

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrials

Termoestables epoxídics obtinguts mitjançant dues condensacions epoxi-amina seqüencials

MEMÒRIA

Autor: Aina García Mesas
Director: Xavier Ramis Juan; Xavier Fernández Francos
Convocatòria: Gener 2019



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

Els materials termoestables presenten, en general, poca conformabilitat i una processabilitat limitada, degut al fenomen de la gelificació i a l'elevada exotermicitat del procés de curat durant el qual es forma una xarxa altament entrecruada. Per tal d'incidir positivament sobre aquests inconvenients, el present projecte, aprofitant l'eficiència de les reaccions *click* i els beneficis del curat dual seqüencial, proposa la preparació i caracterització de nous termoestables duals amina-epoxi amb processabilitat millorada.

A tal fi, s'estudiarà una família de mescles d'una resina epoxi amb dues amines de diferent reactivitat. Durant la primera etapa de curat, a baixa temperatura (50-100 °C), tindrà lloc la policondensació entre la resina epoxi i una amina alifàtica d'alta reactivitat. Durant la segona etapa reaccionaran a alta temperatura (150-200 °C) els grups epoxi que no ho han fet a baixa temperatura i una amina aromàtica de baixa reactivitat. D'aquesta manera es pretén aconseguir un curat perfectament seqüencial i que el material sigui enmagatzemable i manipulable després de la primera condensació epoxi amina.

Ambdues etapes del curat s'analitzaran per calorimetria i espectroscòpia infraroja i s'establirà la seva cinètica mitjançant mètodes isoconversionals i models fenomenològics. Les dades cinètiques obtingudes s'utilitzaran per simular i optimitzar condicions de curat de les dues etapes. Les propietats tèrmiques i viscoelàstiques dels materials intermedis i finals s'analitzaran mitjançant calorimetria, anàlisi dinamomecànic i anàlisi termogravimètrica. S'estudiarà la gelificació mitjançant assaigs calorimètrics i termomecànics combinats. Finalment s'estudiarà la potencialitat dels nous materials com adhesius i com a material amb memòria de forma, així com les seves propietats mecàniques i morfologia.

Sumari

SUMARI	5
1. GLOSSARI	9
2. PREFACI	13
2.1. Origen del projecte	13
2.2. Motivació	13
3. OBJECTIUS	14
4.1. Polímers	16
4.2. Diagrama TTT	17
4.3. Curat dual	18
4.4. Mecanisme de reacció	19
5. MATERIALS I MÈTODES	21
5.1. Reactius.....	21
5.2. Preparació de les formulacions	22
5.3. Instrumentació	24
5.3.1. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR).....	24
5.3.2. Calorimetria Diferencial de Escorbrat (DSC)	27
5.3.3. Anàlisi Termogravimètrica (TGA)	30
5.3.4. Anàlisi Termomecànica (TMA)	31
5.3.5. Anàlisi Dinamomecànica (DMA)	33
5.3.6. Forn d'aire calent	35
5.3.7. Resistència a l'impacte	35
5.3.8. Microduresa	36
5.3.9. Microscòpia electrònica.....	36
6. FONAMENTS TEÒRICS	37
6.1. Cinètica del curat.....	37
6.1.1. Anàlisi isoconversional integral isotèrmic	37
6.1.2. Anàlisi isoconversional integral dinàmic	38
6.1.3. Determinació del model cinètic	39
6.2. Construcció del diagrama TTT	40
7. RESULTATS I DISCUSSIONS	42
7.1. Estudi preliminar.....	42
7.1.1. Estudi cinètic dinàmic de la formulació TGAPJEF11	42

7.1.2. Estudi cinètic dinàmic de la formulació TGAPDDS11	45
7.2. Cinètica curat dual	48
7.3. Caracterització tèrmica	62
7.4. Anàlisi termomecànica.....	65
7.4.1. Determinació de la α gel	65
7.4.2. Determinació del mòdul d'emmagatzament (E'), el mòdul de pèrdues (E'') i el factor de pèrdues ($\tan \delta$).....	66
7.5. Caracterització de la degradació tèrmica.....	70
7.6. Estabilitat.....	72
7.7. Determinació de la relació Tg- α	74
7.8. Diagrama TTT.....	77
7.9. Microduresa	79
7.10. Resistència a l'impacte	80
7.11. Microscòpia SEM.....	81
7.12. Aplicacions.....	82
8. AVALUACIÓ DEL IMPACTE AMBIENTAL	86
9. AVALUACIÓ ECONÒMICA	87
CONCLUSIONS	89
AGRAÏMENTS	90
BIBLIOGRAFIA	91
10. LLISTA DE TAULES	95
11. LLISTA D' ESQUEMES	97
12. LLISTA DE FIGURES	98
13. LLISTA DE GRÀFICS	100

1. Glossari

TGAP	Tri-glicidil para-amino fenol
JEFAMINA	Poli(propilen glicol) bis(2-aminopropil eter)
JEF	Poli(propilen glicol) bis(2-aminopropil eter)
DDS	4,4'-diaminodifenil sulfur
FTIR	Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier
DSC	Calorimetria Diferencial d'Escombrat
TGA	Anàlisi Termogravimètrica
TMA	Anàlisi Termomecànica
DMA	Anàlisi Dinamomecànica
T_g	Temperatura de transició vítria
T_{g0}	Temperatura de transició vítria del sistema sense curar
T_{g-gel}	Temperatura de vitrificació i gelificació simultània
$T_{g\infty}$	Temperatura de transició vítria del sistema completament curat
T_{gint}	Temperatura de transició vítria intermèdia després de la 1 ^a etapa de curat
ΔC_{p0}	Increment de la capacitat calorífica a pressió constant del material sense curar
$\Delta C_{p\infty}$	Increment de la capacitat calorífica a pressió constant del material curat
TTT	Temps-Transformació-Temperatura
W	Massa
W/W_{tot}	Fracció màssica
α	Conversió

