degut a l'absorció de radiació per part del catalitzador, els productes de fotòlisi, pigments, protectors UV i fins i tot del monòmer .

- Concentració de fotoiniciador: com més fotoiniciador més velocitat d'iniciació, però d'altra banda més absorció i menor penetració de la radiació a les capes més fondes.

Tanmateix, no s'ha de descuidar que la temperatura pot influir també en la velocitat de fotocurat [107-109] i limitar el grau de conversió màxim assolit durant el fotocurat si la temperatura de procés és inferior a la $T_{g\infty}$ del material completament curat. Es necessita per tant un postcurat tèrmic per desvitrificar el material i que assoleixi el grau de curat últim [107, 108].

Podem diferenciar tres tipus de sistemes, en funció de la catàlisi, el tipus d'espècie activa que promogui la polimerització.

- Radicalaris: són sistemes que polimeritzen principalment per poliaddició de dobles enllaços, com ara acrilats o polièsters insaturats, fent servir cetones aromàtiques com a fotoiniciadors [101, 102].
- Catiónics: es tracta de polimeritzacions per obertura de cicle d'epòxids i èters cíclics entre altres, així com poliaddició de dobles enllaços de vinilèters. Els fotoiniciadors més comuns són sals de diariliodoni o triarilsulfoni [110]. La generació de radicals lliures possibilita l'obtenció d'IPNs on ambdós components presentin mecanismes d'iniciació i propagació diferents [106, 111].
- Aniónics: es troben sistemes isocianat/alcohol, isocianat/tiol, epoxi/tiol o epoxi/amina, i en general qualsevol sistema susceptible de polimeritzar aniónicament, en base a amines secundàries o terciàries amb baixa activitat que es desbloquegen per irradiació [105].

Els sistemes són més complexos i consten d'altres components a més de fotoiniciador i monòmer:

- Pigments: poden absorbir radiació en una zona de l'espectre que es superposi a l'absorció del fotoiniciador [102].

- Absorbidors UV: s'utilitzen quan es vol evitar la degradació dels materials sota l'exposició continuada de llum però suposen un entrebanc ja que absorbeixen part de la radiació utilitzada per iniciar el fotocurat [105].
- Fotosensibilitzadors: utilitzats com a co-iniciadors, absorbeixen radiació en un espectre en què el fotoiniciador no pot (per exemple, en formulacions altament pigmentades) i mitjançant una sèrie de reaccions d'oxidació-reducció possibiliten l'activació del fotoiniciador [102].

Existeixen diferents tècniques que permeten obtenir, d'una manera directa o indirecta, informació relacionada amb la conversió de les espècies reactives al medi durant el procés de fotocurat.

- FotoDSC [11, 102, 107-109, 112-115]: Parteix de l'assumpció que el calor que es desprèn durant la reacció de fotocurat és proporcional a la conversió química dels diferents grups reactius. La radiació arriba a la mostra i la referència per la part superior, però aquesta no arriba igual a tota la mostra, de manera que la informació que s'obté és un valor mitjà [113].
- RTIR: Es basa en el seguiment en línia dels diferents grups reactius involucrats en el procés [101, 103, 116]. Pot ser de transmissió, en què la informació que s'obté correspon al conjunt de la mostra, o per reflexió atenuada (ATR), en què es pot obtenir informació de què passa a diferents gruixos específics [116].
- Pirometria òptica: relaciona l'increment de temperatura del material amb el perfil de reacció obtingut mitjançant altres tècniques, com ara fotoDSC. Permet també el seguiment del front de reacció en perfils gruixuts [117].
- Fluorescència: s'utilitzen sondes fluorescents la mobilitat de les quals canvia en funció de la viscositat del medi, que augmenta a mida que progressa la reacció química [118].

Per altra banda, es pot obtenir informació valuosa corresponent a l'evolució de les propietats del material durant el procés de fotocurat. Pot ser en línia (propietats mecàniques amb DMTA [119]) o bé indirecta (tallant el procés i analitzant les propietats, com ara resistència mecànica, fracció soluble [101, 103]).

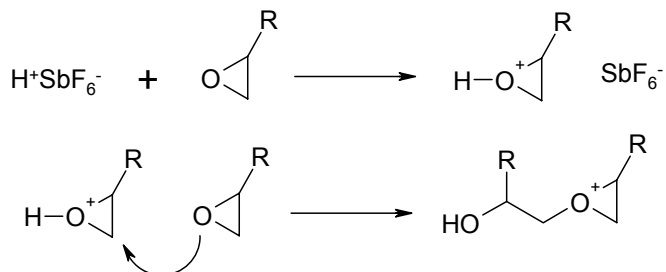
1.2.1 Fotocurat catiónic de resines epoxi

El fotocurat de resines epoxi ha estat subjecte d'anàlisi extensiu [8, 9, 11, 104, 112, 120-133], en la major part dels casos cicloalifàtiques degut a la seva més gran velocitat de reacció comparades amb les glicídiques. Els avantatges del fotocurat catiónic respecte el radicalari rau en la manca d'inhibició per oxigen [101-103], que fa que es puguin curar sense problemes en condicions ambientals, acompanyat de la possibilitat de postcurar el material sense radiació degut a la poca probabilitat de reaccions de terminació que fa que les espècies actives es mantinguin vives [101, 103].

Els fotoiniciadors catiónics més utilitzats són sals de triarilsulfoni o diariliodoni [110] amb diferents contraanions MtX_n^- , com ara el SbF_6^- , el PF_6^- o el BF_4^- . Durant el procés de fotòlisi es generen uns carbocacions aromàtics molt reactius que afavoreixen la formació d'un superàcid $HMtX_n$ l'acidesa del qual depèn del caràcter nucleòfil del contraanió. Les sals de diariliodoni s'utilitzen en sistemes que necessitin fotosensibilitzador degut al seu baix potencial reductor, però ténen una estabilitat tèrmica molt menor que les sals de triarilsulfoni.

La humitat en el curat de resines cicloalifàtiques pot alterar el balanç entre els mecanismes AM i ACE [121, 134] (veure Esquema II-1 i Esquema II-2). La formació del superàcid $HMtX_n$ durant la fotoiniciació pot conduir a la formació de grups hidroxil [8, 110, 123, 129, 132] que també poden afectar el balanç entre un mecanisme i altre a l'inici de reacció [8, 86]. La presència d'humitat ambiental també pot afavorir un curat pràcticament complet després del fotocurat degut al seu efecte plastificant un cop és absorbida i a la seva posterior participació com a agent de transferència segons el mecanisme AM [103]. La generació de grups hidroxil durant el fotocurat de resines de tipus cicloalifàtic ha estat constatada per diferents autors [8, 103, 132], essent més important a temperatures de fotocurat més baixes [8]. S'ha de considerar que el superàcid $HSbF_6$ generat per la fotòlisi serà qui iniciï la reacció de polimerització per atac del protó a, en aquest cas, un anell oxirànic, d'acord amb l'Esquema II-11. Degut a que es formen nous grups hidroxil, es pot modificar el balanç entre els mecanismes ACE i AM (veure Esquema II-1 i Esquema II-2 respectivament); la presència de grups hidroxil al medi i la humitat ambiental [103, 120, 121] presenten un efecte

acceleratiu en el curat de resines cicloalifàtiques; la modificació de monòmers epoxi en epoxialcohols també pot accelerar el procés reactiu [125].

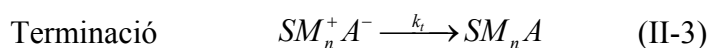
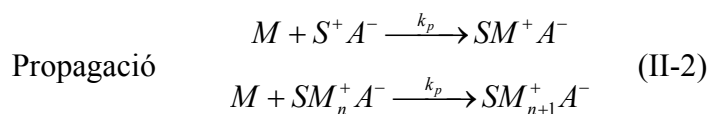
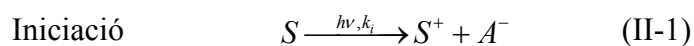


Esquema II-11: Iniciació de la polimerització de gups epoxi amb la participació del superàcid H^+SbF_6^- generat a conseqüència de la fotòlisi.

La presència de grups carbonils [126] en monòmers de tipus cicloalifàtic pot provocar desactivació i ralentització del procés reactiu. Les resines de tipus alquilglicídic [124, 135] formen complexos durant la iniciació que bloquegen el procés reactiu, que només es reactiva amb la temperatura. Estructures vinil-èter o benzil-èter presenten un efecte sinèrgic a l'iniciació degut a la formació de nous cations actius a partir dels radicals generats durant la fotòlisi [133, 136]. Alguns autors han estudiat l'ús de monòmers expandibles com a comonòmers en el fotocurat catiònic de resines epoxi [122, 131], així com la utilització de lactones com a precursors *in situ* durant el procés de fotocurat [9].

1.2.2 Anàlisi de la cinètica de fotocurat

Per a fer l'anàlisi cinètica i dels factors que influeixen en la velocitat de reacció s'ha de partir d'un mecanisme bàsic, en què es diferencia iniciació, propagació, terminació i/o reaccions de transferència. Per exemple, per a una fotopolimerització catiònica:



On S és la concentració de fotoiniciador sense activar, S^+ és l'espècie activada a conseqüència de la fotòlisi (obviant la generació de radicals durant la fotòlisi de fotoiniciadors catiónics [110]), M és el monòmer, SM^+ és el primer monòmer activat, SM_n^+ és la cadena activa i A^- és el contraanió. Les constants cinètiques k_i , k_p i k_t corresponen als processos d'iniciació, propagació i terminació respectivament. S'ha considerat que 1) no existeixen reaccions de transferència, 2) la constant de polimerització és equivalent independentment del grau de polimerització n , 3) la terminació de cadenes és una reacció unimolecular [104, 137] i 4) el conjunt d'espècies actives es pot agrupar en una concentració total C^+ . Les velocitats de generació i desaparició de les diferents espècies es poden expressar, doncs, com:

$$\text{Iniciador} \quad -\frac{dS}{dt} = k_i \cdot S = \phi \cdot \varepsilon_s \cdot I \cdot S \quad (\text{II-4})$$

$$\text{Espècies actives} \quad \frac{dC^+}{dt} = k_i \cdot S - k_t \cdot C^+ \quad (\text{II-5})$$

$$\text{Monòmer} \quad -\frac{dM}{dt} = k_p \cdot M \cdot C^+ \quad (\text{II-6})$$

On I és la intensitat d'irradiació, ε_s és l'absorbància del fotoiniciador i ϕ és el rendiment quàntic del fotoiniciador, la relació entre les espècies actives generades i els fotons absorbits. La intensitat d'irradiació a una fondària l s'acostuma a expressar en termes de la intensitat incident I_0 , el gruix l que ha de travessar la radiació i ε representa l'absortivitat del medi, $\varepsilon = \sum c_i \varepsilon_i$, on ε_i i c_i són l'absortivitat molar i la concentració respectivament de totes les espècies capaces d'absorbir radiació.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon \cdot l) \quad (\text{II-7})$$

Aquesta expressió posa de manifest que la intensitat que arriba a la mostra és cada cop més petita conforme més es penetra a la mostra, fet que també es manifesta en la intensitat mitjana I_m per una mostra de gruix L :

$$I_m = \frac{1}{L} \int_0^L I_0 \cdot \exp(-\varepsilon \cdot l) dl = \frac{I_0}{L \cdot \varepsilon} (1 - \exp(-\varepsilon \cdot L)) \quad (\text{II-8})$$

Per tant, la constant cinètica d'iniciació k_i es pot calcular com

$$k_i = \frac{I_0 \cdot \phi \cdot \varepsilon_s}{L \cdot \varepsilon} (1 - \exp(-\varepsilon \cdot L)) \quad (\text{II-9})$$

Assumint condicions d'estat estacionari i tenint en compte la dependència de la concentració de fotoiniciador amb el temps, es pot reescriure l'expressió (II-6) com

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \cdot \frac{k_i \cdot S_0 \cdot \exp(-k_i \cdot t)}{k_t} \cdot M \quad (\text{II-10})$$

Tenint en compte la dependència de k_i amb la intensitat d'irradiació, es pot inferir que en augmentar la intensitat d'irradiació augmenta la velocitat de reacció ja que augmenta la velocitat de generació d'espècies actives. L'efecte de la quantitat de fotoiniciador és ambigu ja que és una de les espècies que provoquen atenuació de la intensitat quan travessa la mostra i per tant pot reduir la velocitat d'iniciació.

L'equació (II-10) es pot reescriure en termes de conversió com

$$\frac{dx}{dt} = k_p \cdot \frac{k_i \cdot S_0 \cdot \exp(-k_i \cdot t)}{k_t} \cdot (1 - x) = k_{ap} (1 - x) \quad (\text{II-11})$$

On k_{ap} és una constant cinètica que, segons la definició d'Arrhenius, tindria una dependència tèrmica en forma d'energia d'activació aparent dependent dels processos de propagació i terminació, $E_{ap} = E_p - E_t$, i un factor de freqüència que inclouria els factors de freqüència de les reaccions de terminació i propagació i també la generació d'espècies actives.

Mitjançant una metodologia isoconversional [107, 109, 113, 115], a partir d'experiències isotèrmiques a diferents temperatures, es pot determinar l'energia d'activació del procés.

D'acord amb aquesta metodologia, l'energia d'activació aparent del procés depèn dels processos de propagació, iniciació i terminació, i augmenta amb el grau de conversió [28, 34, 36], cosa que s'atribueix a una reducció en la mobilitat les cadenes, que fa disminuir la probabilitat de reaccions de terminació [107].

Tanmateix, aquestes anàlisis lineal, tot i donar informació qualitativament adequada, pot resultar massa simplista, per diferents motius:

- 1) L'estat estacionari queda limitat a un espai de temps molt curt en el procés de fotopolimerització, i no es pot estendre a tot el procés, consegüentment amb el que s'observa per l'anàlisi de l'energia d'activació [114].
- 2) No es tenen en compte els fenòmens de difusió al final del procés de fotopolimerització. Es pot modelar mitjançant dependències de la constant de terminació, de tipus Williams-Landel-Ferry [107, 128], però això transforma l'anàlisi en no-lineal.
- 3) La dependència de la constant cinètica k_{ap} amb la intensitat d'irradiació no és tan directa ni tan simple, ja que la intensitat absorbida depèn de la concentració d'iniciador i productes de fotòlisi [107, 138, 139], i això implica una dependència temporal que no es té en compte.

Per respondre a aquests inconvenients, altres autors han fet l'anàlisi cinètica en situacions no estacionàries, bé a partir d'una integració analítica de les diferents equacions que apareixen en l'esquema reactiu [104] o integració numèrica del sistema d'equacions [128]. En altres casos s'han calculat les constant cinètiques a partir de models cinètics autocatalítics i corbes experimentals, [112, 114]. També s'han aplicat principis de superposició temps-temperatura-intensitat [130]. Alguns autors han estudiat la dependència del procés de fotoiniciació i fotocurat en relació amb la intensitat d'irradiació, el gruix i la concentració de catalitzador [138, 139].

2 CURAT TÈRMIC

S'ha estudiat el curat tèrmic de formulacions de DGEBA de 374 g/mol amb diferents proporcions de s(γ BL) i 1 phr de triflat d'iterbi com a iniciador tèrmic catiònic [3]. De manera puntual, s'ha estudiat el curat tèrmic de formulacions amb DGEBA de 381 g/mol (especificat en peus de taula o figura)

2.1 ESTUDI DEL PROCÉS DE CURAT

2.1.1 Caracterització tèrmica del curat

La Taula II-1 mostra la composició de les diferents formulacions estudiades i la seva calor de reacció.

<i>Formulacions</i>	$n_{DGEBA}/$ $n_{s(\gamma BL)}$	<i>mol iniciador/</i> <i>mol DGEBA</i>	<i>mol iniciador /</i> <i>mols totals</i>	Δh (J/g)	Δh (kJ/ee) ^a	Δh_{teoric} (J/g) ^b
DGEBA-s(γ BL) 1:0	-	0.0060	0.0060	563	106.3	563
DGEBA-s(γ BL) 6:1	6	0.0065	0.0055	543	109.7	539
DGEBA-s(γ BL) 4:1	4	0.0067	0.0053	534	111.4	528
DGEBA-s(γ BL) 2:1	2	0.0073	0.0049	489	111.6	499
DGEBA-s(γ BL) 1:1	1	0.0085	0.0043	459	122.9	455

Taula II-1: Composició de les diferents formulacions en relació molar DGEBA-s(γ BL) i en equivalent d'iniciador per epoxi. La calor total de reacció s'ha calculat en J/g i en kJ/ee ^asuposant que tot el calor es pot assignar a l'obertura dels anells epoxi. S'ha calculat la ^bcalor teòrica tenint en compte que la contribució de cada anell de la s(γ BL) és de 15.4 kJ/eq [140] i els grups epoxi contribueixen amb 106.3 kJ/ee.

En augmentar la proporció de s(γ BL) augmenta la relació iniciador-epoxi en mantenir constant els phr d'iniciador i disminueix la calor total de reacció. La calor de reacció per equivalent d'epoxi, negligint la contribució de la s(γ BL), augmenta amb la proporció de s(γ BL), fins a valors sensiblement superiors als 100 kJ/ee de referència per a anells oxirànics [10], fet que posa de manifest que la s(γ BL) presenta una certa contribució en forma de calor de reacció, al contrari que en formulacions catiòniques equivalents DGEBA- γ BL [13] i formulacions

aniòniques DGEBA- $s(\gamma\text{BL})$ [7]. Els valors teòrics de l'entalpia, suposant unes calors de reacció de 15.4 kJ/eq per cada anell de lactona [140] i 106.3 kJ/eq per cada grup epoxi a la DGEBA, són bastant propers als valors experimentals.

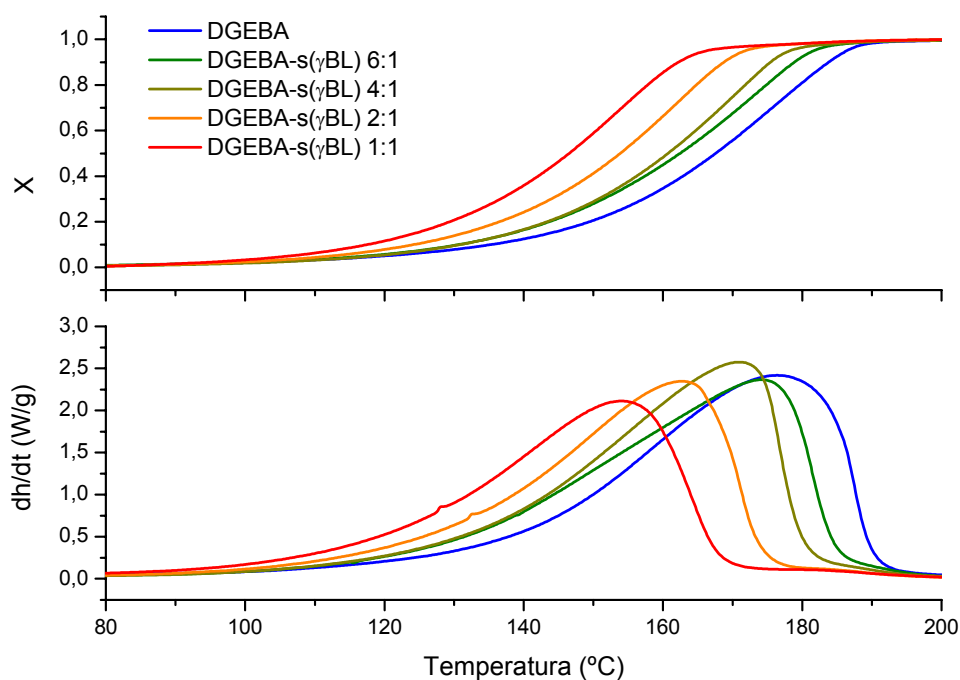


Figura II-1: Corbes $x-T$ i $dh/dt-T$ del curat dinàmic a 10 K/min de formulacions DGEBA- $s(\gamma\text{BL})$ amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ com a iniciador tèrmic.

La Figura II-1 mostra les corbes conversió-temperatura i velocitat-temperatura per a diferents formulacions DGEBA- $s(\gamma\text{BL})$ amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ curades a 10 K/min. Es veu com en augmentar la proporció de $s(\gamma\text{BL})$ el procés de curat té lloc en un interval de temperatures més baix. Aquest efecte acceleratiu és semblant al que s'ha observat per a sistemes DGEBA- γBL [13, 91, 92] i altres sistemes epoxi- $s(\gamma\text{BL})$ [4] fent servir triflats de lantànids com a iniciadors tèrmics catiónics. Tot i la dilució de grups epoxi causada per la $s(\gamma\text{BL})$ pot provocar una deceleració del procés, s'ha mostrat que el $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ és capaç de coordinar-se no només amb els grups epoxi sinó amb γ -butirolactona (γBL) [13], fet que podria afavorir la formació d'espècies actives. Equivalentment, el $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ seria capaç de coordinar-se amb la $s(\gamma\text{BL})$ produint aquest mateix efecte acceleratiu.

2.1.2 Caracterització estructural del curat

S'ha estudiat per FTIR el curat de diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr d'iniciador. La Figura II-2 mostra els espectres captats durant el curat d'una formulació 4:1 a 150°C. Durant el curat es pot veure com disminueix el senyal a 1795 cm^{-1} corresponent als grups lactona de la s(γ BL), apareix un doble pic a 1738 i 1720 cm^{-1} corresponent a grups èster i cetona lineals, disminueix el pic a 915 cm^{-1} corresponent a l'anell oxirànic de la DGEBA, que se solapa amb un pic a 933 cm^{-1} de la s(γ BL) i creix una banda al voltant de 1100 cm^{-1} corresponent a enllaços C-O d'èter.

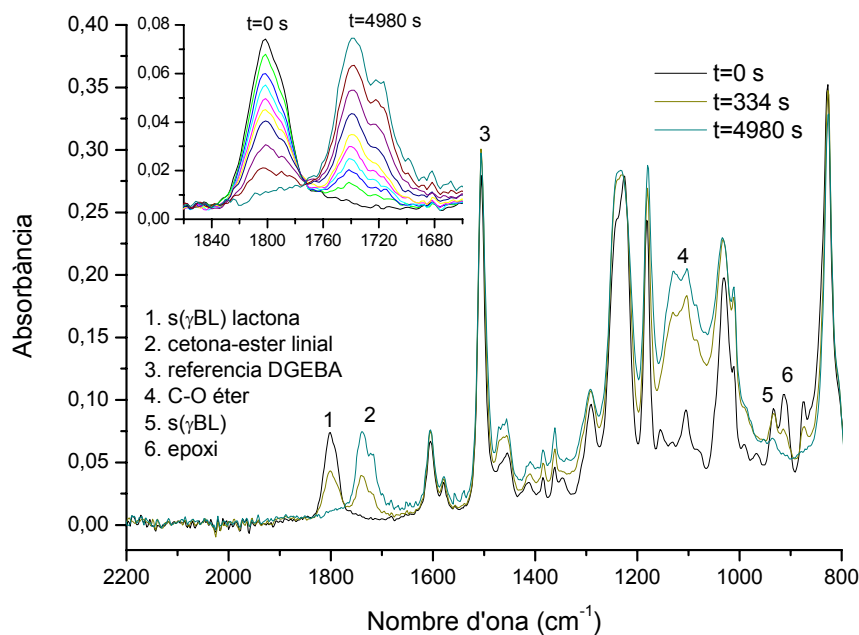
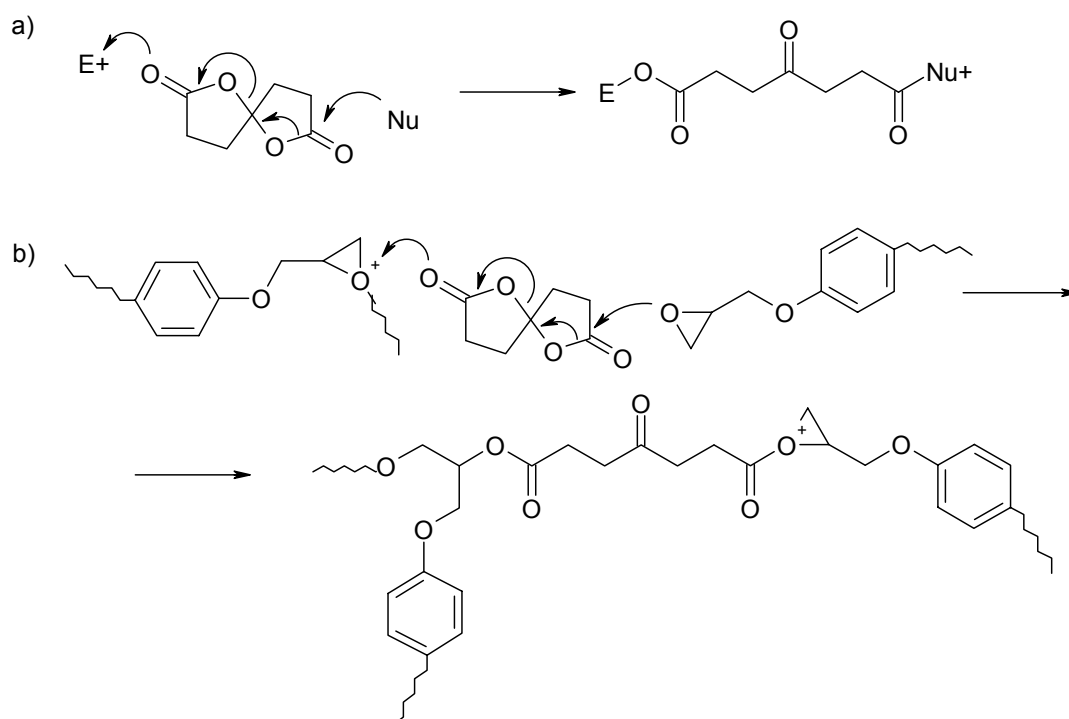


Figura II-2: Espectres FTIR adquirits durant el curat a 150°C d'una formulació DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{OTf})_3$. La inserció mostra l'evolució més detallada de les bandes de grups carbonil.

L'aparició del doble pic cetona-èster no s'havia observat amb els sistemes DGEBA- γ BL [13, 34, 91], on tenia lloc la formació i obertura *in situ* de SOEs. Com aquesta via només genera grups èster, és probable que durant el curat amb s(γ BL) tinguin lloc altres reaccions no contemplades anteriorment. Arasa *et al* [96, 97] han detectat el mateix fenomen amb una altra bislactona, i han atribuït la formació d'aquests grups cetona i èster a l'obertura en tàndem del

bisSOE format entre la bislactona i els grups epoxi de la DGEBA. De manera equivalent, aquesta obertura en tàndem per al bisSOE format a partir de la $s(\gamma\text{BL})$ donaria lloc a l'estructura mostrada a l'Esquema II-10. Segons aquest esquema, el bisSOE pot ser atacat per una espècie electròfila que pot ser un catió oxoni o qualsevol altre monòmer activat, donant lloc a l'obertura que porta a l'atac nucleòfil per una altra espècie que pot ser qualsevol monòmer que hi hagi al medi, com ara un grup epoxi, que donarà lloc a un altre monòmer activat i continuarà la propagació.



Esquema II-12: Esquema d'obertura en tàndem de la $s(\text{gBL})$ a) amb un electròfil E i un nucleòfil Nu qualsevol i b) per atac d'un ió oxoni de la DGEBA i posterior atac a un grup epoxi.

Alternativament, la $s(\gamma\text{BL})$ pot donar lloc a una obertura en tàndem per atac d'una espècie electròfila, tal i com mostra l'Esquema II-12. Aquest procés també dona lloc a grups éster i cetona, i un altre grup carbonil en funció de l'espècie nucleòfila que sigui atacada a continuació. Quan aquest nucleòfil és un grup epoxi, la seva posterior obertura donarà lloc a un grup éster. Aquesta espècie nucleòfila no pot ser una altra $s(\gamma\text{BL})$ que reaccioni de la mateixa manera ja que conduiria a la formació d'un anhídrid, un procés energèticament desfavorable. En canvi sí que pot atacar un monoSOE o provocar l'obertura en tàndem d'un bisSOE.

Tanmateix, no es pot descartar la formació de monoSOE i posterior obertura d'aquests via homopolimerització o copolimerització amb grups epoxi. Les dues vies tàndem produeixen 3 grups carbonil per cada unitat de s(γ BL) i la via SOE en produeix només dos per cada s(γ BL). Tot i que cada grup lactona produeix un grup èster, l'aparició de grups cetona en funció de la via reactiva dificulta la interpretació de l'evolució de la banda de carbonils, encara més si es tracta individualitzar la contribució de cadascun dels processos. S'ha analitzat la conversió dels diferents grups reactius a partir de les següents expressions (els diferents processos que produeixen la formació de grups carbonils lineals s'han agrupat com a cetona-èster):

$$x_{epoxi} = 1 - A'_{915(t)} / A'_{915(0)} \quad (\text{II-12})$$

$$x_{lactona} = 1 - A'_{1795(t)} / A'_{1795(0)} \quad (\text{II-13})$$

$$x_{cetona-èster} = A'_{1740+1720(t)} / A'_{1740+1720(x=1)} \quad (\text{II-14})$$

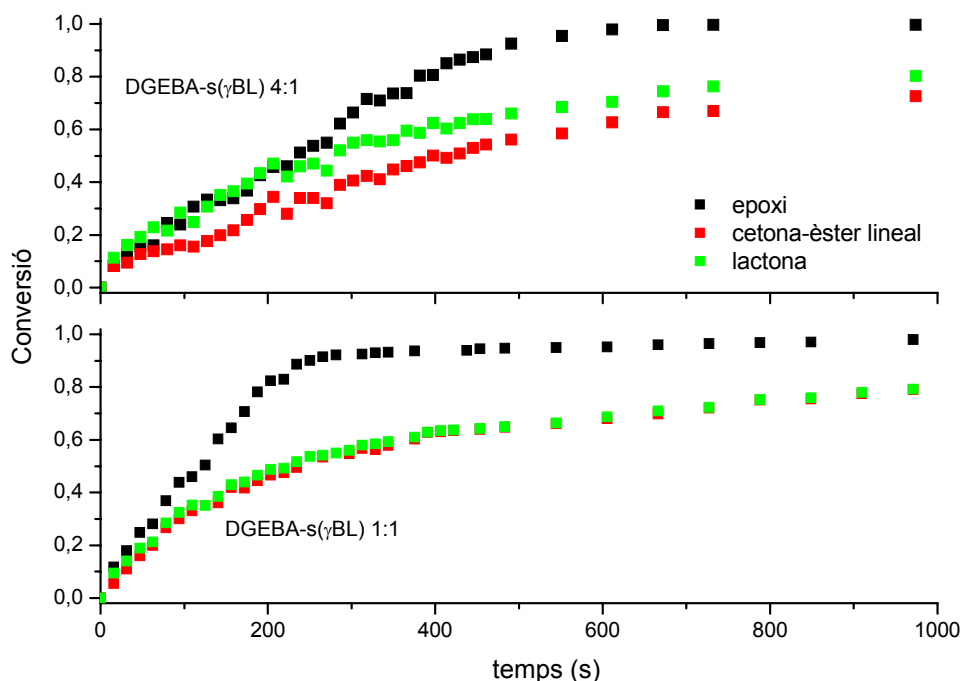


Figura II-3: Corbes de conversió de grups epoxi, grups lactona de la s(γ BL) i grups èster-cetona lineals durant el curat isotèrmic a 150°C de les formulacions DGEBA-s(γ BL) 4:1 i 1:1.

La Figura II-3 mostra les corbes de conversió-temps de les diferents espècies. D'acord amb els experiments dinàmics amb DSC, la conversió de tots els grups reactius és més ràpida amb la formulació 1:1 que amb la 4:1, degut a l'efecte acceleratiu de la $s(\gamma\text{BL})$.

A la Figura II-4 apareixen representades la conversió de grups epoxi i cetona-èster lineal respecte la conversió de la $s(\gamma\text{BL})$ per a les mateixes formulacions. Aparentment, amb una proporció més gran de $s(\gamma\text{BL})$ està més afavorida la conversió de grups epoxi respecte la $s(\gamma\text{BL})$, tanmateix tenint en compte la relació molar entre DGEBA- $s(\gamma\text{BL})$ en ambdues formulacions, la 4:1 mostra una conversió de grups epoxi més gran respecte a la $s(\gamma\text{BL})$, possiblement degut a què a més de la copolimerització epoxi-lactona, en les seves diferents variants, hi té un pes més important l'homopolimerització de grups epoxi.

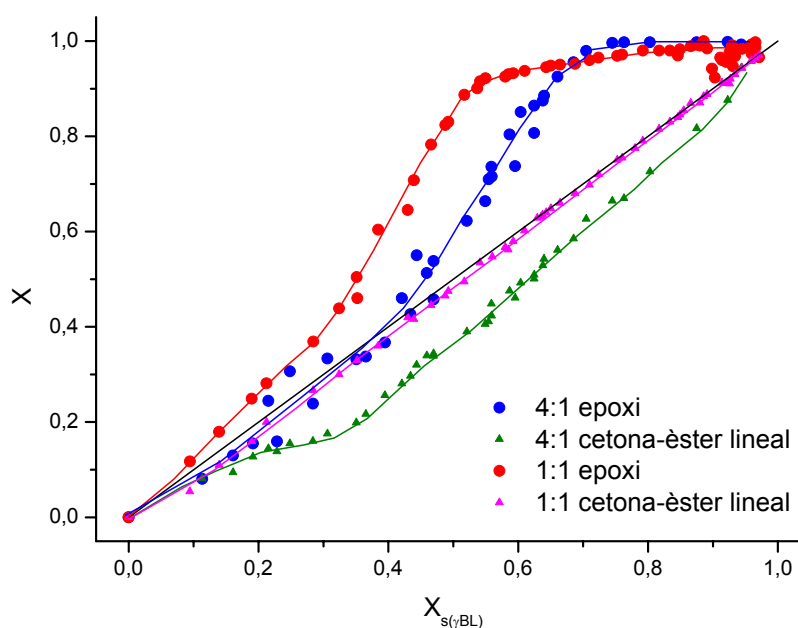
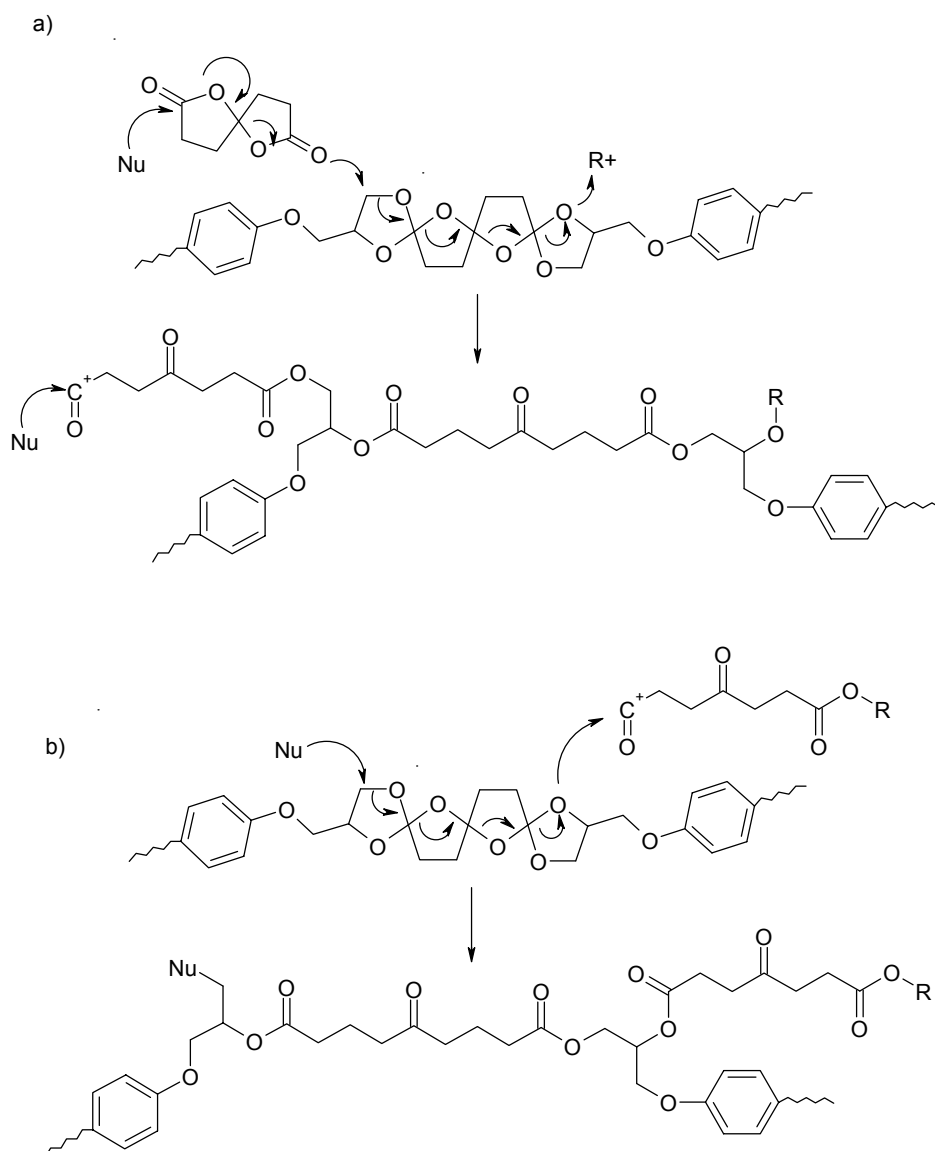


Figura II-4: Corbes de conversió de grups epoxi i obertura de cetona-èster lineal respecte la conversió de la $s(\gamma\text{BL})$ durant el curat isotèrmic a 150°C de les formulacions DGEBA- $s(\gamma\text{BL})$ 4:1 i 1:1.

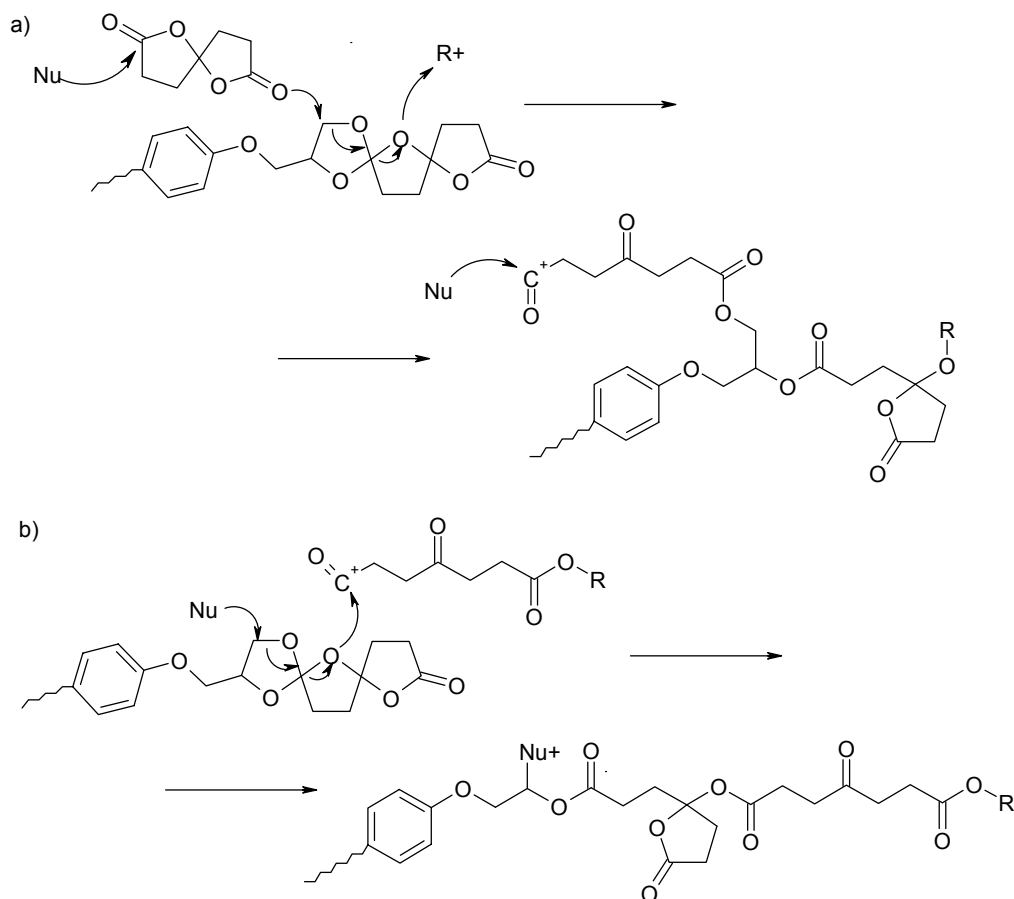
Altrament, s'observa com la conversió de grups cetona-èster lineals està endarrerida respecte de la $s(\gamma\text{BL})$ a la formulació 4:1, mentre que a la 1:1 té lloc a pràcticament el mateix ritme. Aquest endarreriment per a la 4:1 pot estar relacionat amb la formació de SOEs que no s'obriran fins més tard [13], cosa que voldria dir que per a la formulació 1:1 pot ser que 1) la

reacció no segueix aquesta via sinó, per exemple, per l'obertura en tàndem de la s(γ BL) o bé 2) l'obertura de monoSOEs i bisSOEs és més ràpida que a la formulació 4:1. Tenint en compte les conversions relatives de la s(γ BL), els grups cetona-èster respecte els grups epoxi per a la formulació 1:1 cap al final de la reacció, ha d'existir algun mecanisme que possibiliti la reacció de la s(γ BL) en absència de grups epoxi.



Esquema II-13: Copolimerització bisSOE-bislactona, a) obertura de la bislactona quan ataca com a nucleòfil al bisSOE i b) obertura del bisSOE quan ataca com a nucleòfil a la bislactona.

L'Esquema II-13 i l'Esquema II-14 mostren dos possibles mecanismes de copolimerització bisSOE-bislactona i monoSOE-bislactona respectivament, on no caldria la participació de grups epoxi. Per altra banda, és possible que tingui lloc algun procés de reversió o depolimerització [93, 141] que generi espècies actives capaces d'obrir la s(γ BL) d'acord amb l'Esquema II-12.



Esquema II-14: Copolimerització monoSOE-bislactona, a) obertura de la bislactona quan ataca com a nucleòfil al monoSOE, b) obertura del monoSOE quan ataca com a nucleòfil a la bislactona.

2.1.3 Anàlisi cinètica

La Figura II-5 mostra, per a una formulació de DGEBA amb 1 phr de $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, les corbes velocitat-conversió a diferents velocitats d'escalfament i l'evolució de l'energia d'activació isoconversional diferencial i integral obtingudes a partir del conjunt d'experiències

dinàmiques. A partir de l'energia diferencial es pot veure com el procés és més complex del que semblava a partir de la corba dinàmica a 10 K/min de la Figura II-1. En les corbes a velocitats d'escalfament més baixes els diferents processos que en formen part se separen de manera més definida. L'evolució de l'energia d'activació integral és més suau però tanmateix reflecteix les variacions més evidents de l'energia diferencial.

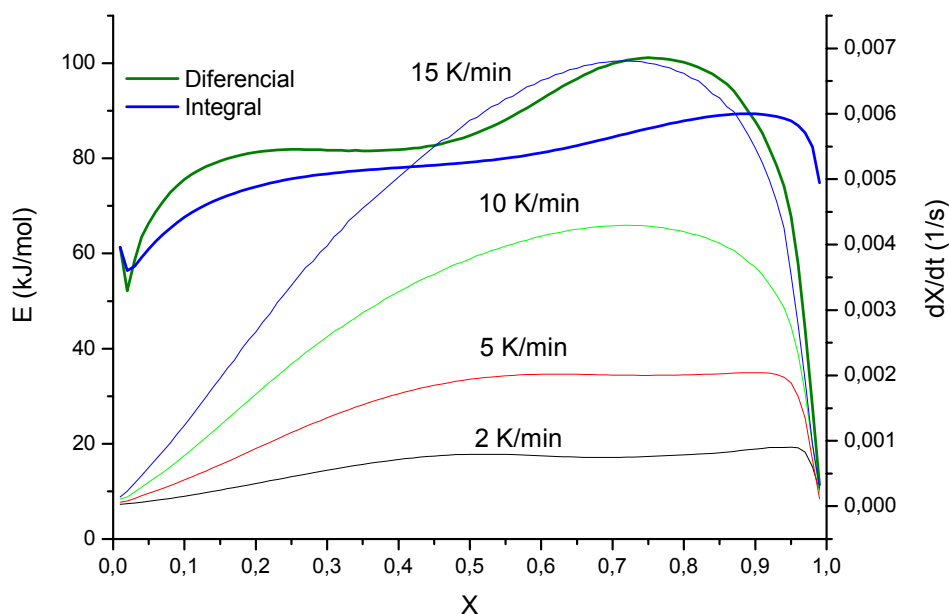


Figura II-5: Energies d'activació isoconversionals diferencial i integral i corbes $dx/dt-x$ durant el curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament de DGEBA amb 1 phr de $Yb(OTf)_3$.

Aquestes dades són molts semblants a les mostrades a [14] fent servir 3 phr d'iniciador, on també es veu aquesta separació de processos a velocitat d'escalfament elevades. Aquesta complexitat durant el curat de la DGEBA, posada de manifest per la proporció d'iniciador i per la velocitat d'escalfament, pot ser deguda a competició entre els diferents mecanismes de curat AM i ACE [14]. L'increment en l'energia d'activació diferencial a conversions elevades pot estar relacionat amb el curat induït tèrmicament entre grups epoxi i hidroxil [7, 142] o la possibilitat que tinguin lloc reaccions secundàries de ciclació i terminació induïdes per triflats de lantànids a temperatures i conversions més elevades. El descens final de l'energia diferencial pot estar relacionat amb un control per difusió del procés de curat [68].

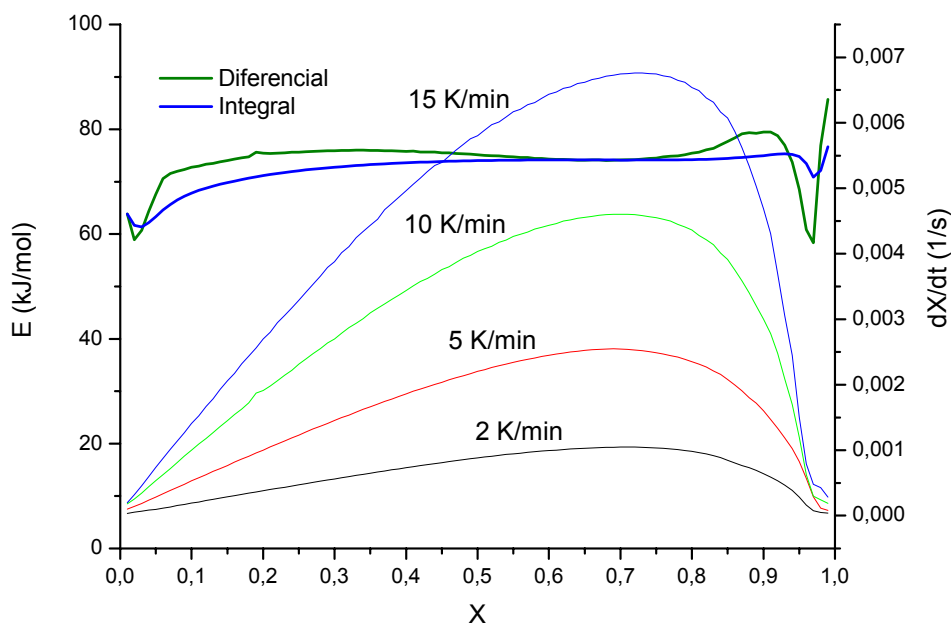


Figura II-6: Energies d'activació isoconversionals diferencial i integral i corbes velocitat-conversió durant el curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:1 amb 1 phr de Yb(OTf)₃.

El procés de curat d'una formulació DGEBA-s(γ BL) és aparentment més simple, tal i com mostra la Figura II-6, on es veu com l'energia d'activació isoconversional diferencial és pràcticament constant durant tot el procés de curat. La variació brusca de l'energia a conversions elevades pot estar relacionada amb l'espalla que s'observa al final de les corbes de velocitat, tot i que la determinació de l'energia a aquesta conversió és molt imprecisa.

La Figura II-7 compara les energies d'activació diferencials de les diferents formulacions. Deixant de banda l'aparent complexitat de la formulació sense s(γ BL), es veu com les formulacions més pobres en s(γ BL), la 6:1 i la 4:1, presenten una energia d'activació pràcticament constant i al mateix nivell que l'inici de la formulació sense s(γ BL). Per altra banda, les formulacions més riques en s(γ BL), la 2:1 i la 1:1, presenten una energia d'activació també pràcticament constant però a un nivell d'energia més baix, el mateix per a les dues.

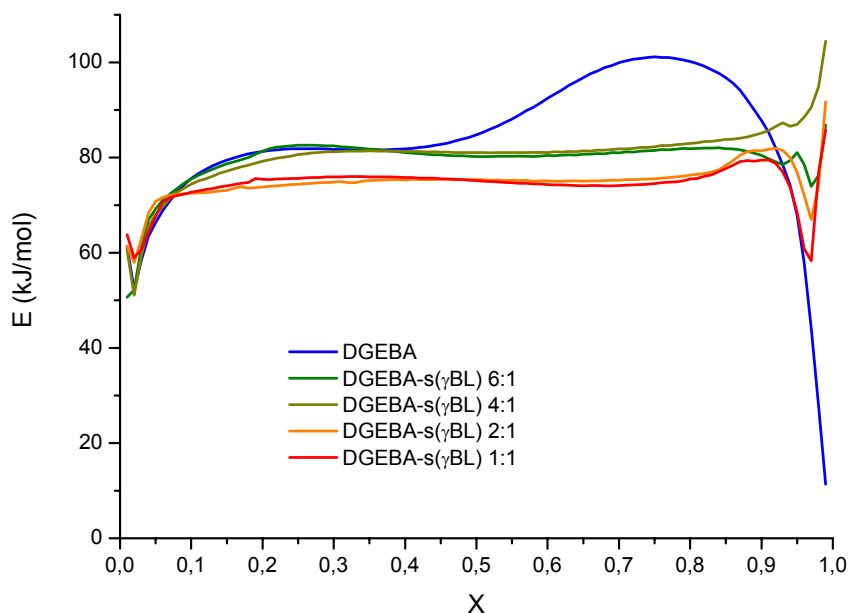


Figura II-7: Energia d'activació isoconversional diferencial de diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) obtingudes a partir de curats dinàmics a diferents velocitats d'escalfament.

Aquesta distribució en dos nivells d'energia diferents pot indicar que el procés de curat dominant en un grup i en un altre sigui diferent. Així doncs, és possible que en les formulacions pobres en s(γ BL) el procés dominant sigui l'homopolimerització de la DGEBA. El fet que l'energia es mantingui constant durant pràcticament tot el procés de curat, al contrari del que passa amb la DGEBA, pot ser degut a que els processos en què intervé la s(γ BL) redueixen la probabilitat que tinguin lloc altres reaccions secundàries durant l'homopolimerització de la DGEBA (s'ha de tenir en compte que l'espècie activa durant el curat no serà només el catió oxoni i que la probabilitat de curat tèrmic amb grups OH també serà més baixa). Equivalentment, a les formulacions més riques en s(γ BL) el procés o els processos dominants seran aquells que impliquin la participació de la s(γ BL) o els monoSOE o bisSOE formats.

S'ha determinat el model cinètic per a cadascuna de les formulacions als intervals de conversió on es pot considerar una energia d'activació constant. S'ha fet servir el mètode compost diferencial i s'ha verificat la bondat dels resultats amb el mètode de corbes reduïdes diferencials, integrals i del valor mitjà, la compensació a la conversió diferencial i el mètode

IKP amb dades diferencials. Per a totes les formulacions els models cinètics pertanyen a la família R-n. La Taula II-2 mostra el resum d'aplicar el mètode compost diferencial a les diferents formulacions i la Figura II-8 l'aplicació del mètode de corbes reduïdes del valor mitjà a la formulació 1:1.

<i>Formulació</i>	<i>Interval de conversió</i>	E_{iso} (kJ/mol)	n	E_{model} (kJ/mol)	$\ln A_{model}$ (min ⁻¹)	r^2
DGEBA-s(γ BL) 1:0	0.1-0.4	81.1	1.20	81.1	20.7	0.9990
	0.1-0.9	90.6	3	89.2	22.29	0.9932
DGEBA-s(γ BL) 6:1	0.1-0.9	81.0	1.94	81.0	20.56	0.9984
DGEBA-s(γ BL) 4:1	0.1-0.9	81.7	1.83	81.7	20.93	0.9989
DGEBA-s(γ BL) 2:1	0.1-0.8	75.0	1.50	75.0	19.56	0.9982
DGEBA-s(γ BL) 1:1	0.1-0.8	75.0	1.66	75.0	19.81	0.9969

Taula II-2: Aproximació del model cinètic, mitjançant el mètode compost diferencial al conjunt de corbes dinàmiques, de les formulacions amb s(γ BL). Totes les formulacions s'han aproximat a un model R-n. E_{iso} és l'energia d'activació mitjana a l'interval considerat, E_{model} i $\ln A_{model}$ són l'energia d'activació i el factor preexponencial del model en aquest interval, n és l'índex del model i r^2 és el coeficient de correlació del model amb les dades experimentals.

Deixant de banda la formulació sense s(γ BL), els coeficients de les formulacions amb poca s(γ BL) són més alts que les formulacions riques en s(γ BL), en tot cas compresos entre 1 i 2. En el cas de la formulació sense s(γ BL) s'ha fet l'anàlisi només a l'interval 0.1-0.4, on es pot considerar que l'energia es manté constant, tal i com mostra la Figura II-7. A mode de comparació, per a aquesta formulació s'ha estudiat l'interval de conversió 0.1-0.9 i s'ha vist que el model cinètic que millor aproxima el curat és un R3, d'acord amb el referenciat anteriorment [3] i el determinat per a sistemes DGEBA- γ BL fent servir els mètodes integrals de Coats-Redfern i l'efecte de compensació respecte la conversió integral [34]. En aquest cas, però, s'han seguit les pautes descrites al capítol I per a la determinació del model cinètic, considerant en cada cas la variació de l'energia d'activació i l'aplicació dels mètodes només a intervals amb energia d'activació constant.

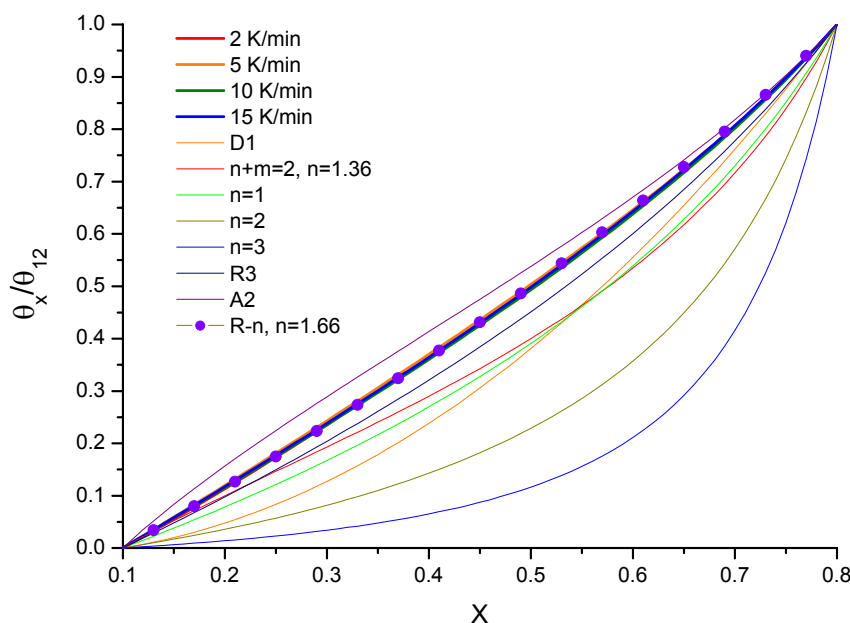


Figura II-8: Aplicació del mètode de les corbes reduïdes del valor mitjà per a la determinació del model cinètic d'una formulació DGEBA-s(γ BL) 1:1 a partir d'experiències dinàmiques amb DSC.

Formulació	$dx/dt_{0.5,150^{\circ}\text{C}}$ (s^{-1})	$k_{150^{\circ}\text{C},R2}$ (s^{-1})
DGEBA-s(γ BL) 1:0	0.00152	0.00102
DGEBA-s(γ BL) 6:1	0.00192	0.00138
DGEBA-s(γ BL) 4:1	0.00222	0.00159
DGEBA-s(γ BL) 2:1	0.00351	0.00244
DGEBA-s(γ BL) 1:1	0.00484	0.00339

Taula II-3: Càlcul a 150°C i $x=0.5$ de la velocitat dx/dt de les diferents formulacions a partir de les dades isoconversionals diferencials, i la constant cinètica k a 150°C assumint un model R2 vàlid per a totes les formulacions, a partir de les dades obtingudes mitjançant el mètode compost diferencial.

La Taula II-3 mostra les velocitats de reacció calculades a partir de les dades isoconversionals diferencials a una conversió de 0.5. Les velocitats calculades són més altes com més alt el contingut en s(γ BL), en consonància amb les dades de la Figura II-1, on es veia que el curat dinàmic tenia lloc a temperatures més baixes com més gran el contingut en s(γ BL). Si

s'assumeix model R2 vàlid per a totes les formulacions, es veu com aquest mateix efecte queda reflectit en les constants cinètiques, més grans com més gran el contingut en s(γ BL).

2.2 PROPIETATS TÈRMiques-MECÀNIQUES

La Taula II-4 resumeix les dades obtingudes amb DSC i DMTA i la La Figura II-9 mostra els espectres de relaxació mecànica a 1 Hz per a les diferents formulacions estudiades.

Formulació	$T_{g^{\infty}DSC}$ ($^{\circ}C$)	DMTA		
		$T_{g^{\infty}DMTA}$ ($^{\circ}C$)	E_r' (MPa)	M_c (g/mol)
DGEBA	133	149	41.6	338
DGEBA-s(γ BL) 6:1	118	140	37.3	372
DGEBA-s(γ BL) 4:1	113	132	35.5	386
DGEBA-s(γ BL) 2:1	103	122	33.9	399
DGEBA-s(γ BL) 1:1	78	97	26.8	485

Taula II-4: Propietats tèrmiques mecàniques de les diferents formulacions obtingudes mitjançant DSC i DMTA.

De manera significativa s'observa com la incorporació de la s(γ BL) provoca una disminució en la $T_{g^{\infty}}$, tant mitjançant DSC com amb DMTA, definida com el màxim de $\tan \delta$. En tots els casos s'observa una diferència entre uns valors i altres al voltant dels 20 $^{\circ}C$, degut a la menor freqüència equivalent del DSC [85]. S'observa com el mòdul relaxat E_r' , un cop passada la relaxació vítria, disminueix quan s'incorpora s(γ BL) al medi. La s(γ BL) introdueix estructures més flexibles a la xarxa polimèrica i actua d'espaiador entre les cadenes de DGEBA, molt més rígides, ja sigui per l'obertura tàndem de les estructures de bisSOE formades, de la s(γ BL) o la reacció i obertura de només un dels anells de la s(γ BL). La Taula II-4 mostra com la massa molecular entre punts d'entrecruament, M_c , augmenta amb el contingut de s(γ BL) de les formulacions, d'acord amb el que s'ha dit anteriorment.

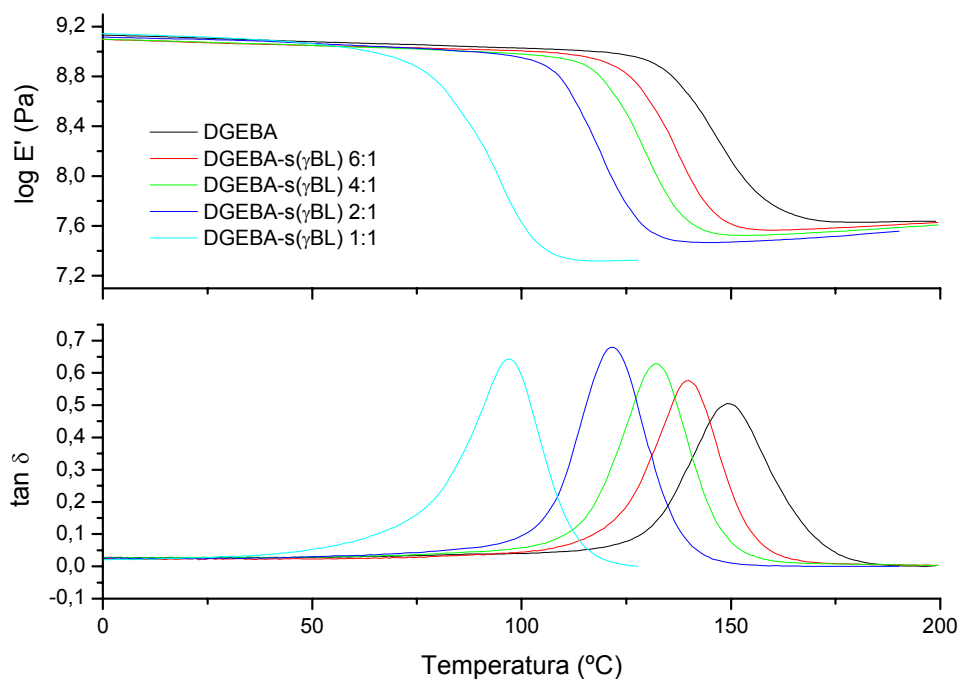


Figura II-9: Corbes $\log E'$ i $\tan \delta$ versus temperatura de mostres curades de diferents formulacions DGEBA-s(γ BL).

La Figura II-9 també mostra com tots els materials són homogènis i amb una dispersitat semblant. Els pics de $\tan \delta$ es fan més estrets a mida que augmenta el contingut en s(γ BL) excepte per a la formulació 1:1, que és més dispersa cap a temperatures més baixes. El valor del màxim de $\tan \delta$ també augmenta amb la incorporació de la s(γ BL), un indicador de la major mobilitat de les formulacions menys entrecreuades durant la relaxació vítria i la major dissipació d'energia durant aquest procés.

2.3 GELIFICACIÓ I CONTRACCIÓ

S'ha estudiat la gelificació de les diferents formulacions mitjançant diferents metodologies. Per una banda s'ha fet servir el TMA en modalitat isotèrmica amb mostres impregnades amb fibra de vidre i s'ha determinat el punt de gel com la parada observada durant la contracció en el curat. [3]. La Figura II-10 mostra aquestes corbes per al curat isotèrmic a 150°C de les diferents formulacions, on es veuen clarament dos passos amb una parada entre mig, després de la qual el material es troba gelificat. Tanmateix, no es pot detectar de manera clara i

inequívoca el punt d'inici de la gelificació. Agafant com a referència el punt límit entre el primer i segon pas, comparant aquestes dades amb dades isotèrmiques obtingudes amb FTIR, s'han trobat unes conversions de 0.9 i 0.7 en grups epoxi per a les formulacions 1:1 i 4:1 respectivament.

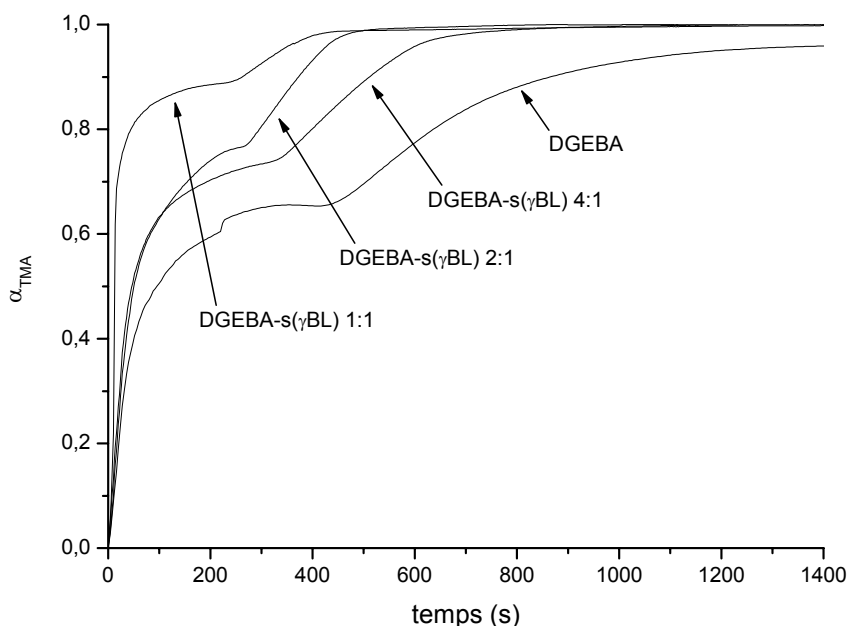


Figura II-10: Corbes α_{TMA} (calculada com $\Delta L/\Delta L_0$) respecte al temps per al curat isotèrmic a 150°C de les diferents formulacions.

Per tal de determinar de manera més precisa el punt d'inici de la gelificació s'han fet servir les tècniques descrites al capítol I, reometria multifreqüència i TMA oscil·latori. La Taula II-5 mostra els valors obtinguts mitjançant ambdues tècniques. Es pot observar com els valors són sensiblement més baixos que els determinats a partir del punt d'inflexió. Tot i la incertesa en la determinació exacta de la conversió a partir de la determinació del calor residual o per la correspondència entre les corbes DSC i TMA, la metodologia reomètrica i la metodologia amb TMA condueixen a resultats semblants. Els valors són comparables als obtinguts per Matějka *et al* [87, 143] per a la copolimerització de DGEBA amb γ BL. Les conversions obtingudes mitjançant reometria i anàlisi del postcurat són més altes que les obtingudes mitjançant TMA degut no només a diferències entre els procediments experimentals sinó a la

major massa molecular de la DGEBA i per tant la proporció més gran de grups hidroxil a la mostra, que fa augmentar la probabilitat que tinguin lloc reaccions de transferència (veure Esquema II-2).

Formulació	^a $x_{gel, reometria}$	^b $x_{gel, TMA}$	^c $t_{gel, 100^{\circ}C}$ (min)	^c $t_{gel, 150^{\circ}C}$ (min)
DGEBA	0.28	0.19	29.4	1.9
DGEBA-s(γ BL) 4:1	0.31	0.25	28.4	1.9
DGEBA-s(γ BL) 2:1	0.34	0.29	20.5	1.4
DGEBA-s(γ BL) 1:1	0.39	0.37	19.7	1.4

Taula II-5: Conversions a la gelificació determinades ^aamb reometria multifreqüència per a una DGEBA de 381 g/mol ($x_{gel, reometria}$) i ^bamb TMA en modalitat dinàmica oscil·latòria a 2 K/min per a una DGEBA de 374 g/mol ($x_{gel, TMA}$). ^cEls temps de gel s'han determinat per a les formulacions de DGEBA de 374 g/mol a les conversions obtingudes per TMA i la simulació isotèrmica a partir de dades isoconversionals diferencials a les temperatures corresponents.