α_{gel}	Conversió a la que es produeix la gelificació
t_{gel}	Temps de gelificació
β	Velocitat d'escalfament
k	Constant cinètica d'Arrhenius
$\frac{d\alpha}{dt}$	Velocitat de reacció
$\frac{dh}{dt}$	Flux de calor
Δh_1	Calor alliberada durant la primera etapa de curat
Δh_2	Calor alliberada durant la segona etapa de curat
Δh_{tot}	Calor total de reacció
Δh_{res}	Calor residual obtingut mitjançant un postcurat dinàmic
σ	Tensió
E'	Mòdul d'emmagatzament
E''	Mòdul de pèrdues
$\tan \delta$	Factor de pèrdues o tangent de delta
$T_{\tan \delta}$	Temperatura del màxim de $\tan \delta$
$T_{E''}$	Temperatura del màxim de E''
ee	Equivalent epoxi
R	Constant de gasos ideals
ε_{abs}	Absortivitat
l	Camí òptic
C	Concentració

A	Absorbància
A'_t	Absorbància normalitzada a un temps t
A'_0	Absorbància normalitzada abans de reaccionar
$f(\alpha)$	Funció diferencial del model cinètic
A	Factor preexponencial
E	Energia d'activació
$g(\alpha)$	Funció integral del model cinètic
KAS	Mètode integral Kissinger-Akahira-Sunose
n	Ordre parcial de reacció
m	Ordre parcial de reacció
λ	Quocient d'increments de capacitats calorífiques

2. Prefaci

2.1. Origen del projecte

El Laboratori de Termodinàmica i Físicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de L'ETSEIB (Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona) desenvolupa projectes de recerca sobre la caracterització, processat i millora de nous materials termoestables, en col·laboració amb el Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona. Alguns exemples dels projectes de recerca són els treballs realitzats sobre formigons de polímers, materials composts per a aplicacions de modelatge, curat de pintures en pols, materials termoestables amb xarxes interpenetrades, materials epoxídics anisotròpics i resines epoxi amb propietats millorades pel que fa a contracció, fragilitat i reciclabilitat mitjançant l'addició, entre d'altres, de polímers hiperramificats i estrelles. En els darrers anys el grup ha centrat les seves tasques de recerca en el desenvolupament de nous materials termoestables per aplicacions avançades, utilitzant la química *click* i el curat dual. Entre les diverses aplicacions desenvolupades, cal destacar els materials amb memòria de forma, la manufactura additiva capa a capa i la preparació de capes dielèctriques amb alta conductivitat tèrmica. El present treball de fi de grau es circumscriu dins d'aquestes línies de recerca.

2.2. Motivació

Les resines epoxi es caracteritzen per les seves excel·lents propietats tèrmiques i mecàniques, associades al seu elevat grau d'entrecruament. Tanmateix, presenten certes limitacions pel que fa a la conformabilitat i processabilitat que són inherents a tots els materials termoestables. Aquestes limitacions són degudes a la irreversibilitat del procés de curat (fortament exotèrmic), durant el qual el material gelifica i deixa de ser processable. Amb l'objectiu d'incidir favorablement en les limitacions esmentades, el procés de curat es realitzarà en dues etapes, de tal manera que el material pugui ser estable i conformable al final de la primera etapa i que l'activació de la segona etapa per tal d'assolir les seves propietats finals, pugui tenir lloc de forma controlada.

3. Objectius

Segons s'ha exposat anteriorment, l'objectiu principal d'aquest treball és la preparació i caracterització de nous termostables epoxídics mitjançant el curat *click* dual seqüencial de formulacions que contenen una resina epoxi i dues amines, una alifàtica d'alta reactivitat i una altre aromàtica de baixa reactivitat. Les dues etapes de curat consistiran en policondensacions epoxi-amina, tenint lloc la primera a temperatura baixa i la segona a elevada temperatura. El control de la seqüencialitat de les dues etapes ve donada per la diferent reactivitat de les dues amines emprades. Aquest objectiu principal implica els objectius concrets següents:

- Selecció dels monòmers i de les temperatures de curat òptimes, per tal d'assegurar que les dues etapes del curat dual siguin seqüencials i aconseguir materials estables al final de la primera etapa.
- Aconseguir una família de diferents formulacions epoxi-amina amb un ampli rang de propietats. Des de materials gelificats o no a la primera etapa de curat, fins a materials amb unes propietats mecàniques molt diferents al acabar la segona etapa de curat.
- Determinar les temperatures de transició vítria inicial, intermèdia i final, així com els increments de les capacitats calorífiques associades a les diferents transicions.
- Mesurar les entalpies de reacció associades a les dues etapes de curat.
- Estudiar la cinètica, tant dinàmica com isoterma, de les dues etapes de curat i establir les millors condicions de curat.
- Determinar la gelificació i la vitrificació durant el curat. Establir la relació entre temperatura de transició vítria i la conversió, en ambdues etapes de curat .
- Construir el diagrama Temps-Temperatura-Transformació (TTT) del sistema dual objecte d'estudi.
- Determinar les propietats termomecàniques dels materials curats completament.
- Estudiar la degradació tèrmica dels diferents materials preparats.
- Fer un estudi de l'estabilitat dels diferents materials aconseguits després de la primera etapa de curat.
- Mesurar la resistència a l'impacte i la microduresa de la família de materials

preparats relacionar-les amb la morfologia dels materials observada mitjançant microscòpia.

- Avaluar el impacte ambiental i econòmic del projecte.
- Exposar algunes de les possibles aplicacions dels materials preparats com a adhesius o materials amb memòria de forma.

4. Introducció

4.1. Polímers

Els polímers són macromolècules formades per la unió d'unitats estructurals més simples, anomenades monòmers. Aquesta unió es dona mitjançant enllaços covalents, així com per interaccions de ponts d'hidrogen, forces de Van de Waals i forces dipol-dipol.

Un dels paràmetres més importants que caracteritzen un polímer és la seva temperatura de transició vítria (T_g). Per sota d'aquesta temperatura ($T < T_g$), el moviment de les cadenes polimèriques disminueix i això provoca que el material presenti un comportament rígid i vítri. En canvi, per sobre de la temperatura de transició vítria ($T > T_g$) el moviment de les cadenes polimèriques augmenta, de tal manera que els materials són tous presentant un comportament elastomèric.

Segons la resposta als esforços mecànics aplicats a alta temperatura podem classificar els polímers en dos grans grups: termoplàstics i termostables. Els termoplàstics, que acostumen a ser polímers amb cadenes linears o poc ramificades, quan s'escalfen per sobre de la seva temperatura de transició vítria es transformen en materials gomosos capaços de fluir i, depenent del seu grau de cristal·linitat, poden arribar a fondre. Aquest procés és reversible i per tant, escalfant i refredant, podem passar de estat vítri a fluid tants cops com es vulgui. Alguns exemples de materials termoplàstics són el polietilè i el poliestirè. Els polímers termostables presenten cadenes polimèriques amb un alt grau d'entrecreuament, fet que dificulta el seu moviment. Per aquest motiu no poden arribar a fluir, encara que s'escalfin per sobre de la temperatura de transició vítria, ni a solubilitzar-se. Abans de fondre o dissoldre aquest tipus de materials degraden tèrmica o químicament. Degut a aquest fet, els termostables no es poden reutilitzar com els termoplàstics. Un exemple de material termostable és la resina epoxi, emprada en aquest projecte. [1][2]

La formació de materials termostables es dona durant l'anomenat procés de curat. La *Figura 1* posa de manifest les diferents etapes d'aquest procés. En primer lloc a la figura (a) podem observar els dos tipus de monòmers de partida. Quan s'inicia la reacció (b) es produeix l'augment de les cadenes polimèriques fins que s'arriba a la gelificació (c) on coexisteixen la cadena polimèrica de pes molecular infinit formada i una fase soluble sense reaccionar. Per finalitzar el procés de curat la part soluble reaccionarà completament (d). El material gelifica quan ha reaccionat una certa quantitat de monòmers a una conversió característica del sistema, α_{gel} , moment en que el material deixa de ser processable. Aquest fenomen està controlat fonamentalment per la funcionalitat dels monòmers de partida i per la estequiometria de la formulació i no té influència en la velocitat de reacció, per la qual cosa

no pot ser detectat directament per calorimetria sent necessària emprar alguna tècnica que mesuri algun canvi en la consistència mecànica del material.[2]

Un altre fenomen físic que té lloc durant el curat és la vitrificació, durant la qual el material passa de ser un líquid viscos o un gel elàstic a un vidre. Aquest fenomen es pot donar durant el curat quan la temperatura de transició vítria del sistema, que va augmentant, coincideix amb la temperatura de curat. Des de un punt de vista del processat, la vitrificació suposa una disminució brusca de la mobilitat i de la velocitat de reacció, podent quedar el material parcialment curat. Dins de l'estat vítri el material pot reaccionar molt lentament, estant controlada la reacció mitjançant efectes difusionals. Els materials es poden desvitrificar augmentant la seva temperatura per sobre de la seva T_g .

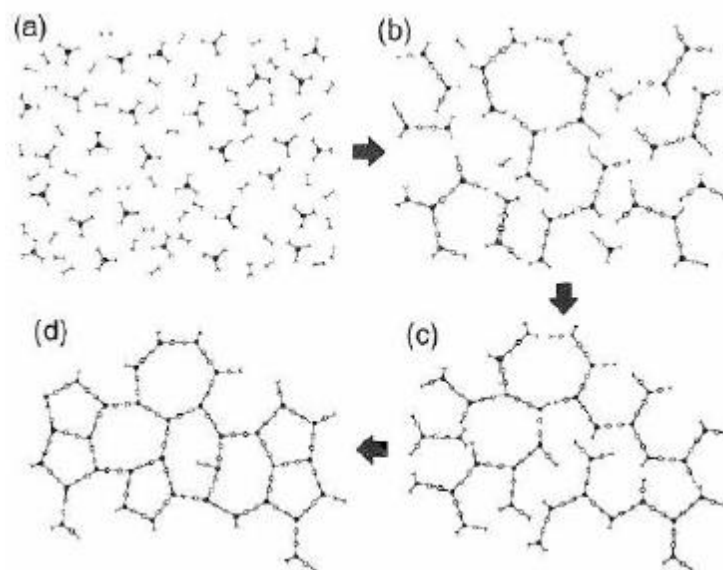


Figura 1. Etapes del procés de curat dels materials termoestables[3]

4.2. Diagrama TTT

El diagrama TTT (Temps-Temperatura-Transformació) recull les transformacions que pateix una material termoestable durant el procés de curat. A la *Figura 2* trobem un exemple de diagrama TTT.