D'acord amb la Taula II-1, en incrementar la proporció de s(γ BL) al medi mantenint constant la quantitat en phr d'iniciador augmenta la proporció d'iniciador respecte grups epoxi. Si s'assumeix que la DGEBA és l'únic monòmer amb capacitat d'entrecreuament, els resultats són coherents amb els de Matějka *et al* [87, 143] respecte a la proporció d'iniciador, ja que augmenta el nombre de cadenes actives respecte al monòmer entrecreuable, fent que durant tot el curat les cadenes siguin més curtes i retardant la formació de la primera cadena de massa molecular infinita. A més, durant la copolimerització entre la DGEBA i la s(γ BL), la formació *in situ* de mono- i bisSOE condueix a la formació d'estructures linials, sense entrecreuament, per tant hi ha una certa quantitat de grups epoxi que reaccionen sense entrecreuar. La gelificació tindria lloc a una conversió cada cop més gran degut a la contribució d'aquests dos factors.

S'ha calculat el temps per arribar a la gelificació a les temperatures de 100°C i 150°C a partir de la simulació de dades isoconversionals a aquestes temperatures fins a la conversió obtinguda mitjançant TMA i DSC dinàmic. La Taula II-5 mostra com tot i augmentar la conversió a la gelificació amb la incorporació de la s(γ BL), el seu efecte acceleratiu fa que disminueixi el temps necessari per a arribar-hi. Aquesta dada és molt important en termes de

processat ja que passat aquest punt el material ja no pot fluir, i per tant aquesta disminució en el temps és perjudicial. Si es comparen els valors a 150°C amb la Figura II-10 s'observa com els resultats són qualitativament semblants però que la gelificació es trobaria, tal i com s'ha dit, abans del punt límit entre els dos passos.

<i>Formulació</i>	$\rho_{\text{monòmer}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{polímer}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	<i>% contracció</i>
DGEBA	1.167	1.193	2.20
DGEBA-s(γ BL) 4:1	1.177	1.208	2.55
DGEBA-s(γ BL) 2:1	1.185	1.218	2.72
DGEBA-s(γ BL) 1:1	1.204	1.240	2.93

Taula II-6: Densitats de les formulacions abans de curar i després de curar i la contracció experimentada mesurada en condicions ambientals.

La Taula II-6 mostra les densitats de les diferents formulacions abans i després de curar i la contracció experimentada durant el curat mesurada en condicions ambientals. A partir d'aquestes dades no es pot apreciar un efecte positiu de la s(γ BL) en la contracció. Tanmateix, s'ha de tenir en compte que no s'està mesurant la contracció experimentada durant el curat sinó el resultat d'escalfar la formulació abans de reaccionar, la reacció de polimerització i el refredament.

Per tant, per tal d'estimar el grau de contracció experimentat durant el curat s'ha estimat la densitat dels materials de partida a diferents temperatures i s'ha calculat la densitat del material curat a partir de les corbes de dilatació lineal del material completament curat, d'acord amb la metodologia descrita al capítol I. La Taula II-7 mostra les densitats de les formulacions curades i abans de curar estimades a 150°C, i la contracció química experimentada durant el procés de curat, que disminueix amb la incorporació de la s(γ BL) al sistema. Aquest fet s'accentua encara més quan es calcula la contracció posterior a la gelificació, un dels responsables de la generació de tensions internes durant el curat, ja que la conversió a la gelificació augmenta amb la incorporació de la s(γ BL) al sistema (dades obtingudes amb TMA, veure Taula II-5). Tenint en compte que la formació de SOEs és molt contractiva, l'efecte de l'obertura dels monoSOEs en tàndem i bisSOEs en doble tàndem

hauria de ser molt més expansiva per tal de compensar-ho. Alternativament, la s(γ BL) pot actuar com a monòmer expandible directament, d'acord amb l'Esquema II-12, fet que explicaria de manera més senzilla aquesta reducció en la contracció, en especial en les formulacions amb més proporció de s(γ BL).

Formulació	$\rho_{\text{monòmer}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{polímer}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	% contracció	% contracció _{gel}
DGEBA	1.076	1.160	7.23	5.86
DGEBA-s(γ BL) 4:1	1.085	1.162	6.60	4.95
DGEBA-s(γ BL) 2:1	1.092	1.172	6.80	4.83
DGEBA-s(γ BL) 1:1	1.110	1.175	5.53	3.48

Taula II-7: Densitats de les formulacions abans de curar ($\rho_{\text{monòmer}}$) i després de curar ($\rho_{\text{polímer}}$) i la contracció experimental estimada a 150°C total i posterior a la gelificació.

S'han calculat les tensions internes generades durant el curat i el refredament de diferents formulacions d'acord amb el cas pràctic detallat al capítol I. La Taula II-8 mostra el resultat per a diferents formulacions.

	DGEBA	DGEBA-s(γ BL) 4:1	DGEBA-s(γ BL) 1:1
$\log E'_g \text{ (Pa)}$	9.32	9.13	9.11
$\log E'_r \text{ (Pa)}$	7.62	7.53	7.43
x_{gel}	0.19	0.25	0.37
$T_{g\infty} \text{ (}^\circ\text{C)}$	133	113	78
$\sigma_c \text{ (MPa)}$	0.83	0.57	0.32
$\sigma_r \text{ (MPa)}$	0.18	0.45	0.73
$\sigma_g \text{ (MPa)}$	17.97	9.27	3.92
$\sigma \text{ (MPa)}$	18.99	10.29	4.97

Taula II-8: Càlcul de les tensions generades durant el curat a 150°C de diferents formulacions segons el cas pràctic exposat al capítol I.

D'acord amb la Taula II-8, la introducció de la s(γ BL) redueix no només la contracció sinó també la generació de tensions internes durant el curat σ_c . Tanmateix, aquestes tensions són

insignificants comparades amb les que es generen durant el refredament per sota de la $T_{g\infty}$, σ_g . En aquesta fase del processat els factors determinants són el mòdul vítri, molt més gran que en les altres fases i, sobretot, el valor de la $T_{g\infty}$, ja que aquesta part del refredament serà aleshores significativament més llarga.

2.4 DEGRADACIÓ TÈRMICA I QUÍMICA

S'ha estudiat la descomposició tèrmica de les diferents formulacions en atmosfera de nitrogen mitjançant termogravimetria. La Figura II-11 mostra com en augmentar la proporció de s(γ BL) els materials es tornen més inestables tèrmicament [3], ja que el procés de descomposició s'inicia a temperatures cada cop més baixes. Altres sistemes epoxi-lactona presenten un comportament similar [6, 9, 93, 99, 100]. Aquesta inestabilitat tèrmica, promoguda per la presència d'enllaços èster a l'estructura del material, pot facilitar la recuperació de components i materials un cop finalitzada la seva vida útil [134, 144, 145].

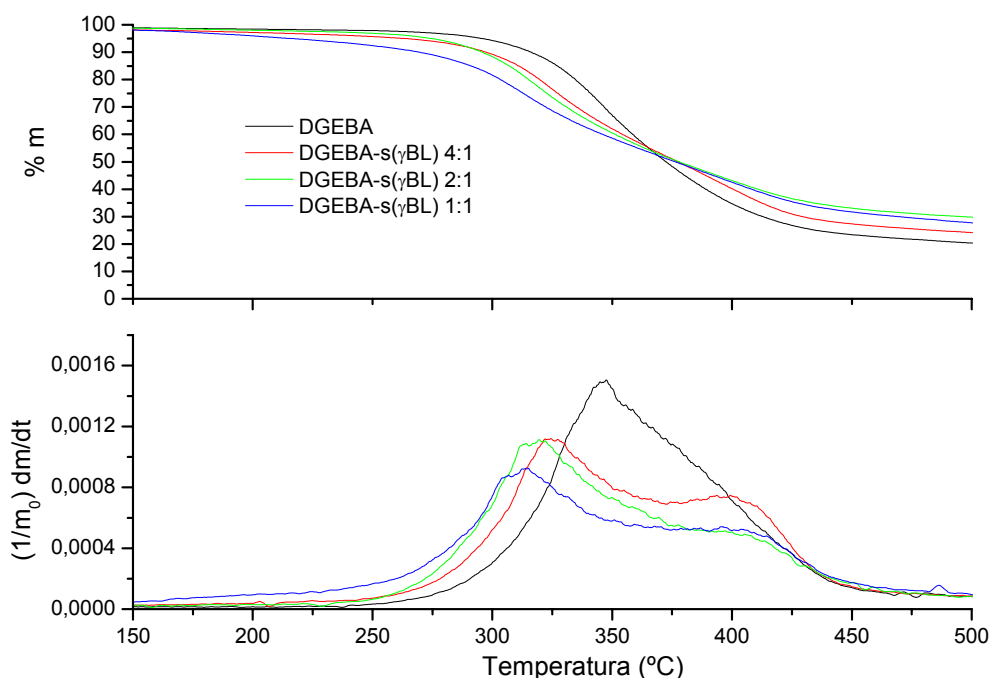


Figura II-11: Corbes de percentatge de massa %m i velocitat de pèrdua de massa $(1/m_0)dm/dt$ respecte la temperatura de la degradació de les diferents formulacions a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.

Aquesta disminució en l'estabilitat tèrmica s'observa només a l'inici del procés de degradació [9]. Tal i com mostra la Figura II-11, la degradació és complexa i consta de dos processos, el primer dels quals té lloc a temperatures cada cop més baixes, mentre que el segon roman a un mateix nivell de temperatura. D'acord amb Gonzalez *et al* [93] el primer procés correspondria amb una fracció de material amb un contingut creixent en enllaços èster i per tant cada cop més degradable, mentre que el segon procés estaria relacionat amb la presència d'una estructura de polièter, més estable, formada per homopolimerització de DGEBA.

La Figura II-12 mostra els espectres abans i després de degradar durant 60 s a 250°C de la formulació 1:1. Es pot apreciar com la banda de carbonil lineal a 1737 i 1720 cm^{-1} decreix i es modifica la seva forma. L'aparició dels senyal a 1767 cm^{-1} i 3450 cm^{-1} podrien ser indicadors de la generació d'àcids carboxílics. L'aparició del pic a 901 cm^{-1} (C-H d'alquè) i a 1605 cm^{-1} (stretching C=C) posen de manifest la formació d'alquens. Per tant, podria ser que durant la descomposició tèrmica els grups èster generen un grup àcid i un alquè, d'acord amb el mecanisme de transferència de protó β -CH descrit per als grups èster.

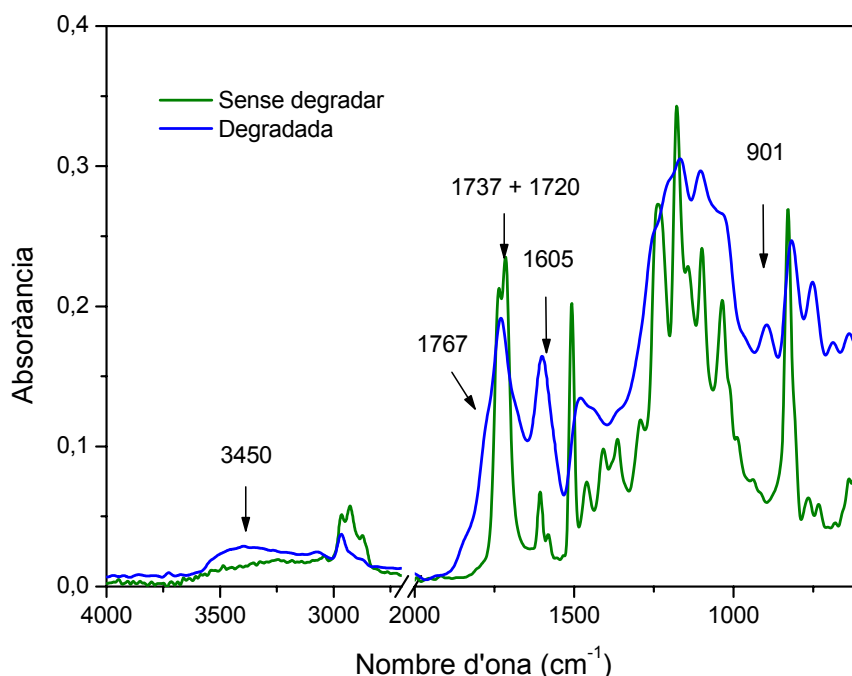


Figura II-12: Espectres FTIR de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:1 sense degradar i degradada tèrmicament a 250°C durant 60 segons.

La introducció d'enllaços èster a l'estructura del material també possibilita la seva degradació hidrolítica. La hidròlisi bàsica de les diferents formulacions produeix en tots els casos un residu insoluble on ja no s'observen grups èster. La fracció soluble consistiria en els fragments de cadena derivats de la s(γ BL) mentre que la fracció insoluble correspondria a la DGEBA.

3 FOTOCURAT

S'ha estudiat el fotocurat de formulacions de resina BCDE amb 1 phr de TASSb i DGEBA de 187 g/eq amb 1 phr de TASSb. S'han estudiat les formulacions de les mateixes resines amb proporcions variables de s(γ BL) i 1 phr de TASSb [8, 9]

3.1 ESTUDI DEL PROCÉS DE FOTOCURAT DE RESINES EPOXI

En aquest apartat s'estudia el fotocurat de formulacions sense s(γ BL). Es fa la caracterització des del punt de vista tèrmic amb fotoDSC i DSC i des del punt de vista estructural, amb FTIR. L'estudi es complementata amb una anàlisi cinètica del procés de fotocurat a partir de l'evolució de l'energia d'activació i les constants aparents de polimerització.

3.1.1 Caracterització tèrmica del fotocurat

La Figura II-13 mostra el procés de fotocurat amb fotoDSC d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i el postcurat tèrmic amb DSC. S'observa que en augmentar la temperatura no augmenta la velocitat de reacció a l'inici del procés entre les temperatures de 40 i 80°C [8, 11, 127]. Més endavant les corbes sí presenten una dependència tèrmica. Durant el fotocurat les mostres curen fins a vitrificació [8, 108], tal i com es pot deduir de la temperatura d'inici del postcurat tèrmic per a les mostres fotocurades a diferents temperatures: el procés de postcurat només pot començar un cop les mostres desvitriifiquen a una temperatura semblant a la temperatura de fotocurat T_{UV} .

T_{UV} (°C)	Δh_{UV} (J/g)	Δh_{post} (J/g)	Δh_{total} (J/g)
40	299	252	551
60	418	199	617
80	483	127	610
100	546	44	590

Taula II-9: Calors de reacció recollits durant el fotocurat (Δh_{UV}) d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i durant el posterior postcurat tèrmic (Δh_{post}) a 10 K/min, la suma dels quals és Δh_{total} .

La Taula II-9 mostra la calor de reacció enregistrat durant els processos de fotocurat i postcurat tèrmic, així com la calor de reacció total. Es pot observar que, tret de la temperatura més baixa, la calor total oscil·la al voltant dels 600 J/g, que és inferior al valor teòric de 762 J/g suposant una calor de reacció de 100 kJ/ee [10]. En canvi, és més proper al valor de 615 J/g per a aquesta mateixa resina curada tèrmicament amb triflat de lantà, equivalent a uns 80 kJ/ee [5, 92], que està dintre dels valors reportats a la literatura, 75 i 100 kJ/ee [10]. A més, en tots els casos s'ha verificat per FTIR que hi ha conversió completa de grups epoxi.

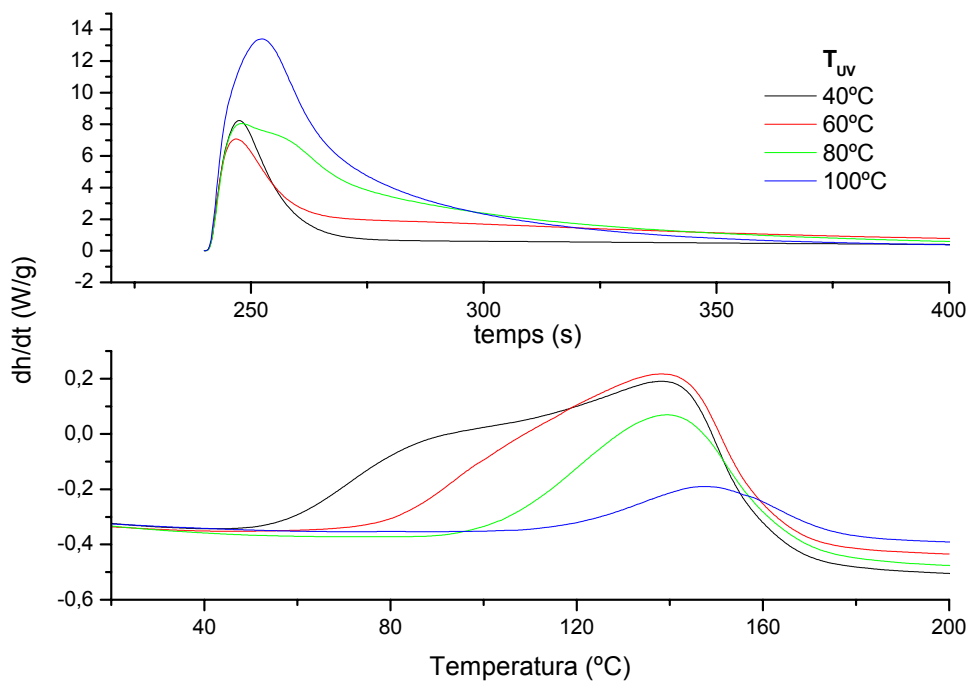


Figura II-13: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC (a dalt) i $dh/dt-T$ durant el postcurat tèrmic a 10 K/min (a baix) d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a diferents temperatures (T_{UV}) i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm².

En contrast, les mostres fotocurades amb DGEBA presenten un comportament ben diferent. La Figura II-14 mostra com en augmentar la temperatura de fotocurat també ho fa la velocitat de reacció, d'acord amb el que s'observa en altres processos de fotocurat [108, 115]. A més, la Taula II-10 mostra com tots els valors del calor total de reacció recollits durant el fotocurat i el postcurat tèrmic s'apropen al valor teòric calculat de 524 J/g prenent com a referència un calor de reacció per grup epoxi de 100 kJ/ee.

T (°C)	Δh_{UV} (J/g)	Δh_{post} (J/g)	Δh_{total} (J/g)
40	276	200	476
60	361	143	504
80	412	95	507
100	440	63	503

Taula II-10: Calors de reacció recollits durant el fotocurat (Δh_{UV}) d'una formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i durant el posterior postcurat tèrmic (Δh_{post}) a 10 K/min, la suma dels quals és Δh_{total} .

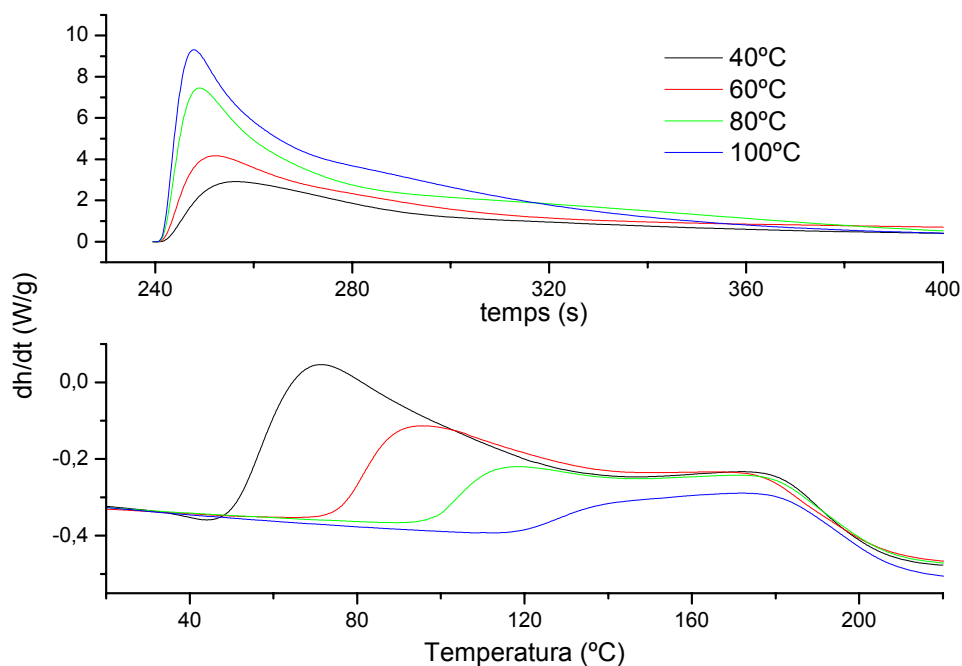


Figura II-14: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC (a dalt) i $dh/dt-T$ durant el postcurat tèrmic a 10 K/min (a baix) d'una formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a diferents temperatures (T_{UV}) i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm².

La detecció incompleta de la calor es fa més palesa en les mostres fotocurades a menys temperatura. Aquest és un problema comunment observat durant el curat tèrmic en condicions isotèrmiques [1, 57]. En el cas del fotocurat, aquestes pèrdues poden ser degudes a: 1) pèrdues de calor durant el mateix procés de fotocurat degut al fet que les càpsules es troben obertes i

exposades a la corrent de nitrogen dins del forn, 2) que no s'enregistri tota la calor degut a un temps de fotocurat insuficient, en especial a la temperatura més baixa, 3) que la línia base no s'hagi determinat correctament en no saber en quin moment s'ha arribat a la vitrificació i 4) la mostra continui reaccionant un cop s'ha tret del forn i fins que no s'analitza el seu procés de postcurat.

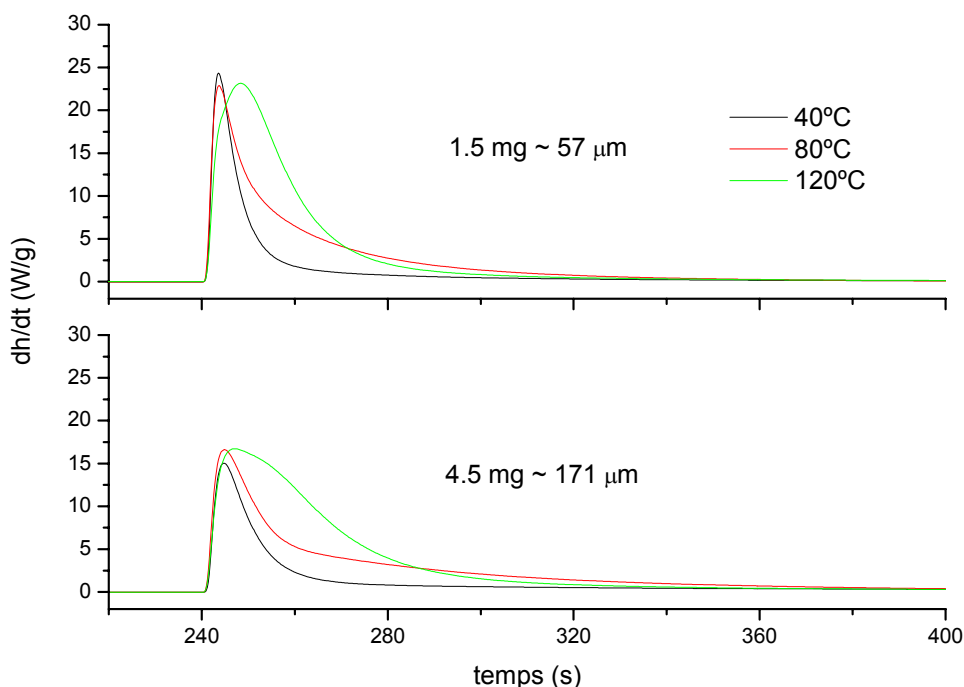


Figura II-15: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb a 40, 80 i 120°C i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm². Mostres de 1.5 mg i 4.5 mg cobertes amb polipropilè.

Per tal de descartar possibles efectes associats amb la irregularitat de la mostra i un gruix excessiu que provoqui diferències massa grans entre el grau de curat a les capes superficials de material i al fons s'han curat mostres de 1.5 i 4.5 mg cobertes amb un disc de polipropilè, de manera que presentessin una geometria plana i amb un gruix controlat, de manera semblant al procediment descrit per Olsson *et al* [11]. La Figura II-15 mostra les corbes dh/dt per al fotocurat d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb a 40, 80 i 120°C, mostres de ca 1.5 mg i 4.5 mg, amb gruixos aproximats de 57 μm i 171 μm. Les corbes de les mostres de 1.5 mg tenen un màxim de reacció molt més ràpid que les de 4.5 mg, fet que posa de manifest l'atenuació, creixent amb el gruix, de la intensitat de la radiació que penetra a la mostra

absorbida per l'iniciador i els fragments de fotòlisi durant el procés de fotocurat [116, 138, 139]. Per ambdós gruixos de mostra s'observa el mateix fenomen: la velocitat màxima de reacció a 40°C és aproximadament la mateixa que a 80 i 120°C. Aquest fenomen és semblant a l'observat per diferents autors [11, 128] però sense explicació aparent. Per a mostres amb geometria no controlada la velocitat sí augmenta amb la temperatura passats els 100-120°C, però s'ha de tenir en compte que les mostres es fan més fluides, s'altera la geometria i el gruix i això possibilita que curin molt més ràpidament.

T_{UV} (°C)	4.5 mg sense control	1.5 mg (~ 57 μ m)	4.5 mg (~ 171 μ m)
40	299	252	313
80	483	400	478
120	591	504	565

Taula II-11: Calors de reacció en J/g detectades durant el fotocurat a diferents temperatures i amb una intensitat d'irradiació de 20 mW/cm² d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador.

S'ha comprovat que els resultats obtinguts amb les mostres cobertes amb polipropilè estan subjectes a error experimental degut a pèrdues de calor, en especial en les mostres més primes, ja que 1) la superfície de contacte amb l'ambient respecte a la quantitat de calor generada és més gran i 2) és aquesta superfície la que, degut a l'impacte de la radiació UV sense esmorteir, presenta una velocitat de reacció més alta, amb generació de calor i hipotètic augment local de temperatura més grans. Com es pot veure a la Taula II-11, per a la formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb, les calors de reacció de les mostres curades amb fotoDSC de 1.5 mg amb gruix controlat són clarament inferiors a les mostres de 4.5 mg amb i sense control de gruix, que entre elles donen resultats pràcticament equivalents.

Per a les mostres fotocurades a 40°C i sense gruix controlat s'ha detectat una conversió de grups epoxi al fons de la mostra de 0.65. Amb gruix controlat s'ha verificat que el grau de conversió de grups epoxi al fons de les mostres de 1.5 i 4.5 és pràcticament el mateix, aproximadament 0.72, degut a que les mostres curen fins a vitrificació a aquesta temperatura. Com que el grau de conversió de grups epoxi no varia aparentment amb el gruix de la mostra, es pot assumir que el grau de curat mig, que es podria equiparar amb el calor detectada amb fotoDSC, és aproximadament de 0.72.

Si es calcula el grau de curat a partir de les calor de reacció de fotocurat de la Taula II-9, prenent com a referència un calor de 100 kJ/ee (equivalents a 762 J/g), s'obté un grau de conversió a 40°C de 0.3. Fent servir la calor de postcurat i la referència de 100 kJ/ee s'obté un grau de curat de 0.67. Amb la calor de postcurat i la referència de 80 kJ/ee s'obté una conversió de 0.58. El valor obtingut amb 100 kJ/ee és més semblant a la conversió de grups epoxi de 0.72. Per tant, per a les mostres de BCDE fotocurades la calor detectada durant el fotocurat no correspon a la conversió de grups epoxi. Si, tal i com sembla, les pèrdues de calor estan associades al procés de fotocurat i no al de postcurat, el grau de curat de les mostres fotocurades amb fotoDSC s'ha de determinar a partir de la calor de postcurat. Per tant, per a les temperatures de 40, 60, 80 i 100°C, a partir de les dades de la Taula II-9, el grau de curat serà de 0.67, 0.74, 0.83 i 0.94 respectivament.

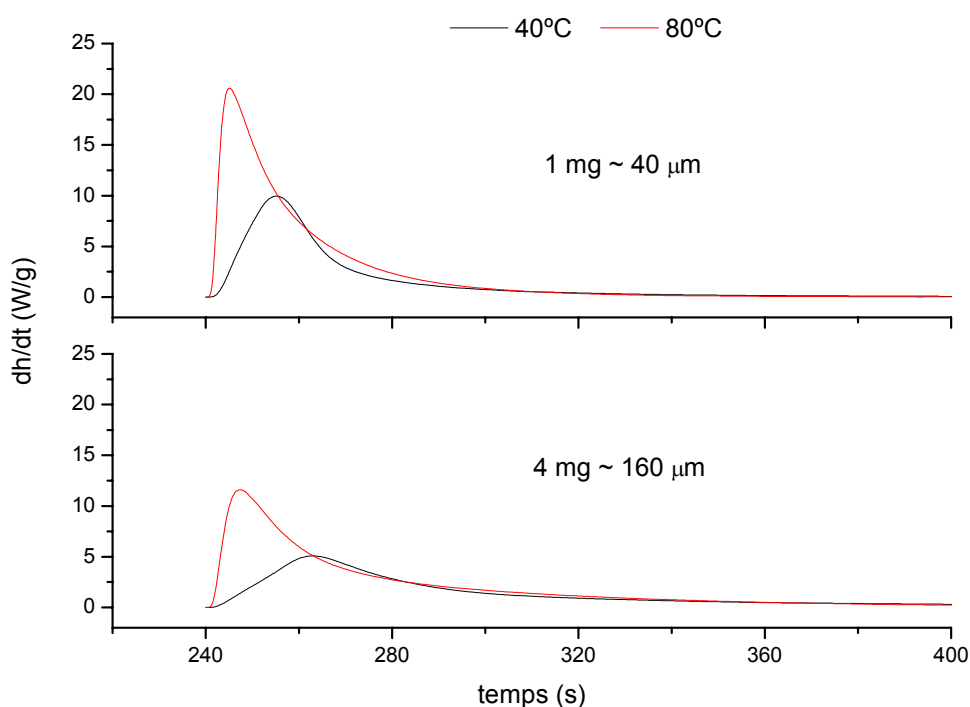


Figura II-16: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC d'una formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb a 40 i 80°C i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm². Mostres de 1 mg i 4 mg cobertes amb polipropilè.

La Figura II-16 mostra les corbes dh/dt del fotocurat de mostres de 1 i 4 mg de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb cobertes amb un disc de polipropilè. Les mostres amb més massa presenten

un pic de velocitat més baix, degut a l'atenuació de la intensitat que penetra a la mostra. Tanmateix, s'observa, a diferència de la formulació amb BCDE, que la temperatura en ambdós casos incrementa la velocitat de reacció de manera significativa. Amb la DGEBA el problema de les calors de reacció no és tan significatiu ja que, com s'ha vist abans, la suma de les calors de fotocurat i postcurat donen un valor semblant al valor teòric calculat amb 100 kJ/ee. Tal i com mostra la Taula II-12, les mostres de 1 mg donen una calor una mica menor, pèrdua que es fa menys significativa a les mostres de 4 mg. Fent servir una calor de referència de 100 kJ/ee i les calors de postcurat de la Taula II-10, les conversions a 40, 60, 80 i 100°C serien de 0.62, 0.73, 0.82 i 0.88 respectivament.

T_{UV} (°C)	4.5 mg sense control	1 mg (~ 40 μ m)	4 mg (~ 160 μ m)
40	276	240	283
80	412	383	390

Taula II-12: Calors de reacció en J/g detectades durant el fotocurat a diferents temperatures i amb una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm² d'una formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador.

Aparentment la reacció amb la BCDE presenta a l'inici un control temporal de la velocitat de reacció, per tant dependent de la fotòlisi; la DGEBA, en canvi, presenta una dependència tèrmica de bon començament. Aquesta diferència fa que a temperatures baixes la velocitat de reacció sigui clarament superior a les mostres amb BCDE, d'acord amb el que han observat altres autors [103] durant el fotocurat en condicions ambientals; en canvi, a temperatures més elevades la velocitat de reacció de la DGEBA es fa comparable a la BCDE. Per tal de discernir el motiu pel qual ambdues resines es comporten de manera diferent, a banda de la diferent estructura i acidesa dels grups epoxi cicloalifàtic i glicídic, cal tenir present que a la DGEBA existeix una certa quantitat d'oligòmer hidroxílic que es troba absent en la BCDE i que la DGEBA és molt més viscosa.

D'acord amb [8], el comportament anòmal de la BCDE respecte de la temperatura durant el fotocurat es devia a una modificació del balanç entre els processos de fotoiniciació i de propagació, que bàsicament depenen de la radiació i la temperatura, respectivament. A temperatures baixes la fotoiniciació està molt més afavorida respecte a la propagació, i això

afavoria la formació de grups hidroxil respecte la propagació, modificant el balanç entre els mecanismes AM i ACE, per tant modificant la mobilitat de les espècies al medi [8].

Per tal de comprovar si la causa d'aquest fenomen és la preexistència de grups hidroxil al medi s'ha fotocurat amb fotoDSC, a diferents temperatures, diferents formulacions de BCDE amb 1,3-propanodiol (C3diol) i polietilenglicol de 400 g/mol (PEG400) fent servir 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador. La Figura II-17 mostra com el comportament amb la temperatura de les les formulacions amb C3diol és el mateix que per a la BCDE sense grups hidroxil afegits, tot i que a una velocitat més alta (veure Figura II-13). En canvi, amb PEG400 hi ha un efecte tèrmic com amb la DGEBA (veure Figura II-14). La Taula II-13 mostra com les formulacions amb C3diol donen una calor de reacció aproximada de 80 kJ/ee, mentre que les mostres amb PEG400 donen calors de reacció superiors i més propers al valor de referència de 100 kJ/ee. Per tant, el contingut hidroxílic en si mateix no és responsable de la diferència en la reactivitat.

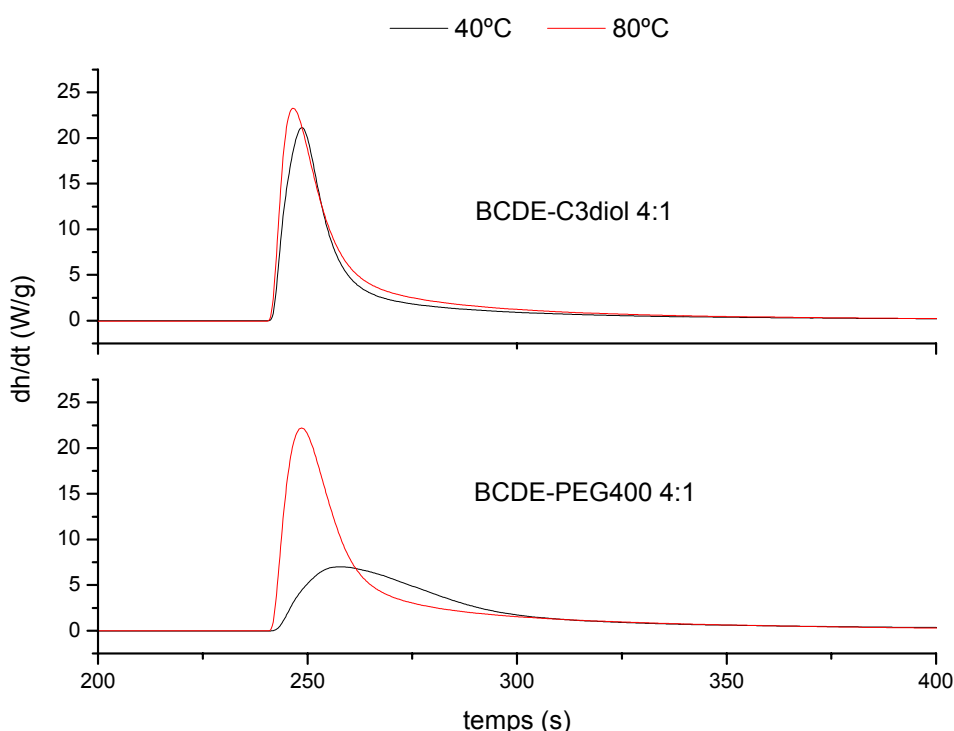


Figura II-17: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC a 40 i 80°C i 20 mW/cm² d'intensitat d'irradiació de formulacions de BCDE amb C3diol i PEG400, fent servir 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador. Mostres de 4.5 mg cobertes amb polipropilè.

Si es comparen les formulacions de la Taula II-13 de C3diol i PEG400 amb una relació aproximada BCDE-diol de 4:1, es pot veure com es modifica de manera important la composició en massa de la mostra ja que el C3diol (76 g/mol) és molt més petit que el PEG400 (400g/mol). En les formulacions amb PEG400 s'està introduint un compost que és més viscos i que dilueix la concentració de grups epoxi. La dependència tèrmica de la viscositat pot ser un dels factors que contribueixin al comportament de la DGEBA i al de les formulacions de BCDE i PEG400 respecte les de BCDE i BCDE-C3diol.

Formulació	m_{BCDE}/m_{total}	ee/g	Δh_{tot} (kJ/ee)
BCDE-C3diol 8:1	0.9470	0.0073	76
BCDE-C3diol 4:1	0.9104	0.0070	81
BCDE-PEG400 4:1	0.7152	0.0055	90
BCDE-PEG400 2:1	0.5480	0.0042	92
DGEBA	0.9800	0.0052	96

Taula II-13: Composició (en fracció de massa i equivalents d'epoxi, ee/g) i calor de reacció total (en kJ/ee) de diferents formulacions de BCDE amb C3diol i PEG400 fotocurades amb fotoDSC a 80°C i 20 mW/cm² d'intensitat i postcurades dinàmicament. Addicionalment es compara una formulació de DGEBA.

Un altra contribució important pot ser l'efecte de dilució de grups epoxi. D'acord amb Crivello i Varlemann [126] durant la polimerització catiònica de resines cicloalifàtiques poden tenir reaccions inter- o intramoleculares entre el catió oxoni i els grups èster o èter de l'estructura de la BCDE. Aquestes reaccions condueixen a formació de centres actius menys reactius, per tant ralentitzant el procés. Alhora, la seva formació pot consumir una quantitat important de calor. Si aquestes estructures no són reversibles o bé els nous centres actius es queden atrapats sense reaccionar, pot existir una pèrdua de calor, per baixa que sigui la seva probabilitat de formació. La dilució en PEG400 pot contribuir en el sentit que es redueix la probabilitat de formació d'algunes d'aquestes estructures, per tant es redueix aquesta pèrdua de calor.

Altrament, la introducció de PEG400 pot tenir un altre efecte sobre la velocitat de reacció. D'acord amb Crivello [124], durant la polimerització d'alquil-glicidil èters té lloc la formació de complexos entre el grup oxirànic protonat i els grups èter del glicidil èter, estabilitzats per

tautomeria. Degut a aquesta estabilització, es pot retardar de manera considerable la reacció d'aquests compostos, fins al punt que la reacció es desbloqueja només si s'incrementa suficientment la temperatura. En canvi, en aril-glicidil èters, degut al menor caràcter bàsic del grup èter, l'estabilització és menor i el bloqueig en la reacció també és menor. La introducció del PEG400 pot afavorir la formació de complexos entre el catió oxoni protonat i els grups èter del PEG400, produint un retard i per tant una dependència tèrmica similar a la que es produeix amb la DGEBA, tal i com mostra la Figura II-17.

A la vista dels resultats actuals, el fet que el fotocurat de la resina BCDE presenti aquesta quasi independència respecte de la temperatura a l'inici del procés pot ser degut, de manera més probable a:

- 1) La baixa viscositat de la BCDE i la conseqüent alta mobilitat de les espècies, inclús a 40°C.
- 2) La reactivitat en medi àcid més gran del grup epoxi cicloalifàtic respecte el glicídic, que el fa per tant més sensible a la fotoiniciació i la iniciació amb el superàcid HSbF_6 a l'inici del procés.
- 3) La manca de retard en l'activitat de les espècies actives mitjançant complexos, tal i com passa amb la DGEBA i amb les mostres de BCDE amb PEG400.
- 4) Les limitacions topològiques donades per la rapidíssima velocitat de reacció i entrecreuament inicials, que fan que un increment de temperatura no resulti en un increment en la velocitat de reacció; aquestes limitacions degut a l'entrecreuament poden originar-se a la superfície irradiada de la mostra i propagar-se amb el gruix, quan la velocitat de reacció no pot ser tan alta degut a l'atenuació de la intensitat de reacció.
- 5) El control per difusió de les reaccions de propagació i terminació a mida que avança el curat i disminueix la mobilitat de les espècies. Cook [107] va associar l'aparent manca de dependència tèrmica de la velocitat de reacció a conversions baixes al control per difusió de les reaccions de terminació, que fan que l'energia d'activació aparent (veure equació (II-11) i Figura II-18) sigui propera a zero.

Tot i les dificultats existents degudes a la detecció de la calor de reacció amb les formulacions de BCDE i DGEBA, i l'error que suposa la simplificació de menystenir la dependència respecte al temps de la fotoiniciació, s'ha fet l'anàlisi isoconversional del fotocurat entre 40 i 100°C de les formulacions corresponents amb 1 phr de TAS-Sb. La Figura II-18 mostra l'evolució de l'energia aparent d'activació durant el procés de fotocurat fins a la conversió de 0.4, per sobre de la qual les mostres fotocurades a menys temperatura poden veure's afectades per la vitrificació. En tots dos casos s'observa un increment en l'energia aparent d'activació, de manera semblant al que alguns autors han observat per a sistemes acrílics [107, 109, 113, 115]. El tipus d'evolució en ambdós casos és ben diferent: per a la BCDE, el procés comença amb una energia d'activació pràcticament nul·la i creix brusquement fins a un punt a partir de la qual s'estabilitza; amb la DGEBA l'energia creix de manera suau des d'un valor inicial més alt. La dependència tèrmica des de l'inici del procés pot estar causada pel bloqueig d'espècies actives en forma de complexos durant el fotocurat de la DGEBA.

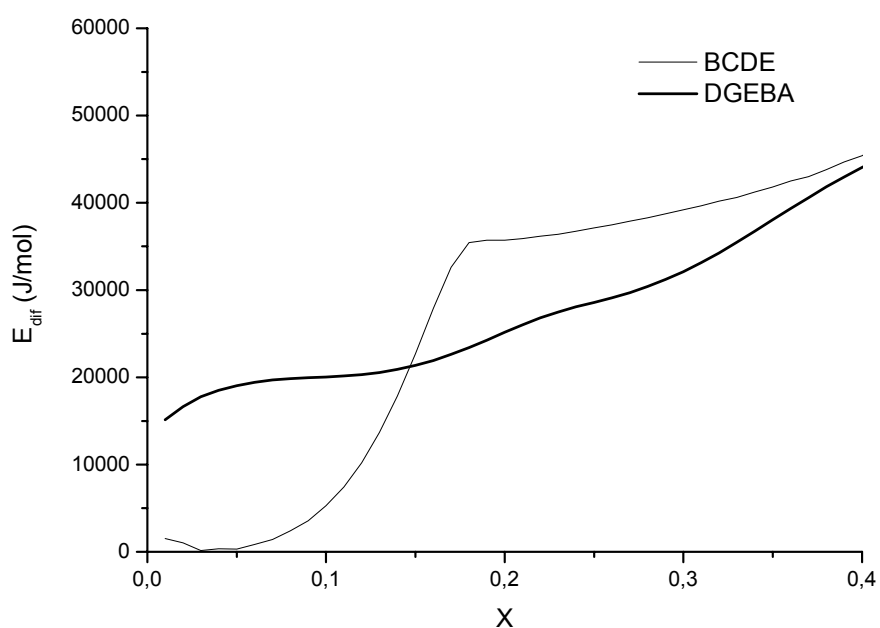


Figura II-18: Energia d'activació diferencial durant el fotocurat amb fotoDSC de formulacions de DGEBA i BCDE amb 1 phr de TAS-Sb, a temperatures entre 40 i 100°C i amb una intensitat d'irradiació de 20 mW/cm².

L'anàlisi de la constant aparent de polimerització k_{ap} , calculada a partir de l'equació (II-11), posa de manifest els mateixos fenòmens que amb l'energia d'activació. La Figura II-19 mostra com, per a la DGEBA, en tot moment existeix una dependència de la constant amb la

temperatura. En canvi, amb la BCDE aquesta dependència no existeix de manera clara a l'inici del procés, i sí es posa de manifest a conversions més avançades. Per a totes dues resines les constants a una certa temperatura experimenten a l'inici un creixement degut a la generació ràpida i progressiva d'espècies actives degut a la fotòlisi. El decreixement bruscat de la constant que s'observa a conversions creixents amb la temperatura de fotocurat és degut a la pèrdua de mobilitat de les espècies per vitrificació durant el fotocurat.

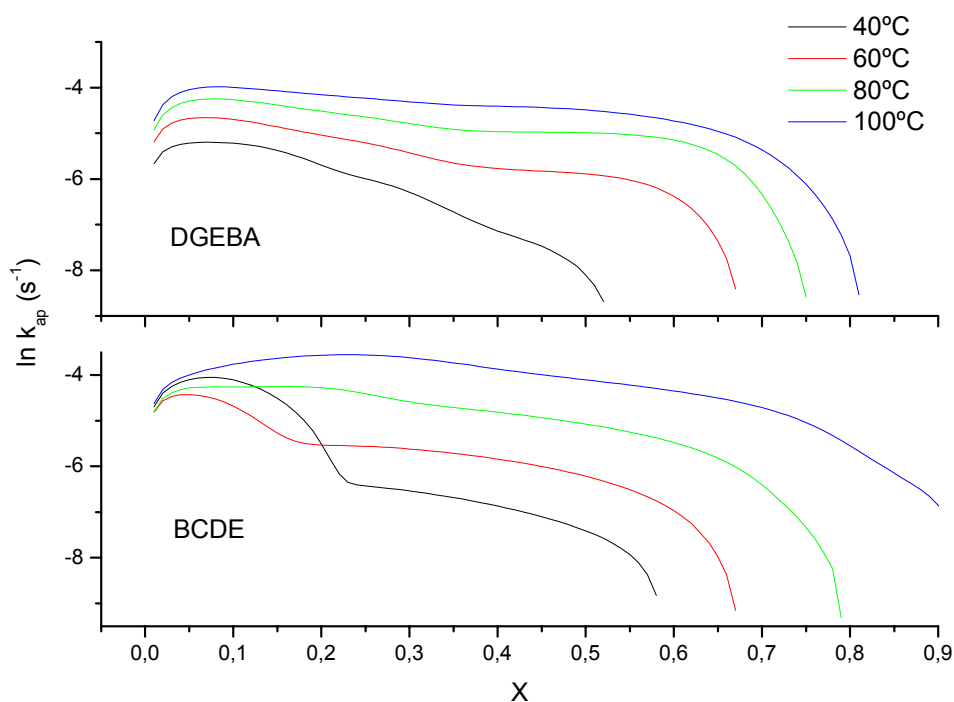


Figura II-19: Representació de la constant aparent de polimerització, $\ln k_{ap}$, durant el fotocurat amb fotoDSC de formulacions de DGEBA i BCDE amb 1 phr de TAS-Sb, a temperatures entre 40 i 100°C i amb una intensitat d'irradiació de 20 mW/cm².

3.1.2 Caracterització estructural del fotocurat

S'ha fet el seguiment del fotocurat amb FTIR-ATR amb irradiació a diferents temperatures, fent servir 0.5 phr de TAS-Sb. La Figura II-20 mostra els espectres adquirits durant el fotocurat a 80°C d'una mostra de 100 μm d'una formulació de BCDE amb 0.5 phr de TAS-Sb a diferents conversions. Els canvis més significatius són la disminució de la banda de grups epoxi a 795 cm⁻¹, l'augment de la banda d'èter a 1080 cm⁻¹ i l'aparició i augment de les

bandes de grups hidroxil a 3200 i 3400 cm^{-1} , tal i com mostra la inserció. S'observen també modificacions a 1450 cm^{-1} , corresponent a grups metilè, l'eixamplament cap a freqüències més baixes de la banda de carbonil de grups èster a 1730 cm^{-1} i la disminució d'un pic a 1170 cm^{-1} que es pot relacionar amb l'enllaç C-O-C de grups èster [6]. La modificació dels senyals a 1730 cm^{-1} i 1170 cm^{-1} poden estar causades per la interacció de pont d'hidrogen amb l'oxigen carbonílic, que poden reduir la seva freqüència, i a la formació d'intermedis inter- i intramoleculars amb els grups èster descrits a [126].

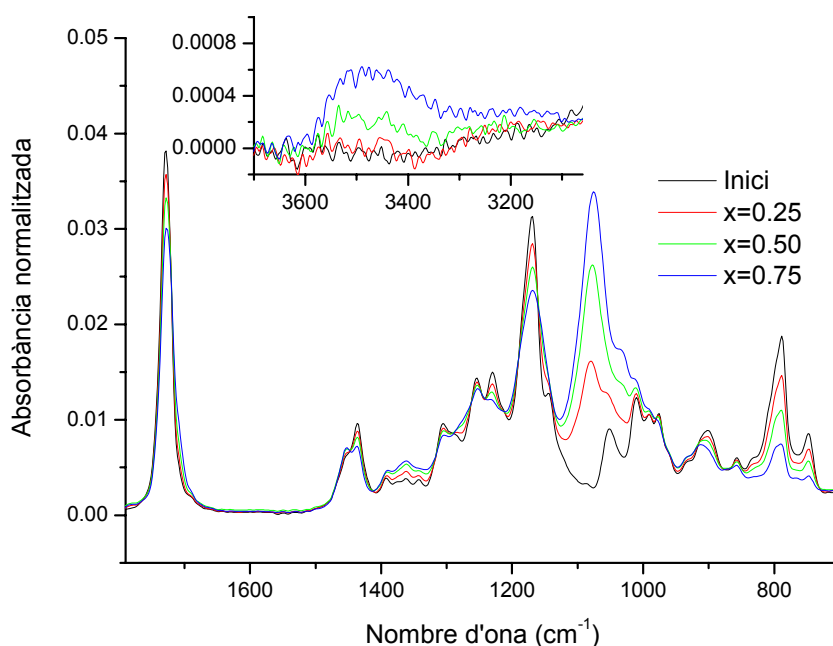


Figura II-20: Espectres a diferents graus de conversió adquirits durant el fotocurat a 80°C d'una formulació de BCDE amb 0.5 phr de TAS-Sb, mostra de $100\text{ }\mu\text{m}$.

La Figura II-21 mostra el grau de conversió de grups epoxi amb el temps, on es pot observar que, als 200 segons d'irradiació, on el grau d'avenç de la reacció ja és molt lent, les conversions a les temperatures de 40 , 60 , 80 i 100°C són de 0.74 , 0.81 , 0.86 i 0.94 respectivament. Tot i que la quantitat de fotoiniciador pot influir en la quantitat d'espècies generades, per tant en la quantitat de punts d'inici i en el grau d'entrecreuament del material, s'ha comprovat mitjançant fotoDSC i postcurat que pràcticament no hi ha diferència entre el grau de curat assolit amb 0.5 i 1 phr d'iniciador. Aquestes conversions són una mica superiors a les trobades abans possiblement degut a l'absorció d'humitat durant el procés de fotocurat

[103, 120, 121]. La reacció pot seguir el seu curs mitjançant reaccions de transferència amb l'humitat absorbida, d'acord amb el mecanisme AM, de manera que el grau d'entrecruament disminueix i el grau de curat assolit a una temperatura determinada pot ser més gran [103] (a 1300 s les conversions són 0.86, 0.92, 0.96 i 0.98). La inserció a la Figura II-21 posa de manifest que a l'inici del procés la velocitat de conversió de grups epoxi no es veu afectada per la temperatura fins a una conversió de 0.2-0.3. Per tant, tot i que durant el fotocurat amb fotoDSC no s'enregistri correctament tota la calor de reacció, es confirmen els resultats mostrats a la Figura II-13 i la Figura II-15, on no s'observava un augment de la velocitat de reacció amb la temperatura a l'inici del procés i sí a conversions més altes.

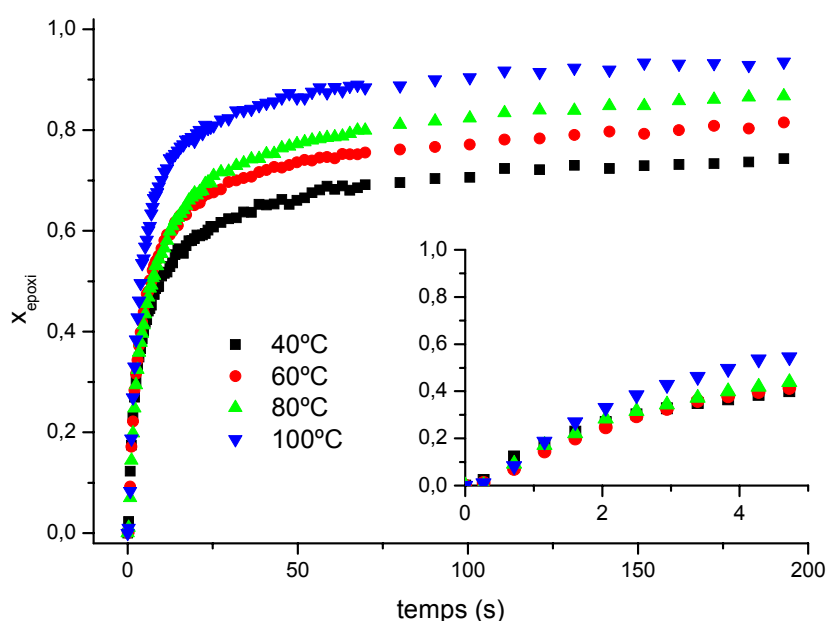


Figura II-21: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el curat isotèrmic d'una formulació de BCDE amb 0.5 phr de TAS-Sb com a iniciador i un gruix de ca 25 μm .

La Figura II-22 mostra els espectres adquirits durant el fotocurat a 80°C de DGEBA amb 0.5 phr de TAS-Sb. De manera significativa s'observa com disminueix la banda 915 cm^{-1} corresponent als grups epoxi, el creixement de la banda a 1100 cm^{-1} corresponent als enllaços éter i el creixement de la banda a ca 3400 cm^{-1} corresponent als grups hidroxil. A més, s'observa un creixement de la banda a 1460 cm^{-1} i un decreixement a 1250 cm^{-1} que es poden associar amb l'obertura de l'anells oxirànic i la formació de grups metilè.

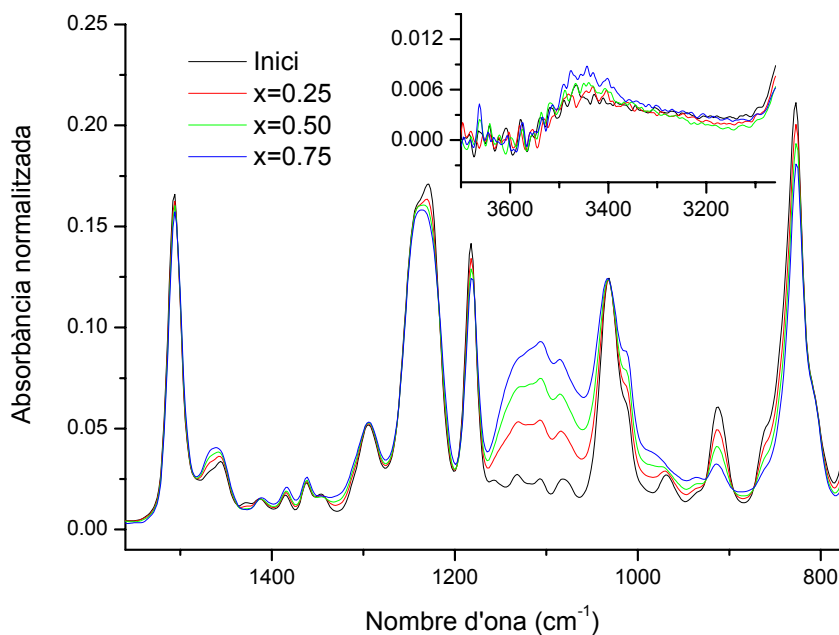


Figura II-22: Espectres a diferents graus de conversió adquirits durant el fotocurat a 80°C d'una formulació de DGEBA amb 0.5 phr de TAS-Sb. Mostra de 100 µm.

Igual que abans, s'ha comprovat que no existeix pràcticament diferència en la conversió durant el fotocurat amb 0.5 o 1 phr de fotoiniciador, per tant aquestes conversions es poden comparar amb la de grups epoxi obtingudes amb FTIR-ATR i irradiació de DGEBA amb 0.5 phr de TAS-Sb. La Figura II-23 mostra com, per a les temperatures de 40, 60 i 80°C a 25 µm les formulacions assoleixen una conversió de 0.58, 0.69 i 0.80 respectivament als 400 s i de 0.61, 0.72 i 0.83 respectivament als 800s. Tal i com mostra la inserció a la Figura II-23, un augment de temperatura suposa un augment en la velocitat de conversió de grups epoxi de manera inequívoca, d'acord amb les dades mostrades a la Figura II-16 obtingudes amb DSC.

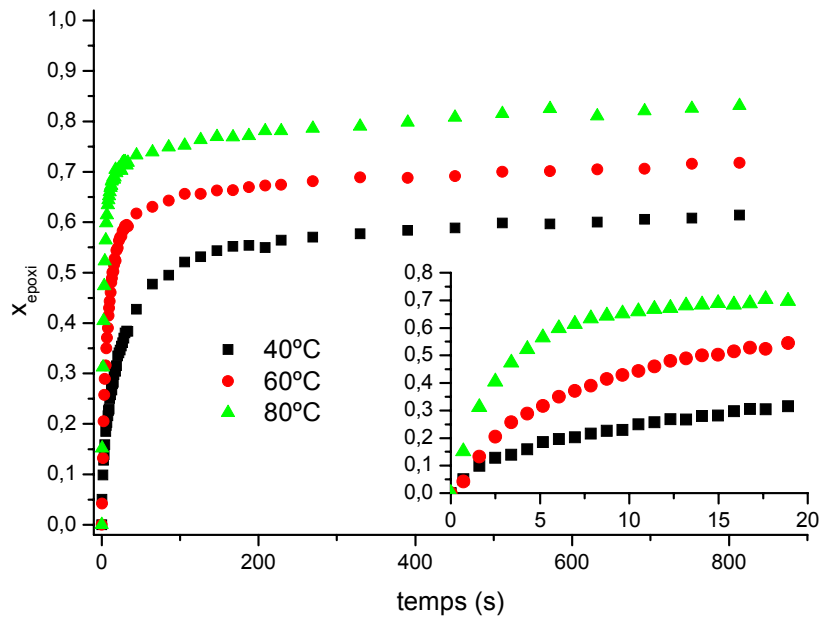


Figura II-23: Corbes x_{epoxi} - t durant el curat isotèrmic d'una formulació de DGEBA de 364 g/mol amb 0.5 phr de TAS-Sb com a iniciador i un gruix de ca 25 μm .

La comparació entre la Figura II-23 i la Figura II-21 posa de manifest la diferent influència de la temperatura en la velocitat de reacció en la BCDE i la DGEBA. A 40°C i amb 5 s de reacció, la BCDE assolix una conversió propera a 0.4, mentre que la DGEBA arriba a 0.2. A 80°C, la conversió amb la BCDE segueix sent de 0.4 mentre que amb la DGEBA és propera a 0.6. Les condicions de procés, en particular la temperatura, poden ser un factor determinant a l'hora d'escollir un monòmer o altre en termes de velocitat de reacció.

S'ha comprovat l'efecte del gruix i de la quantitat d'iniciador en formulacions de DGEBA amb FTIR-ATR. La Figura II-24 mostra com, per a una mateixa temperatura, la formulació amb 4 phr presenta un clar efecte d'atenuació de la intensitat amb el gruix que es reflecteix en un enlentiment en les corbes de conversió, de manera semblant al que s'havia observat a la Figura II-16 amb fotoDSC i 1 phr d'iniciador. En canvi, es pot veure com amb 0.5 phr aquest efecte és molt menys visible, no s'observa una tendència clara excepte quan es compara la corba a 100 μm amb les de 25 i 50 μm .

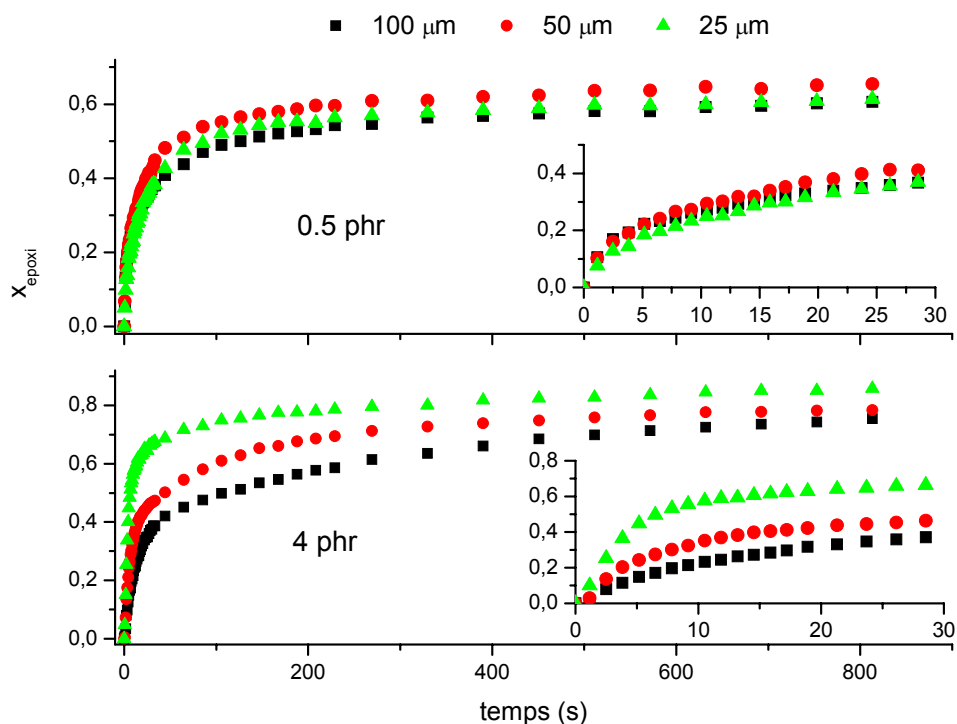


Figura II-24: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el fotocurat a 40°C de dues formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 0.5 i 4 phr de fotoiniciador, a uns gruixos de ca 25, 50 i 100 μm .

La Figura II-25 mostra com, a una temperatura de 40°C , per a un gruix de 25 μm la formulació amb 4 phr de TAS-Sb és més ràpida que la de 0.5 phr, degut a què hi ha poca atenuació de la intensitat d'irradiació en aquest gruix i per tant la generació d'espècies actives serà més important amb 4 phr. En canvi, a 100 μm de gruix la reacció és inicialment més ràpida per a la formulació amb 0.5 phr ja que amb 4 phr hi ha massa atenuació de la intensitat; més endavant la quantitat d'espècies actives generades ja és prou més important com per què la formulació amb 4 phr sigui més ràpida. De fet, s'observa com la formulació amb 4 phr assoleix una conversió significativament més alta que amb 0.5 phr, tant a 25 com a 100 μm , degut a què la quantitat de punts d'inici és més gran amb 4 phr, de manera que disminueix el grau d'entrecreuament del material i s'endarrereix la vitrificació.

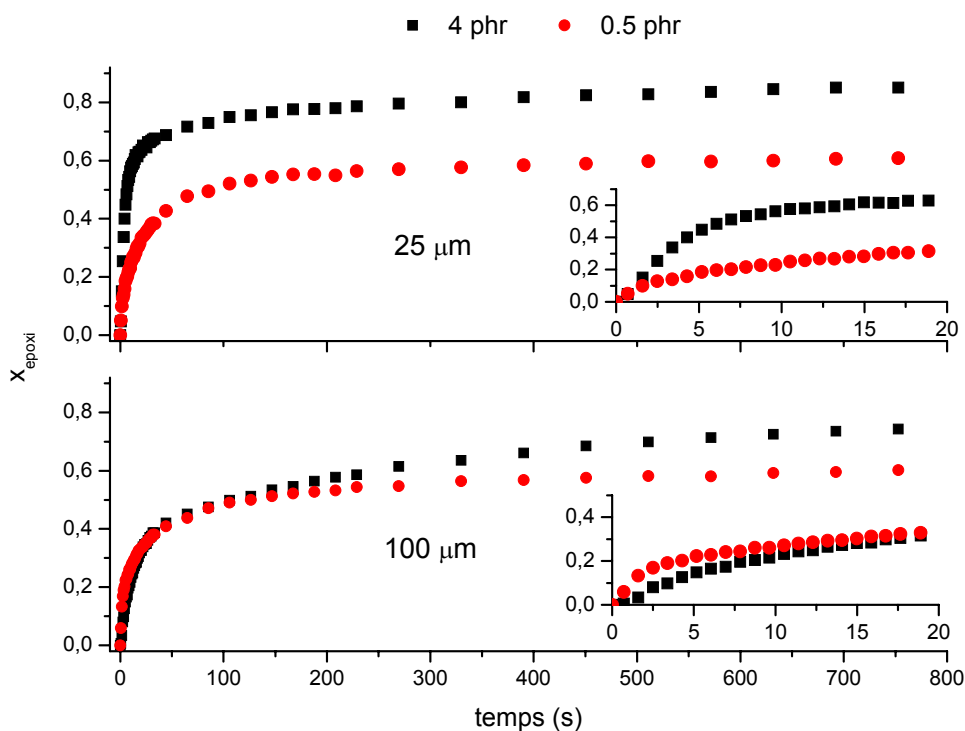


Figura II-25: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el fotocurat a 40°C de dues formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 0.5 i 4 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador, i gruixos de ca 25 i 100 µm.

Tot i que la quantitat d'iniciador pugui limitar la penetració de radiació a la mostra, aquest efecte no és significatiu amb gruixos reduïts, i amb gruixos superiors no és inconvenient sempre i quan s'aporti una dosi de radiació, en temps i intensitat, suficient.

3.2 ESTUDI DEL PROCÉS DE FOTOCURAT DE SISTEMES EPOXI-S(γ BL)

S'ha analitzat el procés de fotocurat de formulacions de DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador [9]. Igual que les formulacions amb DGEBA, el fotocurat de les formulacions DGEBA-s(γ BL) mostra un augment clar de la velocitat de reacció amb la temperatura. La Figura II-26 mostra com, en augmentar la proporció de s(γ BL) a la mostra disminueix la velocitat de reacció. Aquest efecte és el contrari a l'observat a les formulacions curades tèrmicament amb triflat d'iterbi, tal i com s'ha mostrat abans. En les formulacions curades tèrmicament s'havia detectat que els triflats de lantànids eren capaços de coordinar-se no només amb l'anell oxirànic sinó amb els grups carbonil de les lactones [13], i que aquesta

coordinació podia influir de manera positiva en la velocitat de reacció. En les formulacions amb TAS-Sb, en canvi, el mecanisme d'iniciació és completament diferent, ja que en primera instància es forma el superàcid HSbF₆, que possiblement no presenta la mateixa interacció amb la lactona que els triflats de lantànids [13].

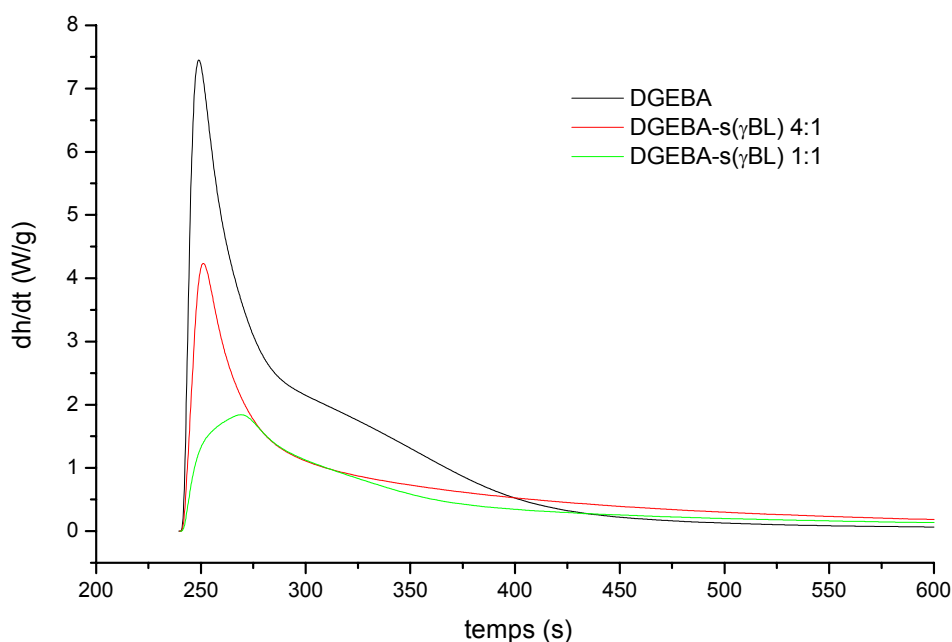


Figura II-26: Corbes $dh/dt-t$ obtingudes durant el fotocurat amb fotoDSC a 80°C de diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm², mostres de ca 4.5 mg sense gruix controlat.

La dependència tèrmica de les formulacions amb s(γ BL) és la mateixa que en les formulacions sense s(γ BL). Tal i com mostra la Figura II-27, la formulació 4:1 amb DGEBA augmenta la seva velocitat amb la temperatura. En canvi, a l'inici del fotocurat de la formulació amb BCDE no hi ha un augment de la velocitat amb la temperatura. De manera similar, les calors de reacció totals (fotocurat i postcurat) segueixen el mateix patró que en les mostres de DGEBA i BCDE sense s(γ BL). Per tant, tot i que augmenti la complexitat del procés degut a la introducció de la s(γ BL), l'homopolimerització de la resina epoxi i la protonació de l'anell oxirànic continuen jugant un paper molt important.

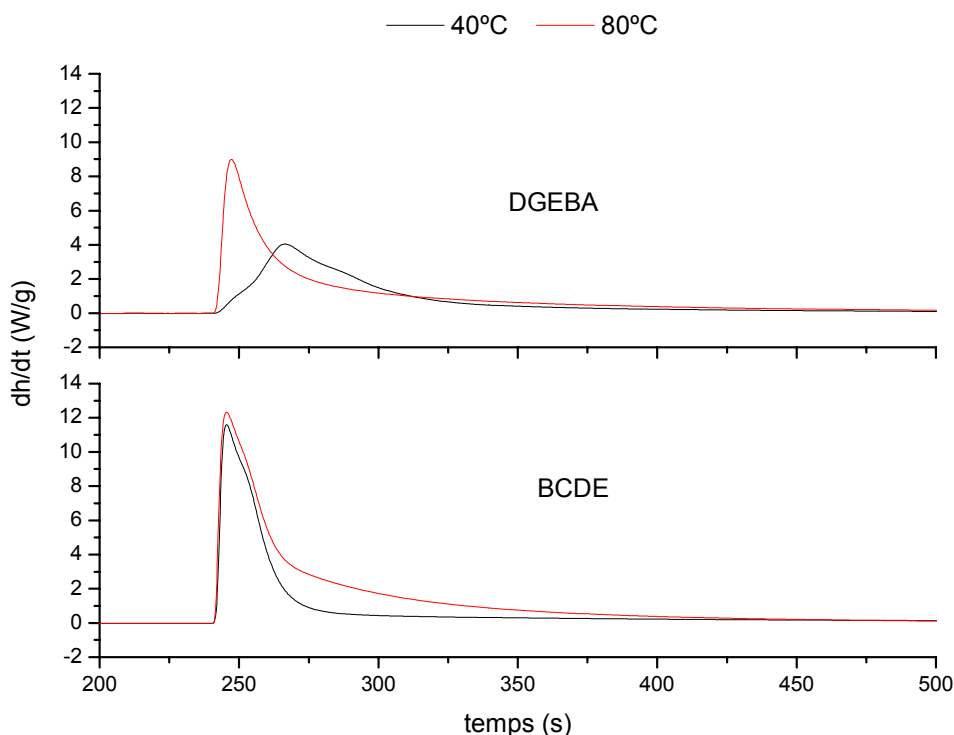


Figura II-27: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC a 40 i 80°C i 21 mW/cm² d'intensitat d'irradiació de formulacions de DGEBA-s(γ BL) 4:1 i BCDE-s(γ BL) 4:1 fent servir 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador. Mostres de ca 4.5 mg amb gruix controlat (~ 171 μ m)

S'ha estudiat en detall el procés de fotocurat de la formulació de DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb TAS-Sb mitjançant fotoDSC i FTIR. La Taula II-14 mostra les conversions dels diferents grups reactius després del fotocurat a diferents temperatures amb fotoDSC de mostres amb gruix controlat de 1.5 i 4.5 mg, avaluades al fons de la mostra amb FTIR/ATR. Com es pot comprovar, en augmentar la temperatura de fotocurat augmenta la conversió de tots els grups reactius. Si es comparen les mostres de 1.5 i 4.5 mg, pràcticament no existeixen diferències, excepte potser a les temperatures més elevades, on la conversió de grups epoxi és una mica més gran a les mostres més primes, en detriment de la conversió de la s(γ BL) i els grups cetona-èster lineals. La Figura II-28 mostra com els perfils de conversió de grups epoxi i cetona-èster respecte la conversió de la s(γ BL) durant el fotocurat a diferents gruixos són idèntics, per tant no sembla existir un efecte significatiu del gruix en el procés de fotocurat de les mostres.

T_{UV} ($^{\circ}C$)	1.5 mg (57 μm)			4.5 mg (171 μm)		
	x_{epoxy}	$x_{s(\gamma BL)}$	$x_{ceto-\grave{e}ster}$	x_{epoxy}	$x_{s(\gamma BL)}$	$x_{ceto-\grave{e}ster}$
40	0.65	0.50	0.41	0.62	0.49	0.44
60	0.70	0.58	0.44	0.70	0.59	0.43
80	0.89	0.73	0.56	0.81	0.70	0.51
100	0.96	0.83	0.63	0.89	0.76	0.56
120	0.97	0.83	0.67	0.93	0.80	0.67

Taula II-14: Conversions dels diferents grups reactius de mostres de la formulació DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades amb fotoDSC a diferents temperatures. Mostres de 1.5 i 4.5 mg cobertes amb discs de polipropilè (entre parèntesis, a l'encapçalament, gruix aproximat).

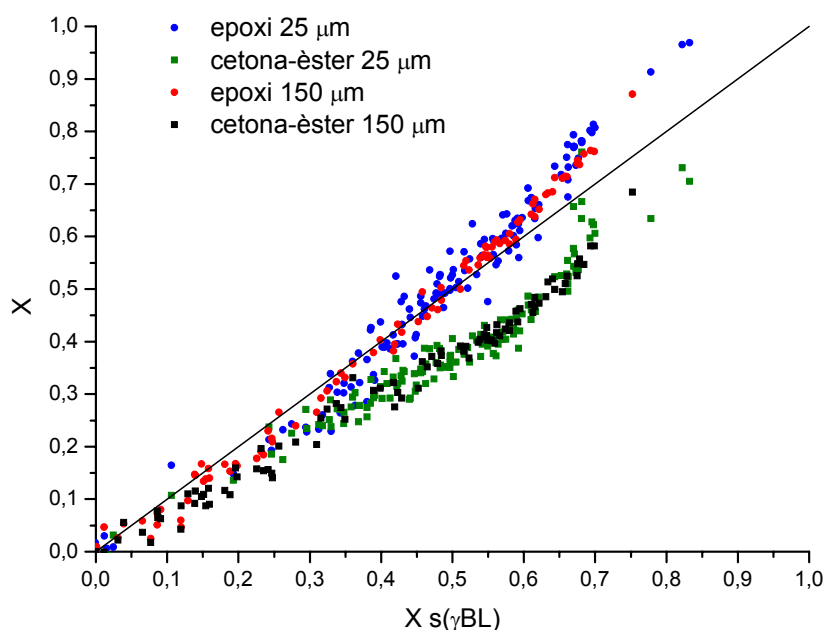


Figura II-28: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la s(γ BL) durant el fotocurat de la formulació de DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb a 80 $^{\circ}C$ i diferents gruixos.

A la Taula II-15 s'observa com, després de postcurar, la conversió de grups epoxi és pràcticament completa en tots els casos. En canvi, es veu com la conversió de s(γ BL), tot i ser més gran que al fotocurat, no és completa, i que el grau d'obertura dels grups cetona-èster lineals, tot i la incertesa en l'avaluació d'aquests grups, tampoc no és completa; aquest efecte

es troba més accentuat en les formulacions fotocurades a més temperatura. Això es tradueix en 1) la presència de grups lactona o unitats senceres de s(γ BL) sense reaccionar i 2) la presència d'estructures SOE i bisSOE sense acabar d'obrir.

T_{UV} ($^{\circ}$ C)	1.5 mg (57 μ m)			4.5 mg (171 μ m)		
	x_{epoxy}	$x_{s(\gamma BL)}$	$x_{ceto-\grave{e}ster}$	x_{epoxy}	$x_{s(\gamma BL)}$	$x_{ceto-\grave{e}ster}$
40	0.99	0.92	0.73	0.99	0.94	0.81
60	0.99	0.93	0.83	0.98	0.95	0.81
80	0.98	0.92	0.78	0.99	0.92	0.86
100	0.99	0.90	0.76	0.99	0.92	0.82
120	0.98	0.86	0.64	0.99	0.86	0.76

Taula II-15: Conversions dels diferents grups reactius de mostres de la formulació DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades amb fotoDSC a diferents temperatures un cop postcurades. Mostres de 1.5 i 4.5 mg cobertes amb discs de polipropilè (entre parèntesis, a l'encapçalament, gruix aproximat).

Aquestes petites diferències entre temperatures de fotocurat poden estar degudes a una diferent reactivitat amb la temperatura. La Figura II-29 mostra els perfils de conversió durant el fotocurat de la formulació 4:1 a 40 i 120 $^{\circ}$ C amb un gruix de 50 μ m. Com es pot veure, la conversió de grups epoxi i l'obertura de cetona-èster lineal respecte la s(γ BL) semblen estar més afavorides a la temperatura més baixa. Com s'ha vist abans, existeixen diferents alternatives per a la copolimerització entre la DGEBA i la s(γ BL) i l'homopolimerització de la DGEBA. Les contribucions relatives dels diferents mecanismes deuen canviar amb la temperatura de fotocurat, fet que deu influir en el grau de conversió últim de la s(γ BL) i els monoSOE o bisSOE que s'hagin pogut formar.

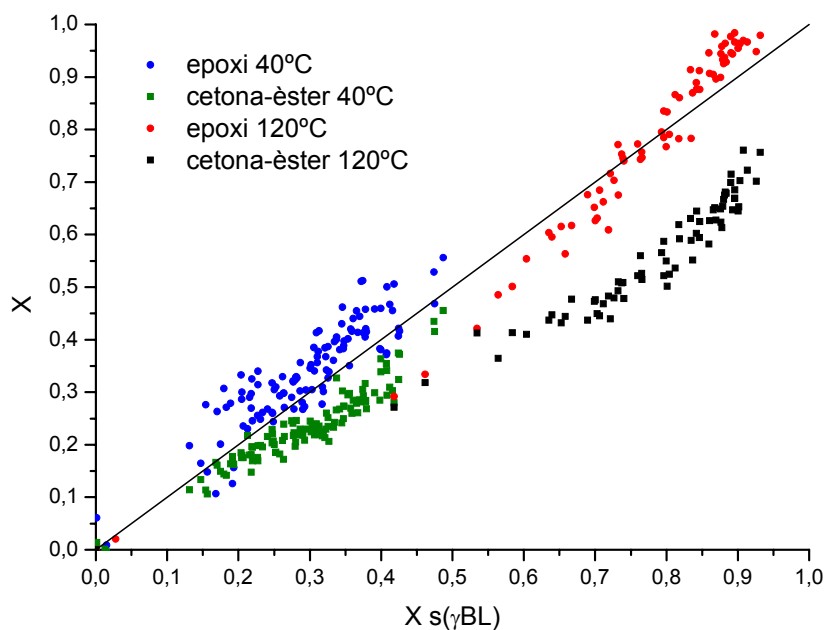


Figura II-29: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la $s(\gamma\text{BL})$ durant el fotocurat de la formulació de DGEBA- $s(\gamma\text{BL})$ 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i un gruix de 50 μm .

La Figura II-30 compara els perfils de curat de la formulació 4:1 curada tèrmicament amb triflat d'iterbi a 150 °C i la formulació equivalent amb 1 phr de TAS-Sb fotocurada a 120°C. Com es pot comprovar, els perfils són significativament diferents: la conversió de grups epoxi i l'obertura de grups cetona-èster lineal estan molt més afavorides en el sistema tèrmic. Aquestes diferències són atribuïbles als diferents sistemes d'iniciació en ambdós dels casos; la presència del catió iterbi deu no només accelerar la reacció sinó afavorir aquelles reaccions que condueixin a una obertura més completa de grups cetona-èster, com ara l'obertura dels bisSOE i monoSOE, o l'obertura directa de la $s(\gamma\text{BL})$.

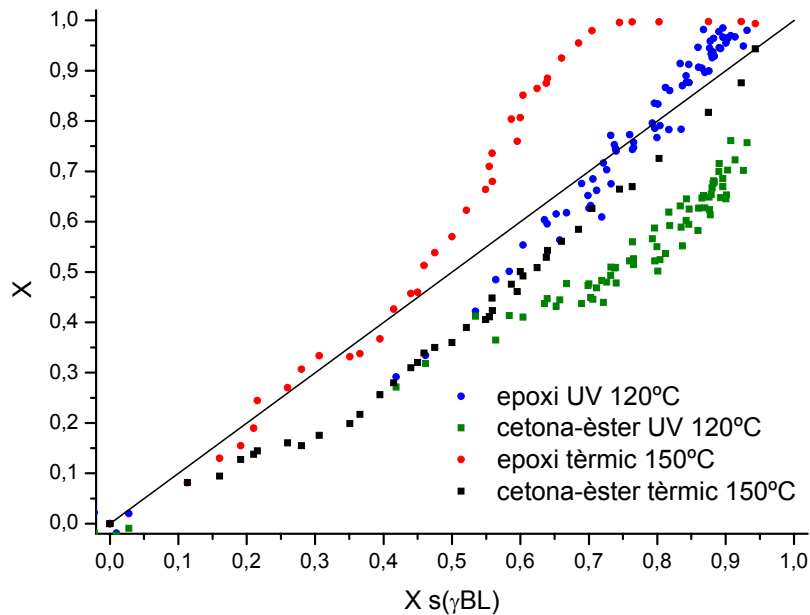


Figura II-30: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la $s(\gamma\text{BL})$ durant el fotocurat de la formulació de DGEBA- $s(\gamma\text{BL})$ 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb a 120°C i 50 μm i durant el curat tèrmic de la formulació equivalent amb 1 phr de triflat d'iterbi a 150°C.

El fotocurat de la formulació 1:1 presenta trets comuns amb el de la formulació 4:1. L'anàlisi amb FTIR de mostres fotocurades amb fotoDSC i postcurades tèrmicament mostra que la conversió de grups lactona i epoxi del material completament curat és molt semblant a la de la formulació 4:1, i que el grau de conversió de grups cetona-èster lineals inferior, en especial a les temperatures més baixes i de manera menys significativa a temperatures altes. Aquest fet pot estar motivat per diferències en els perfils de conversió de les diferents espècies en funció de la temperatura. La Figura II-31 compara els perfils de conversió a 80 i 120°C i un gruix de mostra de 25 μm . Com en el cas de la formulació 4:1, a temperatures més baixes la conversió de grups epoxi respecte la $s(\gamma\text{BL})$ i els grups cetona-èster lineals està més afavorida. Per a ambdues temperatures s'observa com, en absència aparent de grups epoxi, la conversió de la $s(\gamma\text{BL})$ pot seguir avançant sense una aparent obertura en forma de grups cetona-èster. Aquest fenomen pot estar motivat per la complexitat del sistema reactiu (veure Esquema II-13, Esquema II-14 i referències [89, 146]), per la baixa relació inicial entre grups epoxi i lactona i per la influència de la temperatura en en la relació entre els diferents processos.

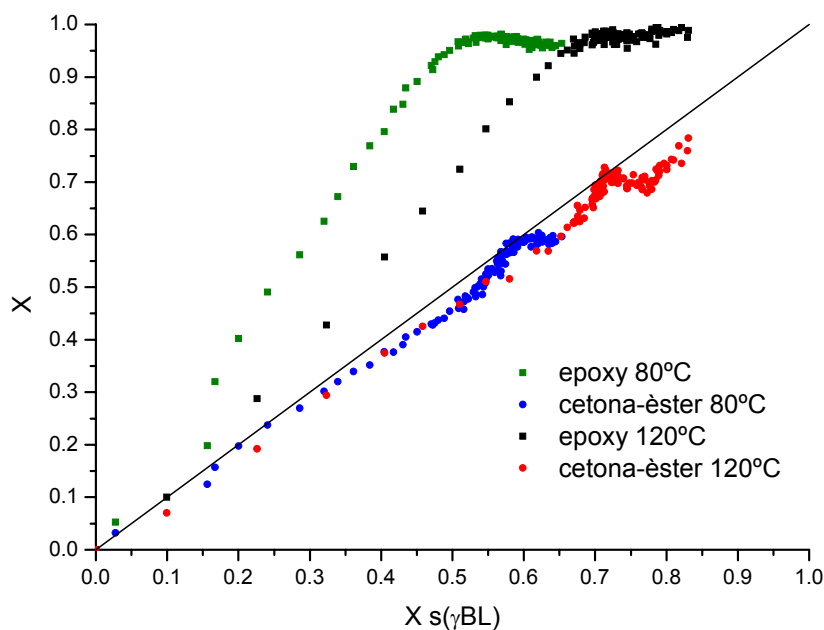


Figura II-31: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la $s(\gamma BL)$ durant el fotocurat de la formulació de DGEBA- $s(\gamma BL)$ 1:1 amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i un gruix de 25 μm .

La Figura II-32 compara els perfils de reacció del fotocurat a 120 °C i el curat tèrmic amb triflat d'iterbi a 150°C. Els perfils són molt semblants a l'inici, les diferències principals tenen lloc cap a conversions altes. Tot i tenir lloc a una temperatura més alta, el curat tèrmic és molt més lent (90% de conversió de grups epoxi en 250 s) que el fotocurat (90% de conversió de grups epoxi en 6 s amb 25 μm de mostra). Per altra banda, les particularitats que s'observen amb la formulació fotocurada tenen lloc en un temps molt més llarg. Per tant, a més de les possibilitats esmentades anteriorment a l'estudi dels sistemes tèrmics, és probable que hi intervingui algun altre factor, com ara l'absorció d'humitat ambiental i la seva participació com a agent de transferència.

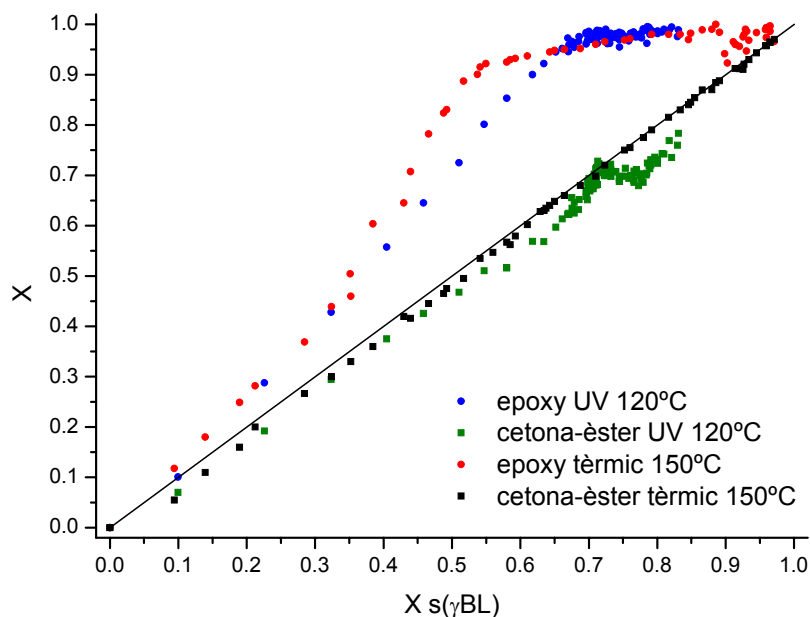


Figura II-32: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte a la conversió de la $s(\gamma BL)$ durant el fotocurat de la formulació de DGEBA- $s(\gamma BL)$ 1:1 amb 1 phr de TAS-Sb a 120°C i 20 μm i durant el curat tèrmic de la formulació equivalent amb 1 phr de triflat d'iterbi a 150°C.

S'ha estudiat la copolimerització de formulacions amb un excés de $s(\gamma BL)$. La Figura II-33 mostra els espectres obtinguts durant el fotocurat a 80°C d'una mostra de 25 μm d'una formulació DGEBA- $s(\gamma BL)$ 1:6 amb 1 phr d'iniciador. Degut a l'excés de $s(\gamma BL)$ s'espera que la seva conversió sigui baixa. Tanmateix la Figura II-33 mostra que la conversió de la $s(\gamma BL)$ és molt alta i que a partir de cert punt canvia el patró de creixement dels pics de carbonil a 1730 i 1710 cm^{-1} . En particular, s'observa com el pic a 1730 cm^{-1} corresponent a èster lineal pràcticament no es modifica i creix el pic a 1710 cm^{-1} . Aquest últim pic no només es pot assignar a grups cetona, sinó que també pot ser conseqüència de l'aparició de grups d'àcid carboxílic. La generació de grups carboxílics pot estar motivada per la iniciació de la $s(\gamma BL)$ mitjançant un protó àcid tal i com mostra l'Esquema II-15. Tanmateix és possible que hi hagi una important absorció d'humitat ambiental afavorida per la presència dels grups carbonil i que aquesta pugui actuar com a agent de transferència. La inserció superior a la Figura II-33 mostra un augment important del senyal corresponent a grups hidroxil per a aquesta mostra. La inserció inferior a la Figura II-33 mostra l'evolució dels grups carbonil durant la reacció de fotocurat de la mostra coberta amb una làmina de polipropilè per a evitar el contacte amb

l'ambient i l'absorció d'humitat. Deixant de banda l'efecte de la possible atenuació de la radiació per part del polipropilè i la manca de control sobre el gruix de la mostra, es veu com la conversió de la s(γ BL) és més baixa la seva obertura només produeix un doble pic d'èster i cetona, possiblement degut a la no absorció d'humitat; equivalentment, la banda de grups hidroxil (no mostrada) no presenta cap modificació significativa.

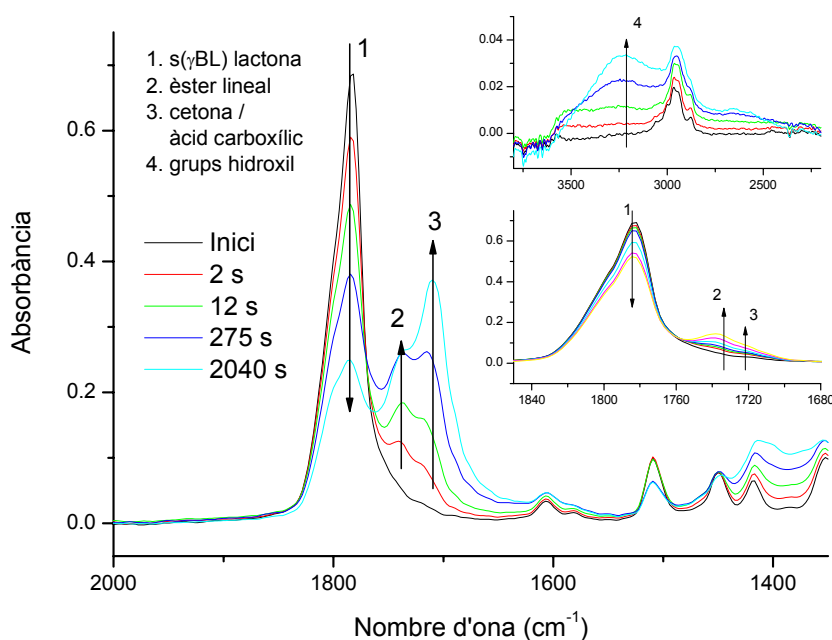


Figura II-33: Espectres adquirits durant el fotocurat a 80°C i 25 μ m de gruix de mostra d'una formulació de DGEBA-s(γ BL) 1:6 amb 1 phr de TASSb com a fotoiniciador. La inserció superior mostra el detall dels grups hidroxil. La inserció inferior mostra l'evolució dels grups carbonil per a una mostra fotocurada a 80°C coberta amb polipropilè.

S'ha estudiat l'obertura de la s(γ BL) amb C3diol com agent de transferència. La Figura II-34 mostra com durant el procés de fotocurat la banda de lactona de la s(γ BL) disminueix i apareix un doble pic a 1730 i 1715 cm^{-1} . La inserció a la figura mostra també com es modifica la banda de grups hidroxil del C3diol. El senyal a 1730 cm^{-1} pot correspondre a un grup carbonil d'èster lineal, i el senyal a 1715 cm^{-1} al grup carbonil d'una cetona o un àcid carboxílic.

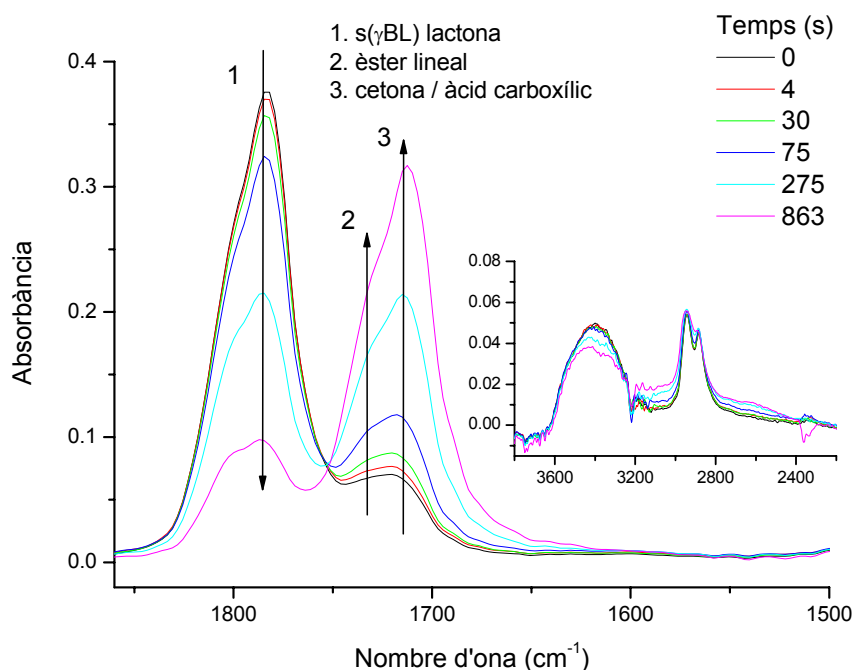
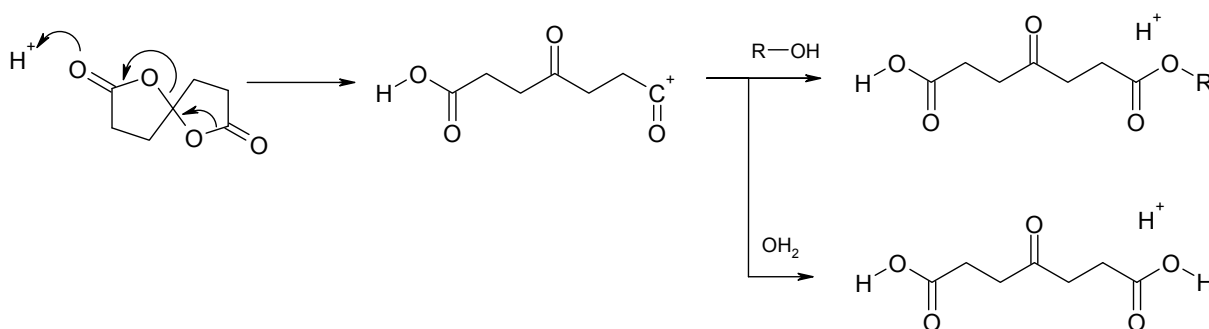


Figura II-34: Espectres adquirits durant el fotocurat a 80°C d'una mostra coberta amb polipropilè de s(γBL) amb C3diol, relació molar 1:2, amb 1 phr de TASSb com a fotoiniciador.

Aquesta interpretació està d'acord amb l'Esquema II-15. En medi àcid, el protó ataca l'oxigen carbonílic de la lactona, que s'obre donant lloc un grup àcid, un grup cetona i un catió acil que, en presència d'un nucleòfil com un alcohol pateix una reacció de transferència de cadena que allibera el protó i dona com a resultat un grup èster. La inserció a la Figura II-34 mostra com es modifica la banda de grups hidroxil d'acord amb el mecanisme proposat a l'Esquema II-15: la banda corresponent al grups hidroxil del C3diol disminueix a conseqüència de la seva participació com a agent de transferència per donar lloc a grups èster, mentre que apareixen senyals entre 2500 i 3000 cm⁻¹ que es poden assignar al protó de l'àcid carboxílic format per atac d'un protó a la bislactona. Com que els senyals de grup cetona i carboxílic apareixen a una freqüència similar, la intensitat d'aquesta freqüència és més gran que la del grup èster, tal i com mostra la Figura II-34. En cas que hi hagi absorció d'humitat ambiental, l'aigua actuarà com a agent de transferència i s'obtidria l'àcid dicarboxílic de l'Esquema II-15.

La formació d'aquest àcid dicarboxílic amb un grup cetona pot explicar el creixement del pic a 1710 cm^{-1} observat durant el fotocurat de la formulació 1:6 amb excés de s(γ BL) (veure Figura II-33). D'aquesta manera es confirma que l'obertura de la s(γ BL) pot tenir lloc no només per la copolimerització amb epoxi per donar SOE sinó també per l'obertura en tàndem directa mostrada a l'Esquema II-12, que pot tenir lloc en absència de grups epoxi, tal i com es mostra de l'Esquema II-13 a l'Esquema II-15. En formulacions amb un contingut menor de s(γ BL), com ara la 4:1 o la 1:1, l'absència de grups epoxi no és un problema, però tampoc és un obstacle per a què tots aquests processos puguin tenir lloc.



Esquema II-15: Obertura de la s(γ BL) en medi àcid en presència d'agents de transferència de cadena.

Per altra banda, es posa de manifest com la presència d'agents de transferència com ara grups hidroxil o aigua pot modificar el curat de sistemes epoxi-bislactona no només a través del mecanisme de transferència AM del curat de resines epoxi sinó també per transferència de les altres espècies presents al medi derivades de la participació de la s(γ BL) en el procés de curat. Una creixent proporció de s(γ BL) al sistema pot afavorir l'absorció d'humitat ambiental degut a la presència de grups èster, fet que permet obtenir una conversió molt més alta pel paper de l'aigua com a agent de transferència.

3.3 PROPIETATS TÈRMiques-MECÀNIQUES

S'ha estudiat mitjançant DSC l'efecte de diferents variables en la $T_{g\infty}$ dels materials completament curats: 1) proporció d'iniciador, 2) temperatura de fotocurat i 3) proporció de s(γ BL) a les formulacions. Mitjançant DMTA s'han comparat formulacions de DGEBA amb

diferents proporcions de s(γ BL). S'ha estudiat mitjançant DMTA i DSC l'efecte de l'absorció d'humitat ambiental en les propietats termomecàniques de mostres de DGEBA i BCDE.

3.3.1 Anàlisi DSC

S'ha analitzat la $T_{g\infty}$ dels materials fotocurats isotèrmicament i postcurats dinàmicament a partir d'una segona passada dinàmica a 10 K/min. Per a formulacions de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb s'ha vist com en augmentar la temperatura isotèrmica de fotocurat, la $T_{g\infty}$ augmenta lleugerament [8]. Aquest fenomen també s'ha observat amb la DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb, amb un canvi de $T_{g\infty}$ de 170 a 176°C quan la temperatura de fotocurat passa de 40 a 100°C. Aquest fenomen s'ha atribuït a la modificació de les velocitats relatives d'iniciació i propagació, que disminueix quan augmenta la temperatura. Com que el nombre de punts d'inici de cadena és menor a més temperatura, el grau d'entrecruament és més alt i per tant la $T_{g\infty}$ és més alta [8].

Aquest fenomen també s'ha observat per a formulacions amb s(γ BL) [9], cosa que posa de manifest que no hi ha una influència significativa en com es desenvolupen els diferents processos reactius amb la temperatura sinó que més aviat és degut a la modificació del balanç entre els processos d'iniciació i propagació amb la temperatura. S'ha observat un efecte semblant amb la intensitat d'irradiació, però de manera menys acusada. En augmentar la intensitat d'irradiació s'ha vist com la $T_{g\infty}$ disminueix lleugerament. Aquest efecte és més subtil ja que en augmentar la velocitat de generació d'espècies actives, a una temperatura donada, també s'està afavorint la reacció de propagació si la temperatura es manté constant.

Amb la quantitat d'iniciador l'efecte també és semblant, però molt més significatiu. S'ha vist que en augmentar la quantitat de fotoiniciador al sistema la $T_{g\infty}$ disminueix de manera dràstica. Així doncs, per a la resina BCDE, en mostres fotocurades a 40°C i 20 mW/cm² d'intensitat, s'ha vist que la $T_{g\infty}$ baixa de 195 a 131°C quan s'incrementa la proporció d'iniciador de 0.5 a 4 phr; per a la DGEBA, aquest canvi és igualment dràstic, de 186 a 112°C. Si bé la quantitat més gran d'iniciador fa que es puguin generar més cadenes actives potencials i que per tant, amb més punts d'inici, el grau d'entrecruament pugui ser menor, no

s'ha de descartar un efecte plastificant del fotoiniciador sense activar i dels fragments de fotòlisi.

L'efecte d'incorporar la s(γ BL) en tots els casos és el de disminuir la $T_{g\infty}$ de les formulacions curades, tant amb la BCDE com amb la DGEBA, tal i com mostra la Taula II-16. Tanmateix s'observa com les formulacions amb BCDE aquesta reducció en $T_{g\infty}$ és molt més acusada que amb la DGEBA, partint d'uns valors molt semblants en ambdós casos.

Relació molar	BCDE	DGEBA
1:0	180	175
4:1	113	144
2:1	94	128
1:1	81	106

Taula II-16: Temperatures de transició vítria $T_{g\infty}$ en °C de formulacions de BCDE i DGEBA amb diferents relacions molars de s(γ BL) i 1 phr de TAS-Sb. Mostres fotocurades a 80°C i 20 mW/cm² d'intensitat d'irradiació i postcurades dinàmicament a 10 K/min fins a 250°C.

Els valors de $T_{g\infty}$ de les formulacions de DGEBA fotocurades són molt més grans que els de les formulacions equivalents curades tèrmicament amb triflat d'iterbi (veure Taula II-4), fet que pot estar relacionat amb la capacitat dels triflats de lantànids per a catalitzar reaccions de reorganització i degradació durant el curat a altes temperatures [9, 100], cosa pot reduir el grau d'entrecruament dels materials. El grau d'entrecruament dels materials també pot estar influït per la proporció d'espècies actives. Un gram de TAS-Sb pot produir aproximadament 0.0018 mols del superàcid HSbF₆, mentre que un gram de triflat d'iterbi pot generar 0.0016 mols del catió Yb³⁺. Tenint en compte que el superàcid HSbF₆ només pot generar una espècie activa i que el catió Yb³⁺ en pot generar fins a 3, el nombre d'espècies actives en 1 phr de triflat d'iterbi és més gran que en el cas del TAS-Sb. Aquest fet pot contribuir a explicar el menor grau d'entrecruament de les formulacions curades amb triflat d'iterbi respecte les fotocurades amb TAS-Sb.

En canvi, per a les formulacions amb BCDE, les mostres amb s(γ BL) fotocurades ténen valors de $T_{g\infty}$ similars a les curades tèrmicament [5], excepte les formulacions 4:1 i la 1:0, on no hi

ha una tendència. Mitjançant FTIR/ATR s'ha comprovat que el grau d'incorporació de la s(γ BL) en les formulacions fotocurades i postcurades amb BCDE és inferior al de les formulacions amb DGEBA, fet que permet explicar aquesta diferència degut a l'efecte plastificant de les unitats o anells de s(γ BL) sense reaccionar.

3.3.2 Anàlisi DMTA

Efecte de la s(γ BL)

La Figura II-35 mostra, per a formulacions DGEBA i s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb, les corbes de $\tan \delta$ i $\log E'$ obtingudes durant la primera passada amb DMTA, a 2 K/min i 1 Hz. Aquesta primera passada correspon al postcurat tèrmic de mostres fotocurades a temperatura ambiental, i per interpretar els diferents senyals s'ha de tenir en compte que durant un postcurat amb DMTA se superposen una sèrie de fenòmens, el postcurat químic amb el consegüent augment del grau d'entrecruament del material i la seva resposta a una sol·licitació mecànica que dependrà de la freqüència. S'ha de considerar també que durant el curat i postcurat dinàmic d'un material la reacció sempre té lloc a una temperatura més alta que la T_g del material i que per tant és capaç de curar completament.

Es pot apreciar com durant aquesta primera passada les mostres experimenten diferents relaxacions, manifestades en forma de màxims de $\tan \delta$ i caigudes de $\log E'$. La primera, que té lloc a baixa temperatura, es pot associar al material parcialment curat a l'estufa UV a temperatura ambiental. S'observa com aquesta primera relaxació té lloc a una temperatura cada cop més baixa com més gran és la proporció de s(γ BL), degut a un grau de curat més incomplet, la presència de monòmer sense reaccionar o a la formació d'estructures més flexibles i menys entrecruades per la copolimerització epoxi-lactona. El material, un cop la temperatura ha superat la seva T_g , indicada pel primer màxim de $\tan \delta$, relaxa i comença a postcurar i entrecruar fins que s'arriba a una segona relaxació. El procés d'entrecruament es pot detectar a partir de la caiguda més suau que experimenta el mòdul $\log E'$ o fins i tot augment en alguns casos, com es veu al final de les corbes de les formulacions 4:1 i 2:1. La segona relaxació correspondria al material amb un grau de curat pràcticament complet. El creixement últim passada la segona relaxació en les formulacions 2:1 i 4:1 pot tenir a veure

amb un procés lent de postcurat que no condueixi a un creixement significatiu de la densitat d'entrecruament, amb una T_g de la xarxa inferior a la temperatura de postcurat.

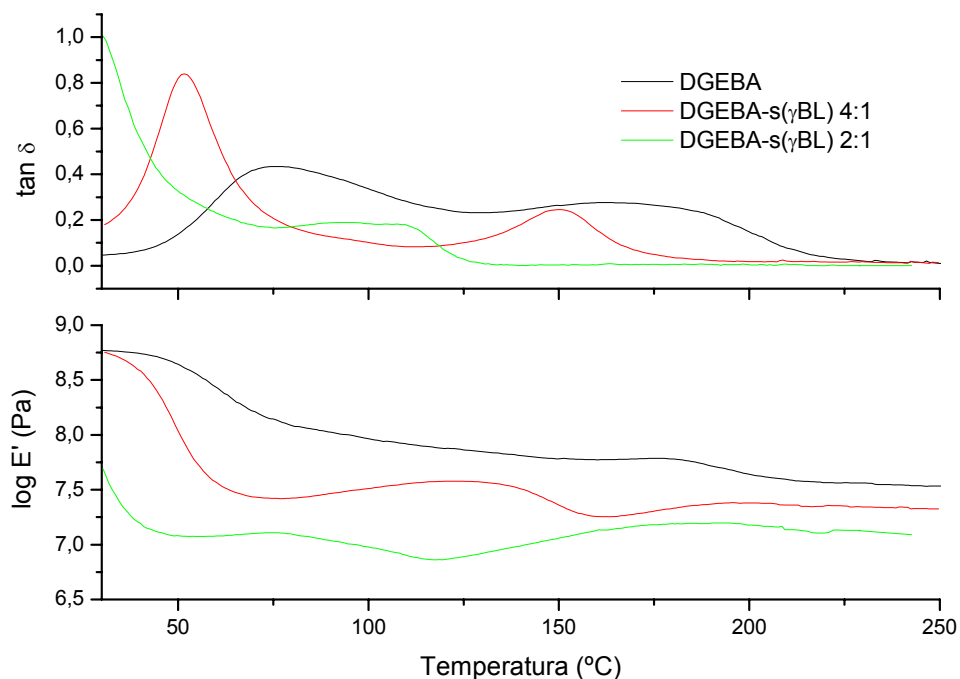


Figura II-35: Corbes $\tan \delta$ i $\log E'$ durant el postcurat tèrmic al DMTA (primera passada) de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV.

La Figura II-36 mostra les corbes corresponents a una segona passada al DMTA de les diferents formulacions de DGEBA i s(γ BL). En aquest cas, com no hi ha cap procés de postcurat tèrmic, les relaxacions mostrades es poden relacionar de manera inequívoca amb la transició vítria del material completament curat. Els pics de $\tan \delta$ de les diferents formulacions apareixen a temperatures més altes que els pics de la segona relaxació de la Figura II-35, ja que el grau de curat i d'entrecruament és superior. Com es pot comprovar, a mesura que augmenta la proporció de s(γ BL) de les formulacions disminueix la $T_{g\infty}$ del material, mesurada a partir del màxim de $\tan \delta$. De l'amplitud dels pics de $\tan \delta$ també es pot inferir que els materials es tornen cada cop més homogenis, menys dispersos. De la seva alçada, que dissipen una energia més gran durant la relaxació vítria, fet que es relaciona amb la presència d'estructures més flexibles. La disminució del modul relaxat $\log E_r'$ amb

l'increment de $s(\gamma\text{BL})$ a les formulacions és un altre indicador que el grau d'entrecruament és cada cop més baix.

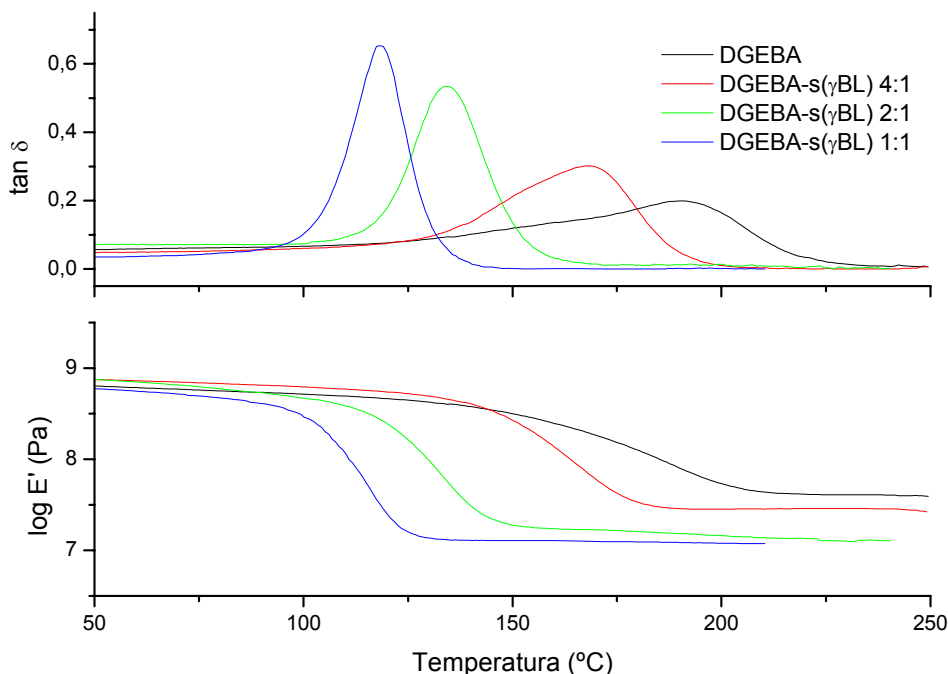


Figura II-36: Corbes $\tan \delta$ i $\log E'$ durant la segona passada al DMTA de formulacions DGEBA-s(γBL) amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV.

Envelliment

S'ha estudiat l'envelliment de mostres fotocurades a temperatura ambient en diferents condicions: 1) temperatura i humitat ambientals, 2) temperatura ambiental, en buit i sense humitat i 3) fred i sense humitat. La part superior de la Figura II-37 mostra els canvis observats en la primera passada al DMTA en mostres de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV a temperatura ambient i sotmeses a diferents condicions. Els canvis no són molt significatius però se n'observen tant en la primera relaxació com en la segona. La mostra envellida al buit mostra com la primera relaxació comença a una temperatura una mica més alta, fet que posa de manifest que hi ha hagut un cert curat, mentre que la segona relaxació és pràcticament idèntica a la de mostra sense envellir. Les mostres envellides en condicions ambientals mostren una modificació més significativa. Les modificacions de la primera relaxació poden estar relacionades amb l'absorció d'humitat ambiental, que pot tenir

un efecte plastificant (disminució de la temperatura del màxim de $\tan \delta$ als 3 dies) i possibilitar un grau de curat més avançat degut a la seva participació com a agent de transferència (augment del màxim de $\tan \delta$ a la setmana). La part inferior de la Figura II-37 mostra com els materials obtinguts són pràcticament idèntics. La diferència més significativa és la $T_{g\infty}$ més alta del sistema envellit al buit, possiblement degut a la pèrdua d'humitat que pogués actuar com a agent plastificant o de transferència. En les mostres envellides a l'ambient s'observa un lleuger augment del valor del màxim de $\tan \delta$, que es pot interpretar en termes d'una major energia dissipada durant la relaxació vítria degut a la incorporació d'humitat ambiental que ha conduït a estructures més flexibles per efecte plastificant o per la seva participació com a agent de transferència.

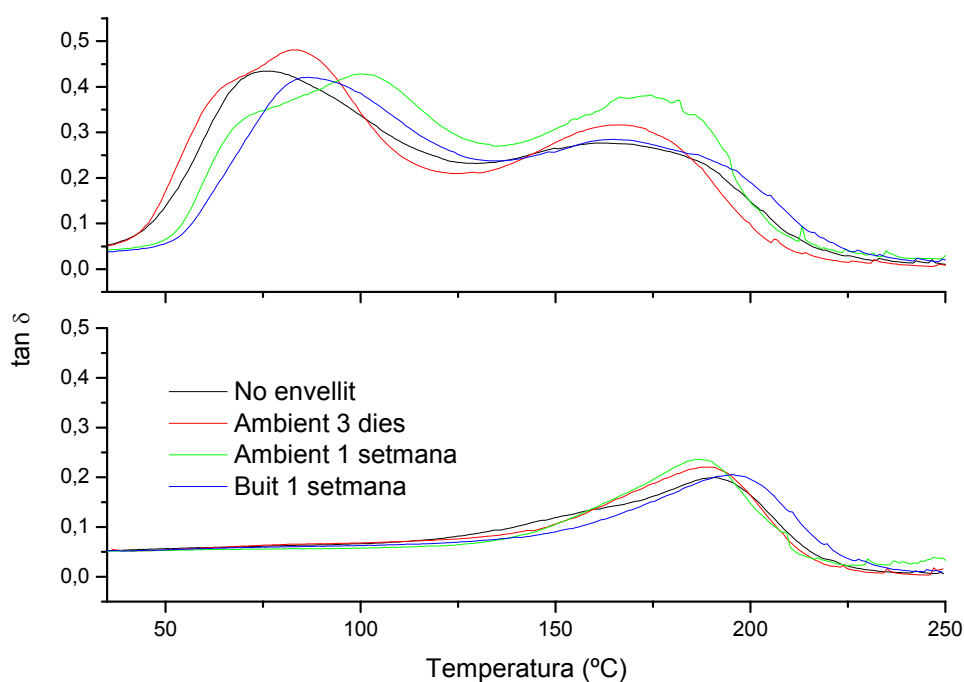


Figura II-37: Corbes $\tan \delta$ durant la primera (a dalt) i segona (a baix) passades al DMTA de mostres de la formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV i sotmeses a diferents tractaments d'envelliment.

Les mostres de BCDE fotocurades i sotmeses a envelliment al buit i en fred no presenten modificacions significatives en les propietats finals dels materials. En canvi, les mostres sotmeses a condicions ambientals presenten modificacions molt importants. Durant la primera

passada al DMTA (Figura II-38, part superior), la primera relaxació pràcticament desapareix i la segona es desplaça progressivament cap a temperatures clarament més baixes. Aquests dos factors indiquen que 1) s'està modificant el procés de postcurat tèrmic, possiblement degut a un procés de postcurat durant l'envelliment en condicions ambientals i 2) que s'ha alterat l'estructura i el grau d'entrecreuament de la xarxa del material completament curat, canvis que es conserven, segons mostra la inserció de la figura on es comparen els pics de $\tan \delta$ de la primera amb la segona passada, el material completament curat.

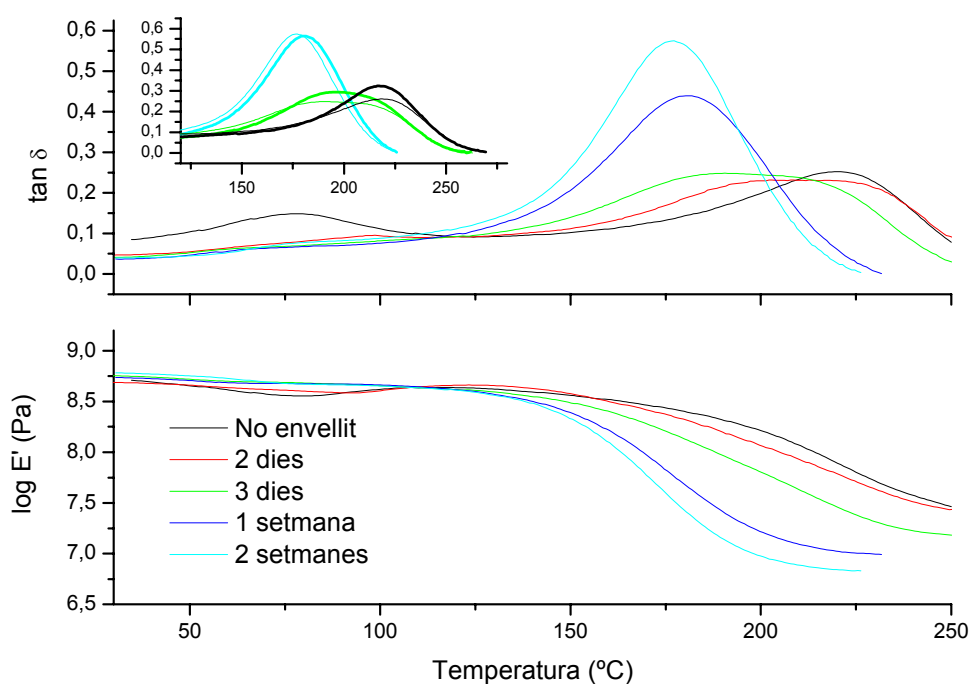


Figura II-38: Corbes $\tan \delta$ i $\log E'$ durant el poscurat tèrmic al DMTA (primera passada) de formulacions BCDE amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV i sotmeses a envelliment ambiental. La inserció compara la primera passada (línia prima) amb la segona passada (línia gruixuda).

D'acord amb Decker *et al* [103], les mostres de BCDE fotocurades fins a un grau de curat parcial podien assolir un grau de curat més gran si es deixaven durant un cert temps en condicions ambientals. Degut a l'absorció d'humitat ambiental, que pot actuar no només com a element plastificant sinó com a agent de transferència segons el mecanisme AM, el grau de curat augmenta amb el pas del temps, amb la incorporació d'aquesta aigua de manera definitiva a la xarxa polimèrica. La modificació de la relaxació a alta temperatura, on primer es veu com el pic de $\tan \delta$ es va eixamplant fins a tornar a estretar-se i créixer pot ser un altre

indicador de l'efecte de l'absorció progressiva d'humitat dins de les mostres: primer es va modificant l'estructura a les capes més exteriors del material fins que progressivament arriba a les més interiors i tot el material s'homogeneïtza.

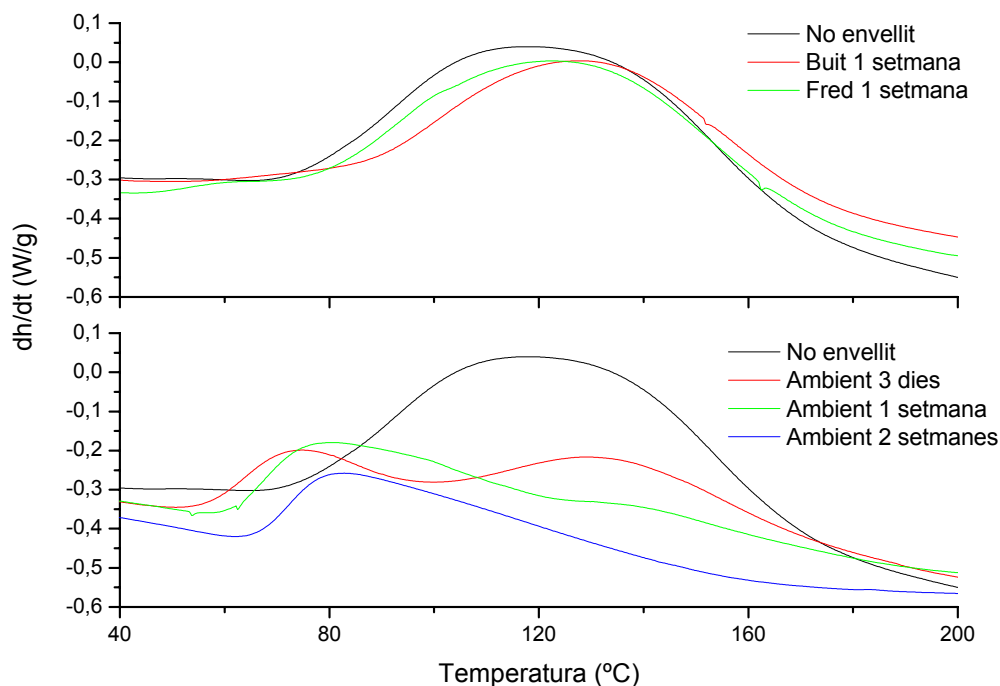


Figura II-39: Corbes $dh/dt-T$ durant el postcurat dinàmic amb DSC a 10 K/min de mostres de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV i envellides en diferents condicions.

La Figura II-39 mostra com en les mostres envellides al buit i en fred no hi ha pràcticament modificació del procés de postcurat amb DSC. En contrast, les corbes de les mostres envellides en condicions ambientals evolucionen de manera molt significativa. La modificació del curat cap a temperatures més baixes es pot associar amb una major mobilitat i flexibilitat de la xarxa, de manera que el postcurat pot tenir lloc a temperatures més baixes de les necessàries per a una xarxa més rígida, amb la mobilitat més restringida. També pot ser efecte tant de la incorporació d'humitat ambiental com a agent plastificant com de la seva participació al mecanisme AM quan és absorbida [103]. D'acord amb [88], el desplaçament progressiu del curat cap al pic a temperatura més baixa pot ser indicatiu d'una modificació del curat cap al mecanisme AM en detriment del mecanisme ACE. Segons la Taula II-17, la calor residual de les mostres fotocurades disminueix de manera dràstica a mida que passa el temps

en condicions ambientals, en contrast amb les mostres envellides al buit i en fred, on es veu que també es redueix la calor residual però de manera menys significativa. La reducció de les calors quan augmenta el temps d'envelliment significa que el material reacciona durant aquest període gràcies a l'absorció d'aigua i la seva reacció amb les cadenes encara actives.

<i>Tractament</i>	Δh_{res} (J/g)	<i>x</i>
No envellit	204	0,73
Ambient 3 dies	119	0,84
Ambient 1 setmana	82	0,89
Ambient 2 setmanes	55	0,93
Buit 1 setmana	156	0,80
Congelador 1 setmana	174	0,77

Taula II-17: Calors residuals i conversions durant el postcurat tèrmic amb DSC a 10 K/min de mostres fotocurades a l'estufa UV i envellides en diferents condicions.

Aquesta modificació tan significativa en les propietats dels materials que s'observa amb la BCDE i no amb la DGEBA pot estar relacionat amb la diferent capacitat d'absorció d'humitat dels materials. La Figura II-40 mostra l'augment de massa de les mostres fotocurades de BCDE i DGEBA amb el temps, degut a l'absorció d'humitat ambiental. Aquest augment és molt més significatiu amb la BCDE que amb la DGEBA, cosa que està d'acord amb la modificació més dràstica de les propietats de la BCDE en comparació amb la DGEBA. S'observa que ja al dia següent d'haver fotocurat la mostra té lloc una important absorció d'humitat, i que passada la primera setmana el ritme és molt més baix, d'acord amb la modificació tan important observada al DMTA durant la primera setmana i l'evolució menys pronunciada que té lloc posteriorment. Aquest augment de massa també pot estar relacionat amb la densificació que experimenten les mostres, tant del material fotocurat com del material postcurat, tal i com mostra la Taula II-18; aquesta variació de densitat, com es pot veure, és pràcticament insignificant amb la DGEBA.

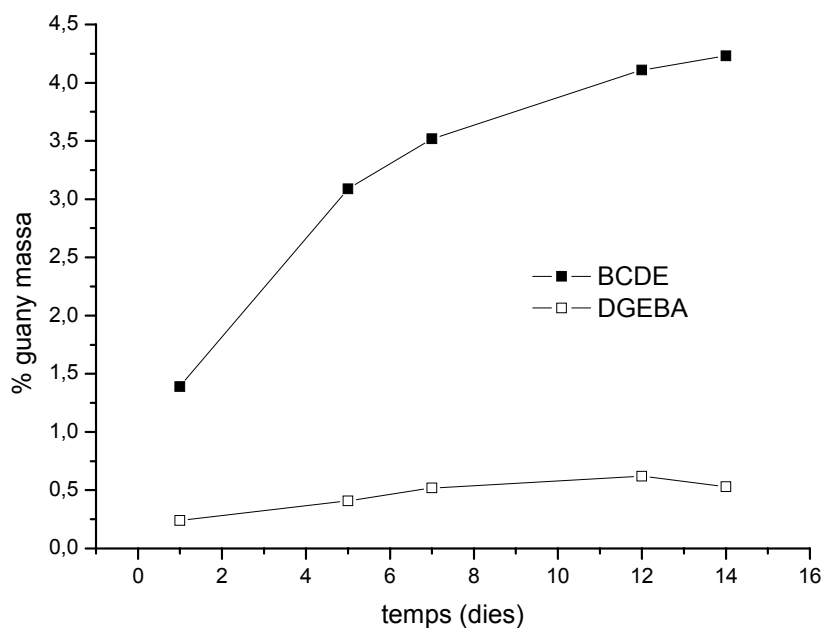


Figura II-40: % de guany de massa respecte el temps, en dies, de mostres de BCDE i DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV amb una dosi de 20 J, en condicions ambientals.

<i>Dia</i>	<i>BCDE</i>		<i>DGEBA</i>	
	<i>UV</i>	<i>UV + post</i>	<i>UV</i>	<i>UV + post</i>
1	1.225	1.203	1.202	1.185
5	1.228	1.205	1.203	1.185
7	1.232	1.205	1.204	1.187
12	1.232	1.214	1.200	1.186
14	1.233	1.216	1.203	1.187

Taula II-18: Densitats en g/cm^3 de mostres fotocurades a l'estufa UV abans (UV) i després de postcurar (UV+post) dinàmicament al DSC a 10 K/min, per a formulacions de BCDE i DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb.

Per tant, es pot veure com el comportament tant més higroscòpic de les mostres de BCDE i DGEBA modifica de manera molt més dràstica les seves propietats. Aquesta diferència pot ésser deguda tant a l'estructura química de la resina com a la seva capacitat per a generar espècies actives, protons i punts d'inici acabats en grups hidroxil. Tot i que la DGEBA presenti una quantitat significativa de grups hidroxil a la seva estructura, la seva estructura amb els dos anells aromàtics és molt hidròfoba. En canvi, a la BCDE té lloc un augment

important de grups hidroxil durant la fotoiniciació, i la presència de grups èster dins l'estructura afavoreix la seva interacció amb molècules d'aigua degut a l'establiment de ponts d'hidrogen.

Degut a l'absorció d'humitat, les mostres poden continuar curant degut a l'augment de mobilitat causat per la plastificació de l'aigua i degut a la participació de les molècules d'aigua com a agent de transferència d'acord amb el mecanisme AM, cosa que provoca una disminució del grau d'entrecruament dels materials i redueix la seva T_g . Per contra, les mostres aïllades de la humitat ambiental poden continuar curant, més lentament, sense modificar l'estructura del material. Possiblement el curat tingui lloc per difusió de monòmers sense reaccionar cap als centres actius, a través del mecanisme ACE, de manera que no es redueix el potencial grau d'entrecruament del material i les propietats mecàniques es conserven.

3.4 GELIFICACIÓ I CONTRACCIÓ

S'ha estudiat la contracció a temperatura ambient de les diferents formulacions, abans i després de fotocurar, i a diferents temperatures de fotocurat. La Taula II-19 mostra com, per a la BCDE i la DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb, en augmentar la temperatura de fotocurat per sobre de 40°C la contracció va disminuint tot i l'augment en el grau de conversió de les mostres. En les mostres postcurades pràcticament no hi ha influència de les condicions de fotocurat, i s'observa en tots els casos una aparent expansió en relació amb la mostra fotocurada, tot i haver augmentat la conversió durant el postcurat. Aquest fenomen expansiu similar a l'observat en altres sistemes [147], on s'han atribuït aquests canvis de volum a una reacomodació dels elements dins la xarxa polimèrica un cop va tenint lloc el procés de curat [148]. Durant el procés de fotocurat, fins a vitrificació, una fracció dels monòmers ha reaccionat completament, una altra només de manera parcial i finalment hi haurà fracció sense reaccionar. El volum que ocupen les diferents fraccions i la seva interacció mutua deuen possibilitar que el volum d'un material parcialment curat sigui més petit que el d'una xarxa polimèrica completament entrecruada.

	T_{UV} (°C)	ρ_{UV} (g/cm ³)	ρ_{post} (g/cm ³)	Δv_{UV} (%)	Δv_{post} (%)
BCDE	25	1.209	1.208	-3.31	-3.23
	40	1.224	1.208	-4.49	-3.23
	60	1.223	1.205	-4.42	-2.99
	80	1.213	1.208	-3.63	-3.23
	100	1.207	1.204	-3.15	-2.91
DGEBA	25	1.202	1.191	-2.91	-2.02
	40	1.203	1.19	-2.99	-1.93
	60	1.2	1.19	-2.75	-1.93
	80	1.195	1.189	-2.34	-1.85
	100	1.193	1.189	-2.18	-1.85

Taula II-19: Densitats ρ i canvi de volum Δv de mostres fotocurades a diferents temperatures, abans (subíndex UV) i després de postcurar (subíndex $post$), mesurades a temperatura ambient.

La contracció dels sistemes fotocurats és molt semblant a la dels sistemes curats tèrmicament [9], només lleugerament inferior, ja que tot i les discrepàncies que puguin tenir lloc durant els processos reactius, el grau de curat total de les espècies és molt semblant.

Per tal d'estudiar la influència de la $s(\gamma BL)$ en la contracció i en la gelificació durant el curat, s'han fotocurat mostres *in situ* al TMA en condicions isotèrmiques. La gelificació s'ha estimat a partir del punt en què s'esmorteix l'amplitud de les oscil·lacions [9]. Com s'ha dit al capítol I, aquest fenomen pot tenir lloc a conversions més altes que la gelificació real, però permet estimar quin és el grau de contracció durant el procés de fotocurat. Les formulacions amb $s(\gamma BL)$ gelifiquen a temps superiors a la DGEBA, d'acord amb la disminució en la velocitat de reacció. La conversió de contracció a la gelificació augmenta amb el contingut de $s(\gamma BL)$, de 0.33 per a la DGEBA a 0.48 per a la formulació 1:1. Aquest augment es tradueix en una reducció en la contracció posterior a la gelificació, per tant es redueix la formació de tensions internes durant el curat.

3.5 DEGRADACIÓ TÈRMICA

La Figura II-41 mostra les corbes de degradació tèrmica en atmosfera de nitrogen de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a 80°C. Tal i com passava en el cas de les mostres curades tèrmicament amb triflat d'iterbi (veure Figura II-11) i en altres sistema DGEBA-lactona [93], la descomposició és complexa i consta de dos processos: 1) la pèrdua de massa corresponent als fragments que s'han degradat abans degut a la creixent presència de grups èster a l'estructura del material per la copolimerització amb la s(γ BL) i 2) la degradació a temperatura més alta de l'estructura de polièter causada per homopolimerització de la DGEBA [9].

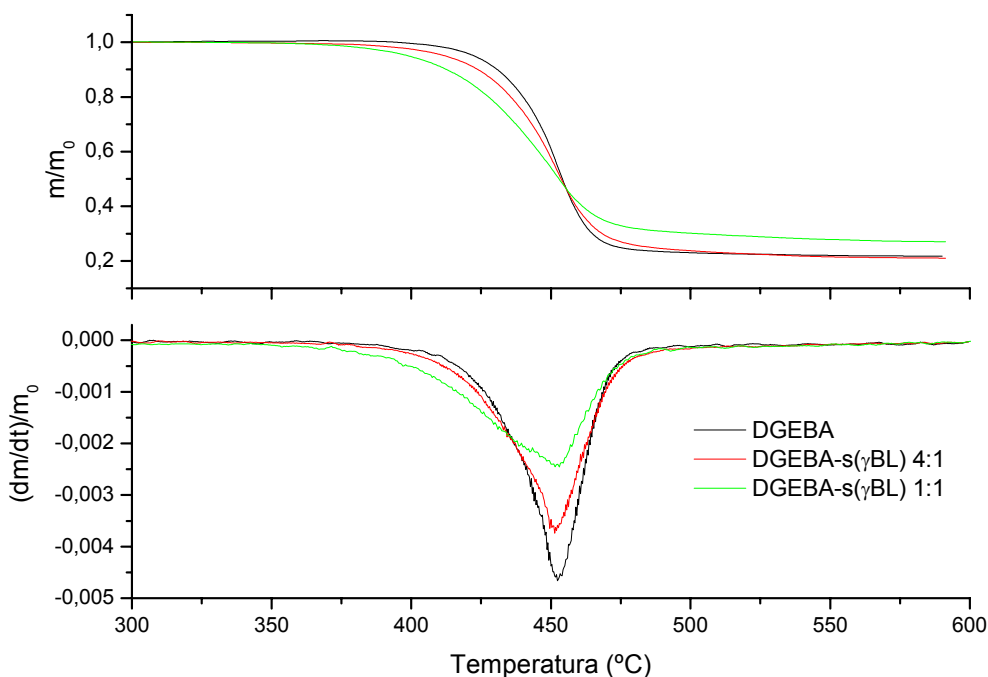


Figura II-41: Corbes de fracció de massa m/m_0 i velocitat de pèrdua de massa $(dm/dt)/m_0$ durant la degradació tèrmica en atmosfera de nitrogen a 10 K/min de mostres fotocurades a 80°C de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb.