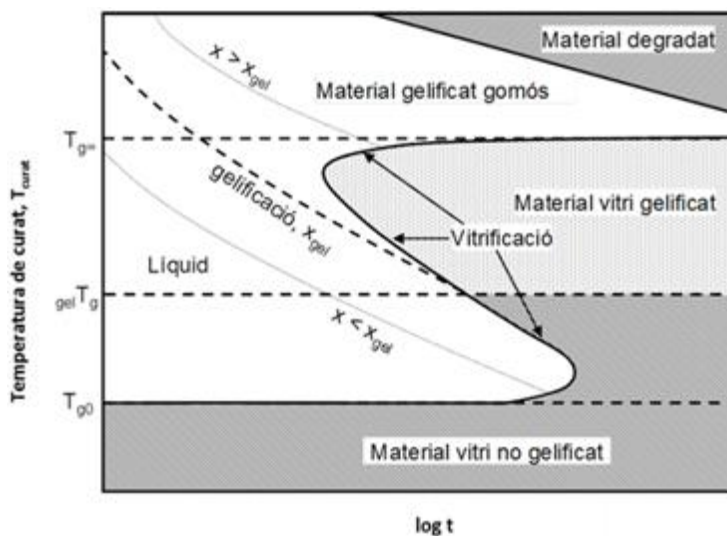


Figura 2. Diagrama TTT (Temps- Temperatura- Transformació)[4]

En el diagrama es distingeixen tres temperatures característiques i les següents regions de curat:

- La T_{g0} , que és la temperatura de transició vítria del material sense reticular.
- La $_{gel}T_g$, que correspon a una temperatura en la que el material gel·licat i vitrifica simultàniament de forma isotèrmica.
- La $T_{g\infty}$, que és la temperatura de transició vítria del material completament reaccionat.
- Per sota de la T_{g0} les resines es troben en estat vitri i no poden reaccionar. A efectes pràctics, és una temperatura per sota de la qual el material es pot emmagatzemar de forma segura.
- Entre la T_{g0} i la $_{gel}T_g$ les resines reaccionen fins que vitrifiquen, sense gel·licar.
- Entre la $_{gel}T_g$ i la $T_{g\infty}$ el material primer gel·licat i després vitrifica.
- Per sobre de la $T_{g\infty}$ el material no vitrifica, trobant-se sempre en estat gomós. Per sobre d'aquesta temperatura el material cura completament.

4.3. Curat dual

Com hem explicat anteriorment, el curat és el procés de formació de materials termoestables. En comptes de fer tot el procés en una sola etapa de manera continuada, en aquest projecte ho farem en dues etapes, segons l'anomenat curat dual. Aquesta metodologia de curat permet obtenir termoestables mitjançant dos processos de polimerització diferents, que poden tenir lloc de forma seqüencial o simultània. Pel que fa a

processabilitat, control de la reacció i estabilitat dels materials intermedis interessa que el curat sigui completament seqüencial. Per aconseguir processos seqüencials les dues etapes de curat han de activar-se per mitjà de diferents estímuls com ara calor, irradiació UV i aquestes han de tenir reactivitats clarament diferenciades.

Les reaccions tipus *click*[5] són òptimes per aconseguir curats duals seqüencials, degut a la seva alta eficàcia, regioselectivitat i ortogonalitat. En l'actualitat existeixen dues estratègies de curat dual. La primera consisteix en combinar dues reaccions de tipus *click* [6][7] i la segona en combinar una reacció *click* amb una altra que transcorre en condicions diferents i fins i tot amb mecanismes diferents .[8][9][10][11]

D'acord amb tot l'esmentat, en aquest treball es proposa una nova metodologia de curat dual, consistent en dues etapes seqüencial tipus *click*, que transcorren en diferents rangs de temperatures i en que la segona etapa es pot activar a voluntat augmentant la temperatura. La primera etapa serà una policondensació entre grups epòxids i una amina alifàtica a temperatura relativament baixa i la segona una altra policondensació epoxi-amina, però ara utilitzant una amina aromàtica de baixa reactivitat[12][13]. La metodologia emprada és molt simple ja que utilitza només productes de tipus comercials i l'activació de les dues etapes té lloc només tèrmicament sense necessitat de catalitzadors. Tal com es veurà s'aconseguirà obtenir materials intermedis estables i conformables i materials finals amb propietats molt variades simplement canviant la composició de la formulació de partida.

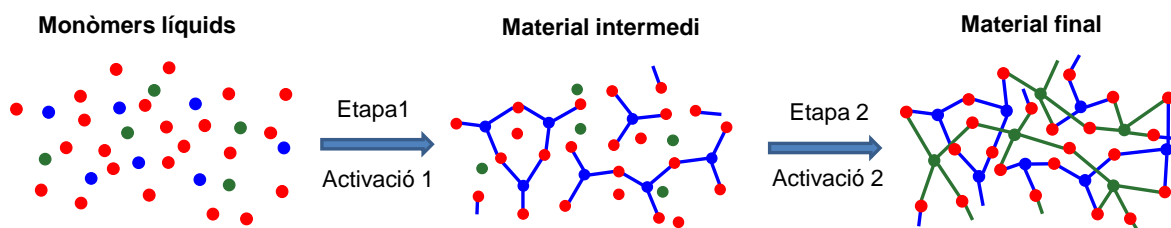


Figura 3. Esquema de un procés de curat dual seqüencial (adaptat de [14])

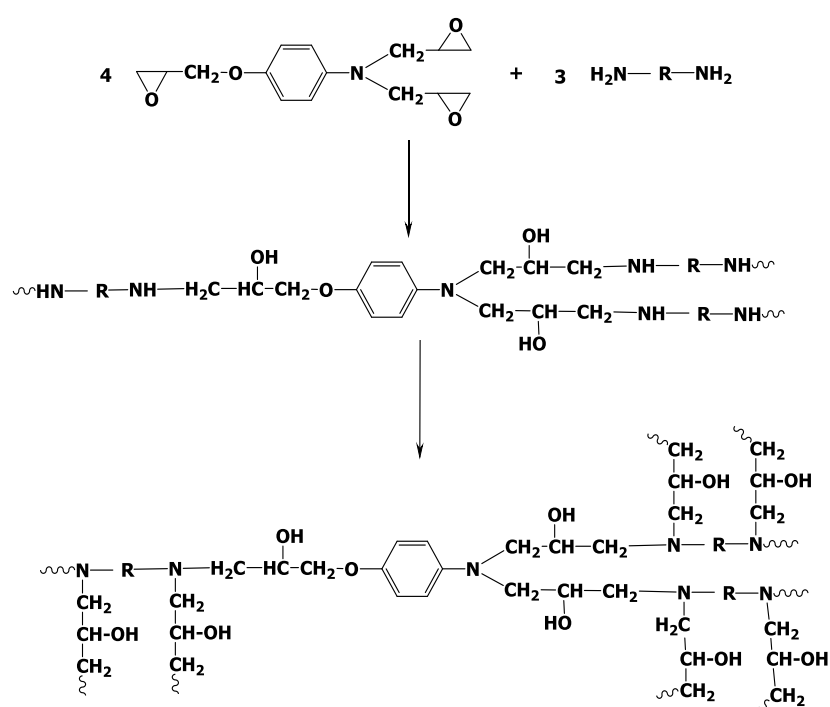
4.4. Mecanisme de reacció

Les resines epoxi són generalment monòmers o prepolímers que contenen dos o més grups epòxids a la seva cadena. Els epòxids poden reaccionar amb diferents compostos actius, anomenats agents de curat, o amb si mateixes. En alguns casos, les resines també contenen grups hidroxils que poden participar en el curat o simplement o actuar com activadors processos reactius. Depenent de la formulació i el mecanisme reactiu els estímuls poden ser diversos, sent els més habitual la calor i la irradiació amb llum ultraviolada.

En els sistemes estudiats en aquest treball el mecanisme de reacció de les dues etapes de curat consisteix en la condensació entre el grups epoxi i amina, podent ser les amines de

tipus alifàtiques en la primera etapa i de tipus aromàtica en la segona. Tal com s'ha comentat, el primer tipus d'amina té una alta reactivitat i el segon baixa.

A l'*Esquema 1* es representa la policondensació d'una resina diglicidílica trifuncional utilitzant una diamina primària, que pot ser alifàtica o aromàtica, com a agent de curat. Tal com es mostra en l'esquema, el procés té lloc en dos passos. Després del primer pas es forma un polímer de baix pes molecular i grau d'entrecreuament. La reacció d'aquest amb les amines secundàries formades durant el primer pas condueix a un termoestable fortament entrecreuat. La condensació epoxi-amina es de tipus autocatalítica ja que els grups hidroxils formats durant el primer pas actuen com a catalitzadors del procés reactiu. Impureses com la humitat també actuen de catalitzadors del curat.



Esquema 1. Mecanisme de reacció de la policondensació epoxi-amina

5. Materials i mètodes

5.1. Reactius

Tots els reactius emprats en aquest projecte són de tipus comercial i s'utilitzen habitualment en diferents aplicacions industrials. Malgrat no es mostren els resultats, s'han dut a terme unes proves preliminars per escollir els monòmers. A modus d'exemple dir que s'ha descartat utilitzar una resina de diglicidil èter de bisfenol A donada la seva mala compatibilitat amb l'amina aromàtica seleccionada. També s'ha descartat utilitzar la dietilentiàmina ja que la seva alta reactivitat no permet controlar degudament la primera etapa de curat. Finalment, s'ha seleccionat els materials atenent als següents criteris: bona solubilitat de tots els components, curats complets, reactivitat controlada, estabilitat dels materials intermedis i que les propietats dels materials formats a la primera i segona etapa tinguessin propietats prou diferents per obtenir una família de materials amb propietats molt àmplies.

Resina epoxi

La resina epoxi utilitzada ha estat el tri-glicidil para-amino fenol, coneguda habitualment com TGAP. Ha estat subministrada per Huntsman i té un pes molecular de 277 g/mol i un pes equivalent per grups epoxi de 95 g/ee. Abans de començar la preparació de les diferents formulacions, la resina es va sotmetre a assecat al buit a 80°C durant 4 hores.

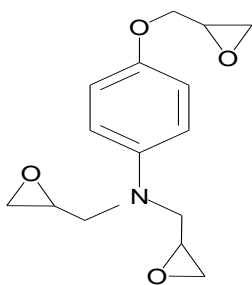


Figura 4. Esquema de la estructura química del TGAP

Amina alifàtica

Per a la primera etapa de curat s'ha triat una amina alifàtica flexible d'alta reactivitat la poli(propilen glicol) bis(2-aminopropil eter), coneguda com Jefamina. Ha estat subministrada per la companyia Sigma-Aldrich amb un pes molecular de 400 g/mol i un pes equivalent per grups NH de 100 g/NH.

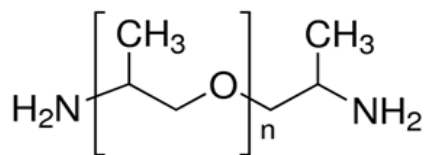


Figura 5. Esquema de la estructura química de la Jefamina

Amina aromàtica

Per a la segona etapa de curat s'ha triat una amina aromàtica d'alta rigidesa i baixa reactivitat, la 4,4'-diaminodifenil sulfur coneguda com DDS, subministrada per Sigma-Aldrich Té un pes molecular de 248,3 g/mol i un pes equivalent per grups NH de 62,075 g/NH.