Si es comparen la Figura II-41 i la Figura II-11 es pot comprovar com les mostres fotocurades són molt més estables tèrmicament, amb un pic de descomposició de polièter a ca 450°C, respecte un procés a ca 400°C en el cas de les mostres curades tèrmicament. Per altra banda s'observa com el procés a més baixa temperatura és més important en les mostres curades

tèrmicament que en les fotocurades. S'ha atribuït aquesta diferència al fet que els triflats de lantànids poden catalitzar reaccions de reorganització durant el curat i descomposició a alta temperatura [9, 94]. Aquestes reaccions poden conduir a la formació d'una xarxa amb un grau d'entrecruament menor i per tant on es generaran fragments més volàtils durant la descomposició tèrmica. Aquest fet també es pot relacionar amb els valors de $T_{g\infty}$ més alts de les formulacions fotocurades respecte les curades tèrmicament [9], tal com s'ha vist abans; una densitat d'entrecruament menor condueix a la formació de fragments més volàtils a temperatures més baixes.

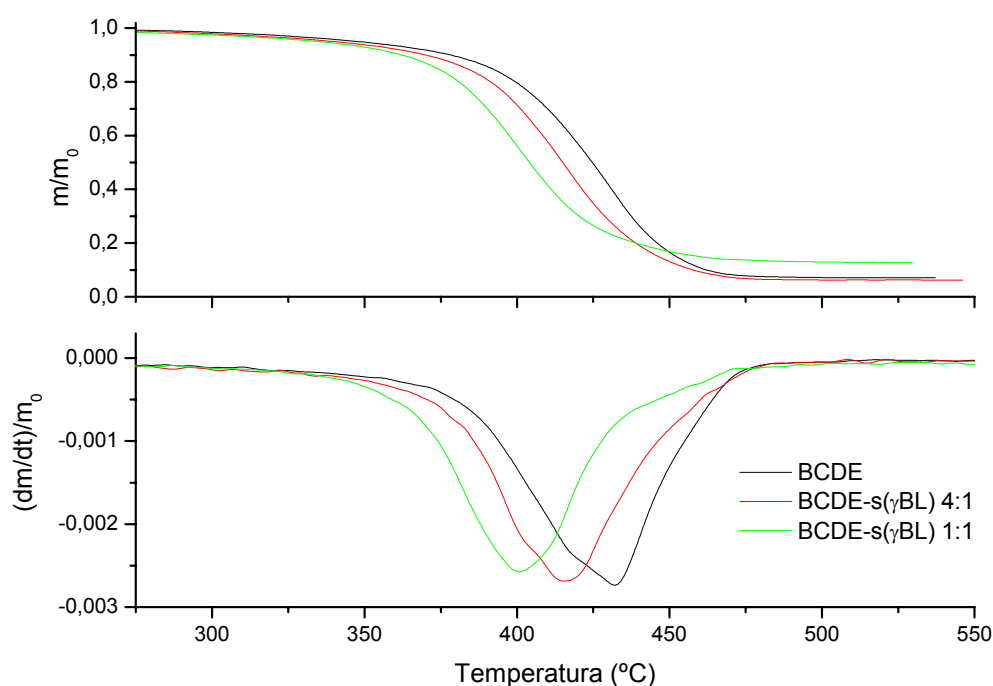


Figura II-42: Corbes de fracció de massa m/m_0 i velocitat de pèrdua de massa $(dm/dt)/m_0$ durant la degradació tèrmica en atmosfera de nitrogen a 10 K/min de mostres fotocurades a 40°C de formulacions BCDE-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb.

La Figura II-42 mostra la descomposició tèrmica de les formulacions equivalents del sistema BCDE-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a 40°C. Com amb la DGEBA, s'observa que en incorporar de la s(γ BL) s'afavoreix la seva descomposició tèrmica. Tanmateix, al contrari del que succeeix amb les formulacions amb DGEBA, és tota la xarxa del material la que es veu afectada, ja que tot el procés de descomposició té lloc a temperatures cada cop més baixes. A més, l'estabilitat tèrmica de les formulacions amb BCDE és inferior a la de les

formulacions amb DGEBA. Aquest fet pot estar relacionat amb la presència d'enllaços èster a l'estructura de la BCDE, que fan que durant la descomposició tèrmica l'estructura de polièter formada per l'homopolimerització de la BCDE es pugui degradar més fàcilment, donant lloc a fragments més petits i per tant més volàtils. En conseqüència, tot el procés de descomposició serà més homogeni i tindrà lloc a temperatura més baixa.

4 CONCLUSIONS

El curat dels sistemes epoxi-s(γ BL) sota catalisi àcida presenta una gran complexitat degut a les diferents possibilitats de reacció d'aquests sistemes: homopolimerització de grups epoxi, formació de SOEs i bisSOEs, obertura tàndem de SOEs, obertura doble tàndem de bisSOEs i obertura tàndem de la s(γ BL). La presència d'agents de transferència com aigua o compostos hidroxílics pot augmentar encara més la complexitat del procés degut a 1) la seva influència en el balanç entre els mecanismes de curat de resines epoxi AM i ACE i 2) la possibilitat d'obertura tàndem de la s(γ BL) amb transferència de cadena.

El fotocurat dels sistemes epoxi-s(γ BL) presenta una complexitat addicional degut a diferents factors: 1) la generació d'espècies actives degut a la fotòlisi, que depèn de la irradiació, 2) la separació entre els processos d'iniciació, que depèn de la radiació i el temps, i propagació, que depèn de la temperatura, 3) l'absorció d'humitat durant el fotocurat de la BCDE i de sistemes amb quantitats molt grans de s(γ BL).

La s(γ BL) accelera el curat tèrmic dels sistemes epoxi-s(γ BL) fent servir triflat d'iterbi com a iniciador degut a la coordinació entre la bislactona i l'iniciador. En els sistemes fotocurats amb TAS-Sb l'efecte de la bislactona és el contrari, degut a la diferent interacció del superàcid HSbF₆ generat per fotòlisi amb les espècies presents al medi. Els perfils de curat dels sistemes fotocurats poden ser diferents dels sistemes tèrmics.

La introducció de la s(γ BL) condueix a la formació d'estructures més flexibles degut a la introducció d'estructures cetona-èster lineals per obertura en doble tàndem del bisSOE i en tàndem de la s(γ BL), amb una conseqüent disminució en la densitat d'entrecruament dels materials. Els materials fotocurats presenten en tots els casos una $T_{g\infty}$ més alta degut a que els triflats de lantànids poden induir reaccions que redueixin la densitat d'entrecruament dels materials. L'absorció d'humitat ambiental durant el procés de fotocurat i després del fotocurat pot modificar de manera important les propietats dels materials degut a la seva participació

com a agent de transferència i la conseqüent disminució del grau d'entrecruament dels materials.

Degut a la introducció dels enllaços èster disminueix l'estabilitat tèrmica dels materials, per tant s'afavoreix la recuperació i reutilització de materials un cop finalitzada la vida útil dels components dels quals formen part. Els materials fotocurats presenten una estabilitat tèrmica molt superior als materials curats tèrmicament, degut a la menor densitat d'entrecruament dels materials curats amb triflats de lantànids i la influència dels triflats en el procés de descomposició. Quantitats elevades de $s(\gamma\text{BL})$ condueixen a materials parcialment recuperables mitjançant hidròlisi.

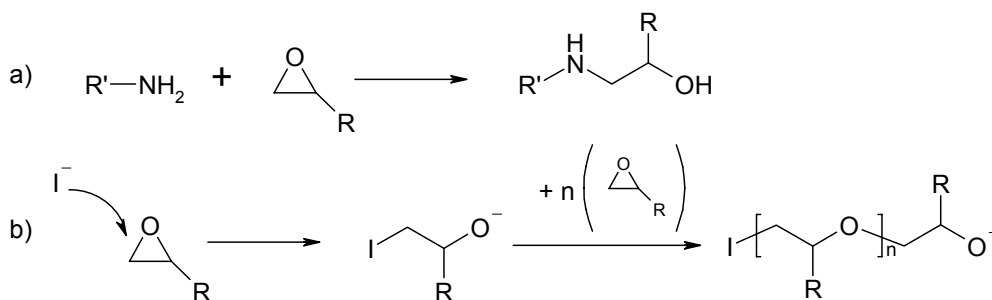
La incorporació de la $s(\gamma\text{BL})$ al medi redueix la contracció química durant el curat tèrmic amb triflat d'iterbi. Aquest efecte és un indicador que la $s(\gamma\text{BL})$ està actuant com a monòmer expandible, possiblement degut a l'obertura en tàndem de la $s(\gamma\text{BL})$. Aquesta expansió redueix la generació de tensions durant el curat però l'efecte més significatiu és la reducció en la generació de tensions durant el refredament degut a la reducció en la $T_{g\infty}$ dels materials.

III. COPOLIMERITZACIÓ TÈRMICA ANIÒNICA

1 INTRODUCCIÓ

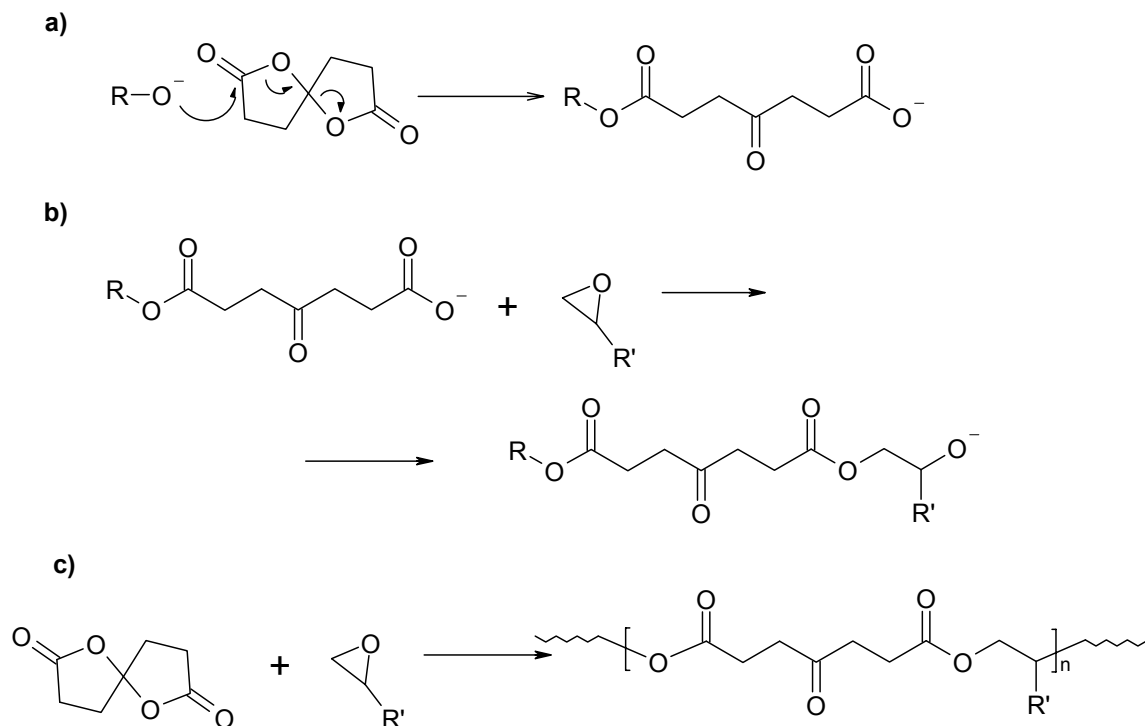
En el treball exposat al capítol II [3-5, 9] s'explora la possibilitat de fer servir la s(γ BL) com a reactiu per a obtenir una estructura d'epiroortoèster que s'expandeixi en obrir-se i per tant es redueixi la contracció durant el curat de resines epoxi sota catalisi àcida; de manera paral·lela, s'ha vist com es pot donar l'obertura directa de la s(γ BL) ja que la seva estructura correspon a la d'un monòmer expandible [2]. Tanmateix, aquesta via comporta una gran complexitat quant a la reactivitat dels diferents components i la incertesa que es té quant a l'estructura del material curat. Alternativament, es pot copolimeritzar aniónicament aquesta bislactona amb resines epoxi, via que ja ha estat explorada per alguns autors [149-152] en vistes a reduir la contracció durant el curat.

Les amines terciàries poden actuar com a iniciadors en l'homopolimerització aniónica de resines epoxi [67, 148, 153-159]. A diferència del curat amb amines primàries i secundàries [67], en què cada grup epoxi reacciona amb un grup amino d'acord amb una cinètica de polimerització per passos, el curat amb amines terciàries consisteix en una polimerització en cadena iniciada per l'amina terciària i propagada per un anió alcòxid, tal i com apareix de manera simplificada a l'Esquema III-1.



Esquema III-1: a) Reacció entre una amina primària i un grup epoxi i b) homopolimerització aniónica de grups epoxi.

Segons Endo *et al* [151, 152] la copolimerització entre resines epoxi i bislactones té lloc de manera alternada, d'acord amb l'Esquema III-2, on a) la bislactona s'isomeritza mitjançant una doble obertura d'anell (tàndem) i b) el grup epoxi reacciona per obertura d'anell, donant com a resultat una estructura c) de polièster-cetona.



Esquema III-2: Copolimerització aniónica de la s(γ BL) amb una resina epoxi.

L'homopolimerització de la s(γ BL) no seria possible [151, 152] ja que es formaria una estructura d'anhídrid que és energèticament desfavorable. L'homopolimerització de grups epoxi durant la copolimerització aniónica de resines epoxi i bislactones no és possible quan es fa servir tetrahidrofurà com a dissolvent, però en canvi sí pot tenir lloc quan la polimerització es fa en massa. En general, la copolimerització d'aquests sistemes condueix a una reducció en la contracció durant el curat o inclús a expansió [160].

Sikes i Brady [149, 150] van fer servir petites quantitats de bislactona com a comonòmer en formulacions anióniques en base a una resina epoxi i van detectar que la bislactona es consumia a l'inici del procés reactiu; durant la resta del procés tindria lloc l'homopolimerització de la resina epoxi restant. En conseqüència, es produïa una disminució en la contracció abans de la gelificació. Tanmateix, no està clar si al principi té lloc només una copolimerització alternada o també hi ha homopolimerització de la resina epoxi.

La copolimerització aniònica introdueix enllaços èster a l'estructura (veure Esquema III-2), cosa que confereix a aquests materials una potencial degradabilitat tèrmica i hidrolítica [3, 6, 100, 134] que en possibilitaria la seva recuperació total o parcial.

Aquest capítol detalla i amplia els resultats publicats recentment [6, 7] respecte el procés de curat aniònic de la resina epoxi DGEBA amb quantitats variables de s(γ BL) fent servir diferents amines terciàries com a iniciadors, en particular:

- la cinètica del procés de curat i el mecanisme de curat,
- la gelificació i la contracció durant el procés de curat,
- les propietats mecàniques i tèrmiques dels materials obtinguts,
- la relació entre propietats i condicions de curat i
- les vies de reprocessabilitat dels materials un cop finalitzada la seva vida útil.

Cal destacar que tots els experiments i els resultats obtinguts amb DGEBA de 348 i 381 g/mol s'han realitzat durant l'estada a la *Monash University*, a Melbourne. Els corresponents a DGEBA de 364 g/mol s'han dut a terme al Laboratori de Termodinàmica de l'ETSEIB, a Barcelona. Per mantenir la coherència entre resultats es mostren principalment els obtinguts fent servir 1MI i DMAP com a iniciadors tèrmics, tot i que de manera puntual, a l'anàlisi de les propietats tèrmiques-mecàniques i de la degradació tèrmica, també es mostren resultats fent servir DBN [6, 7], que no s'ha pogut fet servir durant l'estada a Monash.

2 ESTUDI DEL PROCÉS DE CURAT

S'ha caracteritzat el procés de curat de DGEBA de diferents masses moleculars amb 1MI i DMAP, dues amines terciàries, com a iniciadors tèrmics aniònics. De manera equivalent s'ha estudiat la copolimerització de DGEBA amb diferents proporcions de s(γ BL) fent servir 1MI i DMAP com a iniciadors. En primer lloc es presenta la caracterització tèrmica amb DSC de tots els sistemes, i a continuació la seva caracterització estructural mitjançant FTIR. Finalment s'ha estudiat la cinètica de curat fent servir les metodologies i el protocol definits al capítol I.

2.1 HOMOPOLIMERITZACIÓ DE DGEBA AMB AMINES TERCIÀRIES

2.1.1 Caracterització tèrmica del curat

S'ha estudiat l'efecte de la quantitat d'iniciador en el curat [6, 7]. D'acord amb Heise i Martin [155, 156], per al curat aniònic d'una DGEBA fent servir 2,4-etilmetilimidazole com a iniciador, hi ha una quantitat òptima d'iniciador per sota de la qual el curat no és complet i per sobre de la qual disminueix el grau d'entrecruament de la xarxa, al voltant de 4.5 phr (o 7.0 % molar). De manera semblant, Dell'Erba i Williams [154] troben que fent servir DMAP la quantitat òptima d'iniciador és al voltant de 5 phr (o 8 % molar). En canvi, Ooi *et al* [157] troben que 2 phr de 1MI (1-metilimidazole) són suficients per curar completament la DGEBA, però en canvi en imidazoles 2-substituïdes el curat no és complet ni tan sols amb quantitats més grans. Les diferències entre els diferents iniciadors són degudes a la influència dels substituents en la capacitat de regeneració de l'imidazole i també al programa de curat.

La Taula III-1 mostra el calor de curat de DGEBA de 364 g/mol amb diferents quantitats de 1MI i DMAP. Prenent un calor per equivalent d'epoxi de referència de 100 kJ/ee [10], es veu com 2 phr d'iniciador són clarament insuficients per garantir el curat complet tant per 1MI com DMAP. En canvi, amb 5 phr el calor de reacció s'apropa al valor de referència, per tant es pot assumir curat complet. Aquests resultats són raonablement consistents amb els de Heise i Martin [155, 156] i Dell'Erba i Williams [154] però en canvi estan en aparent desacord amb

Ooi *et al* [157] ja que el curat amb 2 phr de 1MI i DMAP no és complet i s'estén fins a temperatures massa elevades, tal i com es pot veure a la Figura III-1.

Formulació	Δh (J/g)	Δh (kJ/ee)
DGEBA 364 g/mol + 2 phr 1MI	470	87.3
DGEBA 364 g/mol + 5 phr 1MI	550	105.1
DGEBA 364 g/mol + 2 phr DMAP	360	66.8
DGEBA 364 g/mol + 5 phr DMAP	493	94.2

Taula III-1: Calors de reacció de DGEBA de 364 g/mol amb 2 i 5 phr de 1MI i DMAP com a iniciador tèrmic. Mostres curades dinàmicament a 10 K/m fins a 250°C en atmosfera de nitrogen ([6, 7]).

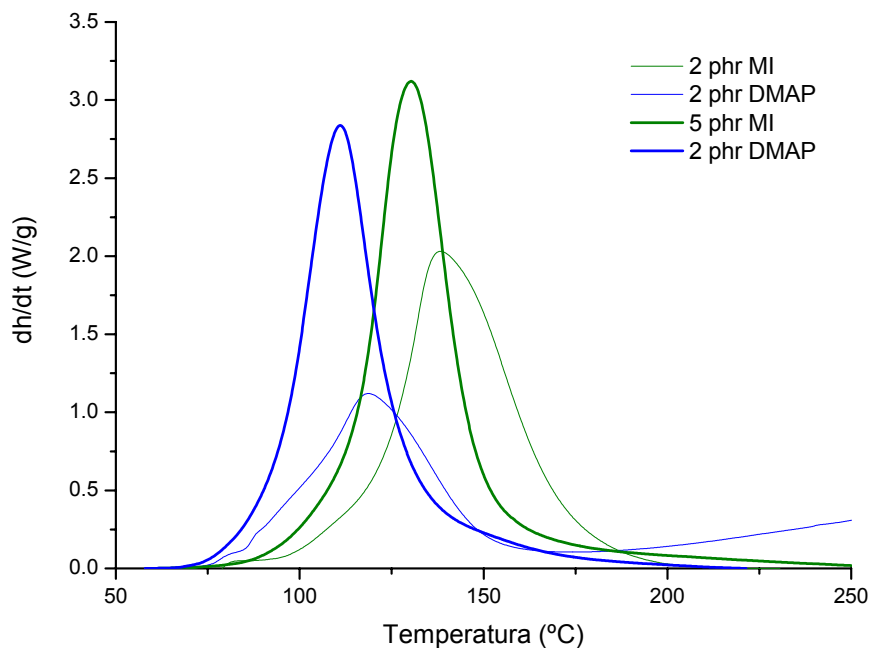


Figura III-1: Corbes velocitat-temperatura per a formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 2 i 5 phr de 1MI i DMAP com a iniciadors. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min en atmosfera de nitrogen .

Essent les condicions de curat semblants, no existeix cap motiu per a aquesta discrepància entre els diferents resultats [155-157] tret que els reactius siguin diferents. Descartat l'iniciador, s'ha trobat que els autors han fet servir DGEBA's amb diferent pes molecular: 340 g/mol [155, 156], 348 g/mol [154], 364 g/mol [6, 7] i 381 g/mol [157]. La Taula III-2 mostra

els calors de reacció de DGEBA de pesos moleculars de 348, 364 i 381 g/mol fent servir 2 phr de 1MI i DMAP. De manera significativa, es pot veure com el grau de curat és superior amb la DGEBA de més gran pes molecular per a qualsevol dels iniciadors. A més, els resultats són consistents amb la literatura: la DGEBA de 381 g/mol cura completament amb 2 phr de 1MI [157] i en canvi el grau de curat de la DGEBA de 348 g/mol amb 2 phr de DMAP no arriba a 0.4 [154].

Formulació	eq epoxi/ini	eq OH/ini	Δh (J/g)	Δh (kJ/ee)
DGEBA 348 g/mol + 2 phr 1MI	23.6	0.33	429	76.2
DGEBA 364 g/mol + 2 phr 1MI	22.5	0.95	470	87.3
DGEBA 381 g/mol + 2 phr 1MI	21.5	1.55	511	99.3
DGEBA 348 g/mol + 2 phr DMAP	35.1	0.49	205	36.4
DGEBA 364 g/mol + 2 phr DMAP	33.5	1.42	294	54.5
DGEBA 381 g/mol + 2 phr DMAP	32.0	2.31	381	74.1

Taula III-2: Composició en equivalents d'epoxi respecte l'iniciador (*eq epoxi/ini*) i en equivalents de grups hidroxil respecte l'iniciador (*eq OH/ini*) i calors de reacció de les formulacions amb DGEBA de 348, 364 i 381 g/mol i 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciador tèrmic. Mostres curades dinàmicament a 10 K/m fins a 200°C (DMAP) i 250°C (1MI) en atmosfera de nitrogen.

La Figura III-2 i la Figura III-3 mostren com, a més d'assolir un grau de curat més alt, les formulacions amb DGEBA de 381 g/mol curen a temperatures més baixes. Tal com apareix a la Taula III-2, en incrementar la massa molecular de la DGEBA mantenint constant els phr d'iniciador disminueix la relació entre grups epoxi i iniciador o, el que és el mateix, augmenta la proporció relativa d'iniciador, però aquest increment no és prou significatiu com per justificar una acceleració tan important de la reacció.

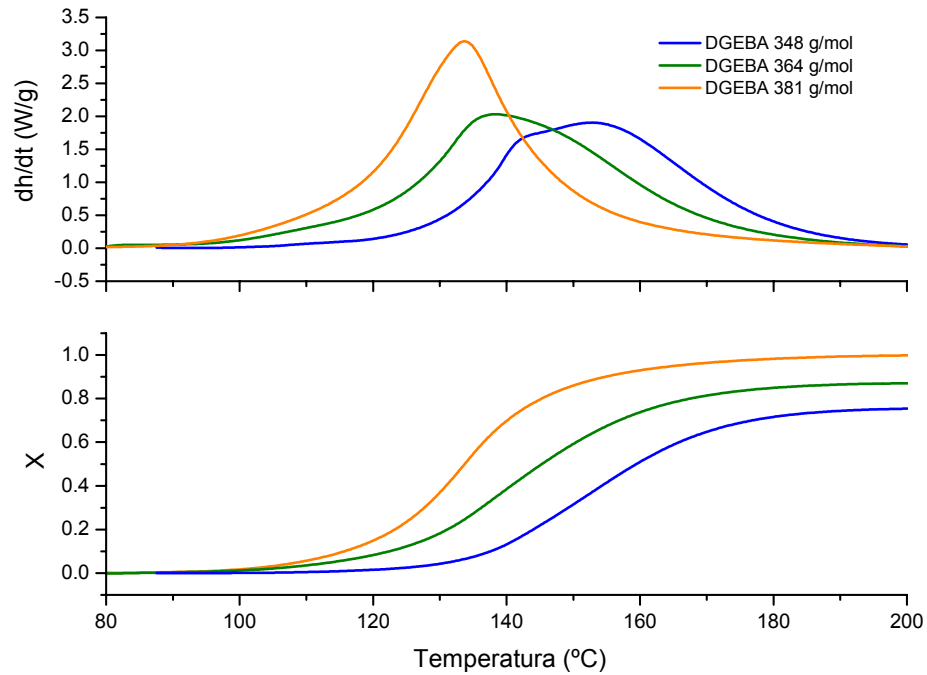


Figura III-2: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ per a formulacions de DGEBA fent servir 2 phr de 1MI com a iniciadors. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min fins a 250°C en atmosfera de nitrogen.

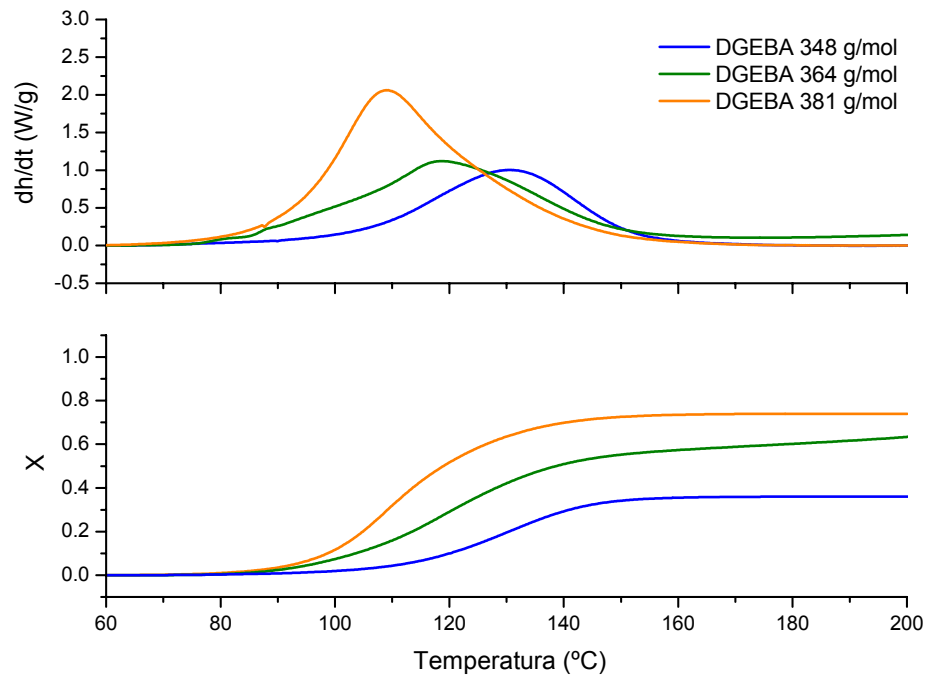


Figura III-3: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ per a formulacions de DGEBA fent servir 2 phr de DMAP com a iniciadors, curades dinàmicament a 10 K/min fins a 200 (348 i 381 g/mol) o 250°C (364 g/mol) en atmosfera de nitrogen.

Un factor que s'ha de tenir en compte és el fet que en augmentar la massa molecular de la DGEBA augmenta la proporció d'oligòmer hidroxílic present a la mostra i, per tant, també ho fa la relació entre grups hidroxil i iniciador, tal i com mostra la Taula III-2. Per tal de verificar aquest possible efecte dels grups hidroxil s'han preparat formulacions amb un compost hidroxílic afegit, 1,3-propanodiol (C3diol), sense modificar la relació entre grups epoxi i iniciador i s'ha comprovat com el curat té lloc a temperatures més baixes i de manera més completa, tal i com mostra la Figura III-4.

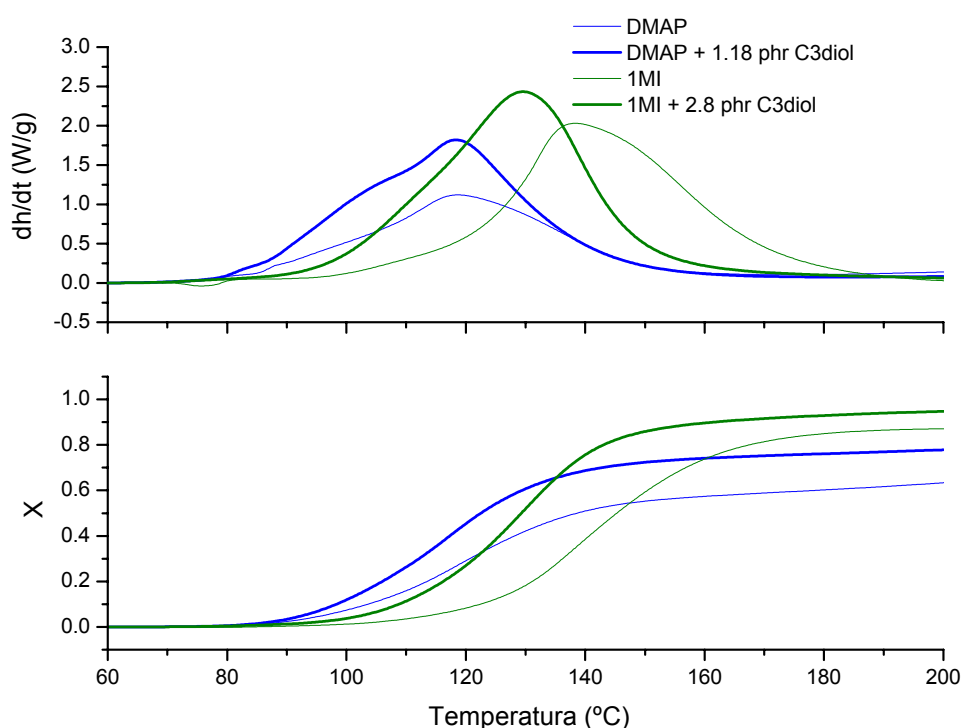
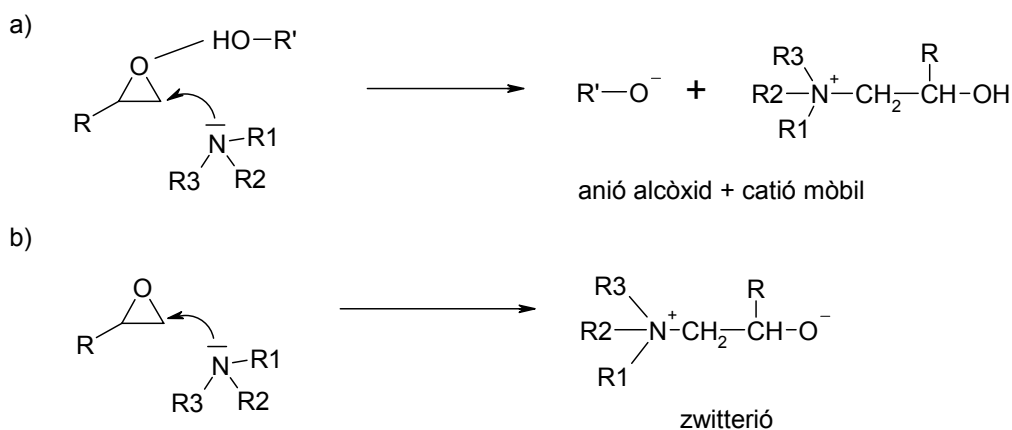


Figura III-4: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ per a formulacions de DGEBA de 364 g/mol fent servir 2 phr de DMAP i 1MI com a iniciadors sense i amb una certa quantitat de C3diol com a font addicional de grups hidroxil. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.

Una reacció més ràpida està relacionada amb una quantitat més gran d'espècies actives. Segons Rozenberg [67], la iniciació amb amines terciàries requereix la presència d'electròfils o donadors de protons com ara grups hidroxil, fet que està relacionat amb el conegut efecte autocatalític dels grups OH en la polimerització de sistemes epoxi-amina [67]. El mecanisme proposat per a les amines terciàries implica la formació d'un complex entre el grup hidroxil i

l'oxigen de l'anell oxirànic, cosa que incrementa la densitat de càrrega positiva al carbó oxirànic i facilita l'atac nucleofílic per part del parell d'electrons lliures de l'amina terciària. Com a conseqüència es formen un anió alcòxid procedent del compost hidroxílic i un catió d'amoni quaternari mòbil a partir de l'amina i el grup epoxi (Esquema III-3.a).

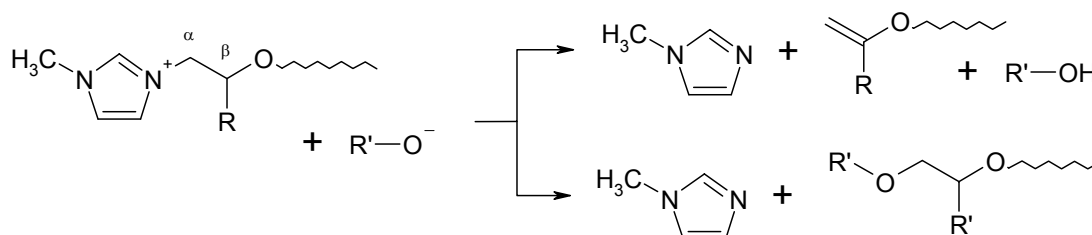


Esquema III-3: Mecanismes postulats d'iniciació amb amines terciàries.

Alternativament, s'han proposat [67, 148, 153, 154, 156, 157, 161] altres mecanismes com ara la formació d'un zwitterió per interacció entre l'amina terciària i el grup epoxi (Esquema III-3.b), que no requereix de la participació activa d'un electròfil. Rozenberg va rebutjar aquest mecanisme en base a mesures conductimètriques i al caràcter autocatalític del curat de resines epoxi amb amines terciàres en absència de donadors de protons [67]. Tanmateix, molts autors assumeixen que la iniciació té lloc amb la formació d'aquest zwitterió [148, 153, 154, 156, 157, 161]. Per exemple, Dell'Erba i Williams argumenten que, contràriament a les amines terciàries convencionals, el curat de resines epoxi amb DMAP té lloc de manera efectiva i ràpida degut a l'absència d'un contracatió mòbil [154]. Per a Ooi *et al*, el motiu pel qual el curat amb resines epoxi amb una quantitat petita de imidazoles no és complet és la creixent distància entre les càrregues positiva i negativa al zwitterió durant la propagació [157]. De fet, està acceptat que la presència de donadors de protons o electròfils afavoreix l'obertura d'anells oxirànics per atac d'un nucleòfil com ara una amina terciària, per tant l'efecte acceleratiu dels grups hidroxil no exclou necessàriament cap dels dos mecanismes.

La reacció més lenta i incompleta en el cas de les resines de 348 i 364 g/mol pot ser deguda a una iniciació poc eficient degut a l'absència d'un nombre suficient d'espècies donadores de

protons i a un elevat nombre de reaccions de terminació o insuficient regeneració [6, 7]. Tal i com es pot observar a la Figura III-1 i a la Figura III-2, durant el curat de la formulació amb 2 phr de 1MI ténen lloc diferents processos, per tant el curat no es limita a la reacció de l'Esquema III-1.b, sinó que pot incloure altres processos reactius. Ooi *et al* [157] donen com a possible explicació de la complexitat del curat l'existència de reaccions de regeneració de l'amina terciària: la β -eliminació i la N-dealquilació [67, 154, 157, 158]. L'Esquema III-4 mostra el cas particular d'aquests dos mecanismes en el cas de la 1MI. La presència de grups OH que poden generar alcòxids al medi faria que no només la iniciació fos més eficient sinó que, en cas d'haver reaccions de regeneració durant el curat, la reiniciació també seria més eficient. Aquesta complexitat també pot ser deguda al curat induït tèrmicament entre els grups epoxi de la DGEBA i grups OH presents al medi [142, 155-157], en especial a temperatures elevades [142], tant presents a l'inici com els que es formarien per regeneració via β -eliminació..

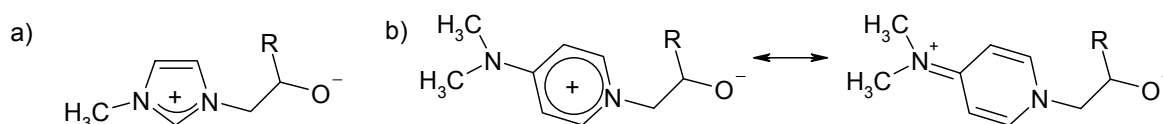


Esquema III-4: Regeneració de la 1-MI per β -eliminació (a dalt) i N-dealquilació (a baix) (adaptat de [157]).

Tot i que tant les formulacions amb 1MI i DMAP són sensibles al contingut hidroxílic, existeixen diferències prou significatives entre les formulacions amb els diferents iniciadors. Fent servir els mateixos phr d'iniciador, la relació entre grups epoxi i iniciador és més gran amb DMAP que amb 1MI (veure Taula III-2), és a dir, el potencial d'espècies actives amb DMAP és més baix que amb 1MI. El grau de curat assolit amb les formulacions amb 2 phr de DMAP és significativament més baix que amb 1MI, en cap dels casos no arriba a ser complet, malgrat que el curat s'inicia a una temperatura significativament més baixa.

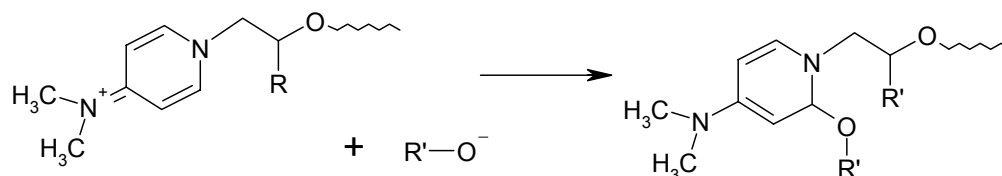
El fet que, tot i que el potencial d'espècies actives sigui més baix amb DMAP que amb 1MI, la reacció tingui lloc a una temperatura més baixa, tal i com mostra la Figura III-4, és una indicació que la DMAP és un iniciador molt més eficient que la 1MI [6, 7]. Segons

Murayama *et al* [159], un factor determinant en l'eficiència de les amines terciàries com a iniciadors tèrmics és la càrrega electrònica dels nitrogens bàsics. Assumint que la iniciació té lloc per via zwitteriònica, la iniciació del curat amb 1MI i DMAP conduiria a la formació de les espècies actives representades a l'Esquema III-5, considerant que l'atac el realitza el nitrogen més nucleòfil, el pirròlic en el cas de la 1MI i el piridínic en el cas de la DMAP. En el cas de la 1MI la càrrega positiva es pot estabilitzar per ressonància entre els dos nitrogens, però en el DMAP la càrrega es pot estabilitzar per ressonància no només a l'anell piridínic sinó en una forma ressonant addicional, com mostra l'Esquema III-5, tal i com proposen Dell'Erba i Williams [154]. A més, el grup dimetilamino de la DMAP pot ser menys electrodonador que el grup metilamino de la 1MI, per tant contribueix a que la DMAP tingui un caràcter més nucleòfil que la 1MI i que, per tant, sigui més actiu com a iniciador, però és molt més significativa l'estabilització per ressonància de la DMAP.



Esquema III-5: Espècies actives formades després de la iniciació de grups epoxi per a) 1-MI [157] i b) DMAP[154].

Tanmateix, el fet que un iniciador sigui actiu, és a dir, que es generin espècies actives en major quantitat i a temperatures més baixes, no implica que sigui el més eficient en termes de curat, ja que la DMAP no pot curar completament la DGEBA. D'acord amb Dell'Erba i Williams [154], el curat amb quantitats petites de DMAP no és possible degut a l'existència de la reacció de terminació de l'Esquema III-6:



Esquema III-6: Reacció de terminació durant el curat aniónic de resines epoxi iniciat amb DMAP [154].

És possible plantejar en termes semblants una reacció equivalent per a la 1MI, però podria ser que la probabilitat que aquesta reacció tingui lloc sigui més gran per a la DMAP que la 1MI.

Un factor a tenir en compte podria ser la diferent capacitat de regeneració dels diferents iniciadors (veure Esquema III-4). S'ha descrit que la N-dealquilació és el mecanisme principal de regeneració per a les imidazoles [157, 158] i s'han trobat evidències de que la β -eliminació té lloc tant per imidazoles [158] com per la DMAP [154]. És possible que el mecanisme de N-dealquilació sigui menys probable per a la DMAP degut a l'existència de la reacció de terminació de l'Esquema III-6, que conduiria a una reducció irreversible del nombre d'espècies actives, resultant en un curat insuficient en última instància. Però aquest no és potser l'únic factor. Autors com Barton *et al* [148, 153] han observat una dependència important de les propietats dels materials curats respecte les condicions de curat treballant amb derivats d'imidazoles. Segons aquests autors, el desenvolupament de la xarxa polimèrica i el conseqüent procés d'entrecruament poden veure's afectats per una diferent extensió entre els processos d'iniciació i propagació. A temperatures més elevades o velocitats d'escalfament més grans la propagació està més afavorida que la iniciació, resultant en una quantitat més gran d'iniciador sense activar.

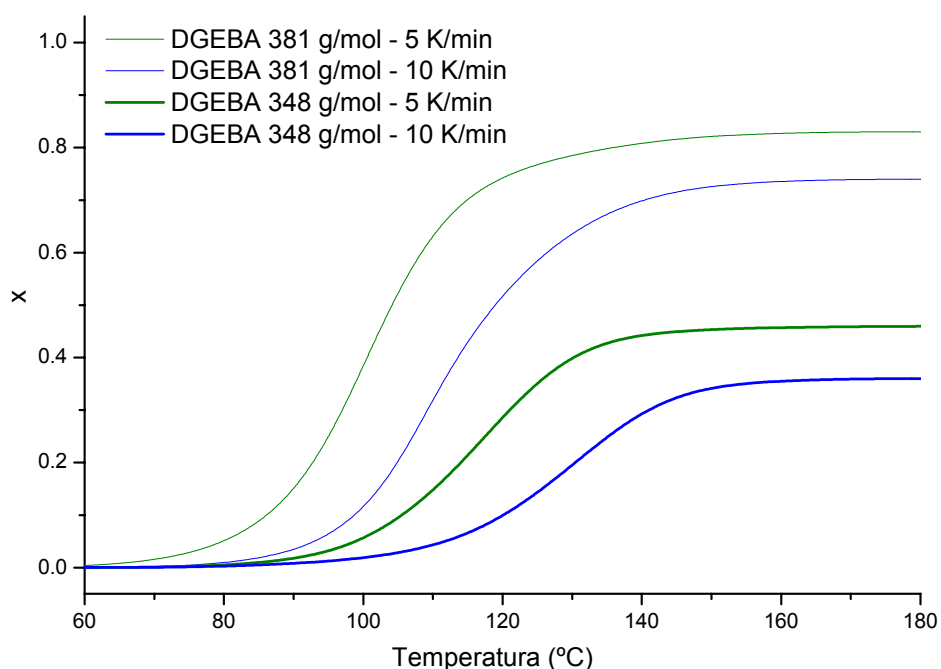


Figura III-5: Corbes x - T corresponents al curat dinàmic a 5 i 10 K/min de formulacions de DGEBA de 348 i 381 g/mol amb 2 phr de DMAP.

La Figura III-5 mostra com a velocitats d'escalfament més baixes el grau de curat assolit per les formulacions amb 2 phr de DMAP és més alt. És probable, per tant, que la relació entre les proporcions d'iniciació i propagació es vegin afectats pel programa de curat. A velocitats d'escalfament més baixes, la iniciació està afavorida respecte la propagació i la quantitat inicial d'espècies actives és més gran. Si les formulacions amb DMAP pateixen reaccions de terminació irreversibles com la representada a l'Esquema III-6, és possible que una quantitat inicial d'espècies actives més gran podrà resultar en un grau de curat últim més gran, de manera similar a l'efecte del contingut en grups hidroxil de la DGEBA.

2.1.2 Caracterització estructural del curat

S'han buscat evidències de l'efecte dels grups hidroxil en la iniciació del curat de la DGEBA amb 1MI i DMAP mitjançant espectroscopia FTIR. La reacció d'homopolimerització de la DGEBA es caracteritza per la disminució del pic a 915 cm^{-1} corresponent a l'anell oxirànic (grup epoxi) i el creixement de la banda de polièter al voltant de 1100 cm^{-1} , tal com mostra la Figura III-6.

A la Figura III-7 s'ha representat la conversió de grups epoxi respecte al temps durant el curat isotèrmic de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 2 phr de 1MI i DMAP i amb una certa quantitat de propanodiol com a donador de protons. La conversió dels grups epoxi s'ha calculat com $x_{epoxi} = 1 - A'_{915(t=t)} / A'_{915(t=0)}$, on A'_{915} és l'absorbància del pic a 915 cm^{-1} normalitzada respecte l'absorbància del pic a 1509 cm^{-1} característic dels anells aromàtics para-disubstituits de la DGEBA, que s'ha fet servir com a referència. D'acord amb els resultats anteriors obtinguts amb DSC, la reacció és més ràpida com més gran és el contingut en grups hidroxil. Com a tret particular, la Figura III-7 mostra com a l'inici la reacció passa per un període d'inducció on la reacció és més lenta. Heise i Martin [155, 156] van estudiar l'homopolimerització de la DGEBA fent servir 2,4-etilmetilimidazole i van determinar que la velocitat de reacció inicial era més lenta i que durant aquest període la proporció de grups epoxi reaccionats corresponia aproximadament als necessaris per formar l'espècie activa d'acord amb l'Esquema III-7.

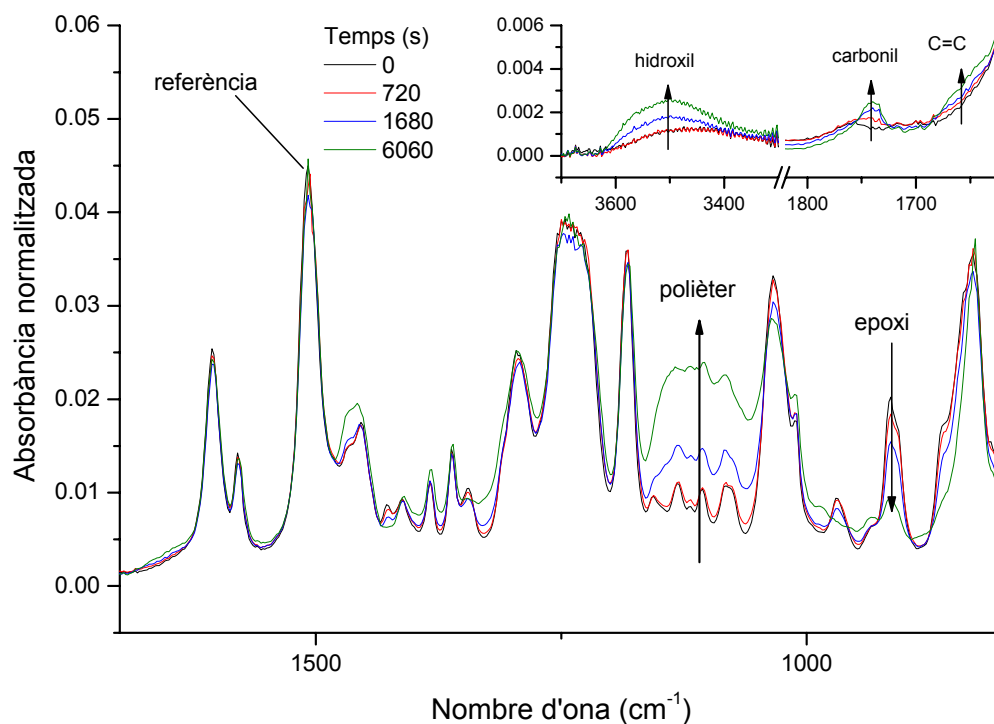
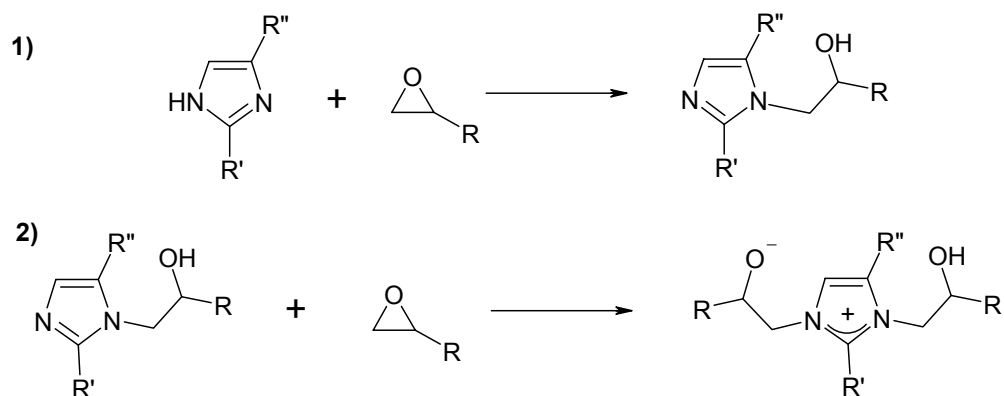


Figura III-6: Espectres FTIR adquirits durant el curat isotèrmic de la DGEBA de 348 g/mol amb 2 phr de 1MI a 100°C.



Esquema III-7: Iniciació en dos passos del curat de resines epoxi amb imidazoles 2,4-disubstituídes, adaptat de [155].

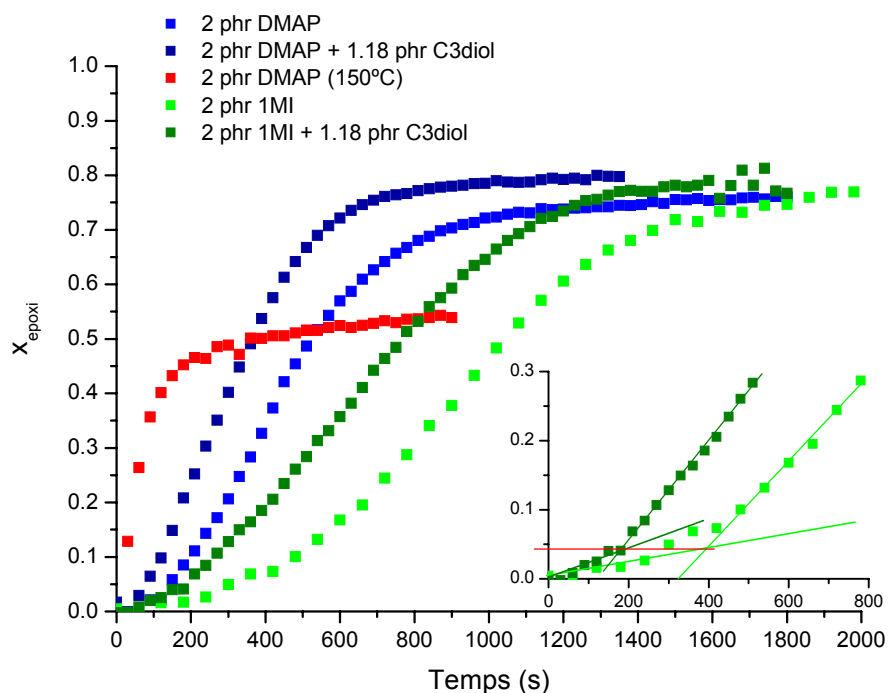


Figura III-7: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el curat isotèrmic a 100°C de formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciadors amb o sense C3diol i a 150°C amb 2 phr de DMAP com a iniciador i sense C3diol.

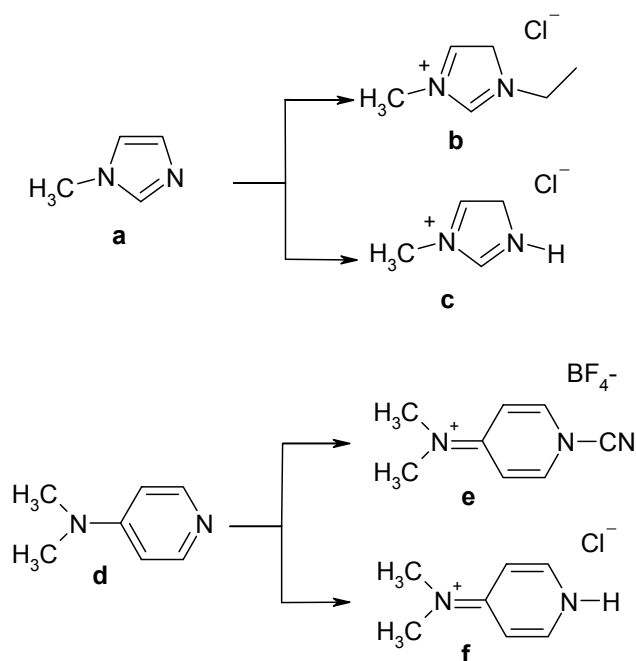
Amb 1MI la iniciació requereix d'un grup epoxi per molècula d'iniciador, per tant per a les formulacions amb 2 phr de 1MI aquest període d'inducció hauria de correspondre a una conversió de grups epoxi de ca 0.045. La Figura III-7 mostra la conversió de grups epoxi durant el curat isotèrmic de DGEBA de 364 g/mol amb 2 phr de 1MI o DMAP com a iniciador tèrmic i amb una certa quantitat afegida de C3diol. A la inserció a la Figura III-7 s'observa com, per a les dues formulacions amb 1MI, aquest període d'inducció arriba fins a una conversió aproximada de 0.4-0.5. Per a les formulacions amb DMAP a 100°C, tot i ser la reacció més ràpida, també s'observa un període d'inducció que arriba a una conversió aproximada de 0.03, d'acord amb la proporció molar d'iniciador. Amb tots dos iniciadors s'observa com en afegir C3diol aquest període d'inducció s'escurça, però la velocitat de propagació via alcòxid gairebé no es veu afectada. Per tant, de manera preferent, la 1MI i la DMAP obren el primer anell oxirànic amb l'ajut de les espècies donadores de protons, i

després té lloc la propagació via alcòxid que, degut a que aquest anió és un nucleòfil prou fort, no necessita l'ajut d'un donador de protons per a provocar l'obertura de l'anell oxirànic [67].

En realitat, però, la reacció de propagació sí es pot veure afectada però de manera indirecta, en funció de si s'arriben a formar totes les espècies actives potencials. La Figura III-7 mostra com no només la inducció és més curta amb DMAP sinó que la reacció de propagació és significativament més ràpida que amb 1MI, tot i que el potencial d'espècies actives és menor. Una possible explicació podria ser la següent: un cop s'han format totes les espècies actives possibles entre l'iniciador i grups epoxi, l'anió alcòxid pot propagar. Aquesta reacció de propagació competeix amb altres reaccions on també participa l'anió alcòxid, com ara les reaccions de regeneració que apareixen a l'Esquema III-4. Aquestes reaccions provoquen que es formi una certa quantitat d'iniciador i per tant que es redueixi la proporció de cadenes actives. La relació entre les velocitats de regeneració i reiniciació determinarà la quantitat efectiva d'espècie activa durant el curat. A la vista de les corbes conversió temps, es pot deduir que, per a la DMAP, bé la velocitat de regeneració és més lenta, bé la iniciació és més ràpida, o ambdues coses alhora, comparada amb la 1MI.

La Figura III-7 mostra com totes les formulacions curades a 100°C arriben a un grau de conversió similar. Aquest grau de conversió és especialment alt per a la formulació amb DMAP sense C3diol, ja que el curat dinàmic de les formulacions amb 2 phr de DMAP no era complet i s'estenia fins a temperatures massa altes, tal i com es veia a la Figura III-3, i que el grau final de curat depenia de la velocitat d'escalfament, tal com mostrava la Figura III-5. La hipòtesi que el programa de curat podia afectar les proporcions relatives d'iniciació i propagació, i que l'existència de la reacció de terminació de l'Esquema III-6 determinava el grau últim de curat en funció de la iniciació es veu confirmada a la Figura III-7. La corba de curat d'una formulació amb 2 phr de DMAP a 150°C és inicialment molt més ràpida que la corba a 100°C però tanmateix el grau de curat assolit és molt inferior. Per tant, a aquesta temperatura la proporció iniciació-propagació és molt inferior. Tot i que el nombre d'espècies actives format pugui ser inferior, la temperatura fa que la propagació sigui més ràpida que a 100°C, però pel mateix motiu la terminació fa que el nombre de cadenes actives es redueixi molt més dràsticament en proporció i que no arribi a una conversió tan alta.

Tot i que la mesura dels temps d'inducció és un indicador de la velocitat d'iniciació, s'han buscat altres evidències que permetin avaluar la velocitat d'iniciació i la de propagació, així com demostrar l'existència dels processos de regeneració. S'han comparat els espectres dels iniciadors amb els d'espècies assimilables a l'espècie iniciada. La 1MI amb el clorur de 1-etil-3-metilimidazola (base de dades de Sigma-Aldrich) i el clorur de 1-metilimidazoli (síntesi pròpia) i la DMAP s'ha comparat amb el tetrafluoroborat de 1-ciano-4-(dimetilamino)piridini (base de dades de Sigma-Aldrich) i el clorur de 4-(dimetilamino)piridini (síntesi pròpia). L'Esquema III-8 mostra l'estructura dels diferents compostos.



Esquema III-8: estructura de la 1-MI (a) i el seu derivat clorur de 1-etil-3-metilimidazola (b), el clorur de 1-metilimidazoli (c), la DMAP (d) i els seus derivats tetrafluoroborat de 1-ciano-4-(dimetilamino)piridini (e) i clorur de 4-(dimetilamino)piridini (f).

La iniciació de la 1MI per donar una espècie similar al 1-etil-3-metilimidazoli comporta el desplaçament d'un senyal a 1520 cm^{-1} cap a 1580 cm^{-1} , així com la desaparició d'unes bandes a 1230 i 910 cm^{-1} , i l'aparició d'un senyal a 1180 cm^{-1} . L'espectre del clorur de 1MI a la Figura III-8 mostra, addicionalment, l'aparició d'un pic a 1550 cm^{-1} que pot associar-se a l'enllaç N-H.

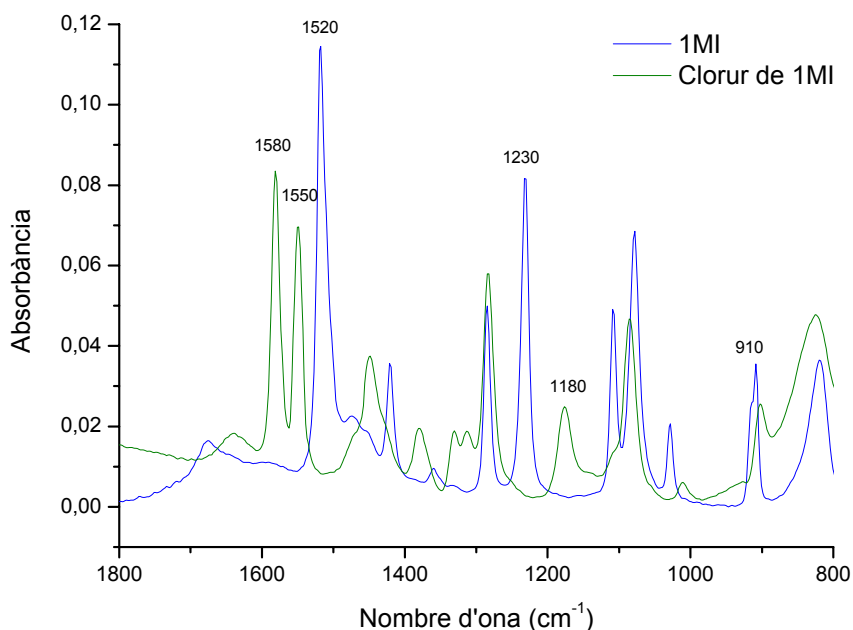


Figura III-8: Espectres FTIR de la 1MI i del clorur de 1MI (clorur de 1-metilimidazoli). Les xifres corresponen als nombres d'ona dels senyals més significatius.

Un cop determinats els senyals corresponents a l'espècie activa, s'ha estudiat la iniciació amb sistemes epoxi a partir de formulacions DGEBA-1MI amb una relació en equivalents 1:1, equivalent a afegir 45 phr d'iniciador, amb i sense una certa quantitat de C3diol per tal d'afavorir la iniciació. La Figura III-9 compara els espectres d'aquestes formulacions a l'inici i a conversió 0.5 de grups epoxi. D'entrada, s'observa com el senyal a 1520 cm⁻¹ pràcticament no es modifica i l'increment del senyal a 1580 cm⁻¹ corresponent a la iniciació de la 1MI és molt lleu, més gran en el cas de la formulació amb C3diol ja que la iniciació està afavorida degut a la presència de grups hidroxil, d'acord amb els resultats anteriors amb DSC. Degut a la poca quantitat que es fa servir com a iniciador en les formulacions normals, 2 phr, i el seu solapament amb senyals propis de la DGEBA, el procés d'iniciació no seria quantificable en cap cas, l'únic indicatiu de la eficiència en la iniciació el temps d'inducció del procés, tal i com s'ha vist abans.

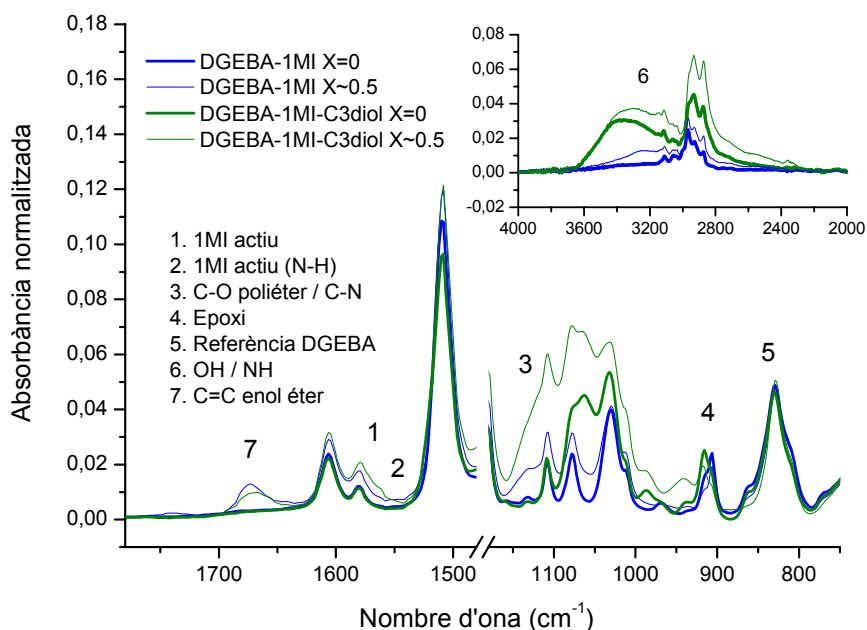
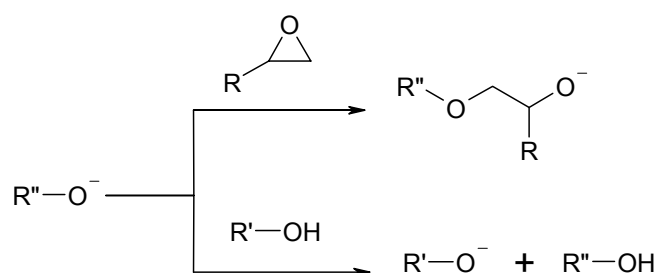


Figura III-9: Espectres a l'inici i a conversió 0.5 de grups epoxi durant el curat a 100°C de formulacions estequiomètriques epoxi-1MI amb o sense C3diol afegit.

La Figura III-10 mostra els perfils de conversió de grups epoxi respecte al temps, i la conversió de la banda d'iniciació a 1580 cm^{-1} de la 1MI prenent com a valor màxim el de la formulació amb C3diol. Com es pot veure, la iniciació és més ràpida en el cas de la formulació amb propandioli, així com la conversió de grups epoxi. Tanmateix, es veu com la conversió d'epoxi es frena i arriba fins a un valor màxim al voltant de 0.5. La presència de grups hidroxil durant el curat aniónic de resines epoxi no només pot influir en el mecanisme d'iniciació, sinó que a més possibilita que hi hagi reaccions de transferència de cadena [67, 162]. Rozenberg apunta que un excés de grups hidroxil pot arribar a aturar l'homopolimerització aniónica de resines epoxi [67]. D'acord amb l'Esquema III-9, un excés prou gran de grups hidroxil afavoriria la reacció de transferència fins al punt d'arribar a impedir la de propagació. Aquest podria ser el cas, tenint en compte la poca quantitat d'espècie activa generada i l'excés de grups hidroxil afegits, que farien que en la competició entre iniciació, propagació i transferència, aquest últim procés estigués molt més afavorit.



Esquema III-9: Competència entre els mecanismes de propagació (a dalt) i transferència (a baix) en presència d'espècies portadores de grups hidroxil.

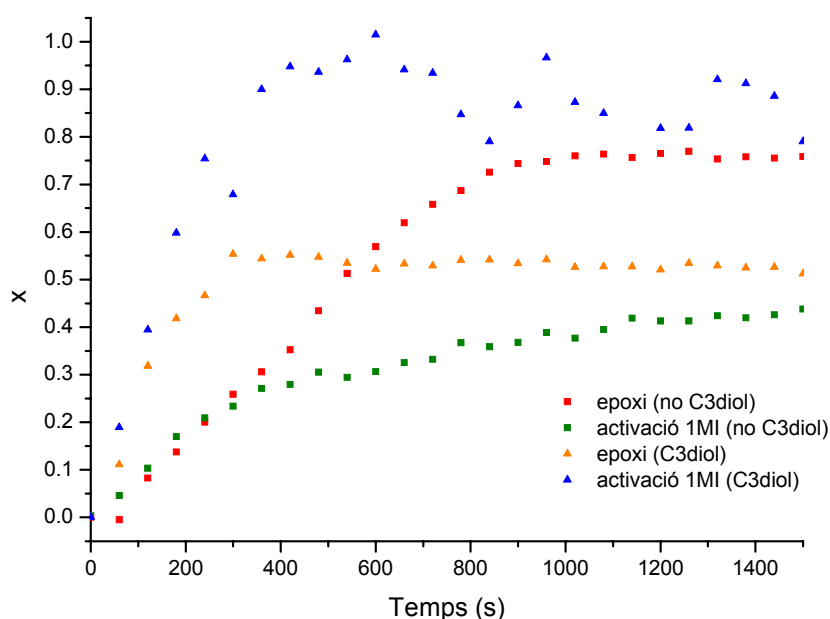


Figura III-10: Conversió a 100°C de grups epoxi i generació d'espècie activa en formulacions estequiomètriques epoxi-1MI amb o sense propanodiol.

La iniciació amb DMAP comporta, en canvi, la disminució d'un senyal a 1600 cm^{-1} i l'aparició d'una nova banda a 1650 cm^{-1} que és present tant al clorur de 4-(dimetilamino)piridini com al ciano-derivat, per tant es un senyal característic de la DMAP activada. A més, el clorur de 4-(dimetilamino)piridini presenta un senyal a 1570 cm^{-1} d'una intensitat similar, tal com mostra la Figura III-11, absent al ciano-derivat, que es pot relacionar amb la presència d'amines i per tant indicaria la formació del derivat protonat de la DMAP a l'Esquema III-8.f.

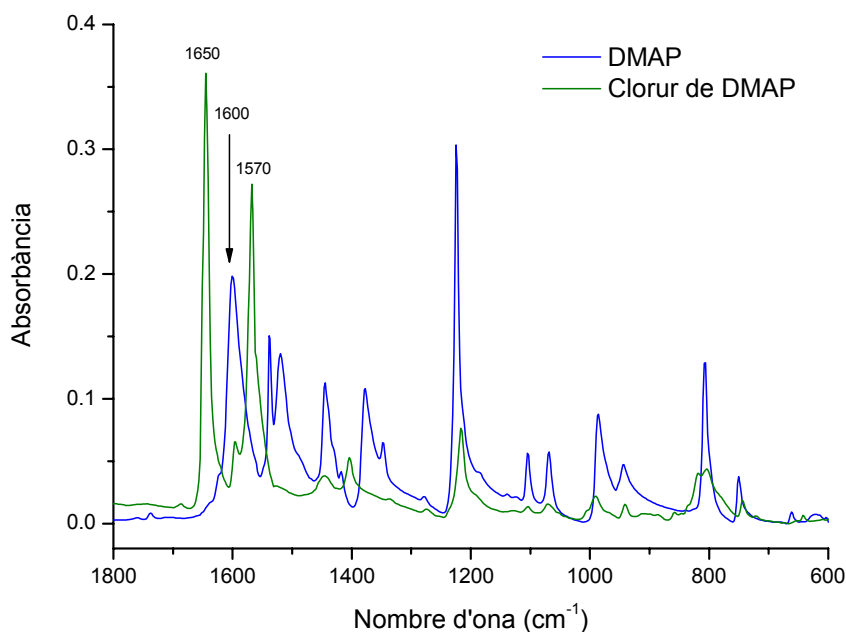


Figura III-11: Espectres FTIR de la DMAP i el clorur de DMAP (clorur de dimetilaminopiridini)

Com en el cas de la 1MI, s'ha buscat aïllar els fenòmens d'iniciació dels de propagació en formulacions DGEBA-DMAP amb una relació epoxi-iniciador en equivalents 1 a 1, amb o sense una certa quantitat de grups hidroxil per afavorir la iniciació respecte la propagació. La Figura III-12 mostra els espectres a l'inici i a conversió epoxi 0.5 d'aquestes formulacions a 100°C. Es pot observar com el senyal corresponent al DMAP activat, a 1650 cm^{-1} (DMAP actiu), es fa molt més visible en el cas de la formulació amb C3diol, ja que la iniciació està molt més afavorida. De manera similar, la disminució en el senyal a 1600 cm^{-1} (DMAP inactiu), que se solapa amb la DGEBA, és més gran amb C3diol. A més, en aquest cas també es fa visible el senyal a 1570 cm^{-1} que correspon a la formació del derivat protonat de la DMAP (DMAP actiu (N-H)). Ara bé, comparant les intensitats relatives dels senyals a 1650 i 1570 cm^{-1} no es pot dir que tota la DMAP s'hagi activat per protonació ans al contrari, només una part. En el cas d'aquestes formulacions, la proporció en phr d'iniciador afegit és de 67, també molt més gran que els 2 phr que es fan servir en formulacions normals, tanmateix és probable que degut a la seva més gran visibilitat aquests senyals siguin apreciables.

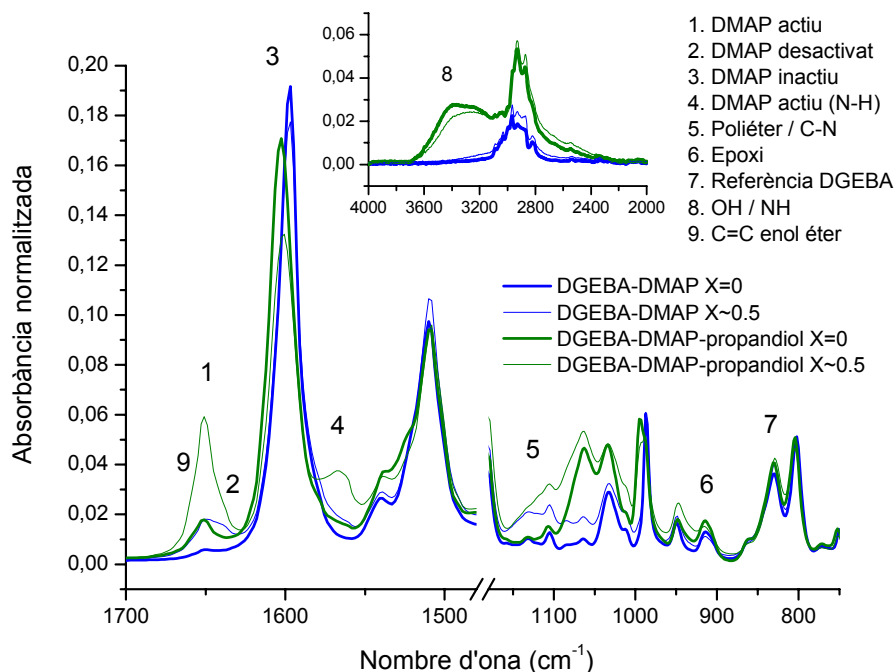


Figura III-12: Espectres a l'inici i a conversió 0.5 de grups epoxi durant el curat a 100°C de formulacions estequiomètriques epoxi-DMAP amb o sense propanodiol afegit.

La Figura III-13 mostra la conversió de grups epoxi i l'evolució del pic d'iniciació de la DMAP a 1650 cm⁻¹ per a aquestes formulacions. Encara que la iniciació a la formulació amb C3diol tampoc sigui completa, s'ha pres com a referència per tal de comparar-la amb la formulació que no en té. Es veu com en el cas de la formulació amb C3diol la iniciació és més ràpida i assoleix un grau de conversió més alt, lògicament afavorida per la presència de grups hidroxil. La conversió de grups epoxi també és molt més ràpida amb C3diol, tot i que assoleix, com abans amb la 1MI (veure Figura III-10), una conversió inferior però alta, degut a l'excés de grups hidroxil respecte a la quantitat d'espècies actives generades.

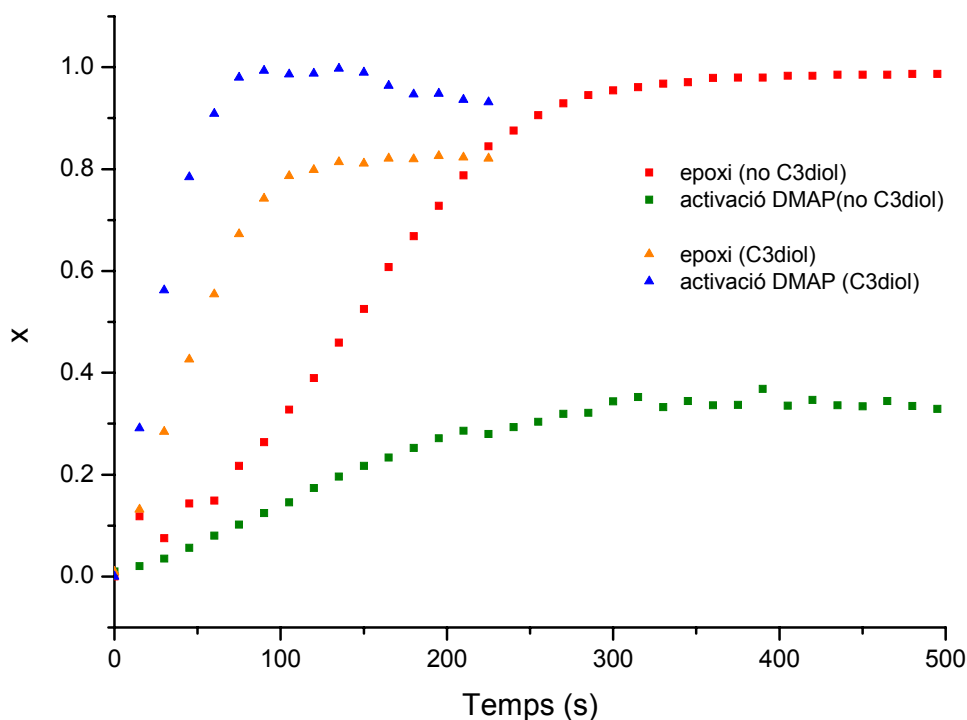
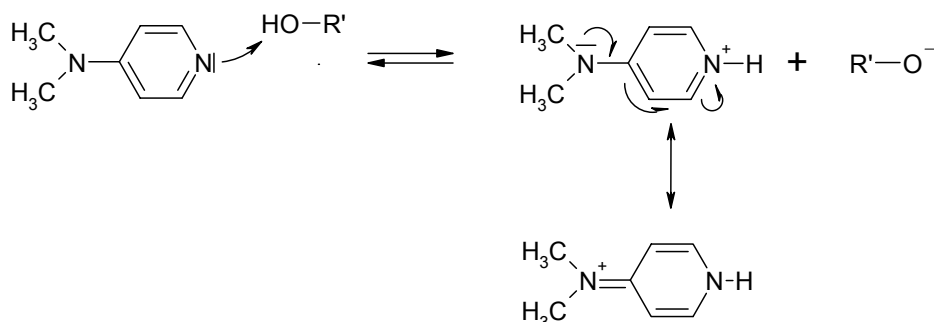


Figura III-13: Conversió a 100°C de grups epoxi i generació d'espècie activa en formulacions estequiomètriques epoxi-DMAP amb o sense C3diol.

Tant per a la formulacions epoxi-iniciador estequiomètriques amb 1MI com amb les de DMAP es veu que, bo i afegint C3diol i afavorint la iniciació, aquesta no té lloc de manera completa i la propagació no es veu inhibida per la presència de grups hidroxil i per tant pot tenir lloc reacció fins a conversions altes. El fet de no haver pogut aïllar completament la iniciació de la propagació fa que no es pugui apreciar, tal i com s'havia vist a la Figura III-7, que la iniciació és un procés més lent que la propagació.

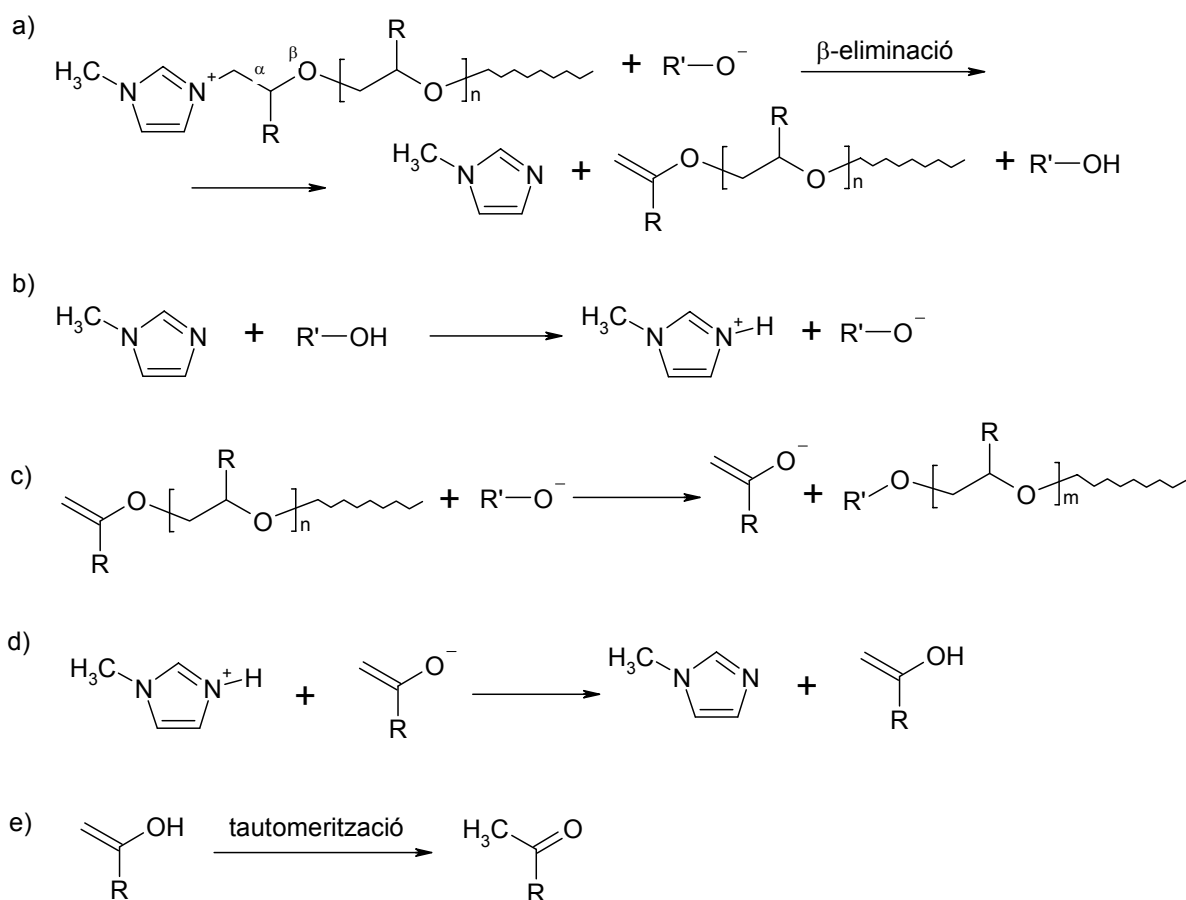
La formació del derivat protonat amb la DMAP també està indicada per la variació en les bandes entre 3200 i 2300 cm^{-1} , però és un fenomen que també s'aprecia per a la 1MI (veure insercions a la Figura III-9 i la Figura III-12). Una possible explicació per a la formació d'aquest derivat podria ser l'establiment d'un equilibri àcid-base entre l'amina i els grups hidroxil del medi, que donaria lloc a la formació de grups alcòxid que podrien propagar la reacció, d'acord amb l'Esquema III-10. Tanmateix, aquest fenomen s'observa tant a les formulacions amb grups hidroxil afegits com, de manera significativa, a les que virtualment

no tenen grups hidroxil, per tant cal buscar una altra explicació per a la seva existència. Especialment tenint en compte que, així com en el cas de la formulació amb DMAP i C3diol s'observa una certa disminució de la banda de grups OH per a formar grups NH i per tant seria possible un mecanisme com el de l'Esquema III-10, en el cas de la 1MI només s'observa un increment de la banda de NH.



Esquema III-10: Mecanisme alternatiu d'iniciació per protonació del DMAP amb una compost hidroxílic.

Existeixen diferents evidències que durant el curat tenen lloc reaccions de regeneració, a banda de la complexitat de les corbes DSC, que no és més que una evidència indirecta. D'acord amb l'Esquema III-4, existeixen dos mecanismes bàsics de regeneració, la desalquilació i la β -eliminació. El primer comporta la formació d'enllaços èter i el segon la formació d'un doble enllaç C=C d'èter vinílic i un grup hidroxil. A la Figura III-6 s'observa com, durant el curat d'una formulació de DGEBA de 348 g/mol amb 2 phr de 1MI, hi ha un conjunt de bandes que evolucionen de manera coherent: creixen la banda de grups hidroxil a 3400 cm⁻¹ i dues bandes, a 1670 cm⁻¹, que pot correspondre a l'enllaç C=C, i a 1740 cm⁻¹, corresponent a un grup carbonil. Aquestes observacions coincideixen amb les de Ricciardi *et al* [158], qui van associar aquests senyals amb productes de regeneració de la 1MI via β -eliminació. El pas del doble enllaç d'èter vinílic (el producte principal de la β -eliminació) cap al grup carbonil és obscur, ja que Ricciardi *et al* demostren que s'hi pot arribar per reacció amb una base forta com NaOH o NaH, però cap d'aquestes espècies bàsiques són presents al medi reactiu. Un mecanisme que pot explicar aquest pas de C=C a C=O pot trobar-se al treball de Pérez *et al* [163]. Aquest mecanisme, adaptat al cas de la regeneració de la 1MI, es troba representat a l'Esquema III-11.



Esquema III-11: Mecanisme proposat per a l'aparició de grups carbonils associats a la regeneració via β -eliminació fent servir 1MI com a iniciador (adaptat de [163]).

Primer té lloc la β -eliminació (a), que pot tenir de manera intra o intermolecular, donant lloc a la 1MI regenerada, un grup OH i un doble enllaç. La 1MI pot establir un equilibri àcid-base amb un compost hidroxílic (b), donant lloc a l'amina protonada i a un anió alcòxid, que pot atacar la cadena amb el doble enllaç (c) per donar lloc a un anió enolat, que pot participar en un altre equilibri àcid-base amb la 1MI protonada (d); l'enol format, finalment, es tautomeritzaria cap a una metilcetona, que justificaria el senyal a 1740 cm^{-1} . Per tal que es doni aquest equilibri és necessària la presència d'una espècie nucleòfila prou feble [163] com la 1MI, que participi en l'intercanvi protònic entre l'alcòxid i l'enolat. A més, degut al doble equilibri àcid-base que s'estableix, és probable que hi hagi una certa població d'amina protonada de manera permanent al sistema, tal i com mostra la Figura III-14, on es veu que, tant per a la DMAP com la 1MI, a més d'evolucionar la banda de grups hidroxil, també s'observa un creixement a la zona dels grups NH. La Figura III-14 també mostra una

diferència en la capacitat regenerativa per β -eliminació d'ambdós iniciadors. És més útil comparar l'evolució dels grups hidroxil durant el curat que no pas l'aparició de dobles enllaços, especialment en el cas de la DMAP, ja que se solapen amb el pic d'iniciació. Aquesta aparició mostra com l'aparició de grups hidroxil és molt més important amb la 1MI que amb la DMAP.

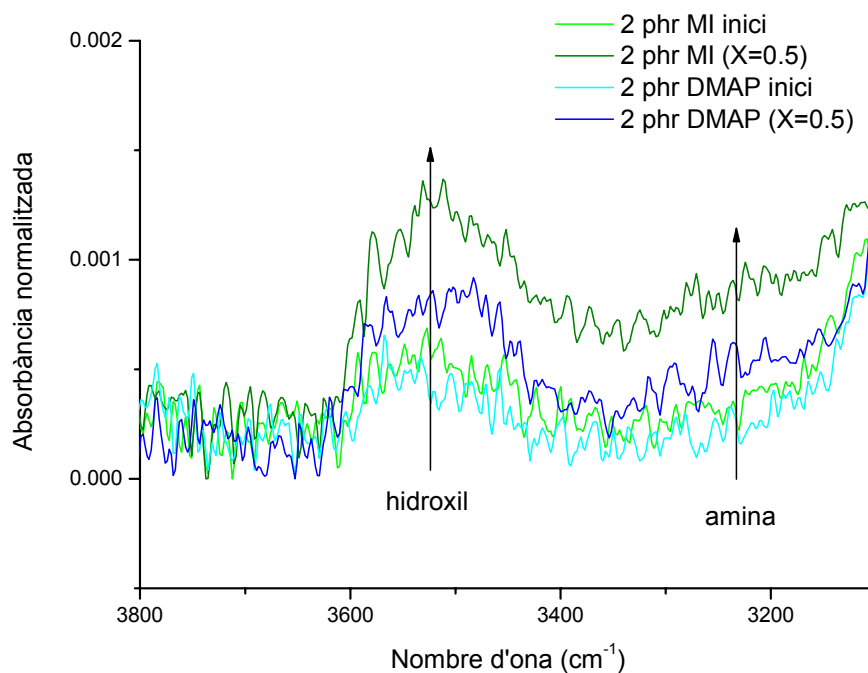


Figura III-14: Evolució de les bandes FTIR de grups hidroxil i amina durant el curat isotèrmic a 100°C de DGEBA de 364 g/mol amb 2 phr de MI i 2 phr de DMAP.

Aquests fenòmens també es poden veure a la Figura III-9 i la Figura III-12, on s'havia apreciat l'aparició de grups NH que no podien estar només justificats per l'establiment d'un equilibri àcid-base amb compostos hidroxílics presents al medi. En el cas de la 1MI, la Figura III-9 mostra l'aparició, en ambdues formulacions, d'un senyal a 1670 cm⁻¹ d'enllaços C=C relacionat amb l'existència de reaccions de regeneració. Degut a la proporció tan alta d'iniciador, l'equilibri àcid-base amb els grups OH formats per regeneració està molt desplaçat cap a la formació d'amina protonada, per tant no es pot apreciar cap senyal associada a grups OH. En el cas de la DMAP, a la Figura III-12, s'observa com el senyal corresponent a la iniciació de la DMAP a 1650 cm⁻¹ és complex i presenta dues espatlles a 1670 i 1640 cm⁻¹. La primera estaria associada, per coherència amb els resultats observats

amb la 1MI, a la regeneració, al contrari del que van determinar Dell'Erba i Williams [154], que van relacionar la regeneració amb l'aparició d'un pic a 1642 cm^{-1} . Aquest senyal, de fet, apareix a les formulacions de DGEBA amb DMAP, com a la Figura III-15, però no a les formulacions curades amb 1MI, si més no de manera apreciable. Aquest senyal podria estar relacionat amb la formació l'estructura de dobles enllaços conjugats formats a la reacció de terminació de l'Esquema III-6, reacció que té lloc de manera més significativa per a la DMAP que la 1MI i responsable, en part, que en el curat dinàmic i isotèrmic a altes temperatures la conversió assolida sigui més baixa.

La Figura III-15 mostra com el senyal corresponent al DMAP actiu, a 1650 cm^{-1} , és més gran durant el curat a 100°C que a 150°C . Aquest senyal, per sí mateix, confirma que la iniciació està més desfavorida respecte la propagació a temperatures de curat més elevades, tal com s'ha plantejat abans. Per altra banda, els senyals a la zona de dobles enllaços corresponents a regeneració i terminació són confusos degut al solapament amb el pic d'activació de la DMAP. Però així com la mostra a 150°C presenta un augment més gran en la quantitat de grups hidroxil, la mostra curada a 100°C mostra l'aparició de grups carbonil.

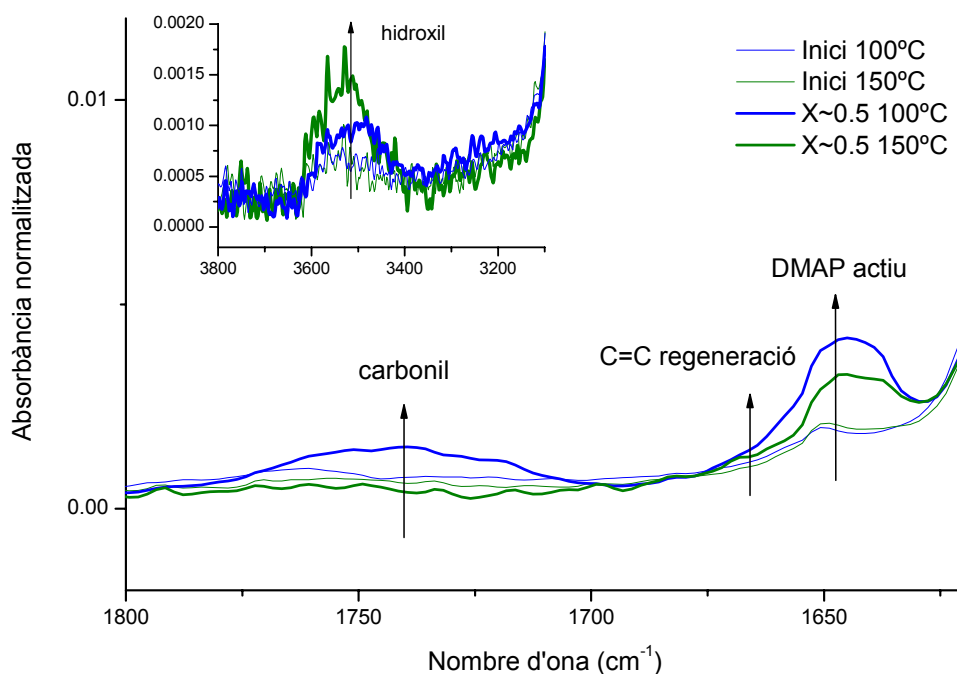


Figura III-15: Evolució de les bandes IR d'iniciació i regeneració per a la formulació de DGEBA de 364 g/mol amb 2 phr de DMAP curada isotèrmicament a 100°C i 150°C .

La temperatura, en aquest cas, deu influir en el conjunt de reaccions que intervenen en la formació de grups carbonil durant la regeneració. Si la iniciació és menys significativa a 150°C, la seva participació en el mecanisme de transferència de protó que dona lloc als grups carbonil també podria ser menys probable. I encara que hi hagi més regeneració a 150°C, si la reiniciació és menys probable, la quantitat d'espècies actives serà menor i, degut a les reaccions de terminació, s'esgotaran i el curat serà incomplet, tal com s'ha vist.

2.2 COPOLIMERITZACIÓ DGEBA-S(γ BL) AMB AMINES TERCIÀRIES

2.2.1 Caracterització tèrmica del curat

S'ha estudiat per DSC l'efecte d'introduir diferents proporcions de s(γ BL) als sistemes DGEBA-1MI i DGEBA-DMAP. S'han fet servir relacions molars DGEBA-s(γ BL) amb un contingut creixent en s(γ BL) creixent fins a la relació molar 1:2, que correspon a la relació estequiomètrica, d'acord amb l'Esquema III-2. La Taula III-3 mostra les composicions de les formulacions DGEBA-s(γ BL) amb DGEBA de 364 g/mol i la calor de reacció a 10 K/min.

Formulació	$eq_{epoxi} : eq_{s(\gamma BL)}$	Δh (J/g)	Δh (kJ/ee)
DGEBA 364 g/mol + 2 phr 1MI	1:0	470	87.3
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	4:1	430	96.8
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:1 + 2 phr 1MI	2:1	376	99.7
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	1:1	276	95.0
DGEBA 364 g/mol + 2 phr DMAP	1:0	360	66.8
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	4:1	404	91.2
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:1 + 2 phr DMAP	2:1	364	96.5
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	1:1	282	97.3

Taula III-3: Resum de les formulacions amb DGEBA de 364 g/mol on s'indiquen la relacions en equivalents epoxi-bislactona $eq_{epoxi} : eq_{s(\gamma BL)}$ i la calor de reacció durant el curat dinàmic a 10 K/min fins a 250°C en J/g i en kJ per equivalent d'epoxi (kJ/ee).

Abans s'ha vist com les formulacions amb DGEBA de 364 g/mol no arribaven a curar completament [7] i en canvi les formulacions amb s(γ BL) donen calors de reacció més propers a un valor de referència de 100 kJ/ee [10], considerant que el calor de reacció de l'obertura de la s(γ BL) és menyspreable comparat amb el de l'obertura de l'anell oxirànic [3, 7, 164]. Aquest fet es manifesta de manera molt més important quan es fa servir DMAP com a iniciador: en el curat de formulacions de DGEBA amb DMAP, tot i que el procés comença a menys temperatura, el grau de curat és menor que amb 1MI i la reacció s'estén fins a temperatures molt més altes. En afegir una certa quantitat de lactona, el grau de curat puja però no és del tot complet fins que se n'afegeix una quantitat més gran.

S'ha relacionat aquest fenomen amb la reducció en la probabilitat que tinguin lloc reaccions de terminació que resultin en una quantitat insuficient d'espècies actives per a dur a terme la reacció completa [6, 7], en especial per a la DMAP, que pot patir la reacció de l'esquema Esquema III-6 [154]. Les reaccions de terminació durant el curat aniónic de resines epoxi involucren la reacció de l'anió alcòxid amb un electròfil, com per exemple l'iniciador actiu NR_4^+ , per donar lloc a una espècie inactiva. L'Esquema III-2 mostra com, quan s'introdueix s(γ BL) al sistema, apareix una nova espècie activa a més de l'alcòxid, un anió carboxilat. L'anió carboxilat és molt més estable per ressonància i, per tant, és menys susceptible de patir reaccions de terminació. Durant el curat d'aquests sistemes una certa població de les espècies actives estaria en forma de carboxilat, fet que redueix la probabilitat que hi hagi reaccions de terminació i possibilita que hi hagi una quantitat prou gran d'espècies actives durant tot el procés de curat. A més, també disminuiria la probabilitat que tinguessin lloc reaccions de regeneració com les de l'Esquema III-4, que involucren la participació de l'anió alcòxid. Morikawa *et al* [165] han trobat que la presència de carbonats cíclics de sis membres possibilita la reacció completa de fenilglicidilèter fent servir DBU (una altra amina terciària) per l'establiment d'un equilibri l'anió alcòxid resultant de l'obertura de l'anell epoxi i el resultant de l'obertura del carbonat. Cervellera *et al* [166] troben un efecte semblant fent servir DMAP com a iniciador i DGEBA com a material base.

La Figura III-16 mostra les corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ per al curat de les formulacions amb 2 phr de 1MI. El curat de les formulacions amb s(γ BL) comença a temperatures més altes i, en general,

és més lent que el de la formulació de DGEBA. Per contra, la formulació estequiomètrica, la 1:2, tot i començar més tard, cura completament a una temperatura més baixa. El curat de la formulació estequiomètrica és simple, presenta un únic procés pic, que es pot assimilar al procés de copolimerització alternada epoxi-bislactona. En canvi, en les formulacions amb una quantitat inferior de lactona el procés és clarament més complex i s'insinuen dos processos. Les corbes conversió-temperatura de les formulacions 2:1 i 1:1 mostra com el curat s'enlenteix per a conversions superiors a 0.25 i 0.5 respectivament. Tot i que a les corbes de conversió no es veu clar a quina conversió té lloc aquesta transició, a les corbes de velocitat es veu més clar, en especial a la 2:1, mentre que per a la formulació 1:1 només es fa clarament visible a velocitats d'escalfament més lentes, tal com mostra la inserció.

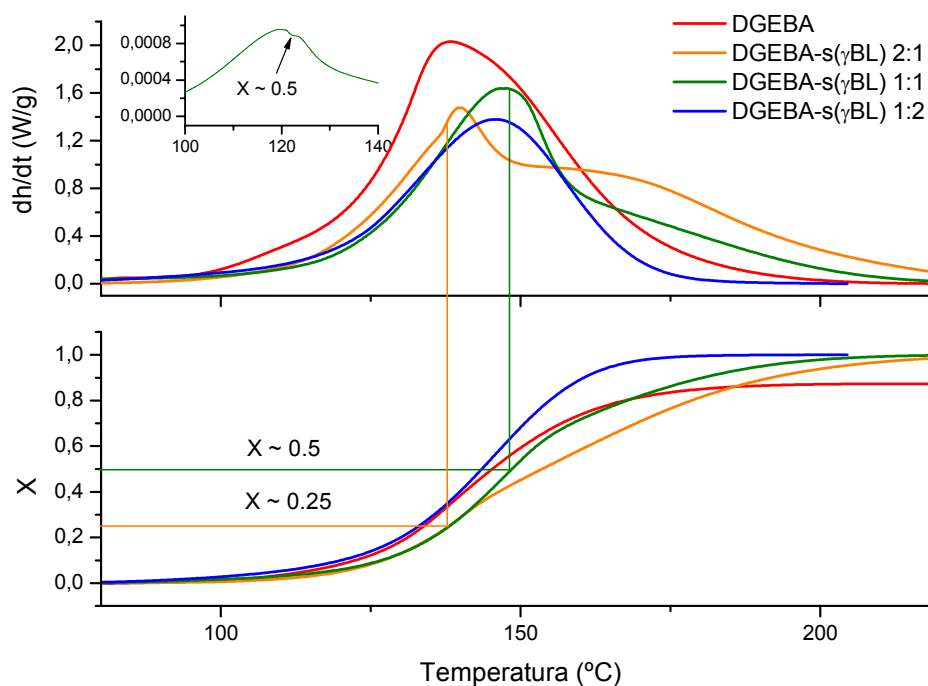


Figura III-16: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ corresponents al curat dinàmic a 10 K/min de formulacions de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL) amb diferents relacions molars DGEBA-s(γ BL) (des de 1:0, només DGEBA fins a 1:2, estequiomètric) fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. La inserció mostra el detall de la formulació 1:1 a 2 K/min.

La Figura III-17 mostra una situació molt semblant per a la DMAP. El curat de la formulació de DGEBA comença a temperatures molt inferiors a les formulacions amb s(γ BL) però en canvi el grau de conversió assolit és molt més baix. Les formulacions 2:1 i 1:1 exhibeixen un

comportament com el de les formulacions amb IMI, tret que el punt en què el curat comença a enlentir-se de manera significativa és a conversions ca 0.25 i 0.5 respectivament, on s'observa una reducció molt acusada en la velocitat de reacció per ambdues formulacions.

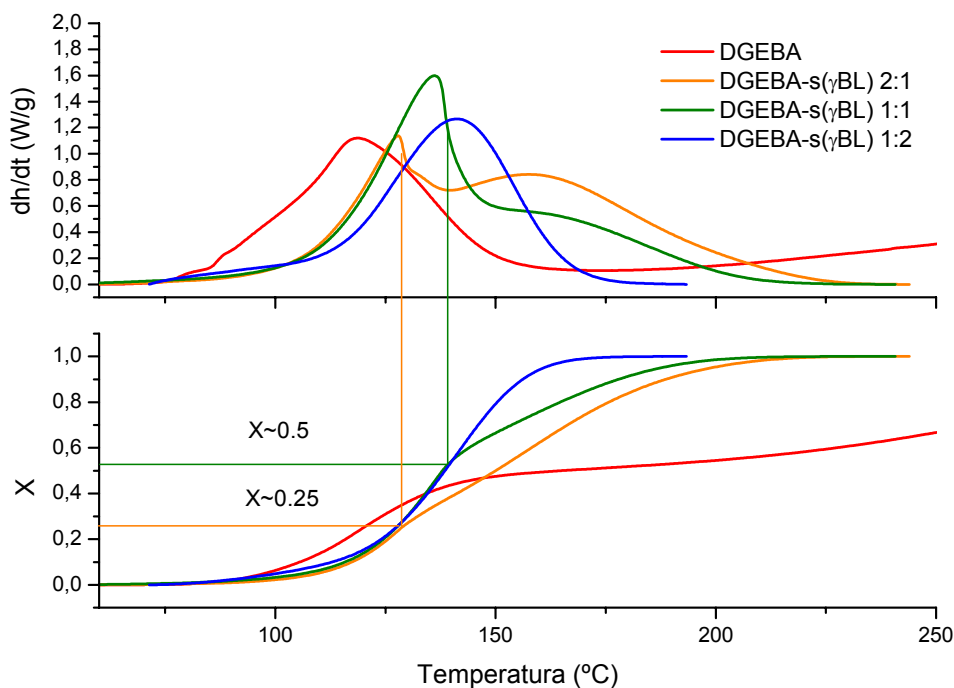


Figura III-17: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ corresponents al curat dinàmic a 10 K/min de formulacions de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL) amb diferents relacions molars DGEBA-s(γ BL) (des de 1:0, només DGEBA fins a 1:2, estequiomètric) fent servir 2 phr de DMAP com a iniciador.

La Figura III-18 compara el curat de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:2 estequiomètrica amb una formulació 1:4, amb excés de s(γ BL). La calor de reacció de la formulació 1:4 és de 185 J/g que, negligint la contribució de la s(γ BL), dóna 93.2 kJ/ee, el curat consisteix en un únic procés que té lloc en el mateix interval de temperatura, per tant es pot assumir que el procés és el mateix i no es veu modificat per l'excés de s(γ BL) que, d'acord amb [151, 152], no homopolimeritza (verificat amb FTIR).

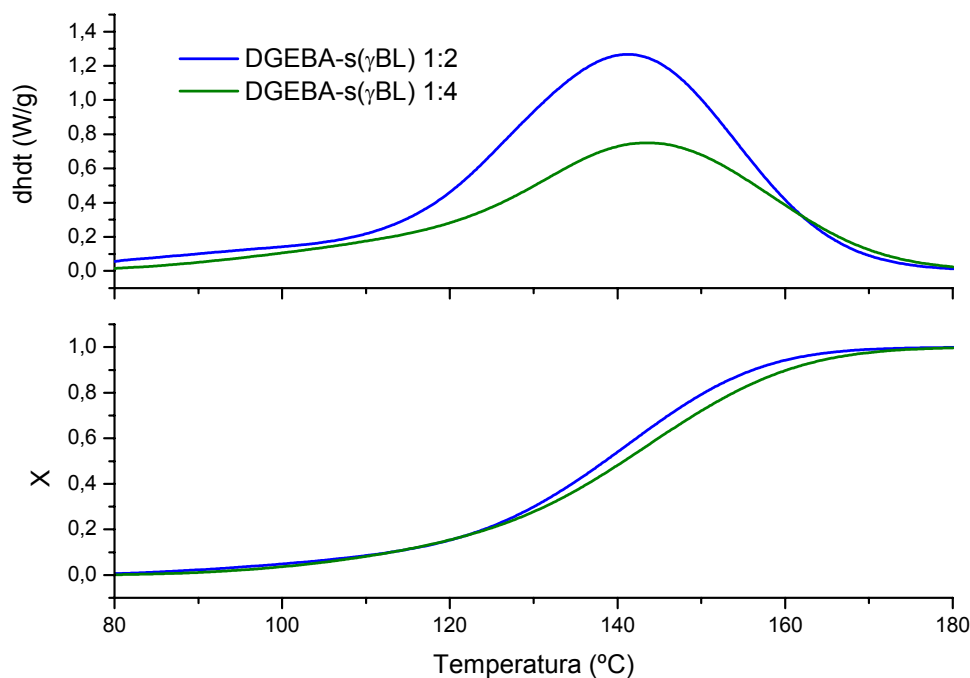
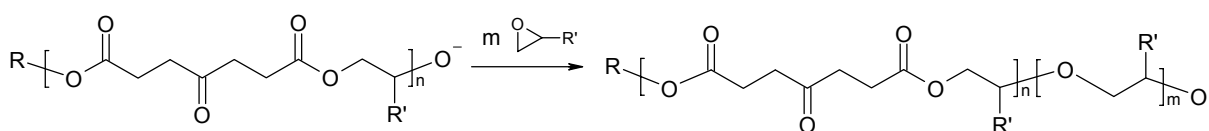


Figura III-18: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ corresponents al curat dinàmic a 10 K/min de formulacions de DGEBA de 364 g/mol i $s(\gamma\text{BL})$ amb relacions molars 1:2 (estequiomètric) i 1:4 (excés de $s(\gamma\text{BL})$) fent servir 2 phr de DMAP com a iniciador.

Segons Sikes i Brady [150], la bislactona s'exhauriria durant les primeres etapes del curat. Per tant, aquest primer pic que s'observa a la Figura III-16 i la Figura III-17 en les formulacions 2:1 i 1:1 podria correspondre a la copolimerització de la $s(\gamma\text{BL})$ amb la DGEBA. La fracció de grups epoxi que copolimeritzaria amb la $s(\gamma\text{BL})$ en aquestes formulacions seria, d'acord amb la relació d'equivalents de la Taula III-3, de 0.25 i 0.5 respectivament. Tal i com s'ha vist a la Figura III-16 i la Figura III-17, a aquestes conversions és on s'intueix el canvi de procés reactiu a les formulacions per a ambdós iniciadors.

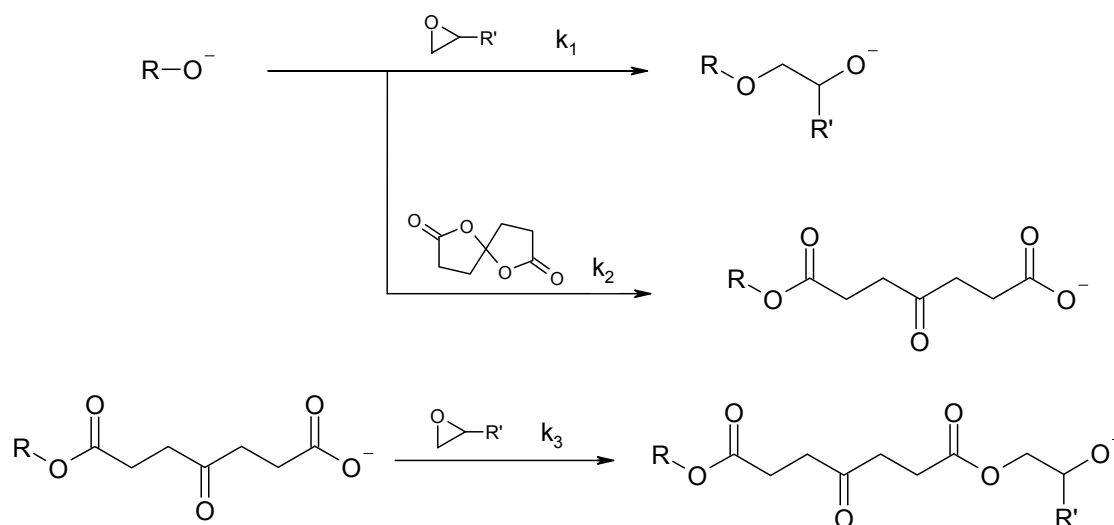


Esquema III-12: Homopolimerització de grups epoxi després de la copolimerització alternada.

Per tant, no només és cert que tota la bislactona s'exhaureix durant la primera part del curat, sinó que no té lloc l'homopolimerització de la DGEBA. Primer tindria lloc, doncs, la copolimerització DGEBA-s(γ BL) i després té lloc l'homopolimerització dels grups epoxi restants, d'acord amb l'Esquema III-12.

La ralentització que s'observa en el procés de curat de formulacions 1:1 i 2:1 un cop s'esgota la s(γ BL) (veure Figura III-16 i Figura III-17) pot estar relacionada amb la capacitat de regeneració i reiniciació de l'iniciador un cop té lloc l'homopolimerització dels grups epoxi restants. Una regeneració amb una reiniciació insuficient de les cadenes pot resultar en una disminució del nombre d'espècies actives i per tant en una disminució de la velocitat de reacció. També cal tenir en compte que poden tenir reaccions de terminació fent servir DMAP que poden fer disminuir encara més el nombre d'espècies actives.

La hipòtesi que la copolimerització tingui lloc de manera preferent i el fet que el curat de les formulacions amb s(γ BL) tingui lloc a temperatura més alta que les formulacions sense s(γ BL) (veure Figura III-16 i Figura III-17) es poden explicar en termes de les diferents reaccions que poden tenir lloc durant la copolimerització. L'Esquema III-13 mostra un resum de les reaccions que competeixen durant la copolimerització epoxi-s(γ BL). L'anió alcòxid pot atacar un grup epoxi o la s(γ BL), produint un anió alcòxid i un anió carboxilat respectivament. Les velocitats de reacció d'ambdues reaccions estan caracteritzades per les constants cinètiques k_1 i k_2 , respectivament. L'anió carboxilat només pot reaccionar amb un grup epoxi per produir un grup alcòxid, amb una constant cinètica k_3 . La preferència per la copolimerització vindria donada per l'addició preferent de l'anió alcòxid a la s(γ BL) en comptes d'un grup epoxi, per tant $k_2 > k_1$. Alhora, però, la copolimerització és més lenta que l'homopolimerització, per tant $k_1 > k_3$. Aquesta ordenació $k_2 > k_1 > k_3$ justifica que 1) el procés reactiu preferit sigui la copolimerització ja que l'anió alcòxid ataca de manera preferent la s(γ BL) per donar un anió carboxilat i que 2) la reacció sigui més lenta durant la copolimerització ja que l'anió carboxilat és molt més estable que no l'anió alcòxid i la velocitat de reacció està determinada per la reacció més lenta.



Esquema III-13: Resum de les reaccions que competeixen durant la copolimerització de grups epoxi amb s(γ BL).

Formulació	$eq_{epoxi} : eq_{init}$	$eq_{OH} : eq_{init}$
DGEBA 364 g/mol + 2 phr 1MI	22.5	0.95
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	18.6	0.78
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:1 + 2 phr 1MI	15.8	0.67
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	12.1	0.51
DGEBA 364 g/mol + 2 phr DMAP	33.5	1.42
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	27.6	1.17
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:1 + 2 phr DMAP	23.5	0.99
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	18.0	0.76

Taula III-4: Resum de les formulacions amb DGEBA de 364 g/mol on s'indiquen les relacions entre equivalents de grups epoxi i iniciador $eq_{epoxi} : eq_{init}$ i grups entre grups hidroxil i iniciador $eq_{OH} : eq_{init}$.

També s'ha de tenir en compte que en afegir s(γ BL) es redueix la quantitat de grups hidroxil al medi (veure Taula III-4) de manera que la iniciació pot ser menys eficient, tal i com s'ha vist abans en les formulacions de DGEBA sense s(γ BL). Una iniciació menys eficient també pot justificar que la reacció de les formulacions amb s(γ BL) comenci a temperatures més altes que les formulacions de DGEBA sense s(γ BL), tal i com mostren la Figura III-16 i la Figura III-17.

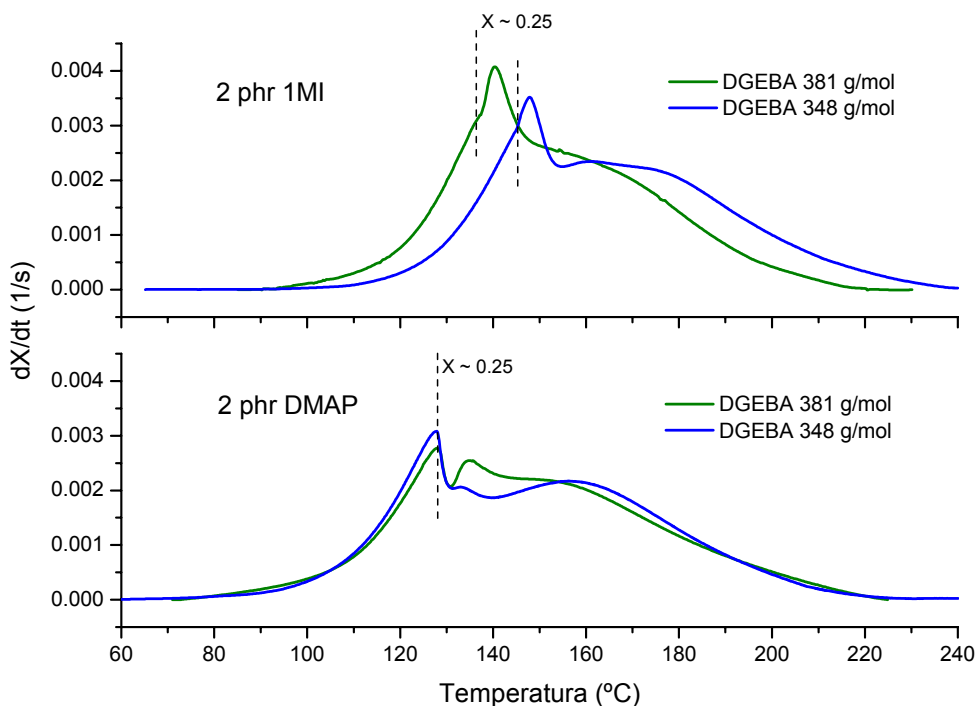


Figura III-19: Corbes $dh/dt-T$ corresponents al curat dinàmic de formulacions de DGEBA de 348 i 381 g/mol amb s(γ BL) (relació molar estequiomètrica, 2:1) amb 2 phr de 1MI o DMAP com a iniciador. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.

De manera equivalent a les formulacions de DGEBA sense s(γ BL) s'ha comprovat l'efecte del contingut en grups hidroxil en el curat de formulacions de DGEBA amb s(γ BL) fent servir DGEBA de 348 i 381 g/mol (veure Taula III-5). La Figura III-19 compara el curat de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb relació molar 2:1 fent servir 2 phr de 1MI o DMAP com a iniciador i amb DGEBA de diferent massa molecular i, per tant, diferent contingut en grups hidroxil. En les formulacions amb 1MI s'observa un efecte important en la temperatura d'inici del procés, però en DMAP aquest gairebé no és significatiu. La iniciació amb DMAP és molt més eficient i és probable que l'increment en l'eficiència amb el contingut hidroxílic no compensi l'efecte de l'anió carboxilat, que controla la velocitat de reacció durant la copolimerització. En canvi, amb la 1MI la iniciació és menys eficient i per tant sí hi ha un efecte positiu amb el contingut en grups hidroxil de la DGEBA malgrat el control de la velocitat de reacció per part de l'anió carboxilat.

Formulació	$eq_{epoxi} : eq_{init}$	$eq_{OH} : eq_{init}$
DGEBA 348 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	19.2	0.27
DGEBA 381 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	17.9	1.29
DGEBA 348 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	28.6	0.40
DGEBA 381 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	26.6	1.92
DGEBA 348 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	12.4	0.17
DGEBA 381 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	11.8	0.85
DGEBA 348 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	18.5	0.26
DGEBA 381 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	17.6	1.27

Taula III-5: Composició de formulacions DGEBA-s(γ BL), relació molar 1:2 fent servir DGEBA de 348 i 381 g/mol i 2 phr de MI i DMAP com a iniciador, en equivalents (epoxi-iniciador $eq_{epoxi} : eq_{init}$, grups hidroxil-iniciador $eq_{OH} : eq_{init}$).

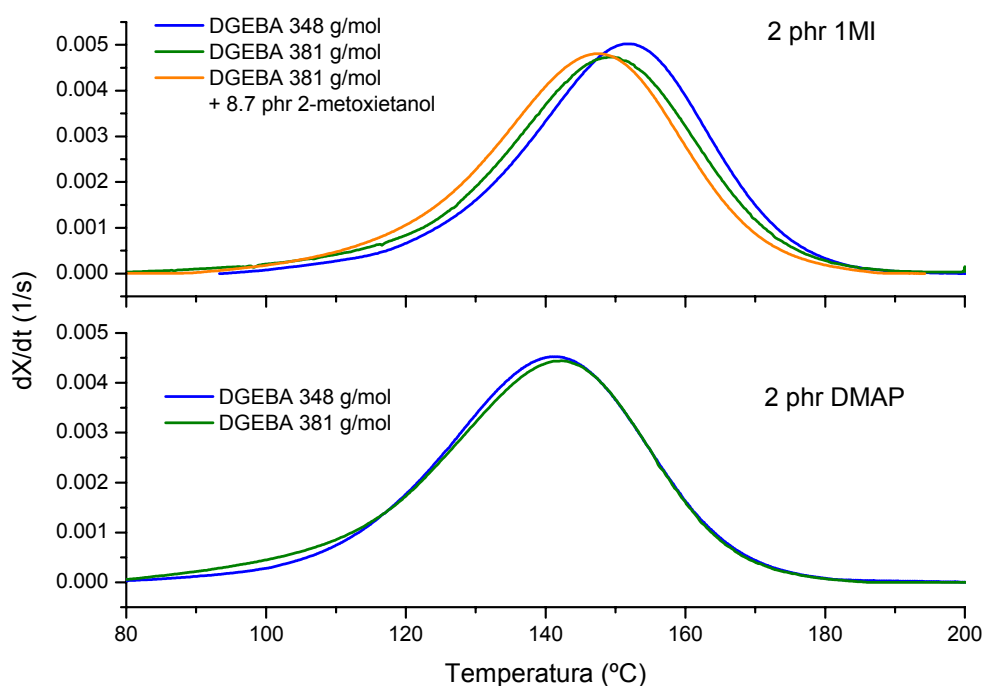


Figura III-20: Corbes $dh/dt-T$ de formulacions de DGEBA de 348 i 381 g/mol amb s(γ BL) (relació molar estequiomètrica, 1:2) amb 2 phr de 1MI o DMAP com a iniciador i 2-metoxietanol com a font addicional d'OH. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.

La Figura III-20 mostra l'efecte de canviar el contingut en grups hidroxil en formulacions DGEBA-s(γ BL) estequiomètriques (relació molar 1:2) fent servir 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciador. Es veu un lleu efecte acceleratiu entre les diferents formulacions amb 1MI en augmentar el contingut en grups hidroxil, però és molt menys significatiu que en les formulacions 2:1, tal com mostra la Figura III-19. La importància d'aquest efecte d'iniciació pot dependre de la concentració de grups epoxi a les formulacions, que és molt menor a les formulacions 1:2. Com abans, en el cas de la DMAP gairebé no hi ha un efecte del contingut hidroxílic en el curat de les formulacions estequiomètriques, degut a la seva millor eficiència com a iniciador i al control de la cinètica de reacció dels grups carboxilat.

2.2.2 Caracterització estructural del curat

La Figura III-21 mostra els espectres abans i després de curar dinàmicament amb DSC de la formulació de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL), relació molar 2:1, amb 2 phr de 1MI com a iniciador.

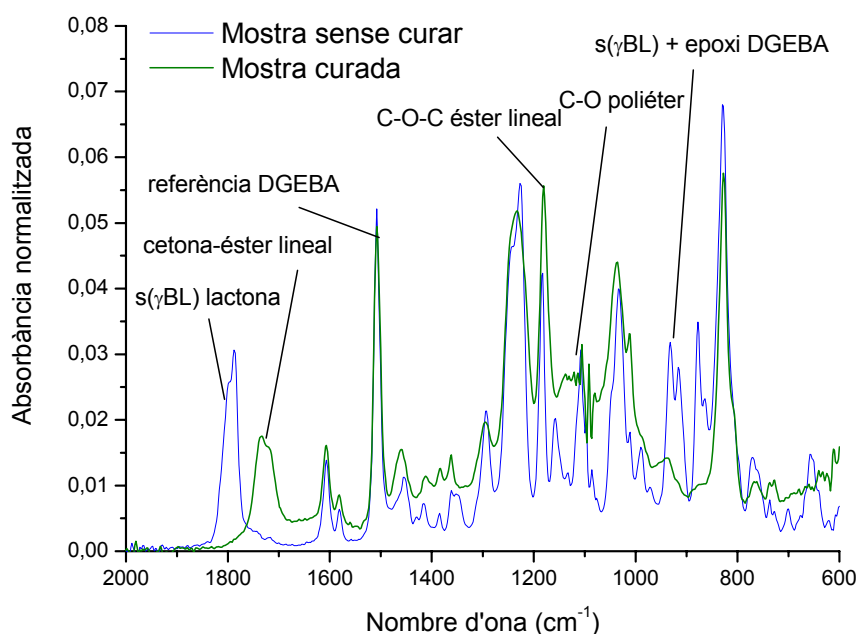


Figura III-21: Espectres FTIR de la formulació de DGEBA de 364 g/mol amb s(γ BL) (relació molar DGEBA-s(γ BL) 2:1) fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Espectres adquirits a 30°C.

Els senyals característics de l'espectre de la mostra no curada són el pic a 1795 cm^{-1} corresponent al grup carbonil de la lactona i el pic a 915 cm^{-1} de l'anell oxirànic, que apareix solapat parcialment amb un pic a 932 cm^{-1} característic de la $s(\gamma\text{BL})$. L'espectre de la mostra curada mostra la desaparició completa del pic a 1795 cm^{-1} i l'aparició d'un doble pic a 1735 i 1718 cm^{-1} que correspon als grups èster i cetona respectivament que es formen per la copolimerització entre grups epoxi i la $s(\gamma\text{BL})$, d'acord amb l'Esquema III-2. L'evolució d'aquests senyals posa de manifest que la $s(\gamma\text{BL})$ reacciona completament durant el curat. Com no s'observa cap senyal apreciable a 915 cm^{-1} , es pot afirmar que la conversió de grups epoxi és completa, d'acord amb les dades calorimètriques.

La Figura III-22 mostra els espectres abans i després de curar d'una formulació estequiomètrica de DGEBA de 364 g/mol i $s(\gamma\text{BL})$ amb 2 phr de 1MI com a iniciador.

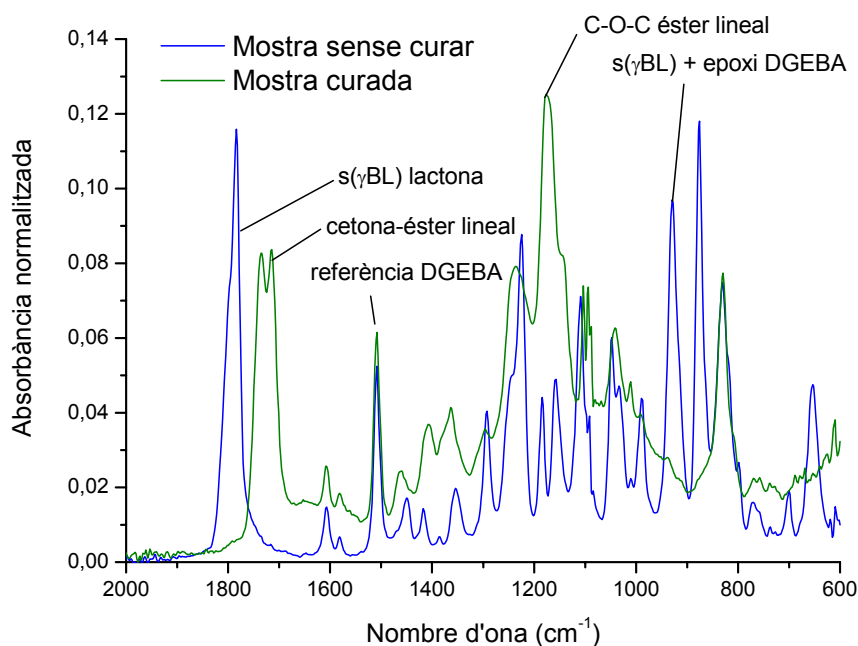


Figura III-22: Espectres FTIR de la formulació de DGEBA de 364 g/mol amb $s(\gamma\text{BL})$ (relació molar estequiomètrica 1:2) fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Espectres adquirits a 30°C .

De manera qualitativa, els espectres de la Figura III-22 als de la Figura III-21 són molt. En la formulació estequiomètrica, degut a la més gran proporció inicial de $s(\gamma\text{BL})$ el solapament entre els pics a 932 i 915 cm^{-1} és total, però en qualsevol cas no s'observen traces

quantificables de grups epoxi ni de $s(\gamma\text{BL})$ en la mostra curada, cosa que confirma que la reacció d'ambdues espècies és completa i, com abans, d'acord amb les dades calorimètriques. Una diferència significativa entre els espectres de les formulacions 2:1 i 1:2 és que en les primeres apareix un senyal significatiu al voltant de 1100 cm^{-1} corresponent a l'enllaç èter derivat de la polieterificació dels grups epoxi en excés (l'evolució d'aquesta banda es pot apreciar millor a la Figura III-23), mentre que en les segones el pic a 1180 cm^{-1} , que es pot assignar als enllaços èter dels grups èster formats durant la copolimerització, és molt més significatiu.

La Figura III-23 mostra l'evolució dels diferents senyals durant el curat isotèrmic d'una formulació DGEBA- $s(\gamma\text{BL})$ amb relació molar 2:1. S'observa com tant la banda de carbonil de lactona a 1795 cm^{-1} com el pic a 932 cm^{-1} característic de la $s(\gamma\text{BL})$ desapareixen completament abans que ho faci el pic dels grups epoxi a 915 cm^{-1} . La desaparició de les bandes de la $s(\gamma\text{BL})$ ve acompanyada del creixement del doble pic de cetona-èster linial característic de la doble obertura de la $s(\gamma\text{BL})$ a 1740 i 1720 cm^{-1} . Alhora, s'observa l'aparició d'un petit senyal a 1570 cm^{-1} , que pot associar-se a la presència de grups carboxilat presents durant la copolimerització epoxi-bislactona. Un cop la $s(\gamma\text{BL})$ és exhaurida s'observa com creix la banda entre 1150 i 1050 cm^{-1} , característica de la polieterificació de la DGEBA, el pic corresponent als grups epoxi a 915 cm^{-1} desapareix i al mateix temps creix la banda corresponent als grups hidroxil a 3500 cm^{-1} .

A més, la Figura III-23 mostra una disminució del senyal de carboxilat a 1570 cm^{-1} , un increment en l'absorbància al voltant de 1670 cm^{-1} del doble enllaç en grups $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ assignable a la regeneració de la 1MI, un increment a la banda al voltant de 3250 cm^{-1} i al voltant de 1550 cm^{-1} que poden associar-se a la protonació de la 1MI lliure (veure Figura III-8). Això indica que l'homopolimerització dels grups epoxi només té lloc quan la $s(\gamma\text{BL})$ és exhaurida i que la regeneració de la 1MI només pot tenir lloc durant l'homopolimerització de grups epoxi restants. La protonació de la 1MI pot ser deguda a la seva participació en el conjunt de reaccions que condueixen a la tautomerització ceto-enòlica durant la regeneració de la 1MI, d'acord amb l'Esquema III-11.

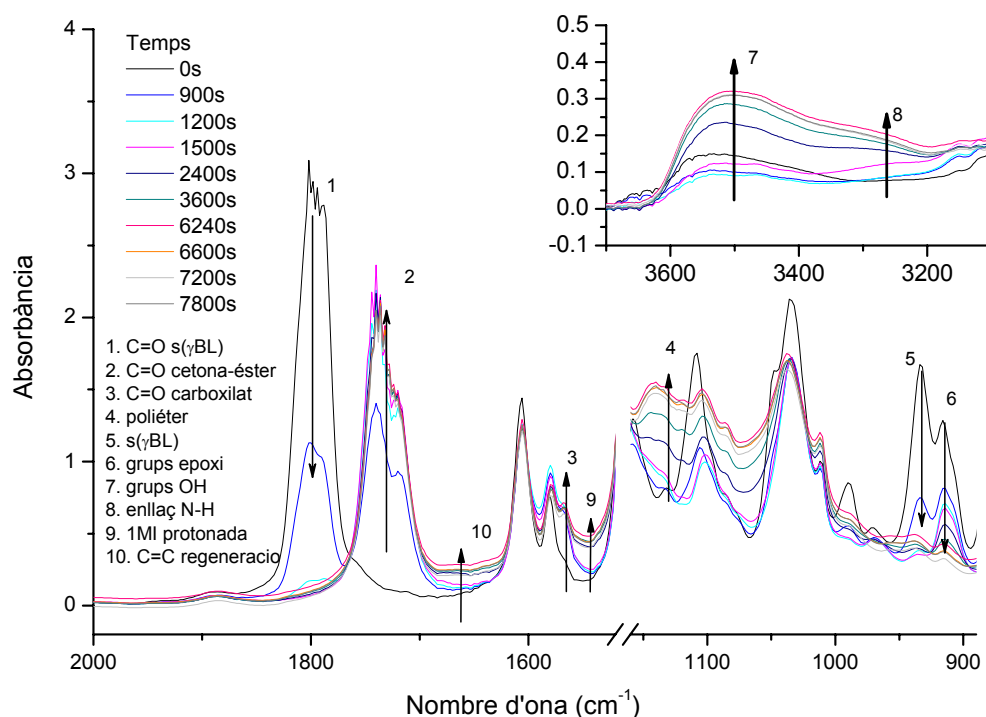


Figura III-23: Espectres FTIR captats durant el curat isotèrmic a 100°C d'una formulació de DGEBA de 348 g/mol amb s(γ BL), relació molar 2:1, fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador.

La Figura III-24 mostra l'evolució dels diferents senyals durant el curat isotèrmic d'una formulació DGEBA-s(γ BL) amb relació molar 1:2, estequiomètrica. S'observa que la conversió de la s(γ BL) i la DGEBA té lloc de manera quantitativa mentre encara s'estan generant grups carboxilat, indicadors de la quantitat d'iniciació. Per tant, al contrari que en les formulacions de DGEBA amb 2 phr de 1MI i DMAP, on la generació d'espècies actives tenia lloc abans de la propagació, en les formulacions amb s(γ BL) la propagació té lloc de manera simultània a la iniciació.

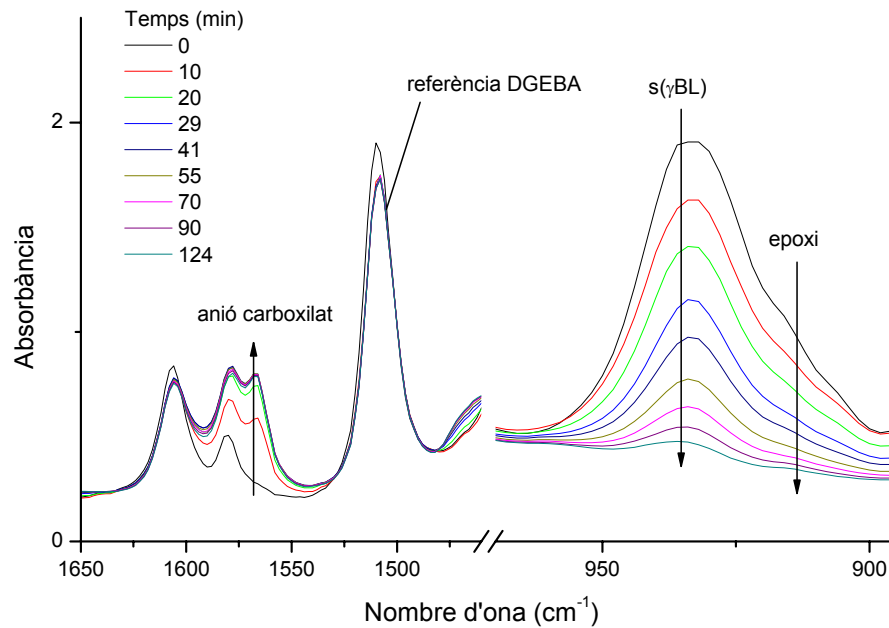


Figura III-24: Espectres captats durant el curat isotèrmic a 100°C d'una formulació de DGEBA de 381 g/mol i s(γ BL), relació molar 1:2, fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador.