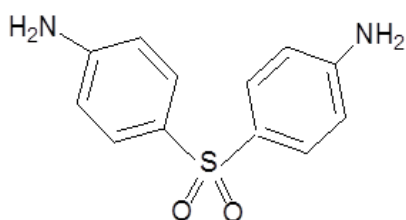


Figura 6 . Esquema de la estructura química de la DDS

5.2. Preparació de les formulacions

A continuació s'explicarà com s'han preparat les diferents formulacions emprades en aquest projecte. Per poder elaborar una família de formulacions amb diferents propietats, primer de tot hem preparat mostres amb TGAP i Jefamina (primera etapa pura), TGAP i DDS (segona etapa pura) i finalment, mostres de TGAP més Jefamina i DDS (sistema dual) en diferents proporcions.

Per tal d'utilitzar una nomenclatura clara i simple per denominar la Jefamina s'ha utilitzat JEF i per a la resta de components els acrònims descrits amb anterioritat. A més a més, s'indica la proporció de cada compost en la formulació. Per exemple una formulació anomenada TGAPJEFDDS1_0,1_0,9 vol dir que per 100 equivalents epoxi de TGAP hi ha una proporció de 10 equivalents d'amina de JEF i 90 equivalents d'amina de DDS. Un altre exemple seria una formulació anomenada TGAPJEF11 que conté igual equivalents de grups epoxi que d'amines (formulació estequiomètrica).

En referència a la preparació de les mostres, s'ha seguit el mateix procediment. En el cas de mostres de sistema dual, en un vial amb l'ajuda de la balança de precisió primer s'introdueix la quantitat de DDS requerida. Comencem pel DDS ja que té una baixa reactivitat i no pot reaccionar a temperatura ambient (la reacció s'activa amb la temperatura), en canvi si comencem amb el JEF (alta reactivitat a baixa temperatura), podem córrer el risc de que

comenci a tenir lloc la reacció de curat i que no es puguin registrar les dades. Seguidament introduïm la quantitat de TGAP calculada prèviament i amb l'ajuda d'un bany de silicona, a una temperatura de 90°C i l'agitador magnètic s'homogeneïtza la mescla. Un cop ens hem assegurat que ja s'ha dissolt tot el DDS, es deixa refredar uns minuts fins a temperatura ambient abans d'afegir el JEF. Finalment es posa la mostra al refrigerador per tal d'evitar que comenci la reacció de curat, tenint en compte que la Jefamina és bastant reactiva. En el cas de tenir el sistema TGAPJEF11, no ha calgut utilitzar el bany ja que no hi ha DDS i els dos components líquids es dissolen i homogeneïtzen fàcilment a temperatura ambient.

Per preparar les provetes, a partir de les quals després es caracteritzen els materials intermedis i finals, es col·loca la mescla líquida en un motllo d'acer inoxidable folrat de tefló. Abans de posar la mescla líquida cal untar de silicona al motllo per a que la proveta al final del procés de curat no s'adhereixi i es pugui retirar sense problemes. Posteriorment, el motllo s'introdueix a l'estufa per dur a terme el curat en dues etapes. La primera etapa de curat per obtenir el material intermedi s'ha dit a terme durant 3 hores a 90 °C. Si es vol obtenir el material final, cal posar-lo a l'estufa 3 hores més a 180 °C. Per garantir el curat total del material i que no existeixi vitrificació també s'ha fet un postcurat de 30 minuts a 250 °C. Aquest últim procés de postcurat es considera necessari ja que algunes propietats com la T_g canvien bastant en aquest últims 30 minuts. Aquestes temperatures i temps han sigut seleccionats en base al estudi cinètic que es mostrarà al apartat de resultats. Un cop obtinguda la proveta, s'ha de polir per homogeneïtzar-la abans de fer assajos de tipus mecànic. A la *Taula 1* es mostra la nomenclatura utilitzada en cada formulació i a la *Taula 2* les composicions de les formulacions en relació d'equivalents i els percentatges màssics de cada etapa.

Taula 1. Formulacions utilitzades al llarg del treball

FORMULACIÓ	NOMENCLATURA
TGAP i Jefamina (estequiomètrica)	TGAPJEF11
TGAP (100 ee) i Jefamina (75 NH) i DDS (25 NH)	TGAPJEFDDS1_0,75_0,25
TGAP (100 ee) i Jefamina (50 NH) i DDS (50 NH)	TGAPJEFDDS1_0,5_0,5
TGAP (100 ee) i Jefamina (25 NH) i DDS (75 NH)	TGAPJEFDDS1_0,25_0,75
TGAP (10 ee) i Jefamina (10 NH) i DDS (90 NH)	TGAPJEFDDS1_0,1_0,9
TGAP i DDS (estequiomètrica)	TGAPDDS11

Taula 2. Composicions de les formulacions en relació d'equivalent i percentatges massics

FORMULACIÓ	eq. NH/ee (1)*	eq. NH/ee (2)**	$\frac{W_{1^{\text{a}}\text{etapa}}}{W_{\text{tot}}} (\%)$	$\frac{W_{2^{\text{a}}\text{etapa}}}{W_{\text{tot}}} (\%)$
TGAPJEF11	1	-	100	-
TGAPJEFDDS1_0,75_0,25	0,75	0,25	79	21
TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	0,5	0,5	55,4	44,6
TGAPJEFDDS1_0,25_0,75	0,25	0,75	29,3	70,7
TGAPJEFDDS1_0,1_0,9	0,1	0,9	12	88
TGAPDDS11	-	1	-	100

*Equivalent de NH de la amina que reaccionen a la primera etapa (Jefamina) per equivalent epoxi.