La Figura III-25 mostra la conversió de les bandes de carbonil de la s(γ BL) i la banda d'epoxi de la DGEBA per a les formulacions 2:1 i 1:1 durant el curat isotèrmic a 100°C. Les conversions de les diferents espècies s'han calculat de la següent manera

$$x_{epoxi} = 1 - A'_{915(t)} / A'_{915(0)} \quad (\text{III-1})$$

$$x_{lactona} = 1 - A'_{1795(t)} / A'_{1795(0)} \quad (\text{III-2})$$

$$x_{cetona-ester} = A'_{1740+1720(t)} / A'_{1740+1720(x=1)} \quad (\text{III-3})$$

$$x_{s(\gamma BL)} = 1 - A'_{932(t)} / A'_{932(0)} \quad (\text{III-4})$$

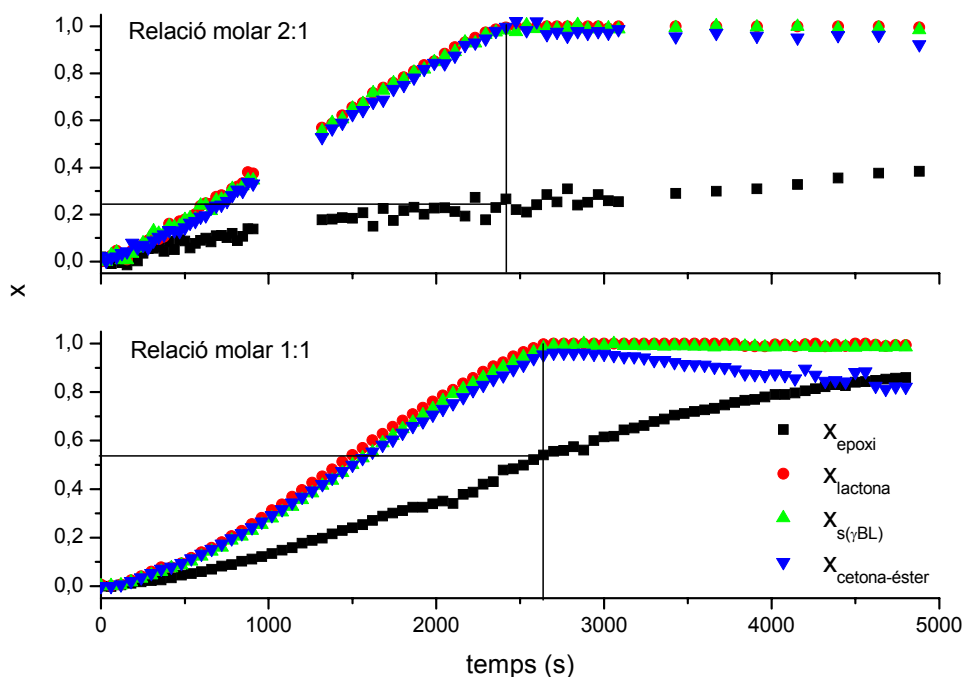


Figura III-25: Conversió x dels diferents grups reactius durant el curat a 100°C de formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb $s(\gamma BL)$, relació molar 2:1 i 1:1, fent servir 2 phr de 1MI.

Per una banda, es pot comprovar com tant la desaparició del grup carbonil de la lactona ($x_{lactona}$), l'aparició del carbonil de la cetona-èster linial ($x_{cetona-ester}$) i la desaparició del pic a 932 cm^{-1} ($x_{s(\gamma BL)}$), que se solapa amb el pic a 915 cm^{-1} dels grups epoxi (x_{epoxi}), representen el mateix fenomen, és a dir, l'obertura de doble anell de la $s(\gamma BL)$. Per altra banda, la conversió de grups epoxi en el moment en què s'exhaureix la $s(\gamma BL)$ és d'aproximadament 0.25 i 0.5 per a les formulacions 2:1 i 1:1 respectivament. La relació per equivalent d'aquestes formulacions, tal i com es veu a la Taula III-3, és de 4:1 i 2:1, el que vol dir que de tots els grups epoxi presents a la mostra, un 25 i un 50 % copolimeritzaran amb la $s(\gamma BL)$ respectivament. Tenint en compte aquesta relació, s'ha trobat la relació de mols de grups epoxi reaccionats per cada mol de $s(\gamma BL)$ multiplicant la conversió de grups epoxi per 4 en el cas de la formulació 2:1 i per 2 en el cas de la formulació 1:1. El resultat és una relació 1 a 1 de mols de grups epoxi per mol de $s(\gamma BL)$ en ambdós casos, confirmant que la copolimerització epoxi- $s(\gamma BL)$ té lloc de manera preferent sobre l'homopolimerització de grups epoxi i assumint que l'homopolimerització de la $s(\gamma BL)$ no pot tenir lloc. S'han provat

aquestes mateixes formulacions amb DMAP en comptes de 1MI i fent servir DGEBA de diferent massa molecular i s'han observat els mateixos fenòmens. Addicionalment, s'han analitzat les formulacions 1:2, estequiomètriques, i s'ha vist reacció de grups epoxi i bislactona 1 a 1.

Els resultats obtinguts de l'anàlisi FTIR d'aquests sistemes no només confirmen les conclusions obtingudes per altres investigadors [150-152] sinó que les completen, validant la hipòtesis formulada en l'estudi del curat dinàmic amb DSC: en aquests sistemes, la copolimerització té lloc al començament del procés, i només quan s'exhaureix la s(γ BL) pot tenir lloc l'homopolimerització dels grups epoxi restants [7].

2.3 CINÈTICA DE CURAT

S'ha analitzat l'energia d'activació del curat de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 5 phr de DMAP i 1MI i de les diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 2 phr de DMAP i 1MI seguint la metodologia isoconversional descrita al capítol I.

La Figura III-26 mostre les corbes velocitat-conversió del curat de la formulació de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL), relació molar 1:2, fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Les corbes son simples i per tant es pot assumir que es tracta d'un procés senzill o *single-step*. Totes les corbes ténen la mateixa forma, presenten un màxim de velocitat a la mateixa conversió, el que vol dir que el procés de curat és independent de la velocitat d'escalfament, una de les hipòtesis que validen la metodologia isoconversional per a la obtenció d'energies d'activació.

Excepte a l'inici del procés, l'energia d'activació diferencial presenta ben poques variacions, al voltant d'un valor de 80 kJ/mol [7]. Aquest fet és coherent amb la presència d'un sol procés durant el curat d'aquesta formulació, és a dir, la copolimerització alternada DGEBA-s(γ BL). L'energia d'activació integral durant el procés és, per tant, pràcticament constant, al voltant d'aquest mateix valor.

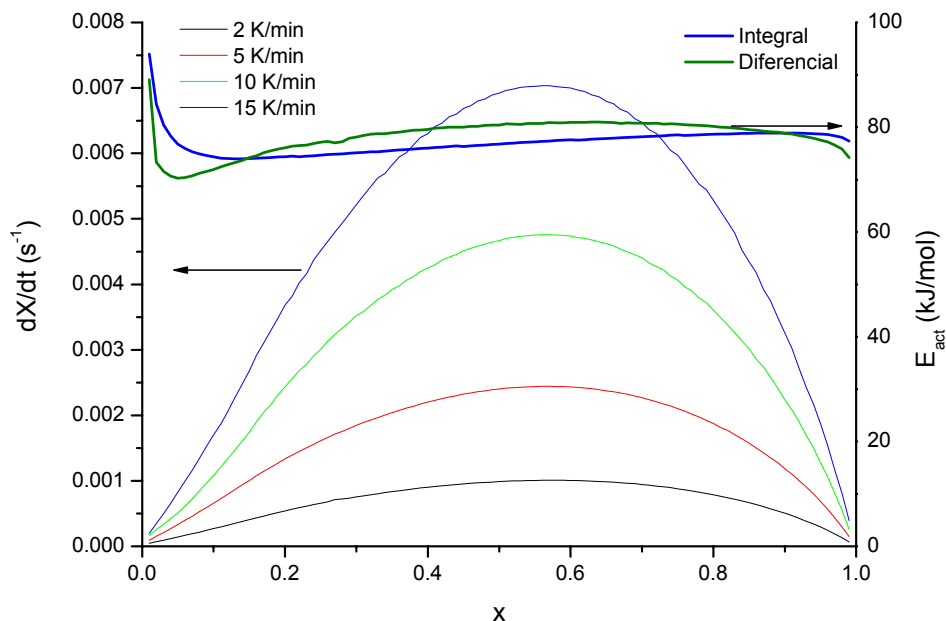


Figura III-26: Energies d'activació isoconversionals diferencial i integral i corbes $dx/dt-x$ del curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL), relació molar 1:2, amb 2 phr de 1MI.

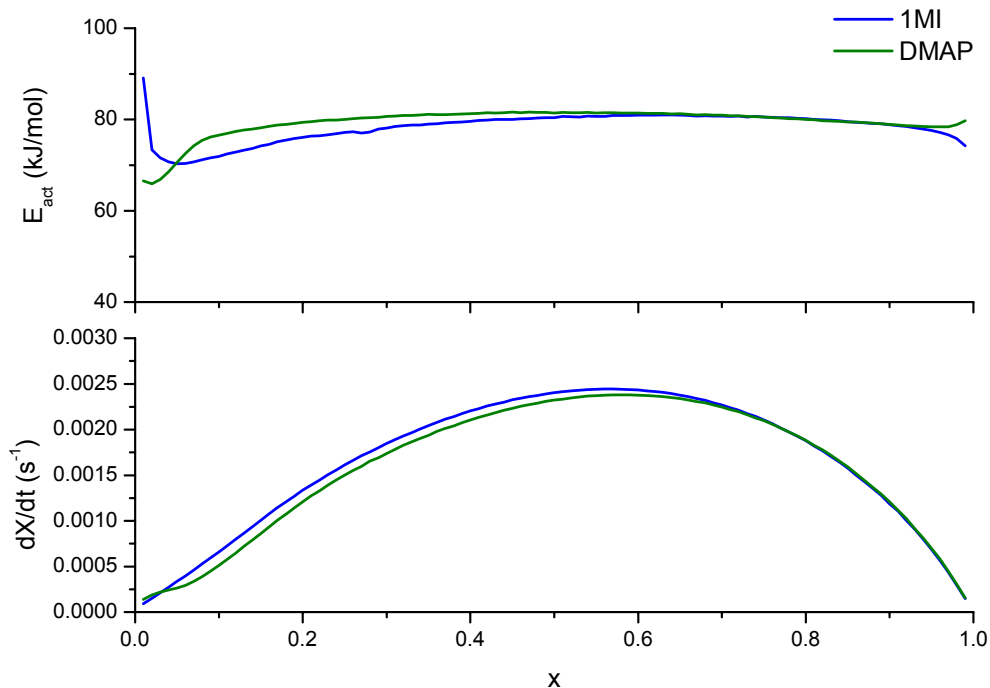


Figura III-27: Energia d'activació diferencial i corbes $dx/dt-x$ a 5 K/min de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL), relació molar 1:2, amb 2 phr de 1MI o DMAP.

La Figura III-27 compara les energies diferencials d'activació i les corbes de curat de les formulacions 1:2 fent servir 1MI i DMAP com a iniciadors. En tot cas els valors de l'energia d'activació són molt semblants i els processos similars. Deixant de banda el fet que les formulacions iniciades amb DMAP són més ràpides, és a dir, curen a temperatures inferiors, el procés de curat és essencialment el mateix, és a dir, la copolimerització alternada entre grups epoxi i la s(γ BL).

La Figura III-28 compara les energies diferencials d'activació i les corbes de curat de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol fent servir 5 phr de 1MI i DMAP com a iniciador. Es pot observar com per a ambdós iniciadors el procés és essencialment el mateix.

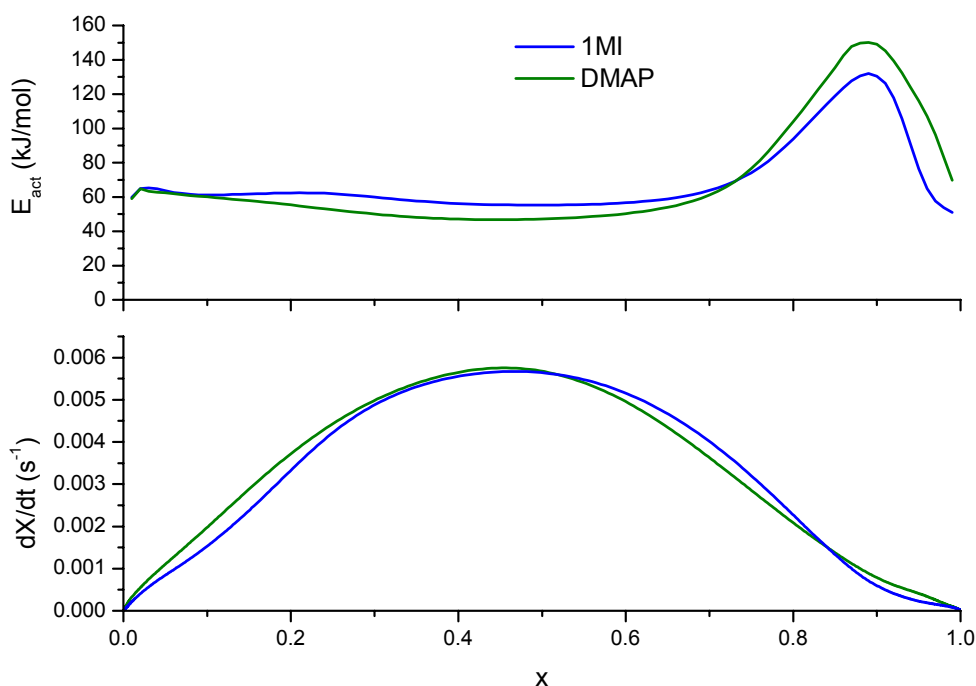


Figura III-28: Energia diferencial d'activació respecte la conversió i corbes $dx/dt-x$ a 5 K/min de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol fent servir 5 phr de 1MI i DMAP com a iniciador.

Dell'Erba i Williams van trobar una energia de 62.4 kJ/mol per la polimerització del fenil glicidil èter (PGE) amb DMAP [154] calculant un valor mitjà de l'energia d'activació integral a diferents graus de conversió, assumint que el fet que no hi haguessin variacions en els valors de la energia d'activació volia dir que el procés tenia una energia constant. Tanmateix, a la

Figura III-28 es pot veure com hi ha un fort increment de l'energia a conversions superiors a 0.7 per a ambdós iniciadors. Per tal de comparar dades, s'ha calculat un valor mitjà de l'energia integral d'activació amb DMAP entre conversions 0.1 i 0.7 de 58.3 kJ/mol, un resultat força semblant al de Dell'Erba i Williams tenint en compte que la DGEBA i el PGE poden comportar-se de manera diferent. Ooi *et al* van trobar una energia d'activació integral de 73.3 kJ/mol per al curat de la DGEBA de 381 g/mol amb 2 phr de 1MI [157], que és lleugerament superior als valors de l'energia integral que s'han obtingut per al curat de la formulació de DGEBA amb 5 phr de 1MI fins a conversió 0.7, les diferències possiblement degudes a la diferent DGEBA emprada i la quantitat d'iniciador. Altres autors, en canvi, han trobat energies diferencials entre 34.3 i 63.8 kJ/mol durant el curat de DGEBA fent servir 2,4-etilmetilimidazole com a iniciador [167].

L'increment en energia d'activació que s'observa al final de la corba es pot atribuir a la reacció no catalitzada i a alta temperatura entre grups epoxi i hidroxil, bé presents originàriament a la DGEBA o formats a conseqüència de la regeneració de l'iniciador durant el curat. La Figura III-28 mostra com les corbes de curat presenten una espatlla cap al final del procés que pot relacionar-se amb aquesta reacció. Oh *et al* [142] van estudiar el curat de resines epoxi amb polímers hiperramificats (HBPs) funcionalitzats amb grups hidroxil i amb poliols lineals, i van calcular unes energies d'activació mitjançant el mètode d'Ozawa entre 99.1 i 110.8 kJ/mol, més gran com menys contingut hidroxílic i també més gran per als poliols lineals que per als HBPs. L'energia d'activació integral calculada mitjançant el mètode d'Ozawa per al curat de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 5 phr de 1MI i DMAP mostra uns màxims cap al final del procés de 113.7 per la 1MI i 127.5 per a la DMAP. A més, les temperatures a què s'observa la presència d'aquesta espatlla durant el curat es troben dins de l'interval de temperatures experimental en què van treballar aquests autors [142]. Per tant, és probable que aquestes reaccions tinguin lloc per l'alta temperatura de curat a conversions elevades i la reducció en el nombre d'espècies actives durant el curat, o regeneració sense reiniciació a aquestes temperatures.

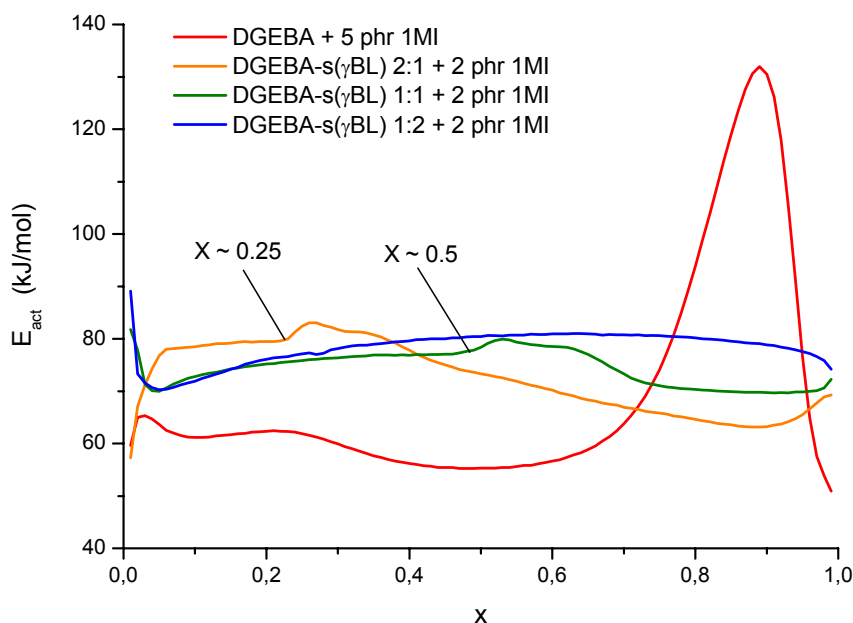


Figura III-29: Comparació de les energies diferencials d'activació del curat de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 5 phr de 1MI i de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb relacions molars 2:1, 1:1 i 2:2 fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador.

La Figura III-29 compara les energies d'activació diferencials del curat de les diferents formulacions amb 1MI. Assumint que durant el curat de les formulacions 2:1 i 1:1 primer té lloc la copolimerització DGEBA-s(γ BL) fins a conversió 0.25 i 0.5, els valors de l'energia d'activació en aquest tram són molt semblants als del curat de la formulació estequiomètrica 1:2, entre 75 i 80 kJ/mol, i significativament superiors al d'homopolimerització de la DGEBA (fins a conversió 0.7). Passada la copolimerització, tant la formulació 2:1 com la 1:1 experimenten una transició després de la qual es produeix un descens en l'energia d'activació fins a valors més propers a l'homopolimerització de la DGEBA, un descens que és més acusat en la formulació 2:1.

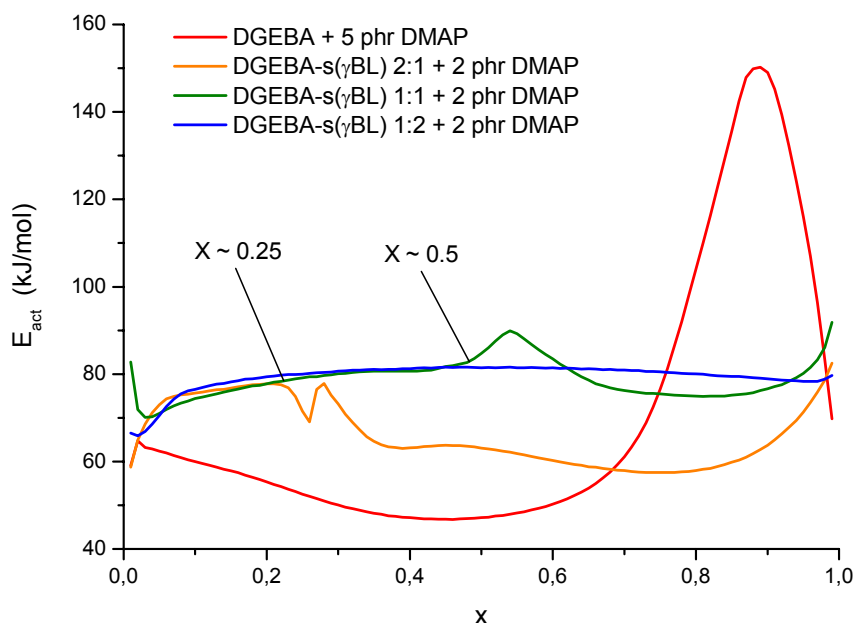


Figura III-30: Comparació de les energies diferencials d'activació del curat de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 5 phr de DMAP i de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb relacions molars 2:1, 1:1 i 2:2 fent servir 2 phr de DMAP com a iniciador.

Les formulacions amb DMAP presenten un comportament similar, tal i com mostra la Figura III-30. La coincidència entre energies d'activació de les formulacions 2:1 i 1:2 a l'inici, comparades amb la 1:1, és millor, posant de manifest que el fenomen que té lloc és el mateix. Passada la conversió de 0.25 i 0.5, respectivament, l'energia d'activació pateix una transició en ambdós casos i un posterior descens que, en el cas de la formulació 1:1, és molt reduït.

La coincidència en les energies d'activació és un dels altres fenòmens conseqüents amb la hipòtesi del procés de curat: copolimerització fins a exhauriment de la s(γ BL) i posterior homopolimerització de la DGEBA restant. S'ha calculat de manera simplificada l'energia d'activació de la copolimerització epoxi-bislactona a l'inici del curat de la formulació 2:1 amb 1MI del curat isotèrmic de la formulació 2:1 amb FTIR, a 80, 100 i 120°C, fins a conversió completa de la s(γ BL) (conversió ca 0.25 de grups epoxi). La Figura III-31 mostra com la conversió segueix un patró pràcticament lineal amb el temps a qualsevol temperatura, per tant es pot assimilar a un ordre 0 amb la velocitat de reacció, el pendent igual a la constant

cinètica. A partir dels pendents s'ha calculat una energia d'activació de 78.9 kJ/mol, un valor coincident amb el que s'obté d'un anàlisi isoconversional de les dades calorimètriques.

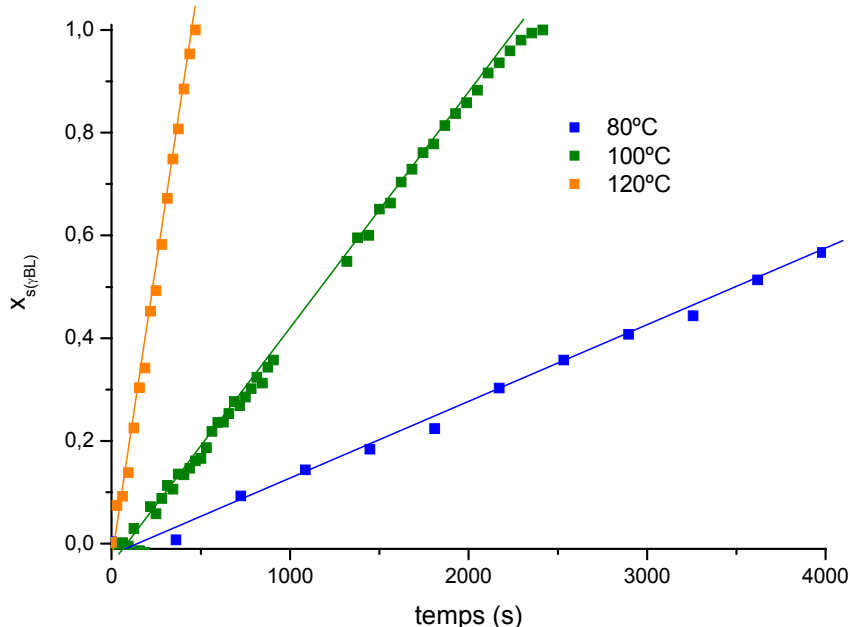


Figura III-31: Conversió de la $s(\gamma BL)$, $x_{s(\gamma BL)}$, respecte el temps durant el curat isotèrmic de la formulació DGEBA- $s(\gamma BL)$ 2:1 a 80, 100 i 120°C.

L'anàlisi isoconversional posa de manifest en tots els casos que l'energia d'activació durant la copolimerització és superior a l'energia d'activació de l'homopolimerització. D'acord amb l'Esquema III-13, la reacció que controla el procés de copolimerització és l'atac de l'anió carboxilat al grup epoxi, que ha de ser molt més lenta que la reacció que controla l'homopolimerització, l'atac de l'anió alcòxid al grup epoxi. De manera equivalent, si l'energia d'activació aparent correspon a la reacció que controla el procés, el nivell d'energia més alt correspon la reacció entre el carboxilat i el grup epoxi, més lenta, i el nivell d'energia més baix correspon a la reacció entre l'alcòxid i el grup epoxi, més ràpida.

La Taula III-6 mostra el resultat d'aproximar el model cinètic que correspondria a la copolimerització epoxi-bislaetona per a les diferents formulacions amb $s(\gamma BL)$ en l'interval de conversions on l'energia d'activació es pugui considerar constant durant la copolimerització.

Formulació	Interval de conversió	E_{iso} (kJ/mol)	n	E_{model} (kJ/mol)	$\ln A_{model}$ (min^{-1})	r^2
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	0.1-0.9	79.3	1.38	79.5	23.11	0.9955
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:1 + 2 phr 1MI	0.05-0.45	75.4	1.48	75.0	21.45	0.9993
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	0.05-0.25	79.5	1.61	79.5	22.56	0.9990
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	0.1-0.9	80.4	1.38	80.1	23.51	0.9952
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:1 + 2 phr DMAP	0.05-0.45	78.7	1.58	78.6	23.00	0.9980
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	0.05-0.25	77.8	1.66	77.7	22.56	0.9958

Taula III-6: Aproximació del model cinètic, mitjançant la modificació diferencial del mètode de Coats-Redfern al conjunt de corbes dinàmiques, de les formulacions amb s(γ BL) durant l'etapa de copolimerització epoxi-bislactona. Totes les formulacions s'han aproximat a un model autocatalític $n+m=2$. E_{iso} és l'energia d'activació mitjana a l'interval considerat, E_{model} i $\ln A_{model}$ són l'energia d'activació i el factor preexponencial del model en aquest interval, n és l'índex del model i r^2 és el coeficient de correlació del model amb les dades experimentals.

En tots els casos s'ha vist que les corbes es poden aproximar correctament per un model autocatalític $f(x) = x^m(1-x)^n$ amb $n+m=2$, però amb diferents coeficients n per a cada cas. Aquest coeficient és un indicador del grau d'autocatàlisi de la reacció, que es pot associar amb la velocitat de generació d'espècies actives durant el curat ja que, com s'ha vist abans, en les formulacions amb s(γ BL) la iniciació i propagació tenen lloc de manera simultània, no com a les formulacions amb DGEBA. Com més gran el coeficient n , més ràpida és la generació d'espècies actives i menys acusada és l'autocatàlisi durant el procés. La tendència que s'observa tant en les formulacions amb DMAP com 1MI és que el coeficient n augmenta amb la relació molar epoxi-lactona. Com que la iniciació depèn de la quantitat de la presència de grups hidroxil i, en aquestes formulacions, depèn directament de la quantitat de DGEBA,

les formulacions amb més DGEBA tindrien una iniciació més eficient, cosa que justifica un coeficient n més gran.

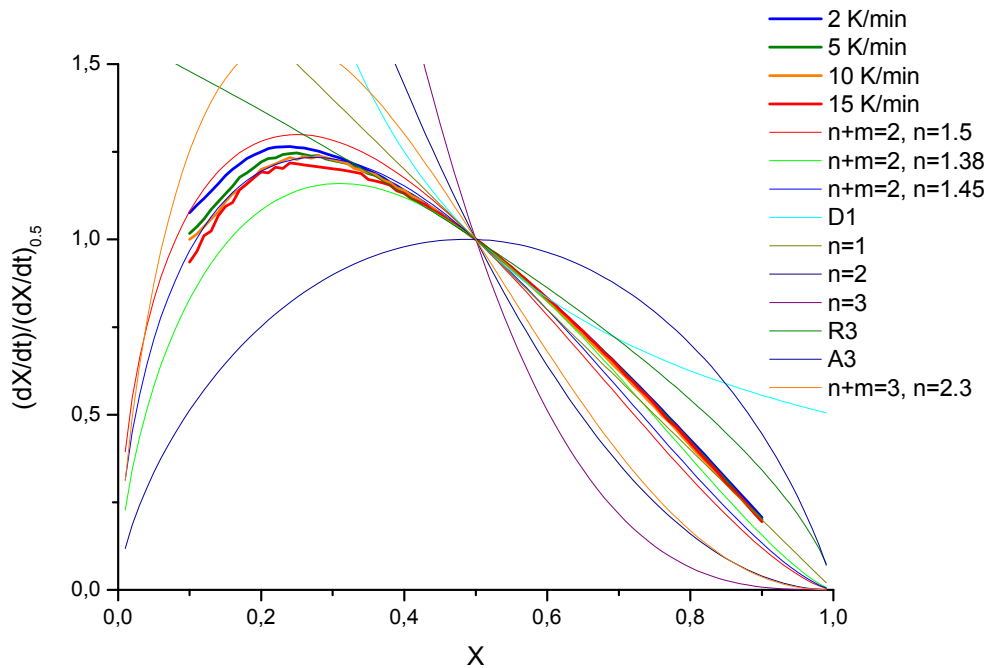


Figura III-32: Determinació del model cinètic mitjançant el mètode de les corbes diferencials reduïdes del sistema DGEBA-s(γ BL) 1:2 amb 2 phr de DMAP.

La Figura III-32 mostra la determinació del model cinètic de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:2 amb 2 phr de DMAP mitjançant el mètode de les corbes diferencials reduïdes. S'observa com les diferents corbes dinàmiques presenten molt bona coincidència i s'aproximen bé per la família $n+m=2$, aparentment millor per un $n=1.45$ al principi de les corbes però millor a partir de conversions 0.3-0.4 amb la corba de $n=1.38$, un resultat que és coherent amb el del mètode que s'ha fet servir abans.

Les formulacions de DGEBA amb 5 phr de 1MI i DMAP també s'han aproximat a models cinètics a l'interval de conversió de 0.1 a 0.7. En aquest cas s'ha trobat que ambdues formulacions s'ajusten raonablement bé, tal i com mostra la Taula III-7, a un model cinètic autocatalític $f(x) = x^m (1-x)^n$ amb $n+m=3$. En aquest cas el comportament autocatalític pot

associar-se a la regeneració que té lloc durant l'homopolimerització de la DGEBA, cosa que no passa durant la copolimerització.

Formulació	E_{iso} (kJ/mol)	n	E_{model} (kJ/mol)	$\ln A_{model}$ (min^{-1})	r^2
DGEBA 364 g/mol + 5 phr 1MI	59.2	1.94	59.1	18.54	0.9953
DGEBA 364 g/mol + 5 phr DMAP	52.4	2.02	52.4	17.32	0.9874

Taula III-7: Aproximació del model cinètic de les formulacions sense s(γ BL) a un model autocatalític $n+m=3$. E_{iso} és l'energia d'activació mitjana a l'interval considerat, E_{model} i $\ln A_{model}$ són l'energia d'activació i el factor preexponencial del model en aquest interval, n és l'índex del model i r^2 és el coeficient de correlació del model amb les dades experimentals.

Per tal de comparar les diferents formulacions amb s(γ BL) entre sí, tot i que els models cinètics són diferents, s'ha assumit que es poden assimilar a un model autocatalític $n+m=2$ amb $n=1.5$ a l'interval de conversió definit a la Taula III-6 Per tal de comparar les diferents formulacions sense s(γ BL) s'ha escollit un model cinètic $n+m=3$ amb $n=2$. La Taula III-8 mostra els valors de E i $\ln A$ obtinguts per a aquests models fent servir el mètode compost diferencial i la constant cinètica calculada a 150°C.

Formulació	E (kJ/mol)	$\ln A$ (min^{-1})	$k_{150^\circ\text{C}}$ (min^{-1})
DGEBA + 5 phr 1MI	60.6	19.00	5.79
DGEBA + 5 phr DMAP	51.9	17.17	11.19
DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	77.3	22.07	1.11
DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	73.0	21.33	1.76
DGEBA-s(γ BL) 1:1 + 2 phr 1MI	76.1	21.72	1.10
DGEBA-s(γ BL) 1:1 + 2 phr DMAP	75.7	22.22	2.00
DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	86.5	25.19	1.80
DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	87.4	25.69	2.31

Taula III-8: Constants cinètiques a diferents temperatures de l'homopolimerització de DGEBA amb 5 phr d'iniciador (model autocatalític $n+m=3$, $n=2$) i copolimerització DGEBA-s(γ BL) amb 2 phr d'iniciador (model autocatalític $n+m=2$, $n=1.5$).

Els valors de E i $\ln A$ són una mica diferents dels mostrats a la Taula III-6 i la Taula III-7 degut a què els ordres dels models no són exactament iguals. S'observa clarament com les formulacions amb DMAP són més ràpides que les que tenen 1MI, més encara si es té en compte que el potencial d'espècies actives és menor. Per a les constants cinètiques dels sistemes DGEBA-s(γ BL) hi ha un increment aparent amb l'augment de s(γ BL) en les formulacions. Tanmateix, com la concentració de grups epoxi en les diferents formulacions disminueix, en realitat la velocitat de desaparició de grups epoxi no canvia o disminueix un poc amb l'augment de s(γ BL).

3 PROPIETATS TÈRMIQUES-MECÀNIQUES

S'ha estudiat mitjançant DSC i DMTA la influència en la $T_{g\infty}$ de 1) les condicions de curat 2) l'iniciador i 3) la proporció de s(γ BL). S'ha estudiat l'estructura dels materials mitjançant DMTA. S'han comparat els resultats obtinguts mitjançant DSC, DMTA i TMA. En aquest apartat s'inclouen resultats obtinguts amb DBN com a iniciador [6].

3.1 ANÀLISI PER DSC

Les propietats tèrmiques dels materials completament curats poden estar condicionades pel tipus d'iniciador i pel programa de curat. Alhora, aquest condicionament pot estar més o menys accentuat en funció de la composició en DGEBA i s(γ BL) de la formulació.

Per a les formulacions de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL) amb relació molar 2:1 amb 2 phr de 1MI, DMAP o DBN com a iniciador, curades a 5 K/min fins a 250°C, s'han obtingut valors de $T_{g\infty}$ de 105, 108°C i 119°C respectivament.

La formulació 2:1 amb 1MI presenta una $T_{g\infty}$ de 96°C quan es cura fins a 300°C, i si es canvia el programa dinàmic per un curat isotèrmic d'una hora a 150°C s'obté un valor de 111°C, que baixa a 108°C després de la primer escombrat dinàmic per a obtenir la $T_{g\infty}$. A més, s'ha observat que en les mostres curades fins a 250-300°C hi ha una pèrdua de massa al voltant del 1-2%. Aquest fenomen s'ha observat per a totes les formulacions 2:1: un programa de curat fins a una temperatura massa elevada, per sobre de 200°C, produeix una certa degradació en el material que es manifesta en forma de pèrdua de massa i reducció en la $T_{g\infty}$ [6].

S'ha detectat una dependència de la $T_{g\infty}$ respecte la velocitat d'escalfament en les formulacions 2:1. Aquest efecte és poc pronunciat amb la 1MI i més acusat amb la DMAP i en especial el DBN [6], per al qual s'ha vist com la $T_{g\infty}$ cau de 125 a 115°C quan la velocitat d'escalfament puja de 2 a 10 K/min. Per tal de descartar un possible efecte de curat incomplet,

especialment a les velocitats d'escalfament més altes, s'han curat les mostres fins a 300°C i s'ha observat en tots els casos disminució de la $T_{g\infty}$ degut a degradació tèrmica, però amb la mateixa tendència: el fenomen degradatiu estaria més accentuat a les velocitats d'escalfament més baixes però conserven encara una $T_{g\infty}$ més gran.

La dependència respecte de la velocitat d'escalfament pot relacionar-se amb les observacions de Barton *et al* [148, 153], que van arribar a la conclusió que els fenòmens físics i químics durant el curat s'havien de tenir en compte en conjunt. La cinètica de reacció pot afectar de manera important el desenvolupament de la xarxa. Per exemple, temperatures de curat massa altes o velocitats d'escalfament massa altes poden conduir a inhomogeneïtats a l'estructura i una menor densitat d'entrecruament. Un dels motius pot ser que la relació entre les velocitats d'iniciació i propagació pugui estar afectada per la temperatura de curat o la velocitat d'escalfament: una temperatura massa alta o una velocitat d'escalfament massa gran pot afavorir la propagació en detriment de la iniciació i per tant modificar l'estructura del material. En el cas de les formulacions DGEBA-s(γ BL) la complexitat del sistema reactiu pot també tenir alguna influència.

A les formulacions 1:2 el comportament és diferent. Fent servir 1MI com a iniciador, les mostres curades dinàmicament fins a 250°C tenen una $T_{g\infty}$ de 74°C, i si la temperatura final de curat és de 200°C puja fins a 86°C. Tanmateix, no s'ha vist cap dependència en la velocitat d'escalfament, al contrari que en les formulacions 2:1. Tampoc s'han vist diferències significatives en els materials curats amb els diferents iniciadors.

Les diferències observades en les formulacions 2:1 han d'ésser degudes no només al programa d'escalfament sinó a l'homopolimerització de la DGEBA restant un cop s'exhaureix la s(γ BL), ja que aquest efecte no s'observa en les formulacions 1:2, on només té lloc la copolimerització. Tal i com s'ha vist abans, les energies d'activació un cop finalitzada la copolimerització evolucionen de manera diferent per a la 1MI i la DMAP. L'evolució de l'energia d'activació un cop finalitzada la copolimerització també és diferent en el cas de les formulacions amb DBN [7]. Aquest diferent comportament en les energies d'activació pot ser una manifestació de diferents probabilitats de reaccions de terminació, regeneració i

reiniciació, que poden influir en el desenvolupament de la xarxa i per tant en el valor de $T_{g\infty}$. Per exemple, la $T_{g\infty}$ més alta amb DBN pot ser originada per una menor probabilitat de reaccions de regeneració i una reiniciació menys eficient, fet que està d'acord amb la baixa eficiència de la DBN per a l'homopolimerització de DGEBA [7]. Les diferències observades amb la velocitat d'escalfament poden ser degudes a una menor capacitat de reiniciació després de regeneració a velocitats d'escalfaments altes. Aquest fet no és estrany ja que s'ha vist que el grau de curat de formulacions de DGEBA assolit amb DMAP és dependent tant de la velocitat d'escalfament com de la temperatura isotèrmica de curat.

Formulació	Curat dinàmic 5 K/min			Curat isotèrmic 1 h 150°C + 10 K/min
	$T_{fi} = 200^{\circ}\text{C}$	$T_{fi} = 250^{\circ}\text{C}$	$T_{fi} = 300^{\circ}\text{C}$	$T_{fi} = 200^{\circ}\text{C}$
DGEBA + 5 phr 1MI	-	-	-	153
DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	-	105	96	111
DGEBA-s(γ BL) 1:1 + 2 phr 1MI	90	86	-	93
DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	86	74	-	87
DGEBA + 5 phr DMAP	-	-	-	160
DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	-	109	-	112
DGEBA-s(γ BL) 1:1 + 2 phr DMAP	92	87	-	97
DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	88	-	-	89

Taula III-9: Resum de les $T_{g\infty}$ de les diferents formulacions amb DGEBA de 364 g/mol per a diferents programes de curat. T_{fi} és la temperatura final durant el curat o postcurat dinàmic de les mostres.

La Taula III-9 compara els valors de $T_{g\infty}$ per a diferents formulacions de 1MI i DMAP curades dinàmicament fins a diferents temperatures i mitjançant un programa de curat isotèrmic més un postcurat dinàmic. En general s'observa com les formulacions amb DMAP donen valors més grans que les formulacions amb 1MI, diferència que és més gran a les formulacions amb menys $s(\gamma\text{BL})$ com la DGEBA amb 5 phr i en canvi es fa pràcticament inapreciable a la formulació més rica en $s(\gamma\text{BL})$, la 1:2, en les que només hi té lloc la copolimerització epoxi-lactona. La menor quantitat potencial d'espècies actives amb DMAP pot tenir alguna influència. Tal i com s'ha dit, la diferent capacitat de regeneració, reiniciació i terminació que manifesten ambdós iniciadors en l'homopolimerització de la DGEBA pot explicar que les diferències siguin més grans en les formulacions on té lloc homopolimerització. Un procés de curat fins a temperatures massa elevades pot provocar degradació, fet que es manifesta en una disminució en el valor de $T_{g\infty}$. La Taula III-9 mostra com la pèrdua de propietats es pot minimitzar mitjançant un programa de curat compost d'un curat isotèrmic i un postcurat dinàmic fins a una temperatura màxima de 200°C, que garanteix que el curat sigui complet i alhora evita la degradació del material.

L'efecte de la $s(\gamma\text{BL})$ en les diferents formulacions és la de disminuir el valor de la $T_{g\infty}$, tal i com s'ha vist en sistemes semblants [3]. Aquesta disminució és resultat de la reducció de la densitat d'entrecruament degut a l'obertura de la $s(\gamma\text{BL})$ en forma d'estructures de polièster-cetona lineals que actuen d'espaiadors entre les unitats més rígides de DGEBA. Si bé la tendència és la mateixa, les formulacions curades aniònicament amb 1MI i DMAP donen valors més alts que les formulacions equivalents curades catiònicament amb $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ però comparables a les formulacions fotocurades catiònicament amb TAS-Sb. Aquesta discrepància amb les formulacions tèrmiques catiòniques es deu al fet que els triflats de lantànids també poden catalitzar reaccions de descomposició i reorganització a temperatures de curat no massa elevades [100].

3.2 ANÀLISI PER DMTA

S'han curat isotèrmicament mostres de les diferents formulacions a 150°C durant una hora i s'han analitzat amb el DMTA a 2 K/min i 1 Hz fins a 200°C. Per tal de garantir un curat

complet s'ha necessitat una segona passada. Es poden observar diferències entre la primera i segona passada que es poden associar no només a curat incomplet després del tractament isotèrmic sinó també a una certa degradació tèrmica o reorganització de la xarxa degut a l'exposició a temperatures elevades durant massa temps. El fet que se superposin els fenòmens de postcurat i relaxació al DMTA pot emmascarar alguns d'aquests fenòmens. Aquest problema no s'observa al DSC, on generalment s'observa primer la transició vítria del material parcialment curat i després el pic exotèrmic de postcurat o, en el límit, només el pic de postcurat, que s'inicia a la temperatura a la que el material relaxa. La Figura III-33 mostra el fenomen degradatiu o de reorganització de la xarxa que té lloc al DMTA per a les formulacions 1:2 amb 1MI i DMAP. Ambdues presenten un valor inicial de $T_{g\infty}$, definit com el màxim de $\tan \delta$, de 95 i 96°C respectivament, que baixa fins a 91 i 94 a la segona passada. Aquest fenomen no s'observa al DSC ja que la velocitat d'escalfament més alta a què es duu a terme la determinació de la $T_{g\infty}$ fa que el temps de residència a temperatures altes sigui més curt i per tant no hi hagi pràcticament degradació o reorganització.

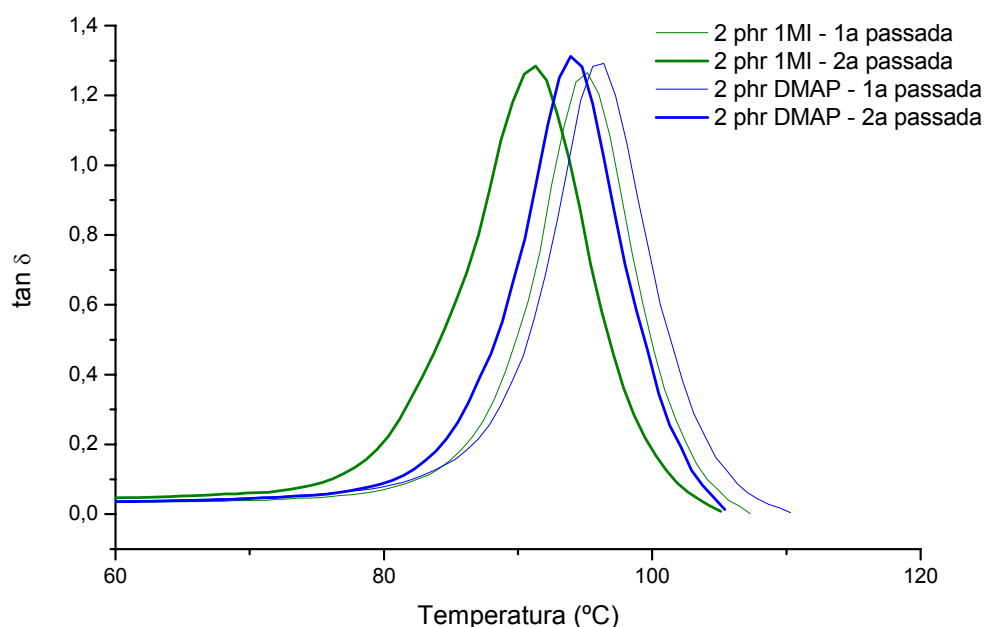


Figura III-33: Corbes $\tan \delta$ respecte la temperatura per a la primera i segona passada al DMTA de les formulacions DEGBA-s(γ BL) amb relació molar 1:2, i 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciador.

La Figura III-34 mostra l'efecte de la $s(\gamma\text{BL})$ en les formulacions amb DMAP. Tal com passa amb el DSC, l'increment en la proporció de $s(\gamma\text{BL})$ suposa una disminució en el valor de $T_{g\infty}$ definit tant com el màxim de $\tan \delta$ com pel punt mig en la caiguda de $\log E'$ durant la transició vítria. L'amplada del pic de $\tan \delta$ durant la transició vítria es va reduint a mida que s'incorpora $s(\gamma\text{BL})$ a les formulacions, cosa que indica que els materials són cada cop més homogenis i menys dispersos quant a estructura. De l'alçada i l'àrea del pic de $\tan \delta$ es pot deduir que com més gran és el contingut en $s(\gamma\text{BL})$ més gran és l'energia dissipada durant la transició vítria [1, 6].

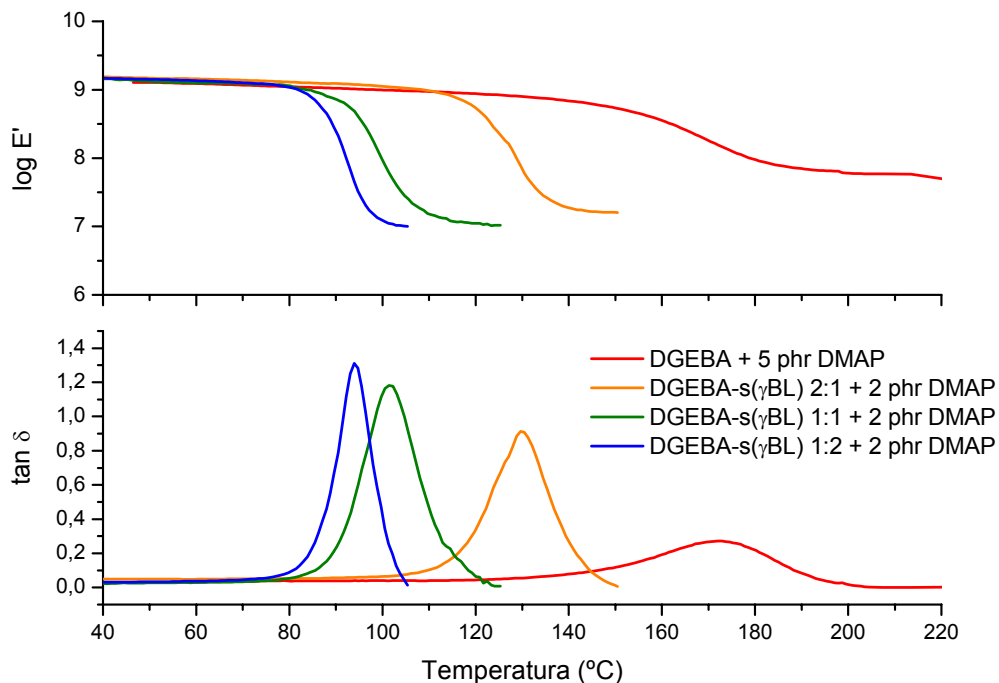


Figura III-34: Corbes $\tan \delta$ i $\log E'$ respecte de la temperatura durant la segona passada al DMTA de les diferents formulacions amb DMAP.

També s'observa com el mòdul $\log E'$ relaxat, un cop passada la transició, es fa cada cop menor. Tant la reducció en la temperatura com la del mòdul relaxat són reflexes d'una xarxa menys entrecruada i amb una mobilitat més gran. La Taula III-10 mostra els diferents paràmetres per al càlcul de la densitat d'entrecruament de les diferents formulacions amb 1MI. Les densitats s'han estimat a partir de la densitat mesurada en condicions ambientals i les corbes de dilatació tèrmica obtingudes amb TMA, mostrades a la Figura III-36. Tot i que

no s'han pogut obtenir els valors de $\log E'$ a T_g+50 i tenint en compte que aquests sistemes no es comporten exactament com elastòmers, la Taula III-10 mostra com la massa molecular entre punts d'entrecreuament augmenta amb la incorporació de la s(γ BL).

Formulació	T (K)	ρ_0 (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)	$\log E'$ (Pa)	M_c (g/mol)
DGEBA + 5 phr 1MI	463	1.187	1.131	7.75	232
DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	423	1.217	1.168	7.13	913
DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	378	1.255	1.228	7.00	1157

Taula III-10: Estimació de la massa molecular entre punts d'entrecreuament de les diferents formulacions a partir de les dades de densitat i les propietats termomecàniques obtingudes amb TMA i DMTA. ρ_0 és la densitat de la mostra curada a temperatura ambient mesurada amb picnòmetre, ρ és la densitat extrapolada a la temperatura T obtinguda a partir de ρ_0 i les corbes TMA, $\log E_r'$ és el mòdul relaxat mesurat a la temperatura T amb DMTA.

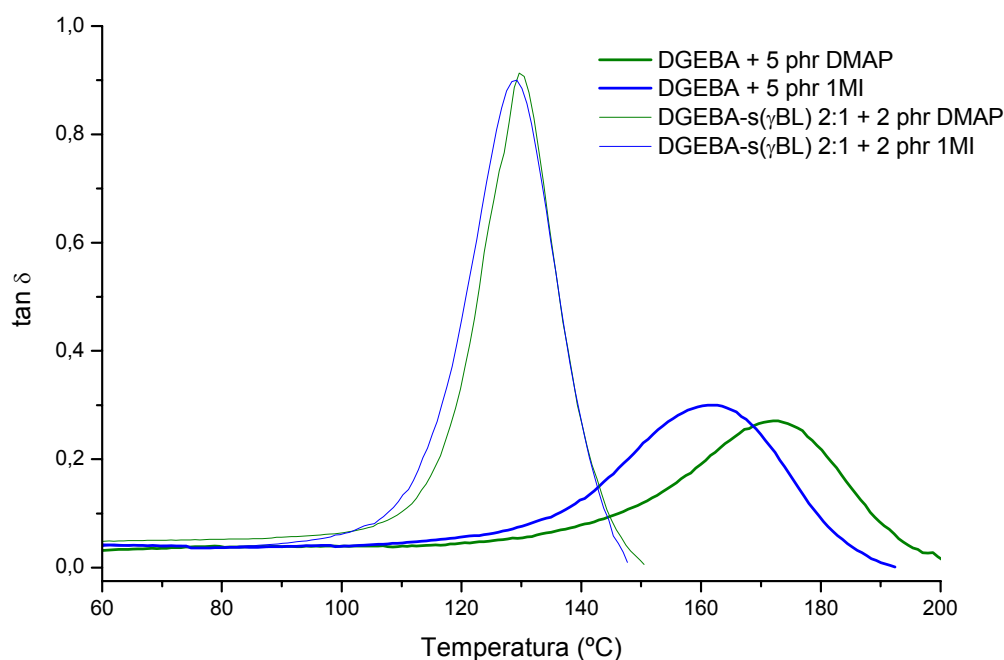


Figura III-35: Segona passada al DMTA de les formulacions de DGEBA amb 5 phr de 1MI i DMAP i les formulacions DGEBA-s(γ BL), relació molar 2:1 i 2 phr de 1MI i DMAP.

La Figura III-35 compara les corbes de $\tan \delta$ respecte de la temperatura per a les formulacions de DGEBA amb 5 phr d'iniciador i les DGEBA-s(γ BL) 2:1 amb 2 phr d'iniciador. Es pot observar com la diferència entre les formulacions de DGEBA amb 5 phr d'iniciador és molt més gran que quan es comparen les formulacions amb una certa quantitat de s(γ BL). Com durant la copolimerització epoxi-bislactona es redueix la probabilitat que hi hagi reaccions de terminació, transferència i regeneració, els materials evolucionen de manera molt més semblant. Tot i que el procés posterior d'homopolimerització de la DGEBA restant pot estar afectat pel tipus d'iniciador, les propietats dels materials no estaran tan afectades com quan no hi ha més que homopolimerització de la DGEBA.

3.3 ANÀLISI PER TMA

La Figura III-36 mostra la determinació de la $T_{g\infty}$ de les formulacions amb 1MI a partir de les corbes de dilatació tèrmica obtingudes amb TMA.

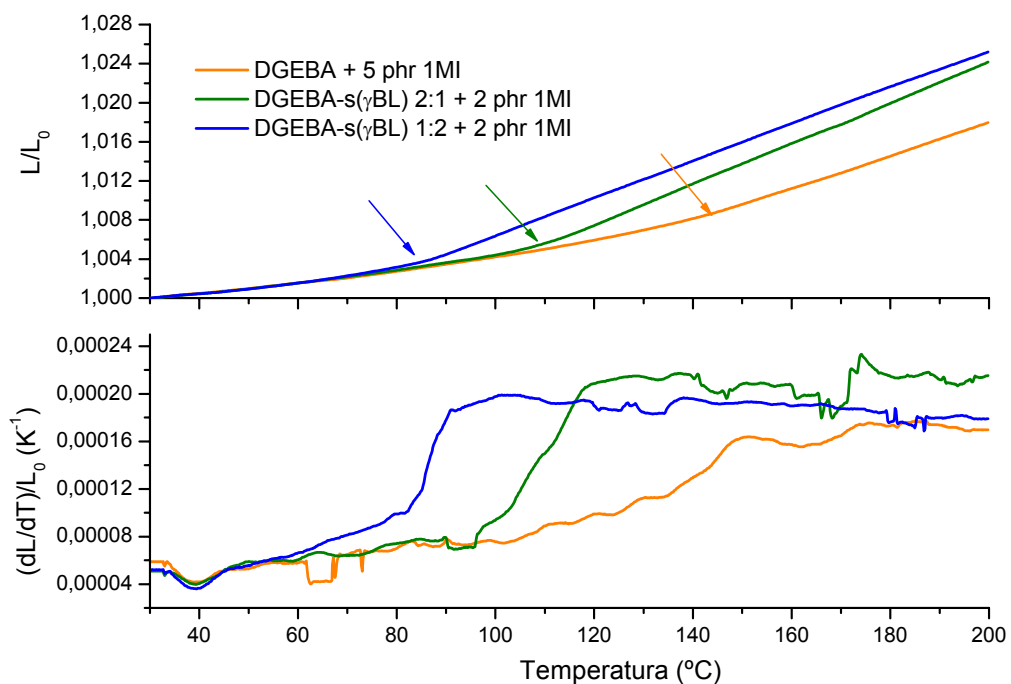


Figura III-36: Dilatació lineal de les formulacions de DGEBA amb 5 phr de 1MI, DGEBA-s(γ BL) 2:1 i 1:2 amb 2 phr de 1MI, mesurada amb TMA a 10 K/min, segona passada. Mostres curades 1 h a 150°C, postcurat dinàmic a 10 K/min fins a 200°C al TMA.

En tots els casos s'observa bona correspondència entre els valors obtinguts amb DSC i els determinats amb TMA (fletxes a la Figura III-36). L'amplitud en l'increment del coeficient de dilatació, la incorporació de la s(γ BL) produeix uns materials cada com més homogenis i menys dispersos, de manera equivalent als resultats amb DMTA mostrats a la Figura III-34, on l'amplitud dels pics de $\tan \delta$ decreix amb la incorporació de s(γ BL).

4 GELIFICACIÓ

La Figura I-16 i la Figura III-37 mostren l'aplicació de la metodologia amb TMA per a les formulacions 1:2 i 2:1 de DGEBA de 364 g/mol fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Les corbes TMA són fruit de diferents processos superposats: la fluïdificació de la formulació en escalfar-se; la dilatació tèrmica del material; contracció/expansió durant el curat. Comparant les corbes TMA amb corbes de conversió per al curat dinàmic amb DSC a la mateixa velocitat d'escalfament, s'ha trobat una conversió a la gelificació és de 0.37 i 0.26 per a les formulacions 1:2 i 2:1 respectivament.

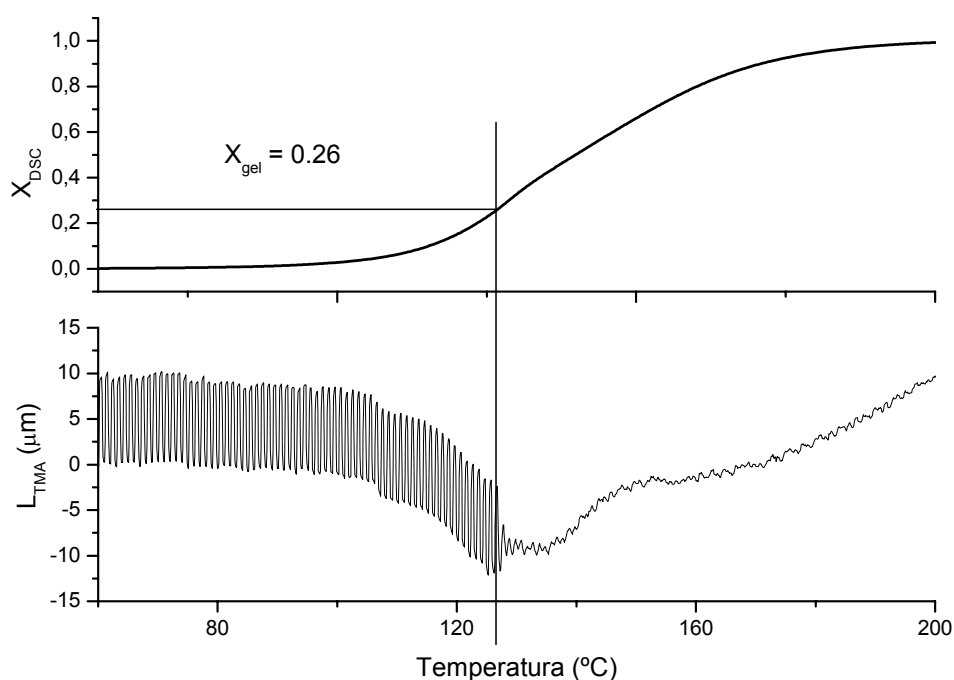


Figura III-37: Determinació experimental de la conversió a la gelificació de la formulació de DGEBA de 364 g/mol amb s(γ BL), relació molar 2:1 i 2 phr de 1MI, a partir de la corba de conversió del curat amb DSC a 5 K/min i una experiència dinàmica oscil·latòria a 5 K/min amb TMA.

S'ha estudiat la gelificació de diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) fent servir DGEBA de 348 i 381 g/mol amb 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciadors mitjançant reometria isotèrmica en modalitat d'escombrat de freqüències [18-21]. La Figura I-18 mostra l'evolució de $\tan \delta$ i

G' a diferents freqüències per al curat d'una formulació 1:2 fent servir DGEBA de 381 g/mol amb 2 phr de IMI com a iniciador. La figura mostra els canvis que experimenta el material de líquid a elastòmer i finalment sòlid vitrificat. L'estat líquid, de baix mòdul G' i alta $\tan \delta$, dura fins aproximadament 5000 s, moment en què el mòdul comença a pujar ràpidament, les corbes de $\tan \delta$ s'entrecreuen en un punt independent de la freqüència, i el material passa a estat gomós amb un mòdul G' de l'ordre de 1 MPa. Finalment, com que la temperatura de curat és més baixa que la $T_{g\infty}$ d'aquesta formulació, el material vitrifica, fet que ve marcat per un màxim en $\tan \delta$ i un segon increment en el mòdul G' cap a valors de 0.1 GPa aproximadament, fenomen que té lloc primer a les freqüències més altes. A la inserció apareix en detall la determinació del punt de $\tan \delta$ invariant amb la freqüència. Al temps en què es produeix aquest creuament, el mòdul de cisalla G' està comprès entre 20 i 900 Pa per a 0.1 i 10 Hz respectivament.

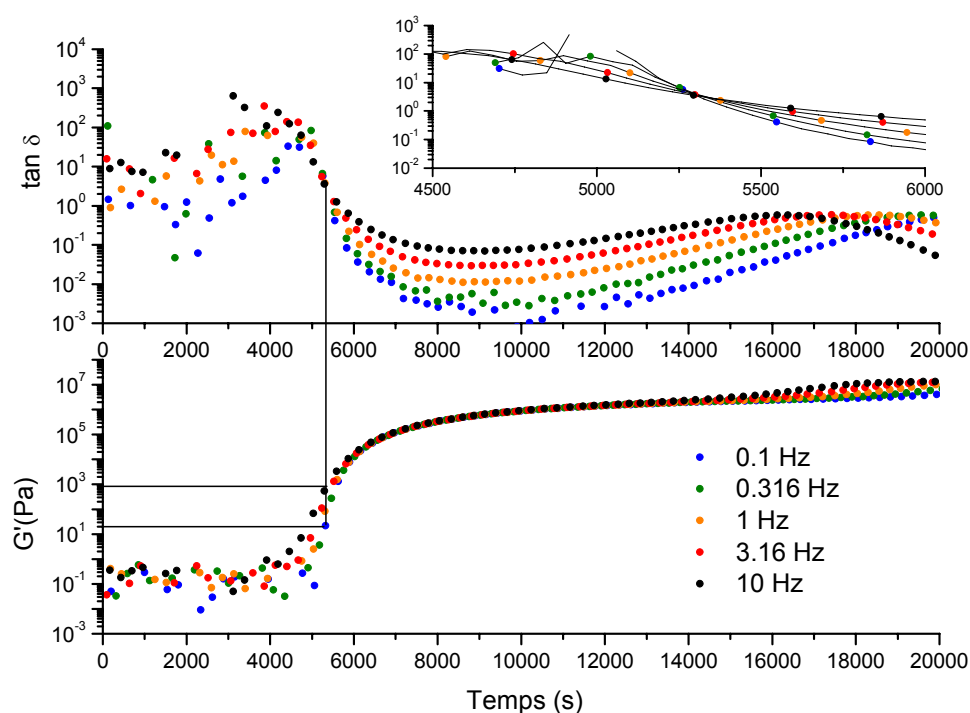


Figura III-38: Corbes $\tan \delta$ i G' a diferents freqüències durant el curat isotèrmic a 80°C d'una formulació DGEBA de 381 g/mol amb s(γ BL), relació molar 1:2, fent servir 2 phr de IMI com a iniciador. Experiment realitzat amb discos paral·lels de 15 mm de diàmetre i 0.5 mm d'espaiat.

La Taula III-11 mostra com les conversions a la gelificació es troben a l'interval 0.2-0.5 en tots els casos. Les conversions determinades anteriorment amb TMA són coherents amb les determinades mitjançant reometria. Per a les formulacions 2:1, els valors de referència per a les DGEBA's de 348 i 381 g/mol amb 2 phr de 1MI són de 0.22 i 0.42 respectivament, mentre que amb la DGEBA de 364 g/mol i el TMA s'havia trobat una conversió de 0.26; per a les formulacions 1:2, les DGEBA's de 348 i 381 g/mol amb 2 phr de 1MI donen conversions de 0.3 i 0.4 respectivament, mentre que la DGEBA de 364 g/mol amb TMA dona un valor de 0.37.

Aquests valors de conversió a la gelificació són, en realitat, bastant alts tenint en compte que es tracta de processos amb una cinètica de poliaddició, que acostuma a ser molt més baixa que la predita per a sistemes de policondensació [168]. La conversió al punt de gel en una xarxa formada per poliaddició depèn del nombre de monòmers entrecreuables a la cadena, *kinetic chain length* (KCL) [169], que està influenciat principalment per dos factors: 1) en absència de transferència de cadena, una alta concentració de centres actius, la quantitat d'iniciador que participa en la reacció, incrementaria el nombre de cadenes actives i reduiria la KCL, per tant incrementaria la conversió a la gelificació i 2) la presència de reaccions de transferència de cadena, com a l'Esquema III-9, també reduiria la KCL i faria pujar la conversió a la gelificació. El nombre de cadenes estaria determinat, doncs, per la quantitat d'iniciador i d'espècies donadores de protons. Per exemple, en sistemes epoxi-anhídrid iniciats amb amines terciàries, Dusek *et al* [170] van determinar que la conversió a la gelificació pujava dramàticament amb la presència de diàcids a la mescla, degut a reaccions de transferència de cadena als àcids carboxílics. A més, l'homopolimerització aniònica de resines epoxi amb amines terciàries com a iniciadors té lloc amb regeneració de l'iniciador, tal i com s'ha vist abans, fet que comença una nova cadena, reduint la KCL i la densitat d'entrecreuament i per tant incrementant la conversió a la gelificació. Segons Dusek *et al* [170], una regeneració massa ràpida de l'amina terciària faria que un procés de poliaddició es comportés com un procés de policondensació, per tant amb una conversió a la gelificació més propera a la d'una policondensació.

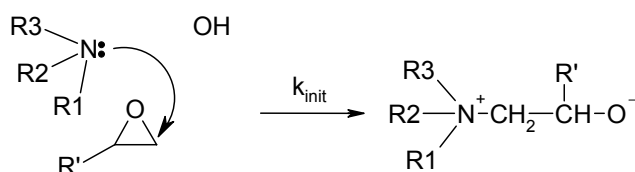
Formulació	x_{gel}	$_{gel}T_g$ ($^{\circ}C$)	E_{gel} (kJ/mol)	$E_{\alpha,int}$ (kJ/mol) ^a
DGEBA 348 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	0.22	-4.5	-	-
DGEBA 348 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	0.30	-2.7	-	-
DGEBA 348 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	0.27	8.5	-	-
DGEBA 348 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	0.33	0.3	-	-
DGEBA 381 g/mol + 2 phr 1MI	0.48	26	63.5	61.2 ^b
DGEBA 381 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	0.42	23	71.3	77.8
DGEBA 381 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	0.40	2	81.7	76.5
DGEBA 381 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	0.40	20.8	-	-
DGEBA 381 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	0.41	3.6	-	-
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI ^c	0.26	-	-	-
DGEBA 364 g/mol + s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI ^c	0.37	-	-	-

Taula III-11: Paràmetres de gelificació (x_{gel} , $_{gel}T_g$ i E_{gel}) de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciador i DGEBA de 348 i 381 g/mol. ^aEls valors d'energia d'activació s'han comparat amb valors calculats a partir de dades DSC dinàmiques, a la mateixa conversió, amb DGEBA de 364 g/mol i fent servir 2 phr de 1MI o ^b5 phr de 1MI. ^cAquestes formulacions s'han analitzat amb TMA, la conversió a la gelificació és el valor inicial de l'interval mostrat, d'acord amb el criteri establert anteriorment.

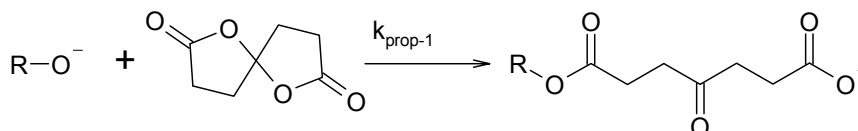
La Taula III-11 mostra diferents tendències per a la conversió a la gelificació x_{gel} : 1) La influència del tipus d'iniciador és més aviat reduïda. 2) A les formulacions amb DGEBA de 381 g/mol la incorporació de la s(γ BL) redueix x_{gel} , fet sorprenent si es considera que la

s(γ BL) no participa en el procés d'entrecreuant. 3) A les formulacions amb DGEBA de 348 g/mol la tendència és la oposada. 4) A formulacions equivalents amb el mateix iniciador i diferent DGEBA, com més gran la massa molecular de la DGEBA més alta és x_{gel} . Per tal d'entendre tots aquests fenòmens cal parar atenció a tots els processos químics involucrats en el curat d'aquestes formulacions, representats a l'Esquema III-14.

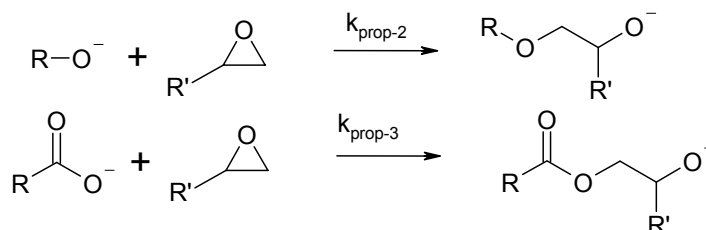
Iniciació



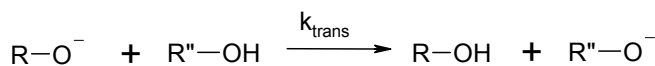
Propagació per doble obertura d'anell de la s(γ BL)



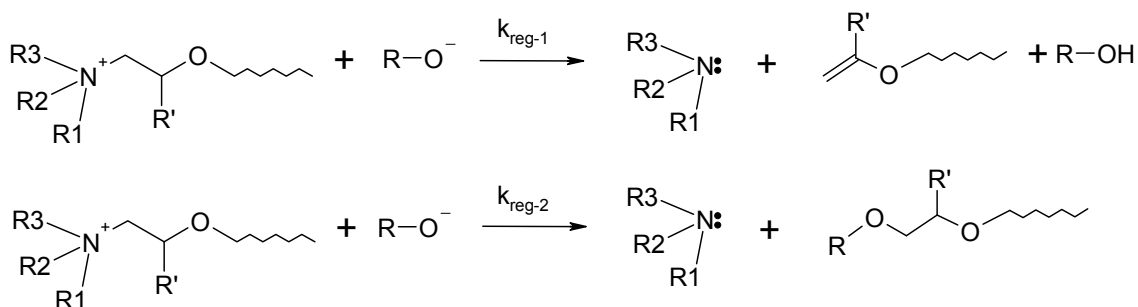
Propagació per obertura de l'anell oxirànic



Transferència de cadena entre l'anió alcòxid i grups hidroxil



Regeneració de l'amina terciària



Esquema III-14: Resum de les reaccions implicades en el curat dels sistemes DGEBA-s(γ BL) amb amines terciàries.

D'acord amb aquest esquema reactiu, es pot trobar una expressió per a la KCL com la relació entre la velocitat de reacció de grups epoxi de la DGEBA, responsable de l'entrecruament, respecte la velocitat de generació de cadenes actives, com:

$$KCL = \frac{k_{prop-2} [RO^-][E] + k_{prop-3} [RCOO^-][E]}{k_{init} [NR_3][R'OH][E] + k_{trans} [RO^-][R'OH] + (k_{reg-1} + k_{reg-2} + k_{term}) [RO^-][RN_4^+]}$$

on RO^- és l'anió alcòxid, E és el grup epoxi, $RCOO^-$ és l'anió carboxilat, NR_3 és l'amina terciària, $R'OH$ són els grups hidroxil presents al medi i RN_4^+ és l'iniciador activat. Com els grups hidroxil afavoreixen la iniciació, s'han incorporat de manera convenient al mecanisme d'iniciació, al denominador de la KCL. Els diferents casos es poden explicar qualitativament de manera separada:

- 1) Formulacions equivalents però amb diferent contingut en grups hidroxil, amb o sense s(γ BL): en augmentar la concentració de grups hidroxil augmenta el denominador de l'expressió de la KCL, que per tant disminueix, i això fa augmentar la conversió a la gelificació. En altres paraules, que la iniciació i la probabilitat que hi hagi reaccions de transferència es veuen afavorides per la presència de grups hidroxil, cosa que redueix la longitud de les cadenes i n'augmenta el nombre, incrementant per tant la conversió a la gelificació.
- 2) Formulacions amb DGEBA d'alt pes molecular, és a dir, amb molts grups hidroxil, on l'existència de reaccions de transferència pugui ser, per tant, important. Per tal d'estudiar aquest cas se suposarà que la concentració de grups hidroxil és molt gran, de manera que $[R'OH] \gg [NR_3]$ (inicialment i, per tant, encara més durant la reacció). Com el nombre d'espècies actives potencials és igual al d'amina terciària, en qualsevol cas $[R'OH] \gg \gg [NR_4^+][RO^-]$, llavors l'expressió de la KCL es pot simplificar per donar lloc a

$$KCL \approx \frac{k_{prop-2} [RO^-][E] + k_{prop-3} [RCOO^-][E]}{k_{ini} [NR_3][R'OH][E] + k_{trans} [RO^-][R'OH]}$$

Si es considera que amb un alt contingut de grups hidroxil la velocitat de transferència és molt més alta que la d'iniciació, llavors es pot fer la següent simplificació:

$$\begin{aligned} KCL &\approx \frac{k_{prop-2} [RO^-][E] + k_{prop-3} [RCOO^-][E]}{k_{trans} [RO^-][R'OH]} = \\ &= \frac{k_{prop-2} [E]}{k_{trans} [R'OH]} + \frac{k_{prop-3} [RCOO^-][E]}{k_{trans} [RO^-][R'OH]} \end{aligned}$$

Es veu com en augmentar la proporció de s(γ BL) al medi augmenta de manera important la relació entre anió carboxilat i alcòxid, ja que el nombre total d'espècies actives s'ha de repartir entre ambdós però alhora, com l'anió carboxilat és molt més estable, el seu temps de vida serà més llarg i la concentració serà, en qualsevol moment, molt més gran. Com l'augment d'aquesta relació augmenta la KCL, l'efecte és el de reduir la conversió a la gelificació. Aquest efecte és més notori en la 1MI que en la DMAP, tal com mostra la Taula III-11, i de fet s'ha de tenir en compte que, de manera natural, l'efecte d'incorporar la s(γ BL), mantenint constant la concentració d'iniciador, és la d'augmentar la relació iniciador-epoxi, per tant la d'augmentar la conversió a la gelificació. L'efecte que s'observa en les conversions és, de fet, una combinació d'aquest efecte i el de la presència dels grups hidroxil.

- 3) Formulacions de DGEBA de baix pes molecular, és a dir, amb pocs grups hidroxil, on les reaccions de transferència siguin poc significatives. Si a més es considera negligible la velocitat d'iniciació, afectada pel contingut en grups hidroxil, la KCL es pot expressar com

$$KCL \approx \frac{k_{prop-2} [RO^-][E] + k_{prop-3} [RCOO^-][E]}{(k_{reg-1} + k_{reg-2} + k_{term}) [RO^-][NR_4^+]}$$

Si es té en compte que la velocitat de propagació amb l'anió alcòxid és molt més ràpida que amb l'anió carboxilat, es pot arribar a la següent expressió simplificada

$$KCL \approx \frac{k_{prop-2} [E]}{(k_{reg-1} + k_{reg-2} + k_{term}) [NR_4^+]}$$

En incorporar $s(\gamma BL)$ al medi mantenint constant la quantitat en phr d'iniciador disminueix la la relació de grups epoxi respecte la quantitat total d'espècies actives. Per tant, la KCL disminueix i augmenta la conversió a la gelificació. Aquest efecte és equivalent al d'augmentar la relació iniciador-monòmer.

Per tant, es veu com la presència de grups hidroxil al medi juga un paper molt important a la gelificació d'aquests sistemes, no només a la cinètica dels processos. En presència d'un alt contingut de grups hidroxil, les reaccions de transferència en són l'element determinant; l'augment de la relació de grups carboxilat respecte grups alcòxid redueix la conversió a la gelificació en incorporar la $s(\gamma BL)$. En absència de grups hidroxil les reaccions de transferència són negligibles i per tant el paper de la $s(\gamma BL)$ és el d'un reactiu diluent que fa augmentar la relació iniciador-DGEBA i augmentar la conversió a la gelificació.

S'ha estudiat la cinètica del fenomen de la gelificació des del punt de vista isoconversional, assumint que té lloc sempre a la mateixa conversió independentment del programa de curat, tot i que el programa de curat pot influir en la relació entre els processos d'iniciació i propagació, per tant en el desenvolupament de la xarxa i la gelificació [148, 153]. La Taula III-11 mostra els valors calculats per a les formulacions amb DGEBA de 381 g/mol i 2 phr de 1MI, que s'han comparat amb valors integrals per al curat de les formulacions equivalents amb DGEBA de 364 g/mol amb 1MI com a iniciador, a la mateixa conversió. Tot i que la gelificació no té lloc a la mateixa conversió fent servir diferents DGEBA's i diferent quantitat d'iniciador, la bona correspondència entre uns valors mostra que els processos que governen el curat dels sistemes són l'homopolimerització de la resina epoxi i la copolimerització epoxi-

bislactona, malgrat la diferent importància dels processos de transferència provocats per la presència de grups hidroxil.

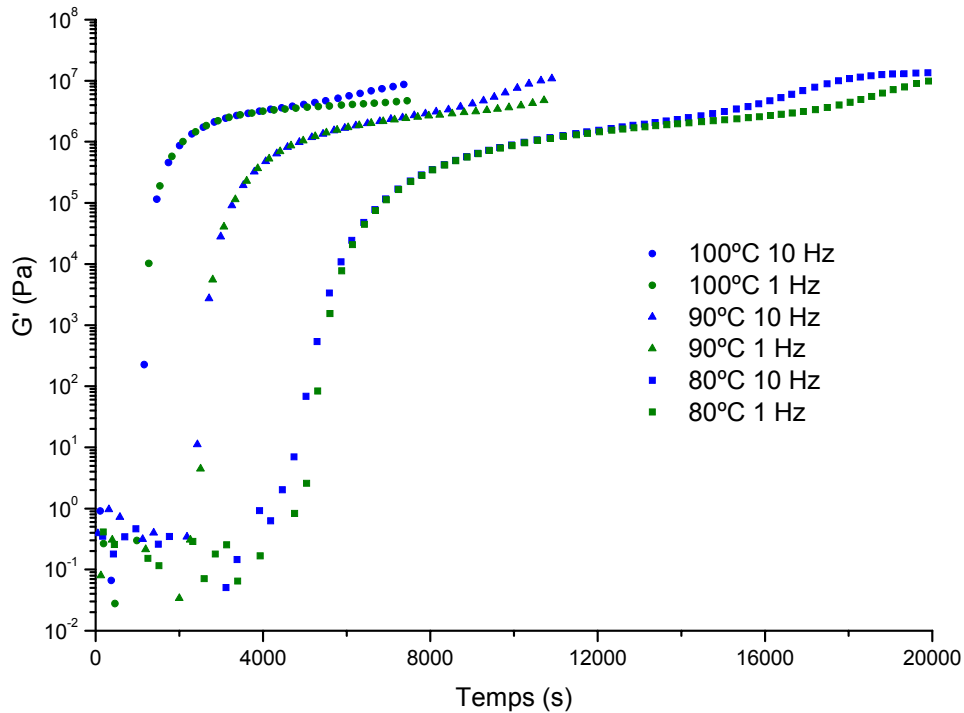


Figura III-39: Evolució del mòdul G' respecte al temps per al curat isotèrmic a diferents temperatures i freqüències de la formulació de DGEBA de 381 g/mol amb s(γ BL), relació molar 1:2, amb 2 phr de 1MI com a iniciador.

La Figura III-39 mostra el desenvolupament del mòdul G' amb el temps per al curat de la formulació 1:2 amb DGEBA de 381 g/mol i 2 phr de 1MI a diferents temperatures i freqüències. Es pot comprovar com a més temperatura més ràpida és la reacció i per tant l'entrecruament. A totes les temperatures i a ambdues freqüències s'observa com el mòdul G' experimenta un creixement al final cap a valors superiors a 10 Mpa associat amb la vitrificació, ja que aquestes temperatures són molt properes a la $T_{g\infty}$ de les formulacions 1:2 determinada amb DMTA a 1 Hz a partir del màxim de $\tan \delta$.

La Figura III-40 mostra l'evolució del mòdul G' i $\tan \delta$ a 1 Hz durant el curat a 90°C en formulacions de DGEBA de 381 g/mol i s(γ BL) amb 2 phr de 1MI. El procés de curat i entrecruament de la formulació sense s(γ BL) és molt més ràpid que en les formulacions amb

s(γ BL), per tant la gelificació s'endarrereix en el temps respecte la DGEBA sense s(γ BL). Aquest fenomen és oposat als sistemes curats amb triflat d'iterbi, on l'efecte acceleratiu de la s(γ BL) fa que la gelificació tingui lloc més aviat tot i l'augment en la conversió a la gelificació. La diferència entre la formulació 2:1 i la 1:2 no és molt significativa ja que el curat està controlat per la copolimerització epoxi-bislactona a l'inici del curat de la formulació 2:1 i durant tot el curat en el cas de la formulació 1:2. De l'increment final del mòdul G' fins a $1E8$ i el màxim de $\tan \delta$ es pot deduir com totes les formulacions vitrifiquen ja que la $T_{g\infty}$ determinada amb DMTA a 1 Hz és superior a la temperatura de curat.

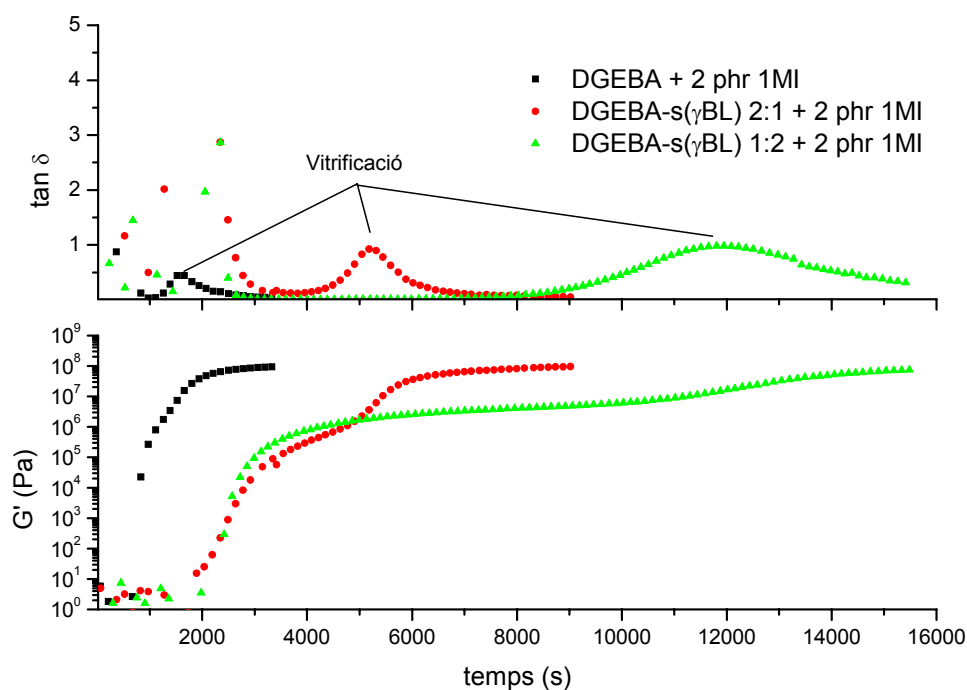


Figura III-40: Evolució del mòdul G' i $\tan \delta$ respecte al temps per al curat isotèrmic a 90°C i 1 Hz de diferents formulacions de DGEBA de 381 g/mol amb s(γ BL) amb 2 phr de 1MI com a iniciador.

5 CONTRACCIÓ

Degut a la seva estructura de monòmer expandible, s'espera que l'obertura de la s(γ BL) vingui acompanyada d'una expansió o una baixa contracció. Per tant, la copolimerització de la DGEBA amb la s(γ BL) hauria de presentar un grau de contracció durant el curat més baix que el de l'homopolímer de DGEBA.

<i>Formulació</i>	ρ_0 (g/cm ³)	ρ_∞ (g/cm ³)	% contracció
DGEBA + 5 phr 1MI	1.162	1.179	1.44
DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	1.193	1.219	2.13
DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	1.231	1.255	1.91
DGEBA + 5 phr DMAP	1.162	1.187	2.11
DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr DMAP	1.193	1.219	2.13
DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr DMAP	1.231	1.255	1.91

Taula III-12: Contracció total a temperatura ambient per a les formulacions de DGEBA amb 5 phr d'iniciador i DGEBA-s(γ BL) amb 2 phr d'iniciador. Mostres curades 1 h a 150°C i postcurades dinàmicament fins a 200°C. ρ_0 i ρ_∞ són les densitats a temperatura ambient abans i després de curar respectivament.

La Taula III-12 mostra com, sorprenentment, no hi ha un efecte positiu o significatiu en la contracció mesurada en condicions ambientals quan s'incorpora la s(γ BL) al sistema. A més, la contracció experimentada és sensible al programa de curat: les dues formulacions de DGEBA amb 5 phr de 1MI i DMAP curades isotèrmicament a 150°C i postcurades a 250°C ténen una densitat a temperatura ambient de 1.184 g/cm³, el que dóna una contracció del 1.86%; les dues formulacions 2:1 ténen una densitat de 1.223 g/cm³ quan es curen dinàmicament fins a 250°C, una contracció del 2.53%, superior a la que s'obté amb el tractament isotèrmic i el postcurat fins a 200°C, que en qualsevol cas garanteix curat complet.

En primer lloc, aquesta dependència de la densitat amb el programa de curat pot estar relacionat amb la dependència de les propietats mecàniques, com ara la $T_{g\infty}$, que s'ha vist abans: un tractament fins a una temperatura més elevada pot modificar les propietats de la

xarxa, provocar una certa degradació i densificar el material. En segon lloc aquesta incongruència amb la influència de la $s(\gamma\text{BL})$ pot ser deguda al fet que en realitat no s'està mesurant la contracció durant el curat, sinó de dues substàncies diferents, la mostra curada i sense curar, amb diferent dilatabilitat tèrmica. Per tant, la contracció experimentada durant el curat no es trasllada necessàriament a la contracció dels materials mesurada en condicions ambientals.

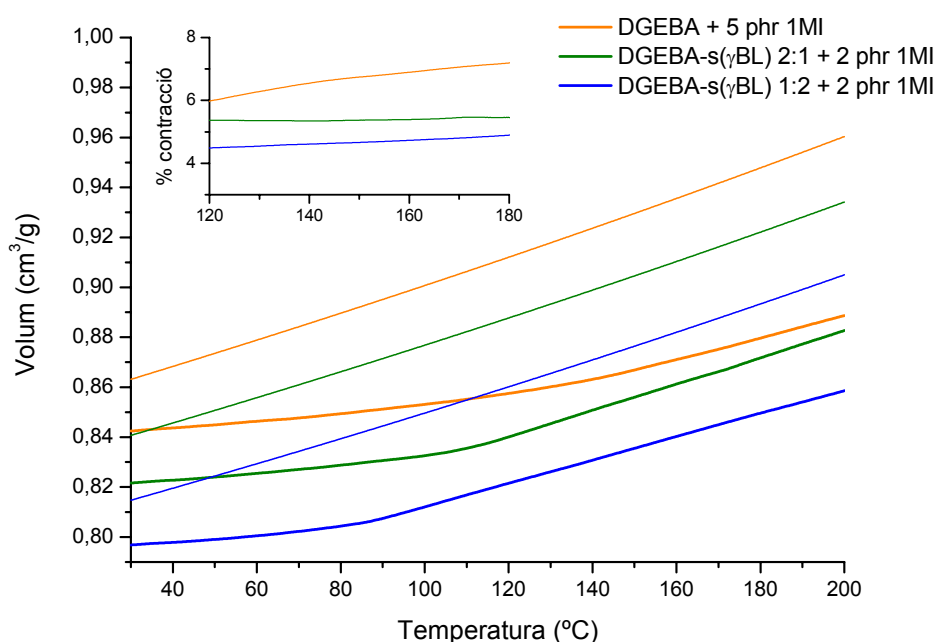


Figura III-41: Evolució amb la temperatura del volum específic de les diferents formulacions abans de curar (línia fina) i després de curar (línia gruixuda). A la inserció apareix el càlcul de la contracció química a diferents temperatures de curat per a les mateixes formulacions.

A la Figura III-41 apareixen representats l'evolució respecte la temperatura del volum específic de les formulacions abans i després de curar, d'acord amb la metodologia exposada al capítol I. La Figura III-41 també mostra, de manera inequívoca, com la $s(\gamma\text{BL})$ té un efecte positiu: en incrementar el seu contingut disminueix la contracció química durant el curat, fet que és consistent amb la seva estructura de monòmer expandible. Tanmateix, el procés de curat implica contracció no només durant la reacció química sinó durant el refredament posterior. La Taula III-13 mostra la contracció química i la contracció total incloent refredament per al curat a 150°C de les diferents formulacions amb 1MI. Així com es

redueix clarament la contracció química amb la incorporació de la s(γ BL), la contracció total es manté aproximadament constant. Això no és estrany tenint en compte que per sota de 150°C la formulació DGEBA amb 5 phr 1MI contrau molt poc ja que tot el refredament té lloc per sota de la seva temperatura de transició vítria i el coeficient de dilatació és més baix, tal i com mostra la Figura III-41.

<i>Formulació</i>	<i>% contracció química</i>	<i>% contracció total</i>
DGEBA + 5 phr 1MI	6.74	9.37
DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	5.37	9.16
DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	4.67	9.08

Taula III-13: Contracció química a 150°C i contracció total incloent el refredament fins a temperatura ambient de les diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) fent servir 1MI com a iniciador.

Entès el procés de manera global, no sembla haver-hi un efecte positiu en incorporar la s(γ BL) en termes de contracció. Com que un dels efectes de la contracció durant el curat i el processat és la generació de tensions internes, s'ha seguit el cas pràctic descrit al capítol I. La Taula I-2 mostra els paràmetres que s'han fet servir per als càlculs i el resultat dels mateixos.

	DGEBA-s(γ BL) 1:2 + 2 phr 1MI	DGEBA-s(γ BL) 2:1 + 2 phr 1MI	DGEBA + 5 phr 1MI
$\log E'_g$ (Pa)	9.19	9.24	9.16
$\log E'_r$ (Pa)	7.00	7.13	7.75
x_{gel}	0.4	0.42	0.91
T_g (°C)	86	108	150
σ_c (MPa)	0.093	0.141	0.116
σ_r (MPa)	0.229	0.218	0
σ_g (MPa)	5.116	10.245	17.943
σ (Mpa)	5.438	10.604	18.059

Taula III-14: Resum dels paràmetres i resultats obtinguts a l'estudi de tensions generades durant el procés i refredament d'un recobriments.

En incrementar el contingut en s(γ BL) disminueix la tensió total σ generada durant el curat, però el factor més determinant és la tensió σ_g generada durant el refredament per sota de la $T_{g\infty}$: com més alta sigui la $T_{g\infty}$ més generació de tensió ja que el mòdul vitri és molt superior al mòdul relaxat. Per tant, l'efecte de la s(γ BL) en la disminució de la tensió total σ és deguda principalment a la reducció en la $T_{g\infty}$ del material. Les tensions σ_c generades degut a la contracció química durant el curat, en comparació, són irrellevants, i la conversió a la gelificació no té una influència significativa.

6 DEGRADACIÓ TÈRMICA

La Figura III-42 compara la velocitat de pèrdua de massa respecte la temperatura per a diferents formulacions amb DMAP. L'efecte de la s(γ BL) és el de disminuir tant el pic com l'inici de la descomposició tèrmica, degut a la creixent presència d'enllaços èster a l'estructura del material [6]. Chen *et al* han estudiat la degradació controlada de resines epoxi termoestables mitjançant la modificació química del monòmer amb la introducció de grups èster terciaris [144, 145], donant lloc a materials que es poden degradar i recuperar de manera controlada un cop finalitzada la seva vida útil. Tot i que en la copolimerització aniónica DGEBA-s(γ BL) els enllaços èster són primaris i secundaris, s'observa un efecte molt semblant. La disminució de l'estabilitat tèrmica també està relacionada amb la disminució en la $T_{g\infty}$, ja que una densitat d'entrecreuament menor condueix a la formació de fragments més volàtils a temperatures més baixes.

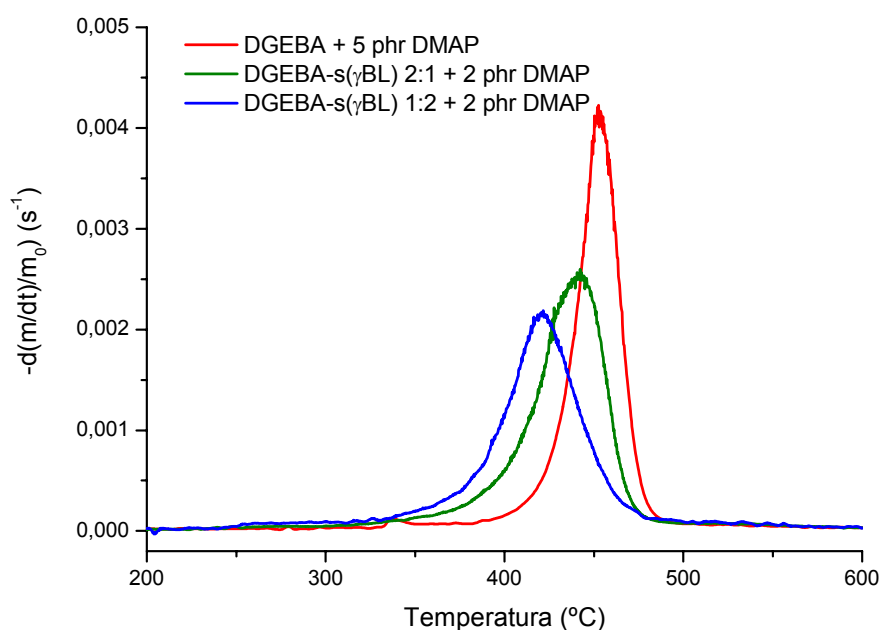


Figura III-42: Velocitat de pèrdua de massa $(dm/dt)/m_0$ respecte a la temperatura per a diferents formulacions amb DMAP. Experiències realitzades a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.

L'estabilitat tèrmica dels sistemes curats aniònicament és comparable a la dels materials fotocurats catiònicament i molt superior a la dels materials curats tèrmicament amb triflat d'iterbi. A diferència dels sistemes catiònics, es produeix un increment en la degradabilitat de tot el material. En els sistemes catiònics DGEBA-s(γ BL) curats tant tèrmicament com fotoiniciats s'observa una disminució en la temperatura d'inici de la descomposició però una mateixa temperatura de pic de degradació [3, 9], que s'havia atribuït a que l'estabilitat de l'estructura de polièter per homopolimerització de la DGEBA no es veu afectada per la presència de grups èster. L'explicació d'aquesta diferència entre els sistemes curats aniònica i catiònicament cal buscar-la en la química del procés de curat i el desenvolupament de la xarxa termostable. En els sistemes aniònics l'homopolimerització de la DGEBA només pot tenir lloc un cop s'exhaureix la s(γ BL), per tant el procés i el desenvolupament de la xarxa està condicionat per la presència del copolímer, que en acabar es trobarà dispers de manera homogènia a la xarxa de polièter o viceversa, en funció de les proporcions relatives de copolímer i homopolímer. En canvi, en els sistemes catiònics els diferents processos químics on participen la DGEBA i la s(γ BL) tenen lloc alhora, de manera que el desenvolupament de la xarxa de polièter de la DGEBA està menys condicionat per la presència d'altres estructures. Per tant, és tota la xarxa, en el cas dels sistemes aniònics, la que està afectada per la presència d'enllaços èster a l'estructura, mentre que en els sistemes catiònics només n'és una part.

La Figura III-43 compara la degradació tèrmica de les formulacions DGEBA-s(γ BL) 2:1 amb 2 phr dels diferents iniciadors. De manera clara es pot veure com els materials curats amb 1MI són més inestables tèrmicament, cosa que explica per què en les experiències al DMTA, on els materials són susceptibles de patir degradació tèrmica degut a l'exposició durant més temps a temperatures elevades, les formulacions amb 1MI són les que experimenten un canvi més gran entre la primera i la segona passada, tal i com mostra la Figura III-33.

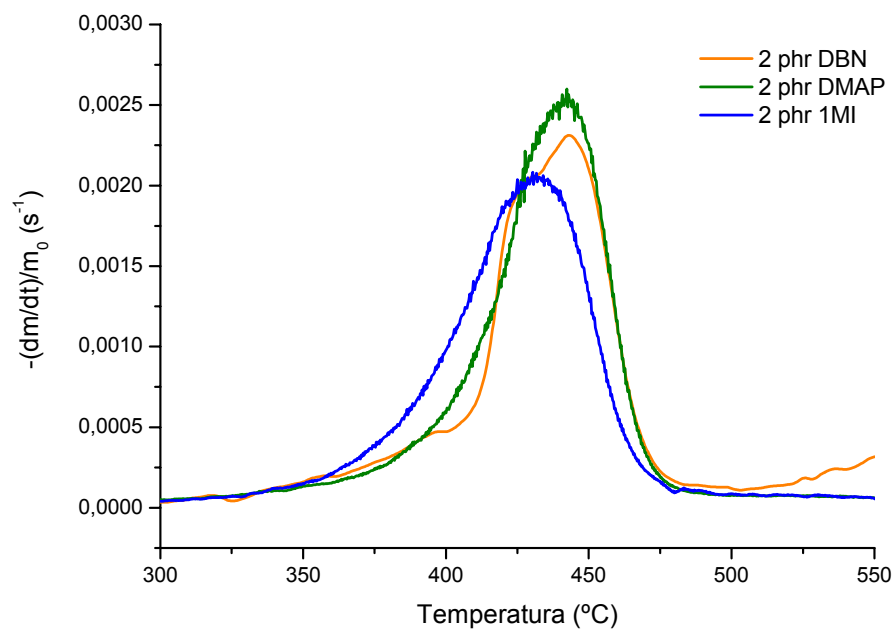
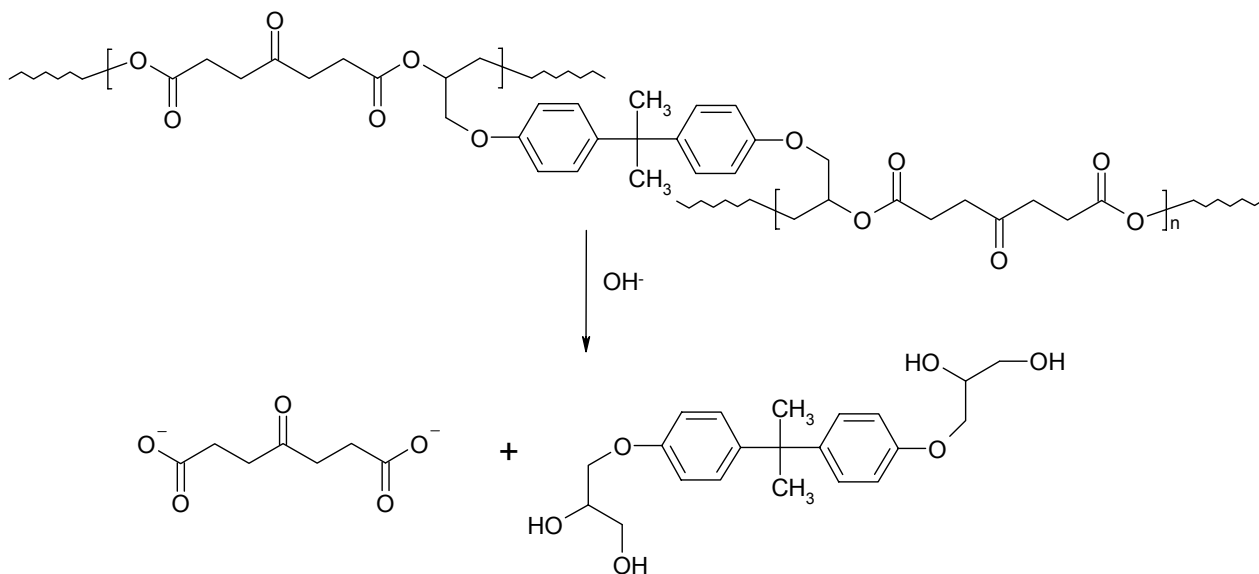


Figura III-43: Velocitat pèrdua de massa $(dm/dt)/m_0$ respecte a la temperatura per a formulacions DGEBA-s(γ BL) 2:1 amb 2 phr dels diferents iniciadors. Experiències realitzades a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.

7 DEGRADACIÓ QUÍMICA

D'acord amb l'Esquema III-15, la hidròlisi d'un copolímer DGEBA-s(γ BL) pur conduiria a la formació d'un derivat tetrahidroxílic de la DGEBA i un dicarboxilat provinent de la s(γ BL).



Esquema III-15: Productes de la hidròlisi bàsica d'un copolímer alternat DGEBA-s(γ BL).

Totes les formulacions 1:2 són completament solubles en KOH etanòlic, fruit de l'alta concentració de grups èster a la mostra, i del fet que no ha tingut lloc homopolimerització de la DGEBA o bé fins a un punt tal que només s'han arribat a formar oligòmers prou petits com per a ser solubles en el medi d'hidròlisi. Els productes d'hidròlisi s'han pogut separar en dues fraccions, una soluble en dietilèter i una aquosa. La Figura III-44 mostra els espectre FTIR de la formulació 1:2 curada abans d'hidrolitzar, la fracció del residu hidrolitzat soluble en èter i la resina DGEBA. La fracció soluble en èter 1) no presenta traces de grups èster-cetona al voltant de 1720 cm^{-1} ni C-O de èster a 1180 cm^{-1} , 2) presenta uns senyals a 1609, 1510 i 830 cm^{-1} que són característics de la DGEBA i 3) té una banda al voltant de 3400 cm^{-1} corresponent a grups hidroxil procedents de la hidròlisi. La correspondència entre la fracció soluble en èter i l'espectre de la DGEBA és molt bona, les diferències més importants atribuïbles a les bandes de stretching dels grups C-C-O i bending dels grups C-O-H dels

alcohols primaris i secundaris producte de la hidròlisi i l'absència, òbviament, de la banda a 915 cm^{-1} corresponent als grups epoxi al residu soluble en èter.

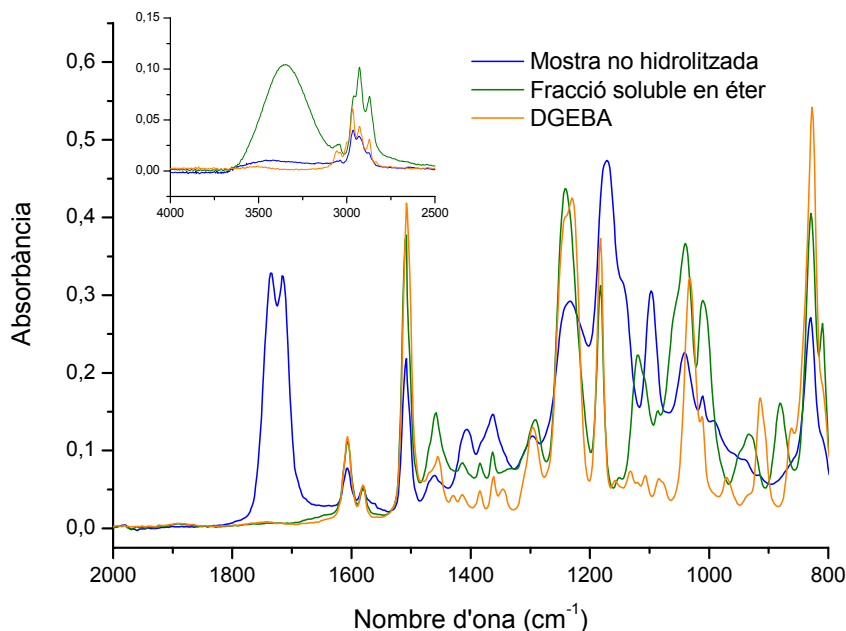


Figura III-44: Espectres FTIR de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:2 amb IMI sense hidrolitzar, la fracció soluble en èter de la mostra hidrolitzada i la resina DGEBA.

La Figura III-45 compara els espectres de la formulació 1:2 sense hidrolitzar i la fracció soluble en aigua, un cop neutralitzada i purificada. De manera significativa, la fracció recuperada presenta un pic a 1688 cm^{-1} que pot correspondre a grups àcid i cetona de l'àcid dicarboxílic resultant de neutralitzar el dicarboxilat format per hidròlisi de l'Esquema III-15, la freqüència més baixa possiblement deguda a formació de ponts d'hidrogen. Aquesta fracció no presenta ni el pic a 1720 cm^{-1} ni a 1180 cm^{-1} corresponents als grups carbonil cetona-èster i als grups C-O de èster. Per tant, aquesta fracció correspon a la fracció del copolímer de la s(γ BL). Per altra banda, apareixen uns petits senyals a 1540 i 830 cm^{-1} que poden estar causats per la presència d'una petita quantitat del derivat hidroxílic de la DGEBA solubilitzat a la fracció aquosa durant l'extracció amb dietilèter, afavorit per la presència dels grups hidroxil al derivat de la DGEBA.

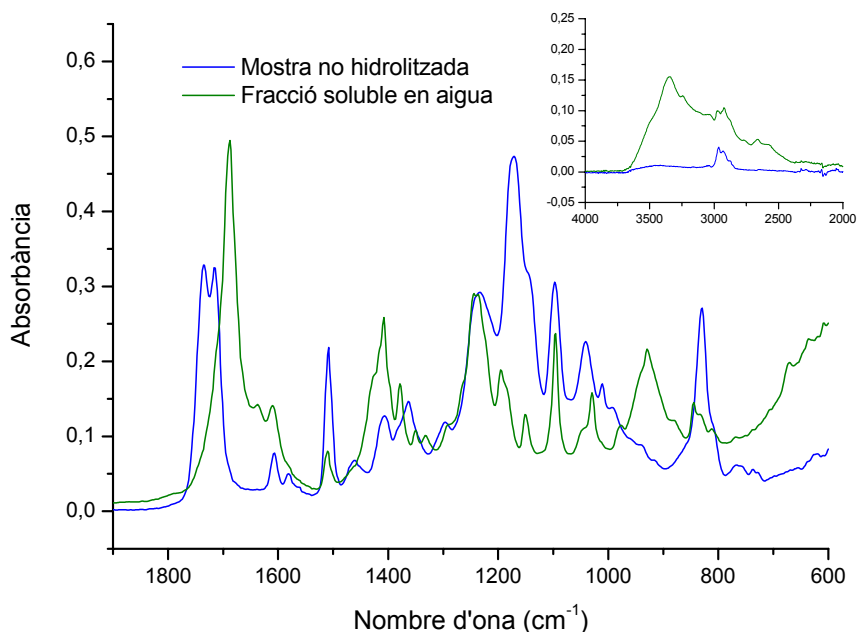


Figura III-45: Espectres FTIR de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:2 amb 1MI sense hidrolitzada i la fracció soluble en aigua de la mostra hidrolitzada.

Tant la fracció soluble en èter com la soluble en aigua s'han analitzat per GPC, la fracció de DGEBA en tetrahidrofuran i la fracció de s(γ BL) en metanol. La fracció de DGEBA presenta un pic amb un temps de retenció molt alt, degut al seu pes molecular tan baix, amb una petita espatlla a un temps de retenció una mica més baix degut a la presència d'oligòmer. La fracció de la s(γ BL) mostra un temps de retenció encara més gran, fora de límits de calibratge, degut al seu pes molecular encara més baix.

Les formulacions 2:1 tenen un comportament diferent. D'entrada, el material no és completament hidrolitzable, ja que la major part de la DGEBA es troba homopolimeritzada i la fracció hidrolitzable, el copolímer, és només del 38 %. La fracció soluble presenta les mateixes característiques del copolímer 1:2 completament hidrolitzat, en canvi la fracció insoluble ha de presentar característiques de DGEBA homopolimeritzada.

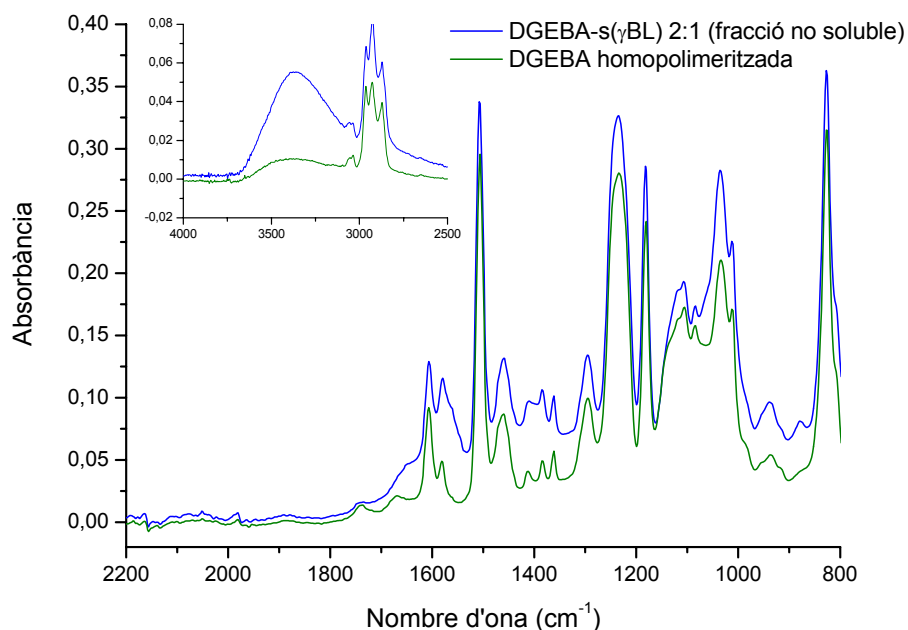


Figura III-46: Espectres FTIR de la fracció no hidrolitzable de la formulació DGEBA-s(γ BL) 2:1 amb 2 phr de 1MI i la DGEBA homopolimeritzada amb 5 phr de 1MI.

La Figura III-46 mostra els espectres FTIR d'aquesta fracció no hidrolitzable i la DGEBA homopolimeritzada. La principal diferència entre ambdós espectres és la intensitat de la banda a 3400 cm^{-1} de la fracció no hidrolitzada, corresponent als grups hidroxil formats per hidròlisi als punts on la fracció de polièter estava enllaçada al copolímer i petites diferències als pics a 1030 i 1100 cm^{-1} que poden ser donades per la presència de grups hidroxil provinents de la hidròlisi i una diferent densitat d'entrecruament.

La formulació 1:1 tampoc es pot hidrolitzar completament però, a diferència de la formulació 2:1, després del procés d'hidròlisi no es recupera una matriu de DGEBA homopolimeritzada sinó que es troba dispersa en el medi d'hidròlisi. Tenint en compte que en aquesta formulació la meitat de la DGEBA pot arribar a copolimeritzar, la fracció de material hidrolitzable en la formulació 1:1 és aproximadament de 0.65.

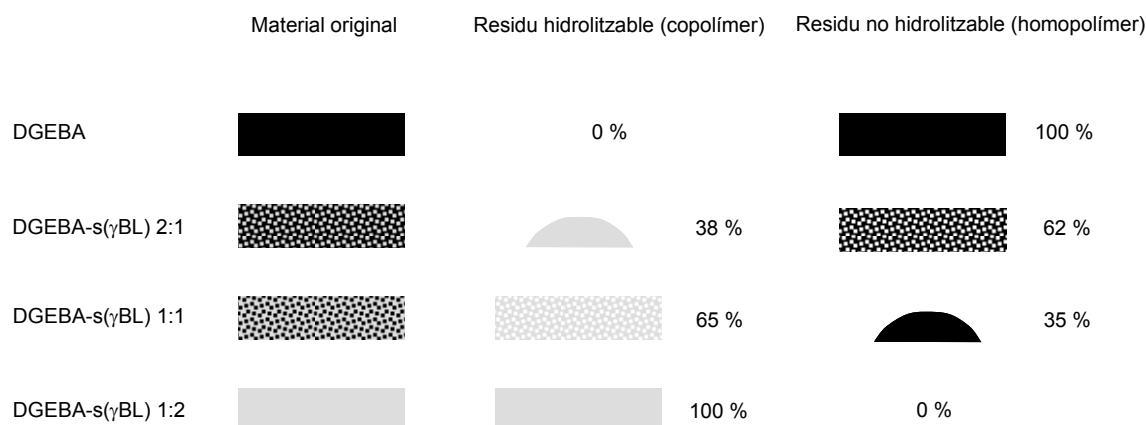


Figura III-47: Comparació de l'estructura qualitativa i de les fraccions soluble i insoluble de les diferents formulacions estudiades.

Tenint en compte les fraccions de residu hidrolitzable en la formulació 2:1 i la 1:1 i les propietats del residu no hidrolitzable, es pot afirmar que 1) en la formulació 2:1 la matriu del material està constituïda per l'homopolímer de DGEBA i el copolímer es troba homogèniament dispers a l'interior i 2) en la formulació 1:1 la matriu del material està constituïda pel copolímer i l'homopolímer es troba homogèniament dispers a l'interior. La Figura III-47 il·lustra de manera esquemàtica com la matriu del material evoluciona des de DGEBA homopolimeritzada en formulacions pobres en s(γ BL) fins al copolímer alternat DGEBA-s(γ BL) en formulacions riques en s(γ BL).

La fracció no hidrolitzada de la formulació 2:1 s'ha analitzat amb DSC i s'ha obtingut una T_g de 116°C, molt inferior a la de la DGEBA homopolimeritzada amb 5 phr de 1MI, que posa de manifest una xarxa amb una densitat d'entrecruament més baixa que la de la DGEBA homopolimeritzada, però més gran que la de la formulació 2:1 completament curada abans d'hidrolitzar. Tenint en compte que la fracció de copolímer d'aquesta formulació completament curada és del 38 %, es pot fer una estimació de la T_g de la formulació 2:1 com una mescla de copolímer i homopolímer de baixa densitat d'entrecruament a partir de les següents regles de mescla

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{cop}}{T_{g,cop}} + \frac{1-w_{cop}}{T_{g,homo}} \quad T_g = w_{cop} T_{g,cop} + (1-w_{cop}) T_{g,homo}$$

on w_{cop} és la fracció en massa del copolímer, $T_{g,cop}$ és la T_g de la fracció de copolímer i $T_{g,homo}$ és la T_g de la fracció d'homopolímer. Assumint una fracció de copolímer de 0.38, amb una T_g de 88°C i una T_g de l'homopolímer de 116°C, com s'ha vist, ambdues regles de mescla donen una T_g de 105 °C per a aquesta formulació, una mica més baixa de la que s'ha obtingut de 111°C (veure Taula III-9). En realitat la fracció de copolímer està sobreestimada ja que s'ha considerat que tota la DGEBA copolimeritzada és hidrolitzada, quan en realitat hi deu haver una fracció de DGEBA que ha participat en la copolimerització però que pertany a la fracció d'homopolímer i que per tant no seria solubilitzada. Tanmateix, la fracció no soluble té una T_g prou semblant a la de la formulació 2:1 curada com per assumir que el grau d'entrecreuament és molt similar. Tal i com s'ha vist als experiments amb DMTA (veure Figura III-34) i TMA (veure Figura III-36), les formulacions 2:1 són més homogènies i menys disperses que les formulacions sense s(γ BL); per tant, l'homopolimerització de la DGEBA restant en formulacions amb excés de DGEBA està fortament condicionada per la formació prèvia del copolímer, en contrast amb les formulacions de DGEBA amb 5 phr d'iniciador, amb una T_g molt més alta però també amb xarxes molt més disperses.

8 CONCLUSIONS

La polimerització aniònica de resines epoxi de tipus DGEBA amb amines terciàries com a iniciadors tèrmics està fortament condicionada pel contingut en oligòmer hidroxílic de la DGEBA, per l'amina terciària i pel programa de curat. Un contingut més gran en grups hidroxil afavoreix la iniciació i possibilita un curat més complet a temperatures més baixes. La capacitat regenerativa de les amines terciàries i les reaccions de terminació durant el curat poden limitar el grau de curat últim. El programa de curat pot influir en el balanç entre iniciació, regeneració i terminació, per tant en el grau de curat últim del material. La quantitat d'iniciador mínima per a garantir curat complet dependrà de tots aquests factors.

La copolimerització alternada de la DGEBA i la $s(\gamma\text{BL})$ sota catàlisi aniònica té lloc de manera preferent sobre l'homopolimerització de la DGEBA. La copolimerització té lloc a una velocitat més lenta degut a l'estabilitat i baixa reactivitat de l'anió carboxilat, que també redueix la probabilitat que hi hagi reaccions de terminació i regeneració. En les formulacions amb excés de DGEBA l'homopolimerització dels grups epoxi en excés només pot tenir lloc un cop s'esgota la $s(\gamma\text{BL})$. En les formulacions estequiomètriques només pot tenir lloc la copolimerització alternada de la DGEBA i la $s(\gamma\text{BL})$. La $s(\gamma\text{BL})$ no pot homopolimeritzar aniònicament i per tant no es pot superar la relació estequiomètrica.

L'obertura en tàndem de la $s(\gamma\text{BL})$ condueix a la formació d'estructures lineals flexibles que fan d'espaiador entre les unitats més rígides de DGEBA. Els materials completament curats són homogenis, presenten una $T_{g\infty}$ i una densitat d'entrecreuament més baixes, són menys dispersos i són més flexibles i tenaços.

La contracció química durant el curat disminueix amb la incorporació de la $s(\gamma\text{BL})$ degut a l'expansió de la $s(\gamma\text{BL})$ durant la seva obertura en tàndem. La reducció en la contracció química durant el curat redueix la formació de tensions internes durant aquesta etapa del procés. La reducció més significativa en la generació de tensions internes té lloc durant

l'etapa de refredament fins a la temperatura ambient degut a la reducció en la $T_{g\infty}$ dels materials completament curats en incorporar la s(γ BL).

L'efecte de la s(γ BL) en la gelificació dels materials és ambigu i depèn de la presència de grups hidroxil al sistema, en particular del contingut en oligòmer hidroxílic de la DGEBA. En general, com més grups hidroxil més alta la conversió a la gelificació degut a la reacció de transferència de cadena entre els grups hidroxil i l'anió alcòxid. Quan el contingut en oligòmer hidroxílic de la DGEBA és alt la transferència de cadena és determinant i la incorporació de la s(γ BL) provoca una reducció en la conversió a la gelificació. Quan el contingut en oligòmer hidroxílic de la DGEBA és més baix la transferència de cadena pot considerar-se negligible i la incorporació de la s(γ BL) provoca un augment en la conversió a la gelificació degut a la dilució de la DGEBA i l'augment de la relació iniciador-DGEBA. El temps de gelificació augmenta en incorporar s(γ BL) ja que la copolimerització té lloc a una velocitat més lenta.

La incorporació de la s(γ BL) redueix l'estabilitat tèrmica dels materials completament curats degut a la presència d'enllaços èster, més làbils que els enllaços èter resultants de l'homopolimerització de la DGEBA. Les formulacions estequiomètriques DGEBA-s(γ BL) condueixen a un copolímer alternat completament degradable per hidròlisi bàsica. En les formulacions amb excés de DGEBA només la fracció de copolímer alternat és degradable per hidròlisi bàsica. Per tant, s'obre una via per a la degradació hidrolítica controlada dels materials i la recuperació parcial o total de derivats dels monòmers de partida.

CONCLUSIONS

La modificació de resines epoxi mitjançant la seva copolimerització amb la spirobis lactona s(γ BL) permet l'obtenció de materials més flexibles, amb una contracció química reduïda i parcialment recuperables. L'ús de la tecnologia de fotocurat permet optimitzar en termes de temps i energia l'obtenció de materials amb propietats equivalents.

La tecnologia de fotocurat permet un curat més ràpid i eficient que el curat tèrmic a temperatures moderades degut a que la generació d'espècies actives està controlada per la intensitat i el temps d'irradiació i no per la temperatura. Generalment, el fotocurat ha de venir acompanyat d'un procés de postcurat tèrmic per tal de garantir un grau de curat complet ja que els materials poden vitrificar durant el procés de fotocurat. Aquest postcurat tèrmic pot tenir lloc en absència d'irradiació degut a la presència d'espècies vives que es desbloquegen durant el postcurat per desvitrificació.

La química dels processos de copolimerització epoxi-bis lactona, el desenvolupament de l'estructura en xarxa dels materials i les seves propietats finals estan fortament condicionats per la via catalítica i per la tecnologia de curat: 1) curat tèrmic aniònic fent servir amines terciàries com a iniciadors tèrmics, 2) curat tèrmic catiònic fent servir triflat d'iterbi com a iniciador tèrmic, 3) fotocurat catiònic fent servir sals de triarilsulfoni com a fotoiniciador.

Aniònicament, la copolimerització alternada entre la DGEBA i la s(γ BL) té lloc de manera preferent sobre l'homopolimerització de la DGEBA. La copolimerització alternada dona lloc a una estructura de polièster-cetona i l'homopolimerització a una estructura de polièter. En funció de les proporcions relatives d'un i altre component es poden tenir les següents possibilitats, en ordre creixent de contingut en s(γ BL): 1) homopolímer de DGEBA pur, 2) matriu de DGEBA homopolímer amb copolímer homogèniament dispers, 3) matriu de copolímer amb homopolímer de DGEBA homogèniament dispers i 4) copolímer pur. La incorporació i obertura de la s(γ BL) és completa sempre i quan la proporció de s(γ BL) no superi la relació estequiomètrica entre la DGEBA i la s(γ BL), ja que la s(γ BL) no pot homopolimeritzar.

Catiònicament, la copolimerització entre la DGEBA i la s(γ BL) és més complexa, ja que coexisteixen diferents processos alhora: 1) homopolimerització de la DGEBA, 2) copolimerització de la DGEBA i la s(γ BL) per donar lloc a monoSOE i bisSOE, 3) obertura de monoSOE, 4) obertura en doble tàndem del bisSOE i 5) obertura en tàndem de la s(γ BL). S'obté una estructura homogènia composta de polièter, polièster-èter i polièster-cetona, en funció de la contribució relativa de cadascuna de les espècies i dels processos. El grau d'incorporació de la s(γ BL) pot no ser complet en funció de la relació entre grups epoxi i s(γ BL), en especial en mostres fotocurades. L'absorció d'humitat ambiental durant i després del fotocurat pot modificar el grau de conversió i el mecanisme de curat degut al seu paper com a agent de transferència durant la polimerització catiònica de resines epoxi i obertura en tàndem de la s(γ BL). Aquesta absorció d'humitat està afavorida per la presència de grups èster a l'estructura del material, a formulacions amb BCDE com a resina epoxi base i a les formulacions molt riques en s(γ BL).

L'efecte de la s(γ BL) en la cinètica de curat és complex. Aniónicament, l'obertura de la s(γ BL) condueix a la formació d'un anió carboxilat més estable que fa disminuir la velocitat de reacció. Catiònicament, l'efecte depèn de la interacció entre l'iniciador i les diferents espècies. En els sistemes curats tèrmicament amb triflat d'iterbi la presència de la s(γ BL) afavoreix la formació d'espècies actives i accelera la reacció. En els sistemes fotocurats amb sals de triarilsulfoni no s'observa aquest efecte sinó un enlentiment provocat per la dilució de grups epoxi al medi reactiu.

La incorporació de la s(γ BL) condueix a materials amb una menor $T_{g\infty}$, una densitat d'entrecreuament més baixa i més flexibles i tenaços degut a la formació d'estructures lineals flexibles que actuen d'espaiadors entre les unitats de monòmer epoxi, que són les responsables de l'entrecreuament. Les condicions de curat tèrmic i fotocurat poden modificar la relació entre els processos d'iniciació i propagació i per tant influir en el desenvolupament de la xarxa i la $T_{g\infty}$ del material completament curat.

La introducció de s(γ BL) disminueix la contracció química durant el curat a una certa temperatura, tant per als sistemes tèrmics aniónics com per als tèrmics catiònics. Aquesta

disminució és deguda en el primer cas a l'obertura en tàndem expansiva de la $s(\gamma\text{BL})$ durant la copolimerització alternada i en el segon cas a les contribucions de l'obertura en doble tàndem del bisSOE i principalment en tàndem de la $s(\gamma\text{BL})$, ja que pot actuar com a monòmer expandible directament sense passar per l'etapa contractiva de formació del bisSOE.

Degut a la introducció d'enllaços èster més làbils que els enllaços èter, la incorporació de la $s(\gamma\text{BL})$ provoca en tots els casos una disminució en la seva estabilitat tèrmica. En els sistemes curats aniònicament aquesta disminució afecta a tota l'estructura del material. En els sistemes curats catiònicament només una part es veu afectada per la pèrdua d'estabilitat ja que l'estructura de polièter de la DGEBA homopolimeritzada degrada a una temperatura fixa. L'estabilitat tèrmica dels materials curats aniònicament és superior a la dels materials curats tèrmicament amb triflat d'iterbi però comparable a la dels materials fotocurats amb les sals de triarilsulfoni. La disminució en l'estabilitat tèrmica obre una via de cara a la recuperació parcial de materials per degradació tèrmica controlada. La presència d'enllaços èster a l'estructura obre una segona via de recuperació parcial o total dels materials mitjançant la seva hidròlisi bàsica, que permet obtenir precursors reutilitzables de la $s(\gamma\text{BL})$ i de la DGEBA.

Tot i que el procés de curat dels sistemes aniònics és més lent, aquests sistemes poden resultar més atractius que els equivalents catiònics degut al coneixement i el control més acurat del procés reactiu i de l'estructura del material. Es contempla, per tant, la possibilitat de millorar el procés de curat dels sistemes aniònics aprofitant els beneficis de la tecnologia de fotocurat mitjançant l'ús de fotoiniciadors aniònics basats en amines terciàries.

S'espera arribar a optimitzar el procés de curat de sistemes epoxi-bislactona en funció de les necessitats de processat i les propietats desitjades. Aquest balanç entre processat i propietats implica escollir 1) una relació adequada entre els monòmers epoxi i bislactona, 2) una via de catàlisi, àcida o bàsica, 3) un iniciador o fotoiniciador adient, 4) una tecnologia adequada, curat tèrmic o fotocurat i 5) unes condicions de procés, temperatura, radiació, entorn i altres consideracions addicionals derivades de l'ús de radiació en el cas del fotocurat.

REFERÈNCIES

1. *Thermal characterization of polymeric materials / edited by Edith A. Turi*. 2nd ed ed. 1997, San Diego: Academic Press.
2. R.K. Sathir i M.R. Luck, eds. *Expanding Monomers: Synthesis, Characterization and Applications*. 1992, CRC Press: Boca Raton, FL.
3. R. Gimenez, X. Fernandez-Francos, J.M. Salla, A. Serra, A. Mantecon, i X. Ramis, *New degradable thermosets obtained by cationic copolymerization of DGEBA with an s(γ -butyrolactone)*. *Polymer*, 2005. **46**(24): p. 10637-10647.
4. X. Fernandez, X. Ramis, i J.M. Salla, *Cationic copolymerization of cycloaliphatic epoxy resin with an spirobis lactone with lanthanum triflate as initiator: Kinetics of the curing process*. *Thermochimica Acta*, 2005. **438**(1-2): p. 144-154.
5. X. Fernandez, J.M. Salla, A. Serra, A. Mantecon, i X. Ramis, *Cationic copolymerization of cycloaliphatic epoxy resin with a spirobis lactone with lanthanum triflate as initiator: I. Characterization and shrinkage*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2005. **43**(15): p. 3421-3432.
6. X. Fernandez-Francos, J.M. Salla, A. Mantecon, A. Serra, i X. Ramis, *Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1,6-dioxaspiro[4.4]nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines, Part II: Thermo-mechanical properties and reworkability*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(4): p. 760-769.
7. X. Fernández-Francos, J.M. Salla, A. Mantecón, À. Serra, i X. Ramis, *Crosslinking of Mixtures of DGEBA with 1,6-Dioxaspiro[4,4]Nnan-2,7-Dione Initiated by Tertiary Amines. I. Study of the Reaction and Kinetic Analysis*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **109**: p. 2304-2315.
8. X. Fernandez-Francos, J.M. Salla, A. Cadenato, J.M. Morancho, A. Mantecon, A. Serra, i X. Ramis, *Influence of the initiating mechanism on the cationic photopolymerization of a cycloaliphatic epoxy resin with arylsulfonium salts*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(1): p. 16-25.
9. X. Fernandez-Francos, J.M. Salla, A. Cadenato, J.M. Morancho, A. Mantecon, A. Serra, i X. Ramis, *Novel thermosets obtained by UV-induced cationic copolymerization of DGEBA with an spirobis lactone*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(23): p. 5446-5458.
10. K.J. Ivin, a *Polymer Handbook*, J. Brandrup i E.H. Immergut, Editors. 1975, Wiley: New York.
11. R.T. Olsson, H.E. Bair, V. Kuck, i A. Hale, *Acceleration of the cationic polymerization of an epoxy with hexanediol*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004. **76**(2): p. 367-377.
12. L.E. Nielsen, *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.*, 1969. **C3** (1): p. 69-103.
13. C. Mas, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecon, i A. Serra, *Copolymerization of diglycidyl ether of bisphenol A with γ -butyrolactone catalyzed by ytterbium triflate: Shrinkage during curing*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2003. **41**(18): p. 2794-2808.

14. S. Gonzalez, X. Fernandez-Francos, J.M. Salla, A. Serra, A. Mantecon, i X. Ramis, *New thermosets obtained by cationic copolymerization of DGEBA with γ -caprolactone with improvement in the shrinkage. II Time-Temperature- Transformation (TTT) cure diagram*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(5): p. 3407-3416.
15. R. Riesen i H. Sommerauer, a *Mettler Application*. 1983.
16. A. Cadenato, J.M. Salla, X. Ramis, J.M. Morancho, L.M. Marroyo, i J.L. Martin, *Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques TTT diagram*. Journal of Thermal Analysis, 1997. **49**(1): p. 269-279.
17. X. Ramis i J.M. Salla, *Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1997. **35**(2): p. 371-388.
18. F. Chambon i H.H. Winter, *Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry*. Journal of Rheology, 1987. **31**(8): p. 683-697.
19. J.P. Eloundou, M. Feve, J.F. Gerard, D. Harran, i J.P. Pascault, *Temperature dependence of the behavior of an epoxy-amine system near the gel point through viscoelastic study. 1. Low-Tg epoxy-amine system*. Macromolecules, 1996. **29**(21): p. 6907-6916.
20. J.P. Eloundou, J.F. Gerard, D. Harran, i J.P. Pascault, *Temperature dependence of the behavior of a reactive epoxy-amine system by means of dynamic rheology. 2. High-Tg epoxy-amine system*. Macromolecules, 1996. **29**(21): p. 6917-6927.
21. H.H. Winter i F. Chambon, *Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point*. Journal of Rheology, 1986. **30**(2): p. 367-382.
22. D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers : their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions / by D.W. van Krevelen*. 3rd, completely rev. ed ed. 1990.
23. J. Lange, J.-A.E. Manson, i A. Hult, *Build-up of structure and viscoelastic properties in epoxy and acrylate resins cured below their ultimate glass transition temperature*. Polymer, 1996. **37**(26): p. 5859-5868.
24. J. Lange, S. Toll, J.A.E. Manson, i A. Hult, *Residual stress build-up in thermoset films cured above their ultimate glass transition temperature*. Polymer, 1995. **36**(16): p. 3135.
25. J. Lange, S. Toll, J.A.E. Manson, i A. Hult, *Residual stress build-up in thermoset films cured below their ultimate glass transition temperature*. Polymer, 1997. **38**(4): p. 809-815.
26. S. Vyazovkin i W. Linert, *False isokinetic relationships found in the nonisothermal decomposition of solids*. Chemical Physics, 1995. **193**(1-2): p. 109-118.
27. S. Vyazovkin, *Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: a view from a historical perspective*. International Reviews in Physical Chemistry, 2000. **19**(N1): p. 45-60.
28. S. Vyazovkin i C.A. Wight, *Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids*. International Reviews in Physical Chemistry, 1998. **17**(3): p. 407-433.
29. S. Vyazovkin i N. Sbirrazzuoli, *Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers*. Macromolecular Rapid Communications, 2006. **27**(18): p. 1515-1532.