** Equivalent de NH de la amina que reaccionen a la segona etapa (DDS) per equivalent epoxi.

5.3. Instrumentació

5.3.1. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR)

L'espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR) és la branca de l'espectroscòpia que treballa en les longituds d'ona de la zona corresponent a l'infraroig de l'espectre electromagnètic. S'utilitza, sola o en combinació amb altres tècniques, per a identificar un compost o investigar la composició d'una mostra, ja que dóna informació dels tipus d'enllaços presents en aquesta. Concretament, ens proporciona un espectre d'absorció, les bandes del qual estan associades a la vibració dels diferents grups funcionals de la substància que s'analitza. Tal com s'ha dit, aquest espectre ens permet identificar grups funcionals i classificar-los, i en sistemes reactius si registrem la seva evolució al llarg del temps, es permet establir la conversió dels grups funcionals i la cinètica de la reacció.



Figura 7. Espectrofotòmetre d'infrarojos per transformada de Fourier

En aquest projecte s'ha utilitzat l'espectròmetre *FTIR Bruker Vertex 70* amb un dispositiu de reflectància atenuada (ATR) i control de la temperatura, que es mostra a la *Figura 7*.

El FTIR s'ha utilitzat per fer el seguiment de la reacció de curat isotèrmica en les dues etapes. Concretament s'ha determinat la conversió de grups epoxi al llarg dels temps de reacció de cada etapa i si el curat ha sigut complet o no.

A continuació, exposarem les equacions per obtenir els diferents paràmetres. Segons la llei de Lambert-Beer la absorbància (A) és proporcional a l'absortivitat (ε_{abs}), la concentració (C) i el camí òptic (l) segons l'Equació 1:

$$A = \varepsilon_{abs} \cdot l \cdot C \quad (1)$$

Podem determinar l'absorbància a partir de les intensitats de la llum incident, I_0 , i de la llum transmesa I , d'acord amb l'Equació 2:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2)$$

Considerant el valor d'absorbància en cada temps i suposant que l'absortivitat i el camí òptic es mantenen constants i només varia la concentració, es pot determinar la conversió al llarg del temps a partir de l'Equació 3:

$$\alpha_t = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = 1 - \frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (3)$$

On els subíndexs 0 i t indiquen temps inicial i temps de reacció, respectivament.

Per tal de minimitzar l'efecte dels canvis en el gruix de la mostra i en el camí òptic durant el procés reactiu, l'absorbància en cada temps s'ha de normalitzar utilitzant l'absorbància d'una banda de referència associada a un grup funcional que no reaccioni durant el curat. L'Equació 4 mostra el càlcul de les absorbàncies normalitzades i l'Equació 5 el càlcul de la conversió:

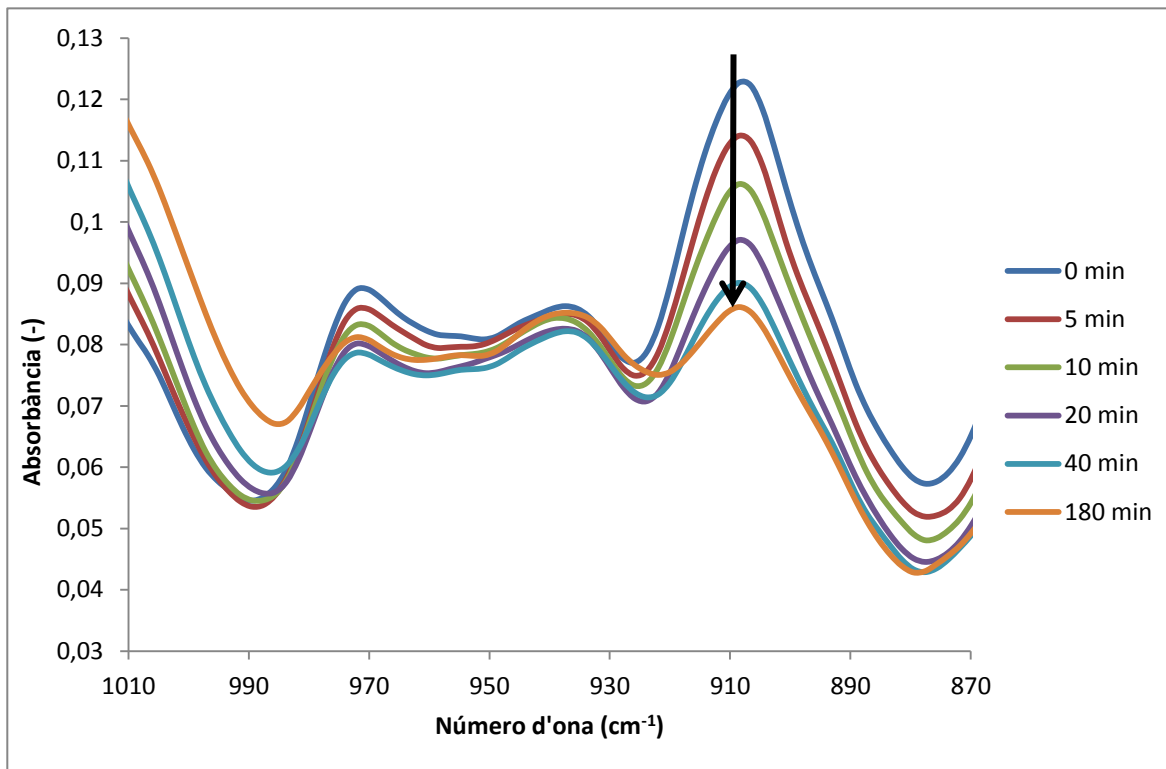
$$A'_t = \frac{A_t}{A_{ref,t}} \quad A'_0 = \frac{A_0}{A_{ref,0}} \quad (4)$$