-
30. S. Vyazovkin i C.A. Wight, *Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data*. *Thermochimica Acta*, 1999. **340-341**: p. 53-68.
 31. J.M. Salla, A. Cadenato, X. Ramis, i J.M. Morancho, *Thermoset Cure Kinetics by Isoconversional Methods*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999. **56(2)**: p. 771-781.
 32. J. Criado, P. Sánchez-Jiménez, i L. Pérez-Maqueda, *Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008. **92(1)**: p. 199-203.
 33. J.M. Salla, X. Ramis, J.M. Morancho, i A. Cadenato, *Isoconversional kinetic analysis of a carboxyl terminated polyester resin crosslinked with triglycidyl isocyanurate (TGIC) used in powder coatings from experimental results obtained by DSC and TMDSC*. *Thermochimica Acta*, 2002. **388(1-2)**: p. 355-370.
 34. X. Ramis, J.M. Salla, C. Mas, A. Mantecon, i A. Serra, *Kinetic Study by FTIR, TMA, and DSC of the Curing of a Mixture of DGEBA Resin and γ -Butyrolactone Catalyzed by Ytterbium Triflate*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **92(1)**: p. 381-393.
 35. X. Ramis, J.M. Salla, i J. Puiggali, *Kinetic studies on the thermal polymerization of N-chloroacetyl-11-aminoundecanoate potassium salt*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2005. **43(6)**: p. 1166-1176.
 36. N. Sbirrazzuoli i S. Vyazovkin, *Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data*. *Thermochimica Acta*, 2002. **388(1-2)**: p. 289-298.
 37. S. Vyazovkin, *Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature*. *Journal of Computational Chemistry*, 1997. **18(3)**: p. 393-402.
 38. S. Vyazovkin, *Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy*. *Journal of Computational Chemistry*, 2001. **22(2)**: p. 178-183.
 39. H. Friedman, *Journal of Polymer Science*, 1963. **6C**: p. 183.
 40. N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, A. Mititelu, C. Sladic, i L. Vincent, *A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003. **204(15)**: p. 1815-1821.
 41. G. Wisanrakkit i J.K. Gillham, *Glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high- T_g amine/epoxy systems Chemical and diffusion-controlled reaction kinetics*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990. **41(11-12)**: p. 2885-2929.
 42. C.D. Doyle, *Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1962. **6**: p. 639-642.
 43. J.H. Flynn i L.A. Wall, *A General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1966. **70A**: p. 487-523.
 44. T. Ozawa, *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965. **38**: p. 1881-1886.
 45. P. Murray i J. White, *Trans. Brot. Ceram. Soc.*, 1955(54): p. 204.
 46. T. Akihira i T. Sunose, *Transactions of Joint convention of Four Electrical Institutes*, 1969: p. 246.
 47. H.E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, 1957. **29**: p. 1702.
-

48. M.J. Starink, *The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods*. *Thermochimica Acta*, 2003. **404**(1-2): p. 163-176.
49. G.I. Senum i R.T. Yang, *Rational Approximation of the Integral of the Arrhenius Function*. *Journal of Thermal Analysis*, 1979. **11**: p. 445-447.
50. R.K. Agrawal, *Analysis of Non-isothermal Reactions Kinetics. I. Simple reactions*. *Thermochimica Acta*, 1992. **203**: p. 93-110.
51. R.E. Lyon, *An integral method of nonisothermal kinetic analysis*. *Thermochimica Acta*, 1997. **297**(1-2): p. 117.
52. A.W. Coats i J.P. Redfern, *Nature*, 1964. **201**(68).
53. L.A. Pérez-Maqueda i J.M. Criado, *The Accuracy of Senum and Yang's Approximations to the Arrhenius Integral*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000. **60**(3): p. 909-915.
54. L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez, i J.M. Criado, *Kinetic analysis of solid-state reactions: Precision of the activation energy calculated by integral methods*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2005. **37**(11): p. 658-666.
55. S. Vyazovkin, *Some confusion concerning integral isoconversional methods that may result from the paper by Budrugaec and Segal "some methodological problems concerning nonisothermal kinetic analysis of heterogeneous solid-gas reactions"*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2002. **34**(7): p. 418-420.
56. P. Budrugaec, D. Homentcovschi, i E. Segal, *Critical analysis of the isoconversional methods for evaluating the activation energy. I. Theoretical background*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001. **63**(2): p. 457-463.
57. J.M. Salla i X. Ramis, *Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures*. *Polymer Engineering and Science*, 1996. **36**(6): p. 835-851.
58. V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, i J. Lefebvre, *Three model-free methods for calculation of activation energy in TG*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004. **78**(3): p. 1009-1027.
59. S. Vyazovkin i D. Dollimore, *Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids*. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1996. **36**(1): p. 42.
60. M.J. Starink, *Activation energy determination for linear heating experiments: Deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral*. *Journal of Materials Science*, 2007. **42**(2): p. 483-489.
61. P. Budrugaec i E. Segal, *On the Nonlinear Isoconversional Procedures to Evaluate the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2004. **36**(2): p. 87-93.
62. P. Budrugaec, *Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002. **68**(1): p. 131-139.

-
63. A. Ortega, *A simple and precise linear integral method for isoconversional data*. *Thermochimica Acta*, 2008. **474**(1-2): p. 81-86.
 64. M.E. Ryan i A. Dutta, *Kinetics of epoxy cure: A rapid technique for kinetic parameter estimation*. *Polymer*, 1979. **20**(2): p. 203-6.
 65. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, i H. Kambe, *Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1970. **8**(6): p. 1357-1372.
 66. S. Sourour i M.R. Kamal, *Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics*. *Thermochimica Acta*, 1976. **14**(1-2): p. 41-59.
 67. B.A. Rozenberg, *Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amines*. *Advances in Polymer Science*, 1986. **75**: p. 113-165.
 68. S. Vyazovkin i N. Sbirrazzuoli, *Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry*. *Macromolecules*, 1996. **29**(6): p. 1867.
 69. P.I. Karkanias, I.K. Partridge, i D. Attwood, *Modelling the cure of a commercial epoxy resin for applications in resin transfer moulding*. *Polymer International*, 1996. **41**(2): p. 183-191.
 70. J. Criado, L. Pérez-Maqueda, F. Gotor, J. Málek, i N. Koga, *A unified theory for the kinetic analysis of solid state reactions under any thermal pathway*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003. **72**(3): p. 901-906.
 71. J.M. Criado i L.A. Pérez-Maqueda, *Sample controlled thermal analysis and kinetics*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005. **80**(1): p. 27-33.
 72. P. Budrugaec, E. Segal, L.A. Perez-Maqueda, i J.M. Criado, *The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **84**(2): p. 311-320.
 73. X. Ramis, J. Salla, A. Cadenato, i J. Morancho, *Simulation of isothermal cure of A powder coating*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003. **72**(2): p. 707-718.
 74. F.J. Gotor, J.M. Criado, J. Malek, i N. Koga, *Kinetic analysis of solid-state reactions: The universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments*. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000. **104**(46): p. 10777-10782.
 75. P. Budrugaec, A.L. Petre, i E. Segal, *Some problems concerning the evaluation of non-isothermal kinetic parameters solid-gas decompositions from thermogravimetric data*. *Journal of Thermal Analysis*, 1996. **47**(1): p. 123-134.
 76. P. Budrugaec i E. Segal, *Some methodological problems concerning nonisothermal kinetic analysis of heterogeneous solid-gas reactions*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2001. **33**(10): p. 564-573.
 77. P. Budrugaec i E. Segal, *On the use of Diefallah's composite integral method for the non-isothermal kinetic analysis of heterogeneous solid-gas reactions*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005. **82**(3): p. 677-680.
-

78. E.-H.M. Diefallah, *Kinetic analysis of thermal decomposition reactions : Part VI. Thermal decomposition of manganese(II) acetate tetrahydrate*. *Thermochimica Acta*, 1992. **202**: p. 1-16.
79. J.M. Criado, J. Málek, i A. Ortega, *Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data*. *Thermochimica Acta*, 1989. **147**(2): p. 377-385.
80. J.M. Criado, *Kinetic analysis of DTG data from master curves*. *Thermochimica Acta*, 1978. **24**(1): p. 186-189.
81. T. Ozawa, *Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis*. 1970. **2**(3): p. 301-24.
82. A. Cadenato, J. Morancho, X. Fernández-Francos, J. Salla, i X. Ramis, *Comparative kinetic study of the non-isothermal thermal curing of bis -GMA/TEGDMA systems*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007. **89**(1): p. 233-244.
83. A.I. Lesnikovich i S.V. Levchik, *Method of Finding Invariant Values of Kinetic Parameters*. *Journal of Thermal Analysis*, 1983. **27**(1): p. 89-93.
84. O.C. Mocioiu, M. Zaharescu, G. Jitianu, i P. Budrugaec, *Kinetic parameters determination in non-isothermal conditions for the crystallisation of a silica-soda-lead glass*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006. **86**(2): p. 429-436.
85. X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, i J.M. Salla, *Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC*. *Polymer*, 2003. **44**(7): p. 2067-2079.
86. P. Kubisa i S. Penczek, *Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers*. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 1999. **24**(10): p. 1409-1437.
87. L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, i J.P. Pascault, *Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol a*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1994. **32**(8): p. 1447-1458.
88. J.M. Salla, X. Fernandez-Francos, X. Ramis, C. Mas, A. Mantecon, i A. Serra, *Influence of the proportion of ytterbium triflate as initiator on the mechanism of copolymerization of DGEBA epoxy resin and γ -butyrolactone*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008. **91**(2): p. 385-393.
89. S. Chikaoka, T. Takata, i T. Endo, *Cationic ring-opening polymerization of spiroorthoester. Polymer structure, polymerization mechanism, and volume change on polymerization*. *Macromolecules*, 1992. **25**(2): p. 625-628.
90. R. Cervellera, X. Ramis, J.M. Salla, A. Serra, i A. Mantecon, *New thermosets obtained by copolymerization of DGEBA with 1,5,7,11-tetraoxaspiro[5,5]undecane catalyzed by lanthanide triflates*. *Polymer*, 2005. **46**(18): p. 6878-6887.
91. C. Mas, A. Mantecon, A. Serra, X. Ramis, i J.M. Salla, *Influence of lanthanide triflate compounds on formation of networks from DGEBA and γ -butyrolactone*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2004. **42**(15): p. 3782-3791.
92. C. Mas, A. Mantecon, A. Serra, X. Ramis, i J.M. Salla, *Improved thermosets obtained from cycloaliphatic epoxy resins and γ -butyrolactone with lanthanide triflates as initiators. I. Study of curing by differential scanning calorimetry and fourier transform infrared*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2005. **43**(11): p. 2337-2347.

-
93. S. Gonzalez, X. Fernandez-Francos, J.M. Salla, A. Serra, A. Mantecon, i X. Ramis, *New thermosets obtained by the cationic copolymerization of diglycidyl ether of bisphenol a with γ -caprolactone with an improvement in the shrinkage. I. Study of the chemical processes and physical characteristics*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2007. **45**(10): p. 1968-1979.
94. L. Gonzalez, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecon, i A. Serra, *Reduction of the shrinkage of thermosets by the cationic curing of mixtures of diglycidyl ether of bisphenol A and 6,6-dimethyl-(4,8-dioxaspiro[2.5]octane- 5,7-dione)*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006. **44**(23): p. 6869-6879.
95. L. Gonzalez, X. Ramis, J.M. Salla, A. Serra, i A. Mantecon, *New thermosets obtained from DGEBA and Meldrum acid with lanthanum and ytterbium triflates as cationic initiators*. European Polymer Journal, 2008. **44**(5): p. 1535-1547.
96. M. Arasa, X. Ramis, J.M. Salla, A. Serra, i A. Mantecón, *Study of the copolymerization of DGEBA and two bicyclic bis(γ -lactone)s using rare earth metal triflates as initiators by infrared spectroscopy*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2009: p. (submitted).
97. M. Arasa, X. Ramis, J.M. Salla, A. Serra, i A. Mantecón, *Cationic copolymerization of DGEBA with two bicyclic bis([gamma]-lactone) derivatives using rare earth metal triflates as initiators*. Polymer, 2009. **50**(8): p. 1838-1845.
98. R. Cervellera, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecon, i A. Serra, *Curing of mixtures of epoxy resins and 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one with several initiators*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(3): p. 2086-2093.
99. M. Arasa, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecon, i A. Serra, *A study of the degradation of ester-modified epoxy resins obtained by cationic copolymerization of DGEBA with γ -lactones initiated by rare earth triflates*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(12): p. 2214-2222.
100. L. Gonzalez, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecon, i A. Serra, *The degradation of new thermally degradable thermosets obtained by cationic curing of mixtures of DGEBA and 6,6-dimethyl (4,8-dioxaspiro[2.5]octane-5,7-dione)*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(4): p. 596-604.
101. C. Decker, *Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing*. Macromolecular Rapid Communications, 2002. **23**(18): p. 1067-1093.
102. J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, Polymerization and Photocuring - Fundamentals and Applications*. 1995: Hanser Publishers.
103. C. Decker, T. Nguyen, T. Viet, i H.P. Thi, *Photoinitiated cationic polymerization of epoxides*. Polymer International, 2001. **50**(9): p. 986-997.
104. C.E. Corcione, A. Greco, i A. Maffezzoli, *Photopolymerization kinetics of an epoxy-based resin for stereolithography*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(6): p. 3484-91.
105. K. Dietliker, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka, D. Hristova, G. Gescheidt, i G. Rist, *New Developments in Photoinitiators*. Macromolecular Symposia, 2004. **217**(1): p. 77-98.
106. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, i E. Weber-Koehl, *UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems*. Polymer, 2001. **42**(13): p. 5531-5541.
-

107. W.D. Cook, *Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photopolymerization*. Polymer, 1992. **33**(10): p. 2152-2161.
108. T.F. Scott, W.D. Cook, i J.S. Forsythe, *Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature*. Polymer, 2002. **43**(22): p. 5839-5845.
109. J.M. Morancho, A. Cadenato, X. Fernandez-Francos, J.M. Salla, i X. Ramis, *Isothermal kinetics of photopolymerization and thermal polymerization of bis-GMA/TEGDMA resins*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **92**(2): p. 513-522.
110. J.V. Crivello, *Discovery and development of onium salt cationic photoinitiators*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1999. **37**(23): p. 4241-4254.
111. L. Lecamp, C. Pavillon, P. Lebaudy, i C. Bunel, *Influence of temperature and nature of photoinitiator on the formation kinetics of an interpenetrating network photocured from an epoxide/methacrylate system*. European Polymer Journal, 2005. **41**(1): p. 169-176.
112. M.J.M. Abadie, N.K. Chia, i F. Boey, *Cure kinetics for the ultraviolet cationic polymerization of cycloaliphatic and diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy systems with sulfonium salt using an auto catalytic model*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**(7): p. 1587-1591.
113. G.R. Tryson i A.R. Shultz, *Calorimetric Study of Acrylate Photopolymerization*. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 1979. **17**(12): p. 2059-2075.
114. A. Maffezzoli i R. Terzi, *Effect of irradiation intensity on the isothermal photopolymerization kinetics of acrylic resins for stereolithography*. Thermochimica Acta, 1998. **321**(1-2): p. 111-121.
115. X. Ramis, J.M. Morancho, A. Cadenato, J.M. Salla, i X. Fernandez-Francos, *Effect of oxygen on the photopolymerization of a mixture of two dimethacrylates*. Thermochimica Acta, 2007. **463**(1-2): p. 81-86.
116. T. Scherzer, *Real-time FTIR-ATR spectroscopy of photopolymerization reactions*. Macromolecular Symposia, 2002. **184**(1): p. 79-98.
117. B. Falk, S.M. Vallinas, i J.V. Crivello, *Monitoring photopolymerization reactions with optical pyrometry*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003. **41**(4): p. 579-596.
118. C. Peinado, E.F. Salvador, T. Corrales, P. Bosch, i F. Catalina, *Fluorescent Probes for Monitoring the Pulsed-Laser-Induced Photocuring of Poly(urethane acrylate)-Based Adhesives*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(5): p. 1227-1238.
119. J. Lange, *Viscoelastic properties and transitions during thermal and UV cure of a methacrylate resin*. Polymer Engineering & Science, 1999. **39**(9): p. 1651-1660.
120. J. Chen i M.D. Soucek, *Ultraviolet curing kinetics of cycloaliphatic epoxide with real-time fourier transform infrared spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(9): p. 2485-2499.
121. M.D. Soucek i J. Chen, *Model for the effects of water on the cationic UV-curing of cyclohexyl epoxides*. Journal of Coatings Technology, 2003. **75**(937): p. 49-58.
122. C.C. Chappelow, C.S. Pinzino, L. Jeang, C.D. Harris, A.J. Holder, i J.D. Eick, *Photoreactivity of expanding monomers and epoxy-based matrix resin systems*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76**(11): p. 1715-1724.

-
123. T.H. Chiang i T.E. Hsieh, *A study of monomer's effect on adhesion strength of UV-curable resins*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006. **26**(7): p. 520-531.
124. J.V. Crivello, *Cationic photopolymerization of alkyl glycidyl ethers*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006. **44**(9): p. 3036-3052.
125. J.V. Crivello i S. Liu, *Photoinitiated cationic polymerization of epoxy alcohol monomers*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2000. **38**(3): p. 389-401.
126. J.V. Crivello i U. Varlemann, *Structure and Reactivity Relationships in the Photoinitiated Cationic Polymerization of 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3 prime ,4 prime -epoxycyclohexane Carboxylate*. ACS Symposium Series, 1997. **673**: p. 82-94.
127. Y.-M. Kim, L.K. Kostanski, i J.F. MacGregor, *Photopolymerization of 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3 prime ,4 prime -epoxycyclohexane carboxylate and tri (ethylene glycol) methyl vinyl ether*. Polymer, 2003. **44**(18): p. 5103-5109.
128. Y.-M. Kim, L. Kris Kostanski, i J.F. MacGregor, *Kinetic studies of cationic photopolymerizations of cycloaliphatic epoxide, triethyleneglycol methyl vinyl ether, and cyclohexene oxide*. Polymer Engineering and Science, 2005. **45**(11): p. 1546-1555.
129. R. Lazauskaite, G. Buika, J.V. Grazulevicius, i R. Kavaliunas, *Cationic photopolymerization of 1,2-epoxy-6-(9-carbazolyl)-4-oxahexane*. European Polymer Journal, 1998. **34**(8): p. 1171-1176.
130. A. Maffezzoli, C.E. Corcione, i A. Greco, *Time-temperature and time-irradiation intensity superposition for photopolymerization of an epoxy based resin*. Polymer, 2005. **46**(19): p. 8018-27.
131. R.E. Smith, C.S. Pinzino, C.C. Chappelow, A.J. Holder, E.L. Kostoryz, J.R. Guthrie, M. Miner, D.M. Yourtee, i J.D. Eick, *Photopolymerization of an Expanding Monomer with an Aromatic Dioxirane*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(1): p. 62-71.
132. W.D. Wan Rosli, R.N. Kumar, S. Mek Zah, i M.M. Hilmi, *UV radiation curing of epoxidized palm oil-cycloaliphatic diepoxide system induced by cationic photoinitiators for surface coatings*. European Polymer Journal, 2003. **39**(3): p. 593-600.
133. J.V. Crivello i R. Acosta Ortiz, *Synthesis of epoxy monomers that undergo synergistic photopolymerization by a radical-induced cationic mechanism*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001. **39**(20): p. 3578-3592.
134. J.-S. Chen, C.K. Ober, M.D. Poliks, Y. Zhang, U. Wiesner, i C. Cohen, *Controlled degradation of epoxy networks: Analysis of crosslink density and glass transition temperature changes in thermally reworkable thermosets*. Polymer, 2004. **45**(6): p. 1939-1950.
135. J.V. Crivello, *Design and synthesis of multifunctional glycidyl ethers that undergo frontal polymerization*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006. **44**(21): p. 6435-6448.
136. J.V. Crivello i R. Acosta Ortiz, *Design and synthesis of highly reactive photopolymerizable epoxy monomers*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001. **39**(14): p. 2385-2395.
137. V. Sipani i A.B. Scranton, *Dark-cure studies of cationic photopolymerizations of epoxides: Characterization of the active center lifetime and kinetic rate constants*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003. **41**(13): p. 2064-2072.
-

138. G.A. Miller, L. Gou, V. Narayanan, i A.B. Scranton, *Modeling of photobleaching for the photoinitiation of thick polymerization systems*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2002. **40**(6): p. 793-808.
139. V.V. Ivanov i C. Decker, *Kinetic study of photoinitiated frontal polymerization*. Polymer International, 2001. **50**(1): p. 113-118.
140. W. Saiyasombat, R. Molloy, T.M. Nicholson, A.F. Johnson, I.M. Ward, i S. Poshyachinda, *Ring strain and polymerizability of cyclic esters*. Polymer, 1998. **39**(23): p. 5581-5585.
141. M. Arasa, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecon, i A. Serra, *FTIR/ATR study of the copolymerization of diglycidyl ether of bisphenol a with methyl-substituted γ -lactones catalyzed by rare earth triflate initiators*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2007. **45**(11): p. 2129-2141.
142. J.H. Oh, J. Jang, i S.-H. Lee, *Curing behavior of tetrafunctional epoxy resin/hyperbranched polymer system*. Polymer, 2001. **42**(20): p. 8339-8347.
143. L. Matejka, K. Dusek, P. Chabanne, i J.P. Pascault, *Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol A. III. Comparison of the theory with experiment*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(4): p. 665-672.
144. J.S. Chen, C.K. Ober, i M.D. Poliks. *Reworkable thermosets: enabling disassembly of microelectronic components*. 2000. Washington, DC, USA: American Chemical Society, Washington, DC, USA.
145. J.S. Chen, C.K. Ober, i M.D. Poliks, *Characterization of thermally reworkable thermosets: Materials for environmentally friendly processing and reuse*. Polymer, 2002. **43**(1): p. 131-139.
146. S. Chikaoka, T. Takata, i T. Endo, *New aspects of cationic polymerization of spiroorthoester. Cationic single ring-opening polymerization and equilibrium polymerization*. Macromolecules, 1991. **24**(25): p. 6558-6562.
147. X. Fernández-Francos, J.M. Salla, A. Cadenato, J.M. Morancho, A. Serra, A. Mantecón, i X. Ramis, *A new strategy for controlling shrinkage of DGEBA resins cured by cationic copolymerization with hydroxyl-terminated hyperbranched polymers and ytterbium triflate as an initiator*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **111**(6): p. 2822-2929.
148. J.M. Barton, I. Hamerton, B.J. Howlin, J.R. Jones, i S. Liu, *Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents*. Polymer, 1998. **39**(10): p. 1929-1937.
149. R.F. Brady, Jr. i A.M. Sikes, *Anionic copolymerization of bislactone end-capped diols with the diglycidyl ether of bisphenol A*. Macromolecules, 1991. **24**(3): p. 688-692.
150. A.M. Sikes i R.F. Brady, Jr., *Controlled shrinkage polymers. Characterization of epoxy resins cured with spirobislactones*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1990. **28**(9): p. 2533-2546.
151. K. Chung, T. Takata, i T. Endo, *Anionic alternating ring-opening copolymerization of spirocyclic bis(γ -lactone)s with bisepoxides and volume change during the copolymerization*. Macromolecules, 1995. **28**(5): p. 1711-1713.

-
152. A. Tadokoro, T. Takata, i T. Endo, *Anionic ring-opening alternating copolymerization of a bicyclic bis(γ -lactone) with an epoxide: a novel ring-opening polymerization of a monomer containing a γ -lactone structure*. *Macromolecules*, 1993. **26**(17): p. 4400-4406.
153. J.M. Barton, I. Hamerton, B.J. Howlin, J.R. Jones, i S. Liu, *Studies of temperature and time-dependent network formation in commercial epoxy resins using modified imidazole curing agents*. *Polymer International*, 1996. **41**(2): p. 159-168.
154. I.E. Dell'Erba i R.J.J. Williams, *Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine*. *Polymer Engineering and Science*, 2006. **46**(3): p. 351-359.
155. M.S. Heise i G.C. Martin, *Curing mechanism and thermal properties of epoxy-imidazole systems*. *Macromolecules*, 1989. **22**(1): p. 99-104.
156. M.S. Heise i G.C. Martin, *Analysis of the cure kinetics of epoxy/imidazole resin systems*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990. **39**(3): p. 721-738.
157. S.K. Ooi, W.D. Cook, G.P. Simon, i C.H. Such, *DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents*. *Polymer*, 2000. **41**(10): p. 3639-3649.
158. F. Ricciardi, W.A. Romanchick, i M.M. Joullie, *Mechanism of Imidazole Catalysis in the Curing of Epoxy Resins*. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1983. **21**(5): p. 1475-1490.
159. M. Murayama, F. Sanda, i T. Endo, *Anionic ring-opening polymerization of a cyclic carbonate having a norbornene structure with amine initiators*. *Macromolecules*, 1998. **31**(3): p. 919-923.
160. T. Takata, K. Chung, A. Tadokoro, i T. Endo, *Anionic copolymerization of bicyclic bis(γ -lactone)s with epoxides and volume change during the copolymerization*. *Macromolecules*, 1993. **26**(24): p. 6686-6687.
161. A. Sudo, K. Uenishi, i T. Endo, *Imidazole-promoted copolymerization of epoxide and 3,4-dihydrocoumarin and its application to a high-performance curing system*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(16): p. 3798-3802.
162. M.S. Heise, G.C. Martin, i J.T. Gotro, *Characterization of imidazole-cured epoxy-phenol resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991. **42**(6): p. 1557-1566.
163. M. Perez, J.A. Reina, A. Serra, i J.C. Ronda, *Chemical modification of poly(epichlorohydrin) with phenolate. Studies of the side reactions*. *Acta Polymerica*, 1998. **49**(6): p. 312-318.
164. A.A. Yevstropov, B.V. Lebedev, Y.G. Kiparisova, V.A. Alekseyev, i G.A. Stashina, *Thermodynamic Parameters by Transformation of γ -butyrolactone into poly- γ -butyrolactone at Normal Pressure in the Range of 0-400 degree K*. *Polymer Science USSR (English Translation of Vysokomolekulyarnye Soyedineniya Series A)*, 1980. **22**(11): p. 2685-2692.
165. H. Morikawa, A. Sudo, H. Nishida, i T. Endo, *Volume-expandable monomer 5,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-one: Its copolymerization behavior with epoxide and its applications to shrinkage-controlled epoxy-curing systems*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **96**(2): p. 372-378.
166. R. Cervellera, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecon, i A. Serra, *N,N-dimethylaminopyridine as initiator in the copolymerization of diglycidylether of bisphenol a with six-membered cyclic carbonates*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2006. **44**(9): p. 2873-2882.
-

167. T. Zhou, M. Gu, Y. Jin, i J. Wang, *Mechanism and Kinetics of Epoxy-Imidazole Cure Studied with Two Kinetic Methods*. *Polymer Journal*, 2005. **37**(11): p. 833-840.
168. D.R. Miller, E.M. Valles, i C.W. Macosko, *Calculation of Molecular Parameters for Stepwise Polyfunctional Polymerization*. *Polymer Engineering and Science*, 1979. **19**(4): p. 272-283.
169. G.G. Odian, *Principles of polymerization*. 4th ed. ed. 2004.
170. K. Dusek, S. Lunak, i L. Matejka, *Gelation in the Curing of Epoxy Resins with Anhydrides*. *Polymer Bulletin (Berlin)*, 1982. **7**(2-3): p. 145-152.

ÍNDIX DE TAULES

Taula I-1: Intensitats d'irradiació en mW/cm^2 mesurades amb el mètode de la càpsula amb grafit (I_{grafit}) i amb el radiòmetre (I_{365}) per a la font utilitzada en el muntatge del fotoDSC.	34
Taula I-2: Resum dels paràmetres fets servir per a trobar les tensions generades durant el procés i refredament d'un recobriments.....	51
Taula I-3: Valors típics fixats per a alguns paràmetres del model.....	51
Taula I-4: Models i famílies de models cinètics en forma diferencial $f(x)$ o integral $g(x)$ utilitzades. Les famílies de models D, R i A representen models difusius, de contracció i de tipus Avrami respectivament.	82
Taula I-5: Aplicació del mètode compost diferencial per a la determinació del model cinètic del procés problema.	95
Taula I-6: Paràmetres de compensació del model cinètic per a les diferents velocitats d'escalfament i determinació dels paràmetres invariants E_{inv} i $\ln k_{0,\text{inv}}$	99
Taula I-7: Energies d'activació i factors preexponencials per als diferents models a diferents velocitats d'escalfament obtinguts mitjançant el mètode de regressió diferencial.....	100
Taula I-8: Aplicació del mètode de compensació de conversió per a la determinació del model cinètic del procés problema.	103
Taula II-1: Composició de les diferents formulacions en relació molar DGEBA-s(γ BL) i en equivalent d'iniciador per epoxi. La calor total de reacció s'ha calculat en J/g i en kJ/ee ^a suposant que tot el calor es pot assignar a l'obertura dels anells epoxi. S'ha calculat la ^b calor teòrica tenint en compte que la contribució de cada anell de la s(γ BL) és de $15.4 \text{ kJ}/\text{eq}$ [140] i els grups epoxi contribueixen amb $106.3 \text{ kJ}/\text{ee}$	122
Taula II-2: Aproximació del model cinètic, mitjançant el mètode compost diferencial al conjunt de corbes dinàmiques, de les formulacions amb s(γ BL). Totes les formulacions s'han aproximat a un model R-n. E_{iso} és l'energia d'activació mitjana a l'interval considerat, E_{model} i $\ln A_{\text{model}}$ són l'energia d'activació i el factor preexponencial del model en aquest interval, n és l'índex del model i r^2 és el coeficient de correlació del model amb les dades experimentals.....	133
Taula II-3: Càlcul a 150°C i $x=0.5$ de la velocitat dx/dt de les diferents formulacions a partir de les dades isoconversionals diferencials, i la constant cinètica k a 150°C assumint un model R2 vàlid per a totes les formulacions, a partir de les dades obtingudes mitjançant el mètode compost diferencial.	134
Taula II-4: Propietats tèrmiques mecàniques de les diferents formulacions obtingudes mitjançant DSC i DMTA.	135
Taula II-5: Conversions a la gelificació determinades ^a amb reometria multifreqüència per a una DGEBA de $381 \text{ g}/\text{mol}$ ($x_{\text{gel, reometria}}$) i ^b amb TMA en modalitat dinàmica oscil·latòria a $2 \text{ K}/\text{min}$ per a una DGEBA de $374 \text{ g}/\text{mol}$ ($x_{\text{gel, TMA}}$). ^c Els temps de gel s'han determinat per a les formulacions de DGEBA de 374	

g/mol a les conversions obtingudes per TMA i la simulació isotèrmica a partir de dades isoconversionals diferencials a les temperatures corresponents.....	138
Taula II-6: Densitats de les formulacions abans de curar i després de curar i la contracció experimentada mesurada en condicions ambientals.....	139
Taula II-7: Densitats de les formulacions abans de curar ($\rho_{monòmer}$) i després de curar ($\rho_{polímer}$) i la contracció experimentada estimades a 150°C total i posterior a la gelificació.....	140
Taula II-8: Càlcul de les tensions generades durant el curat a 150°C de diferents formulacions segons el cas pràctic exposat al capítol I.....	140
Taula II-9: Calors de reacció recollits durant el fotocurat (Δh_{UV}) d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i durant el posterior postcurat tèrmic (Δh_{post}) a 10 K/min, la suma dels quals és Δh_{total}	144
Taula II-10: Calors de reacció recollits durant el fotocurat (Δh_{UV}) d'una formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i durant el posterior postcurat tèrmic (Δh_{post}) a 10 K/min, la suma dels quals és Δh_{total}	146
Taula II-11: Calors de reacció en J/g detectades durant el fotocurat a diferents temperatures i amb una intensitat d'irradiació de 20 mW/cm ² d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador.....	148
Taula II-12: Calors de reacció en J/g detectades durant el fotocurat a diferents temperatures i amb una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm ² d'una formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador.....	150
Taula II-13: Composició (en fracció de massa i equivalents d'epoxi, ee/g) i calor de reacció total (en kJ/ee) de diferents formulacions de BCDE amb C3diol i PEG400 fotocurades amb fotoDSC a 80°C i 20 mW/cm ² d'intensitat i postcurades dinàmicament. Addicionalment es compara una formulació de DGEBA.....	152
Taula II-14: Conversions dels diferents grups reactius de mostres de la formulació DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades amb fotoDSC a diferents temperatures. Mostres de 1.5 i 4.5 mg cobertes amb discs de polipropilè (entre parèntesis, a l'encapçalament, gruix aproximat).....	164
Taula II-15: Conversions dels diferents grups reactius de mostres de la formulació DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades amb fotoDSC a diferents temperatures un cop postcurades. Mostres de 1.5 i 4.5 mg cobertes amb discs de polipropilè (entre parèntesis, a l'encapçalament, gruix aproximat).....	165
Taula II-16: Temperatures de transició vítria $T_{g\infty}$ en °C de formulacions de BCDE i DGEBA amb diferents relacions molars de s(γ BL) i 1 phr de TAS-Sb. Mostres fotocurades a 80°C i 20 mW/cm ² d'intensitat d'irradiació i postcurades dinàmicament a 10 K/min fins a 250°C.....	174
Taula II-17: Calors residuals i conversions durant el postcurat tèrmic amb DSC a 10 K/min de mostres fotocurades a l'estufa UV i envellides en diferents condicions.....	181
Taula II-18: Densitats en g/cm ³ de mostres fotocurades a l'estufa UV abans (UV) i després de postcurar (UV+post) dinàmicament al DSC a 10 K/min, per a formulacions de BCDE i DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb.....	182

Taula II-19: Densitats ρ i canvi de volum Δv de mostres fotocurades a diferents temperatures, abans (subíndex <i>UV</i>) i després de postcurar (subíndex <i>post</i>), mesurades a temperatura ambient.	184
Taula III-1: Calors de reacció de DGEBA de 364 g/mol amb 2 i 5 phr de 1MI i DMAP com a iniciador tèrmic. Mostres curades dinàmicament a 10 K/m fins a 250°C en atmosfera de nitrogen ([6, 7]).....	197
Taula III-2: Composició en equivalents d'epoxi respecte l'iniciador (<i>eq epoxi/ini</i>) i en equivalents de grups hidroxil respecte l'iniciador (<i>eq OH/ini</i>) i calors de reacció de les formulacions amb DGEBA de 348, 364 i 381 g/mol i 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciador tèrmic. Mostres curades dinàmicament a 10 K/m fins a 200°C (DMAP) i 250°C (1MI) en atmosfera de nitrogen.....	198
Taula III-3: Resum de les formulacions amb DGEBA de 364 g/mol on s'indiquen la relacions en equivalents epoxi-bislaetona <i>eq_{epoxi} : eq_{s(γBL)}</i> i la calor de reacció durant el curat dinàmic a 10 K/min fins a 250°C en J/g i en kJ per equivalent d'epoxi (kJ/ee).....	220
Taula III-4: Resum de les formulacions amb DGEBA de 364 g/mol on s'indiquen les relacions entre equivalents de grups epoxi i iniciador <i>eq_{epoxi} : eq_{ini}</i> i grups entre grups hidroxil i iniciador <i>eq_{OH} : eq_{ini}</i>	226
Taula III-5: Composició de formulacions DGEBA-s(γBL), relació molar 1:2 fent servir DGEBA de 348 i 381 g/mol i 2 phr de MI i DMAP com a iniciador, en equivalents (epoxi-iniciador <i>eq_{epoxi} : eq_{ini}</i> , grups hidroxil-iniciador <i>eq_{OH} : eq_{ini}</i>).	228
Taula III-6: Aproximació del model cinètic, mitjançant la modificació diferencial del mètode de Coats-Redfern al conjunt de corbes dinàmiques, de les formulacions amb s(γBL) durant l'etapa de copolimerització epoxi-bislaetona. Totes les formulacions s'han aproximat a un model autocatalític $n+m=2$. E_{iso} és l'energia d'activació mitjana a l'interval considerat, E_{model} i $\ln A_{model}$ són l'energia d'activació i el factor preexponencial del model en aquest interval, n és l'índex del model i r^2 és el coeficient de correlació del model amb les dades experimentals.....	242
Taula III-7: Aproximació del model cinètic de les formulacions sense s(γBL) a un model autocatalític $n+m=3$. E_{iso} és l'energia d'activació mitjana a l'interval considerat, E_{model} i $\ln A_{model}$ són l'energia d'activació i el factor preexponencial del model en aquest interval, n és l'índex del model i r^2 és el coeficient de correlació del model amb les dades experimentals.....	244
Taula III-8: Constants cinètiques a diferents temperatures de l'homopolimerització de DGEBA amb 5 phr d'iniciador (model autocatalític $n+m=3$, $n=2$) i copolimerització DGEBA-s(γBL) amb 2 phr d'iniciador (model autocatalític $n+m=2$, $n=1.5$).	244
Taula III-9: Resum de les $T_{g\infty}$ de les diferents formulacions amb DGEBA de 364 g/mol per a diferents programes de curat. T_{fi} és la temperatura final durant el curat o postcurat dinàmic de les mostres.....	248
Taula III-10: Estimació de la massa molecular entre punts d'entrecruament de les diferents formulacions a partir de les dades de densitat i les propietats termomecàniques obtingudes amb TMA i DMTA. ρ_0 és la densitat de la mostra curada a temperatura ambient mesurada amb picnòmetre, ρ és la densitat extrapolada a la temperatura T obtinguda a partir de ρ_0 i les corbes TMA, $\log E_r'$ és el mòdul relaxat mesurat a la temperatura T amb DMTA.	252

Taula III-11: Paràmetres de gelificació (x_{gel} , T_g i E_{gel}) de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciador i DGEBA de 348 i 381 g/mol. ^a Els valors d'energia d'activació s'han comparat amb valors calculats a partir de dades DSC dinàmiques, a la mateixa conversió, amb DGEBA de 364 g/mol i fent servir 2 phr de 1MI o ^b 5 phr de 1MI. ^c Aquestes formulacions s'han analitzat amb TMA, la conversió a la gelificació és el valor inicial de l'interval mostrat, d'acord amb el criteri establert anteriorment.	258
Taula III-12: Contracció total a temperatura ambient per a les formulacions de DGEBA amb 5 phr d'iniciador i DGEBA-s(γ BL) amb 2 phr d'iniciador. Mostres curades 1 h a 150°C i postcurades dinàmicament fins a 200°C. ρ_0 i ρ_∞ són les densitats a temperatura ambient abans i després de curar respectivament.	265
Taula III-13: Contracció química a 150°C i contracció total incloent el refredament fins a temperatura ambient de les diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) fent servir 1MI com a iniciador.	267
Taula III-14: Resum dels paràmetres i resultats obtinguts a l'estudi de tensions generades durant el procés i refredament d'un recobriments.	267

ÍNDEX DE FIGURES

Figura 0-1: Exemple de diagrama TTT genèric de materials termoestables, adaptat de [1].....	19
Figura I-1: Fotografies del calorímetre Mettler DSC822e (esquerra) i detall del braç robòtic TSO801RO (dreta).	28
Figura I-2: a) Corba $dh/dt-t$ per a una experiència isotèrmica, on es marquen els límits corresponents al temps d'estabilització i al límit de detecció de l'aparell, que poden resultar en pèrdua d'informació. b) Corba $dh/dt-T$ d'un curat a velocitat d'escalfament constant, on apareixen marcades dues possibilitats de línia base.....	30
Figura I-3: Corbes $dh/dt-T$ durant la detecció d'una transició vítria d'un material completament curat amb una experiència dinàmica amb DSC (a) i d'un material parcialment curat, on s'observa a més la calor de postcurat (b).....	31
Figura I-4: Fotocalorímetre Mettler DSC821e amb la làmpada UV Hamamatsu Lightningcure LC5 (esquerra) i detall de la modificació del calorímetre per a permetre la irradiació.....	32
Figura I-5: a) Esquema del forn d'un calorímetre amb les càpsules de mostra i de referència essent irradiades pels dos feixos procedents de la làmpada UV. b) càpsula amb una gota de mostra sense la geometria controlada (a dalt) i amb un disc de polipropilè per a disposar d'una mostra plana amb un gruix controlable (a baix).....	32
Figura I-6: Corbes dh/dt obtingudes durant el fotocurat (1 i 2) en condicions isotèrmiques i la seva substracció, que correspondrà a la calor generada per la reacció que té lloc.....	33
Figura I-7: Espectròmetre Bruckes Vertex 70 (esquerra) i detall del dispositiu ATR (dreta).	35
Figura I-8: Espectròmetre Vertex 70 adaptat per a permetre la irradiació amb una làmpada UV.....	36
Figura I-9: Esquema del muntatge per a irradiar mostres de gruix controlat sobre el dispositiu ATR (esquerra) i d'un <i>wire-wound rod</i> fet servir per a controlar el gruix de la mostra sobre el dispositiu ATR (dreta)..	37
Figura I-10: DMTA MKIII (esquerra) i detall del suport i mostra per a assajos en flexió <i>single-cantilever</i> (dreta).	37
Figura I-11: Preparació de mostres abans de curar per al posterior anàlisi amb DMTA, a) omplert abans de tancar el motllo i b) omplert un cop el motllo es troba tancat	38
Figura I-12: Estufa de curat UV Vilber Lourmat.	39
Figura I-13: Analitzador tèrmic-mecànic Mettler TMA 40 (esquerra) i detall de la sonda amb una mostra suportada en fibra de vidre i discos de quars (dreta).....	40
Figura I-14: Preparació d'una mostra d'una formulació líquida amb fibra de vidre silanitzada per al seguiment de la reacció de curat mitjançant TMA.	41
Figura I-15: Corbes de dilatació tèrmica (a l'esquerra) i del coeficient de dilatació durant una experiència dinàmica al TMA amb un material completament curat.....	41

Figura I-16: Determinació experimental de la conversió a la gelificació de la formulació DGEBA de 364 g/mol amb s(γ BL), relació molar 1:2, amb 2 phr de 1MI amb la corba de conversió del curat amb DSC a 5 K/min i una experiència dinàmica oscil·latòria (interval de força 0.01-0.02 N) a 5 K/min amb TMA.	42
Figura I-17: Termobalança Mettler TG50.	44
Figura I-18: Corbes $\tan \delta$ i G' a diferents freqüències durant el curat isotèrmic a 80°C d'una formulació DGEBA de 381 g/mol amb s(γ BL), relació molar 1:2, fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Experiment realitzat amb discos paral·lels de 15 mm de diàmetre i 0.5 mm d'espaiat.	45
Figura I-19: Evolució qualitativa del volum específic d'una formulació durant el seu curat tèrmic, que consisteix en 1) dilatació tèrmica abans de curar 2) contracció química durant el curat i 3) contracció tèrmica del material completament curat per refredament fins a les condicions ambientals.	46
Figura I-20: Corbes velocitat-temps ($dx/dt-t$) i conversió-temps ($x-t$) corresponents a un curat isotèrmic a diferents temperatures T_i .	56
Figura I-21: Corbes velocitat-temperatura ($dx/dt-T$) i conversió-temperatura ($x-T$) corresponents a un curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament β_i .	57
Figura I-22: Corbes de $dx/dt-x$ a diferents velocitats d'escalfament del curat de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:2 curada amb DBN.	76
Figura I-23: Energia d'activació per al sistema DGEBA-s(γ BL) 1:2 curada amb DBN calculada mitjançant diferents mètodes lineals i no lineals.	77
Figura I-24: Simulació isotèrmica a 120°C del curat del DGEBA-s(γ BL) 1:2 curada amb DBN a partir de les dades isoconversionals obtingudes mitjançant diferents mètodes lineals i no lineals.	78
Figura I-25: Corbes $dx/dt-x$ a diferents velocitats d'escalfament del curat de la resina cicloalifàtica amb 1 phr de La(OTf) ₃ .	79
Figura I-26: Comparació de les energies d'activació diferencial i integral per al curat dels sistemes dels exemples 1 i 2 d'aquesta secció.	80
Figura I-27: Aplicació del mètode compost diferencial per a la determinació del model cinètic del procés problema.	96
Figura I-28: Aplicació del mètode de corbes reduïdes diferencial per a la determinació del model cinètic del procés problema.	97
Figura I-29: Aplicació del mètode de corbes reduïdes del valor mitjà per a la determinació del model cinètic del procés problema.	98
Figura I-30: Aplicació del mètode IKP per a la determinació dels paràmetres invariants E_{inv} i $\ln k_{0,inv}$. La inserció mostra la seva determinació numèrica a partir de la regressió dels paràmetres a_i i b_i obtinguts per a cada velocitat d'escalfament.	101
Figura II-1: Corbes $x-T$ i $dh/dt-T$ del curat dinàmic a 10 K/min de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de Yb(OTf) ₃ com a iniciador tèrmic.	123
Figura II-2: Espectres FTIR adquirits durant el curat a 150°C d'una formulació DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de Yb(OTf) ₃ . La inserció mostra l'evolució més detallada de les bandes de grups carbonil.	124

Figura II-3: Corbes de conversió de grups epoxi, grups lactona de la s(γ BL) i grups éster-cetona lineals durant el curat isotèrmic a 150°C de les formulacions DGEBA-s(γ BL) 4:1 i 1:1.....	126
Figura II-4: Corbes de conversió de grups epoxi i obertura de cetona-èster linial respecte la conversió de la s(γ BL) durant el curat isotèrmic a 150°C de les formulacions DGEBA-s(γ BL) 4:1 i 1:1.....	127
Figura II-5: Energies d'activació isoconversionals diferencial i integral i corbes $dx/dt-x$ durant el curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament de DGEBA amb 1 phr de Yb(OTf) ₃	130
Figura II-6: Energies d'activació isoconversionals diferencial i integral i corbes velocitat-conversió durant el curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:1 amb 1 phr de Yb(OTf) ₃	131
Figura II-7: Energia d'activació isoconversional diferencial de diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) obtingudes a partir de curats dinàmics a diferents velocitats d'escalfament.....	132
Figura II-8: Aplicació del mètode de les corbes reduïdes del valor mitjà per a la determinació del model cinètic d'una formulació DGEBA-s(γ BL) 1:1 a partir d'experiències dinàmiques amb DSC.	134
Figura II-9: Corbes $\log E'$ i $\tan \delta$ versus temperatura de mostres curades de diferents formulacions DGEBA-s(γ BL).	136
Figura II-10: Corbes α_{TMA} (calculada com $\Delta L/\Delta L_0$) respecte al temps per al curat isotèrmic a 150°C de les diferents formulacions.	137
Figura II-11: Corbes de percentatge de massa % m i velocitat de pèrdua de massa $(1/m_0)dm/dt$ respecte la temperatura de la degradació de les diferents formulacions a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.	141
Figura II-12: Espectres FTIR de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:1 sense degradar i degradada tèrmicament a 250°C durant 60 segons.	142
Figura II-13: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC (a dalt) i $dh/dt-T$ durant el postcurat tèrmic a 10 K/min (a baix) d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a diferents temperatures (T_{UV}) i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm ²	145
Figura II-14: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC (a dalt) i $dh/dt-T$ durant el postcurat tèrmic a 10 K/min (a baix) d'una formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a diferents temperatures (T_{UV}) i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm ²	146
Figura II-15: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC d'una formulació de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb a 40, 80 i 120°C i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm ² . Mostres de 1.5 mg i 4.5 mg cobertes amb polipropilè.....	147
Figura II-16: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC d'una formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb a 40 i 80°C i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm ² . Mostres de 1 mg i 4 mg cobertes amb polipropilè.....	149
Figura II-17: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC a 40 i 80°C i 20 mW/cm ² d'intensitat d'irradiació de formulacions de BCDE amb C3diol i PEG400, fent servir 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador. Mostres de 4.5 mg cobertes amb polipropilè.	151

Figura II-18: Energia d'activació diferencial durant el fotocurat amb fotoDSC de formulacions de DGEBA i BCDE amb 1 phr de TAS-Sb, a temperatures entre 40 i 100°C i amb una intensitat d'irradiació de 20 mW/cm ² .	154
Figura II-19: Representació de la constant aparent de polimerització, $\ln k_{ap}$, durant el fotocurat amb fotoDSC de formulacions de DGEBA i BCDE amb 1 phr de TAS-Sb, a temperatures entre 40 i 100°C i amb una intensitat d'irradiació de 20 mW/cm ² .	155
Figura II-20: Espectres a diferents graus de conversió adquirits durant el fotocurat a 80°C d'una formulació de BCDE amb 0.5 phr de TAS-Sb, mostra de 100 μm .	156
Figura II-21: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el curat isotèrmic d'una formulació de BCDE amb 0.5 phr de TAS-Sb com a iniciador i un gruix de ca 25 μm .	157
Figura II-22: Espectres a diferents graus de conversió adquirits durant el fotocurat a 80°C d'una formulació de DGEBA amb 0.5 phr de TAS-Sb. Mostra de 100 μm .	158
Figura II-23: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el curat isotèrmic d'una formulació de DGEBA de 364 g/mol amb 0.5 phr de TAS-Sb com a iniciador i un gruix de ca 25 μm .	159
Figura II-24: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el fotocurat a 40°C de dues formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 0.5 i 4 phr de fotoiniciador, a uns gruixos de ca 25, 50 i 100 μm .	160
Figura II-25: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el fotocurat a 40°C de dues formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 0.5 i 4 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador, i gruixos de ca 25 i 100 μm .	161
Figura II-26: Corbes $dh/dt-t$ obtingudes durant el fotocurat amb fotoDSC a 80°C de diferents formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador i una intensitat d'irradiació de 21 mW/cm ² , mostres de ca 4.5 mg sense gruix controlat.	162
Figura II-27: Corbes $dh/dt-t$ durant el fotocurat amb fotoDSC a 40 i 80°C i 21 mW/cm ² d'intensitat d'irradiació de formulacions de DGEBA-s(γ BL) 4:1 i BCDE-s(γ BL) 4:1 fent servir 1 phr de TAS-Sb com a fotoiniciador. Mostres de ca 4.5 mg amb gruix controlat (~ 171 μm).	163
Figura II-28: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la s(γ BL) durant el fotocurat de la formulació de DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb a 80°C i diferents gruixos.	164
Figura II-29: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la s(γ BL) durant el fotocurat de la formulació de DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i un gruix de 50 μm .	166
Figura II-30: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la s(γ BL) durant el fotocurat de la formulació de DGEBA-s(γ BL) 4:1 amb 1 phr de TAS-Sb a 120°C i 50 μm i durant el curat tèrmic de la formulació equivalent amb 1 phr de triflat d'iterbi a 150°C.	167
Figura II-31: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la s(γ BL) durant el fotocurat de la formulació de DGEBA-s(γ BL) 1:1 amb 1 phr de TAS-Sb a diferents temperatures i un gruix de 25 μm .	168

Figura II-32: Conversió de grups epoxi i cetona-èster lineals respecte la conversió de la s(γ BL) durant el fotocurat de la formulació de DGEBA-s(γ BL) 1:1 amb 1 phr de TAS-Sb a 120°C i 20 μ m i durant el curat tèrmic de la formulació equivalent amb 1 phr de triflat d'iterbi a 150°C.....	169
Figura II-33: Espectres adquirits durant el fotocurat a 80°C i 25 μ m de gruix de mostra d'una formulació de DGEBA-s(γ BL) 1:6 amb 1 phr de TASSb com a fotoiniciador. La inserció superior mostra el detall dels grups hidroxil. La inserció inferior mostra l'evolució dels grups carbonil per a una mostra fotocurada a 80°C coberta amb polipropilè.....	170
Figura II-34: Espectres adquirits durant el fotocurat a 80°C d'una mostra coberta amb polipropilè de s(γ BL) amb C3diol, relació molar 1:2, amb 1 phr de TASSb com a fotoiniciador.....	171
Figura II-35: Corbes $\tan \delta$ i $\log E'$ durant el poscurat tèrmic al DMTA (primera passada) de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV.	176
Figura II-36: Corbes $\tan \delta$ i $\log E'$ durant la segona passada al DMTA de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV.	177
Figura II-37: Corbes $\tan \delta$ durant la primera (a dalt) i segona (a baix) passades al DMTA de mostres de la formulació de DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV i sotmeses a diferents tractaments d'envelliment.....	178
Figura II-38: Corbes $\tan \delta$ i $\log E'$ durant el poscurat tèrmic al DMTA (primera passada) de formulacions BCDE amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV i sotmeses a envelliment ambiental. La inserció compara la primera passada (línia prima) amb la segona passada (línia gruixuda).	179
Figura II-39: Corbes $dh/dt-T$ durant el postcurat dinàmic amb DSC a 10 K/min de mostres de BCDE amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV i envellides en diferents condicions.....	180
Figura II-40: % de guany de massa respecte el temps, en dies, de mostres de BCDE i DGEBA amb 1 phr de TAS-Sb fotocurades a l'estufa UV amb una dosi de 20 J, en condicions ambientals.....	182
Figura II-41: Corbes de fracció de massa m/m_0 i velocitat de pèrdua de massa $(dm/dt)/m_0$ durant la degradació tèrmica en atmosfera de nitrogen a 10 K/min de mostres fotocurades a 80°C de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb.	185
Figura II-42: Corbes de fracció de massa m/m_0 i velocitat de pèrdua de massa $(dm/dt)/m_0$ durant la degradació tèrmica en atmosfera de nitrogen a 10 K/min de mostres fotocurades a 40°C de formulacions BCDE-s(γ BL) amb 1 phr de TAS-Sb.	186
Figura III-1: Corbes velocitat-temperatura per a formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 2 i 5 phr de 1MI i DMAP com a iniciadors. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min en atmosfera de nitrogen	197
Figura III-2: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ per a formulacions de DGEBA fent servir 2 phr de 1MI com a iniciadors. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min fins a 250°C en atmosfera de nitrogen.....	199
Figura III-3: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ per a formulacions de DGEBA fent servir 2 phr de DMAP com a iniciadors, curades dinàmicament a 10 K/min fins a 200 (348 i 381 g/mol) o 250°C (364 g/mol) en atmosfera de nitrogen.....	199

Figura III-4: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ per a formulacions de DGEBA de 364 g/mol fent servir 2 phr de DMAP i 1MI com a iniciadors sense i amb una certa quantitat de C3diol com a font addicional de grups hidroxil. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.....	200
Figura III-5: Corbes $x-T$ corresponents al curat dinàmic a 5 i 10 K/min de formulacions de DGEBA de 348 i 381 g/mol amb 2 phr de DMAP.....	204
Figura III-6: Espectres FTIR adquirits durant el curat isotèrmic de la DGEBA de 348 g/mol amb 2 phr de 1MI a 100°C.....	206
Figura III-7: Corbes $x_{epoxi}-t$ durant el curat isotèrmic a 100°C de formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciadors amb o sense C3diol i a 150°C amb 2 phr de DMAP com a iniciador i sense C3diol.....	207
Figura III-8: Espectres FTIR de la 1MI i del clorur de 1MI (clorur de 1-metilimidazoli). Les xifres corresponen als nombres d'ona dels senyals més significatius.....	210
Figura III-9: Espectres a l'inici i a conversió 0.5 de grups epoxi durant el curat a 100°C de formulacions estequiomètriques epoxi-1MI amb o sense C3diol afegit.....	211
Figura III-10: Conversió a 100°C de grups epoxi i generació d'espècie activa en formulacions estequiomètriques epoxi-1MI amb o sense propanodiol.....	212
Figura III-11: Espectres FTIR de la DMAP i el clorur de DMAP (clorur de dimetilaminopiridini).....	213
Figura III-12: Espectres a l'inici i a conversió 0.5 de grups epoxi durant el curat a 100°C de formulacions estequiomètriques epoxi-DMAP amb o sense propanodiol afegit.....	214
Figura III-13: Conversió a 100°C de grups epoxi i generació d'espècie activa en formulacions estequiomètriques epoxi-DMAP amb o sense C3diol.....	215
Figura III-14: Evolució de les bandes FTIR de grups hidroxil i amina durant el curat isotèrmic a 100°C de DGEBA de 364 g/mol amb 2 phr de MI i 2 phr de DMAP.....	218
Figura III-15: Evolució de les bandes IR d'iniciació i regeneració per a la formulació de DGEBA de 364 g/mol amb 2 phr de DMAP curada isotèrmicament a 100°C i 150°C.....	219
Figura III-16: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ corresponents al curat dinàmic a 10 K/min de formulacions de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL) amb diferents relacions molars DGEBA-s(γ BL) (des de 1:0, només DGEBA fins a 1:2, estequiomètric) fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. La inclusió mostra el detall de la formulació 1:1 a 2 K/min.....	222
Figura III-17: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ corresponents al curat dinàmic a 10 K/min de formulacions de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL) amb diferents relacions molars DGEBA-s(γ BL) (des de 1:0, només DGEBA fins a 1:2, estequiomètric) fent servir 2 phr de DMAP com a iniciador.....	223
Figura III-18: Corbes $dh/dt-T$ i $x-T$ corresponents al curat dinàmic a 10 K/min de formulacions de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL) amb relacions molars 1:2 (estequiomètric) i 1:4 (excés de s(γ BL)) fent servir 2 phr de DMAP com a iniciador.....	224
Figura III-19: Corbes $dh/dt-T$ corresponents al curat dinàmic de formulacions de DGEBA de 348 i 381 g/mol amb s(γ BL) (relació molar estequiomètrica, 2:1) amb 2 phr de 1MI o DMAP com a iniciador. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.....	227

Figura III-20: Corbes $dh/dt-T$ de formulacions de DGEBA de 348 i 381 g/mol amb s(γ BL) (relació molar estequiomètrica, 1:2) amb 2 phr de 1MI o DMAP com a iniciador i 2-metoxietanol com a font addicional d'OH. Mostres curades dinàmicament a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.....	228
Figura III-21: Espectres FTIR de la formulació de DGEBA de 364 g/mol amb s(γ BL) (relació molar DGEBA-s(γ BL) 2:1) fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Espectres adquirits a 30°C.	229
Figura III-22: Espectres FTIR de la formulació de DGEBA de 364 g/mol amb s(γ BL) (relació molar estequiomètrica 1:2) fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Espectres adquirits a 30°C.	230
Figura III-23: Espectres FTIR captats durant el curat isotèrmic a 100°C d'una formulació de DGEBA de 348 g/mol amb s(γ BL), relació molar 2:1, fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador.	232
Figura III-24: Espectres captats durant el curat isotèrmic a 100°C d'una formulació de DGEBA de 381 g/mol i s(γ BL), relació molar 1:2, fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador.	233
Figura III-25: Conversió x dels diferents grups reactius durant el curat a 100°C de formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb s(γ BL), relació molar 2:1 i 1:1, fent servir 2 phr de 1MI.....	234
Figura III-26: Energies d'activació isoconversionals diferencial i integral i corbes $dx/dt-x$ del curat dinàmic a diferents velocitats d'escalfament de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL), relació molar 1:2, amb 2 phr de 1MI.	236
Figura III-27: Energia d'activació diferencial i corbes $dx/dt-x$ a 5 K/min de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol i s(γ BL), relació molar 1:2, amb 2 phr de 1MI o DMAP.....	236
Figura III-28: Energia diferencial d'activació respecte la conversió i corbes $dx/dt-x$ a 5 K/min de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol fent servir 5 phr de 1MI i DMAP com a iniciador.....	237
Figura III-29: Comparació de les energies diferencials d'activació del curat de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 5 phr de 1MI i de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb relacions molars 2:1, 1:1 i 2:2 fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador.	239
Figura III-30: Comparació de les energies diferencials d'activació del curat de les formulacions de DGEBA de 364 g/mol amb 5 phr de DMAP i de formulacions DGEBA-s(γ BL) amb relacions molars 2:1, 1:1 i 2:2 fent servir 2 phr de DMAP com a iniciador.....	240
Figura III-31: Conversió de la $s(\gamma BL)$, $x_{s(\gamma BL)}$, respecte el temps durant el curat isotèrmic de la formulació DGEBA-s(γ BL) 2:1 a 80, 100 i 120°C.	241
Figura III-32: Determinació del model cinètic mitjançant el mètode de les corbes diferencials reduïdes del sistema DGEBA-s(γ BL) 1:2 amb 2 phr de DMAP.....	243
Figura III-33: Corbes $\tan \delta$ respecte la temperatura per a la primera i segona passada al DMTA de les formulacions DGEBA-s(γ BL) amb relació molar 1:2, i 2 phr de 1MI i DMAP com a iniciador.	250
Figura III-34: Corbes $\tan \delta$ i $\log E'$ respecte de la temperatura durant la segona passada al DMTA de les diferents formulacions amb DMAP.....	251
Figura III-35: Segona passada al DMTA de les formulacions de DGEBA amb 5 phr de 1MI i DMAP i les formulacions DGEBA-s(γ BL), relació molar 2:1 i 2 phr de 1MI i DMAP.....	252

Figura III-36: Dilatació lineal de les formulacions de DEGBA amb 5 phr de 1MI, DEGBA-s(γ BL) 2:1 i 1:2 amb 2 phr de 1MI, mesurada amb TMA a 10 K/min, segona passada. Mostres curades 1 h a 150°C, postcurat dinàmic a 10 K/min fins a 200°C al TMA.....	253
Figura III-37: Determinació experimental de la conversió a la gelificació de la formulació de DGEBA de 364 g/mol amb s(γ BL), relació molar 2:1 i 2 phr de 1MI, a partir de la corba de conversió del curat amb DSC a 5 K/min i una experiència dinàmica oscil·latòria a 5 K/min amb TMA.....	255
Figura III-38: Corbes $\tan \delta$ i G' a diferents freqüències durant el curat isotèrmic a 80°C d'una formulació DGEBA de 381 g/mol amb s(γ BL), relació molar 1:2, fent servir 2 phr de 1MI com a iniciador. Experiment realitzat amb discos paral·lels de 15 mm de diàmetre i 0.5 mm d'espaiat.....	256
Figura III-39: Evolució del mòdul G' respecte al temps per al curat isotèrmic a diferents temperatures i freqüències de la formulació de DGEBA de 381 g/mol amb s(γ BL), relació molar 1:2, amb 2 phr de 1MI com a iniciador.....	263
Figura III-40: Evolució del mòdul G' i $\tan \delta$ respecte al temps per al curat isotèrmic a 90°C i 1 Hz de diferents formulacions de DGEBA de 381 g/mol amb s(γ BL) amb 2 phr de 1MI com a iniciador.....	264
Figura III-41: Evolució amb la temperatura del volum específic de les diferents formulacions abans de curar (línia fina) i després de curar (línia gruixuda). A la inserció apareix el càlcul de la contracció química a diferents temperatures de curat per a les mateixes formulacions.....	266
Figura III-42: Velocitat de pèrdua de massa (dm/dt)/ m_0 respecte a la temperatura per a diferents formulacions amb DMAP. Experiències realitzades a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.....	269
Figura III-43: Velocitat pèrdua de massa (dm/dt)/ m_0 respecte a la temperatura per a formulacions DGEBA-s(γ BL) 2:1 amb 2 phr dels diferents iniciadors. Experiències realitzades a 10 K/min en atmosfera de nitrogen.....	271
Figura III-44: Espectres FTIR de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:2 amb 1MI sense hidrolitzar, la fracció soluble en èter de la mostra hidrolitzada i la resina DGEBA.....	273
Figura III-45: Espectres FTIR de la formulació DGEBA-s(γ BL) 1:2 amb 1MI sense hidrolitzada i la fracció soluble en aigua de la mostra hidrolitzada.....	274
Figura III-46: Espectres FTIR de la fracció no hidrolitzable de la formulació DGEBA-s(γ BL) 2:1 amb 2 phr de 1MI i la DGEBA homopolimeritzada amb 5 phr de 1MI.....	275
Figura III-47: Comparació de l'estructura qualitativa i de les fraccions soluble i insoluble de les diferents formulacions estudiades.....	276

ÍNDIX D'ESQUEMES

Esquema I-1: Resines epoxi DGEBA i BCDE.....	25
Esquema I-2: Bislactona s(γ BL).....	25
Esquema I-3: Triflat d'iterbi, iniciador tèrmic catiònic.....	26
Esquema I-4: Amines terciàries fetes servir com iniciadors tèrmics aniònics.....	26
Esquema I-5: Fotoiniciador catiònic TAS-Sb.....	27
Esquema II-1: Mecanisme ACE de propagació de l'homopolimerització catiònica de resines epoxi.....	109
Esquema II-2: Mecanisme AM de propagació de l'homopolimerització catiònica de resines epoxi: a) atac d'un compost hidroxílic a un catió oxoni per donar lloc a l'èter protonat, b) transferència del protó a un monòmer epoxi que donarà lloc a un monòmer activat, c) atac d'un monòmer al monòmer activat per donar lloc a un catió oxoni i regenerar un grup hidroxil.....	109
Esquema II-3: Mecanisme de formació d'un spiroortoèster (SOE) a partir d'un epòxid i una lactona sota catalisi àcida.....	110
Esquema II-4: Mecanisme d'obertura tàndem d'un SOE sota catalisi àcida.....	110
Esquema II-5: Homopolimerització de grups epoxi de la DGEBA sota catalisi àcida.....	111
Esquema II-6: Formació d'un monoSOE a partir d'un grup epoxi de la DGEBA i la s(γ BL) sota catalisi àcida.....	112
Esquema II-7: Obertura d'un monoSOE sota catalisi àcida.....	112
Esquema II-8: Formació d'un bisSOE entre dos grups epoxi de la DGEBA i la s(γ BL) sota catalisi àcida.....	112
Esquema II-9: Obertura d'un bisSOE sota catalisi àcida.....	113
Esquema II-10: Obertura en tàndem del bisSOE format a partir de la s(γ BL) i la DGEBA. Nu i E són dues espècies nucleòfila i electròfila, respectivament.....	113
Esquema II-11: Iniciació de la polimerització de gups epoxi amb la participació del superàcid $H^+SbF_6^-$ generat a conseqüència de la fotòlisi.....	118
Esquema II-12: Esquema d'obertura en tàndem de la s(gBL) a) amb un electròfil E i un nucleòfil Nu qualsevol i b) per atac d'un ió oxoni de la DGEBA i posterior atac a un grup epoxi.....	125
Esquema II-13: Copolimerització bisSOE-bislactona, a) obertura de la bislactona quan ataca com a nucleòfil al bisSOE i b) obertura del bisSOE quan ataca com a nucleòfil a la bislactona.....	128
Esquema II-14: Copolimerització monoSOE-bislactona, a) obertura de la bislactona quan ataca com a nucleòfil al monoSOE, b) obertura del monoSOE quan ataca com a nucleòfil a la bislactona.....	129
Esquema II-15: Obertura de la s(γ BL) en medi àcid en presència d'agents de transferència de cadena.....	172
Esquema III-1: a) Reacció entre una amina primària i un grup epoxi i b) homopolimerització aniònica de grups epoxi.....	193
Esquema III-2: Copolimerització aniònica de la s(γ BL) amb una resina epoxi.....	194
Esquema III-3: Mecanismes postulats d'iniciació amb amines terciàries.....	201
Esquema III-4: Regeneració de la 1-MI per β -eliminació (a dalt) i N-dealquilació (a baix) (adaptat de [157]).	202

Esquema III-5: Espècies actives formades després de la iniciació de grups epoxi per a) 1-MI [157] i b) DMAP[154].	203
Esquema III-6: Reacció de terminació durant el curat aniónic de resines epoxi iniciat amb DMAP [154].	203
Esquema III-7: Iniciació en dos passos del curat de resines epoxi amb imidazoles 2,4-disubstituïdes, adaptat de [155].	206
Esquema III-8: estructura de la 1-MI (a) i el seu derivat clorur de 1-etil-3-metilimidazola (b), el clorur de 1-metilimidazoli (c), la DMAP (d) i els seus derivats tetrafluoroborat de 1-ciano-4-(dimetilamino)piridini (e) i clorur de 4-(dimetilamino)piridini (f).	209
Esquema III-9: Competència entre els mecanismes de propagació (a dalt) i transferència (a baix) en presència d'espècies portadores de grups hidroxil.	212
Esquema III-10: Mecanisme alternatiu d'iniciació per protonació del DMAP amb una compost hidroxílic.	216
Esquema III-11: Mecanisme proposat per a l'aparició de grups carbonils associats a la regeneració via β -eliminació fent servir IMI com a iniciador (adaptat de [163]).	217
Esquema III-12: Homopolimerització de grups epoxi després de la copolimerització alternada.	224
Esquema III-13: Resum de les reaccions que competeixen durant la copolimerització de grups epoxi amb s(γ BL).	226
Esquema III-14: Resum de les reaccions implicades en el curat dels sistemes DGEBA-s(γ BL) amb amines terciàries.	259
Esquema III-15: Productes de la hidròlisi bàsica d'un copolímer alternat DGEBA-s(γ BL).	272