$$\alpha_t = 1 - \frac{A'_t}{A'_0} \quad (5)$$

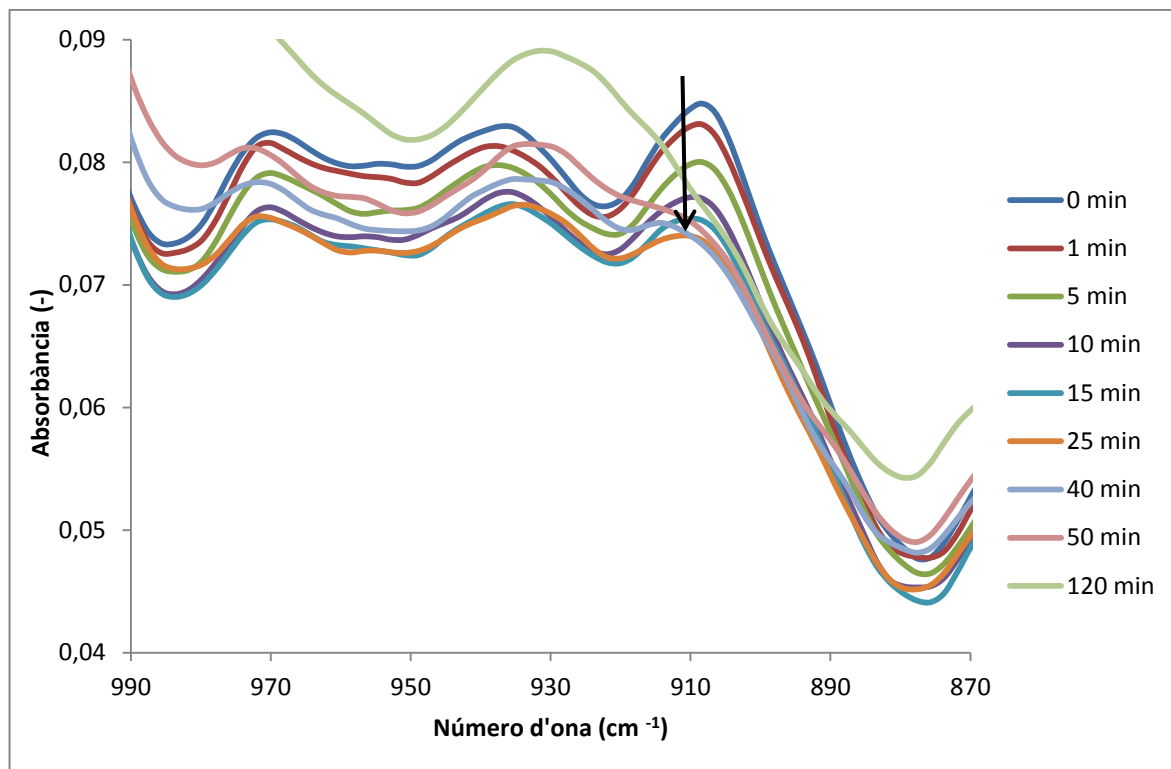
En aquest treball, a partir de les equacions (4) i (5) s'ha determinat la conversió de grups epòxids, utilitzant la banda d'absorció del grup oxirà a 915 cm^{-1} i com a banda de referència la dels anells aromàtics a 1510 cm^{-1} . Malgrat no s'ha quantificat la banda de NH_2 d'amina aromàtica ha permès visualitzar perfectament la desaparició d'aquests grups durant la segona etapa del curat.

En els Gràfic 1 (etapa 1 a 90°C) i Gràfic 2 (etapa 2 a 180°C) es presenta l'evolució dels espectres d'infraroig durant les dues etapes de curat de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5. Es pot observar la desaparició completa de la banda d'absorció del TGAP a 915 cm^{-1} al final de la segona etapa del curat. La quantificació detallada d'aquesta banda ha permès veure que el curat ha estat complet al final de les dues etapes,

reaccionant la mateixa quantitat de grups epòxids que d'amines té la formulació, les alifàtiques a la primera etapa i les aromàtiques a la segona. Aquest resultat és general per a totes les formulacions estudiades, tret de les mostres amb un alt contingut en DDS que vitrifiquen i requereixen un postcurat a 250 °C per assolir el curat complet.



Gràfic 1. Seguiment per FTIR de la primera etapa de curat a 90 °C de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5



Gràfic 2. Seguiment per FTIR de la segona etapa de curat a 180 °C de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

5.3.2. Calorimetria Diferencial de Escorbrat (DSC)

La calorimetria diferencial d'escorbrat (DSC) és una tècnica que permet la detecció i mesura de processos que impliquin absorció o despreniment de calor i canvis en la capacitat calorífica, en mostres sotmeses a temperatura constant o a programes de refredament o escalfament. Els calorímetres emprats en aquest treball són de tipus anàlisi tèrmica diferencial i en ells es mesura la variació de temperatura entre una mostra de referència i la mostra d'assaig, ambdues sotmeses al mateix programa tèrmic. La mostra de referència ha de ser inert al programa tèrmic o si no, de comportament completament conegut. Quan la mostra d'assaig pateix alguna transformació tèrmica, com el curat o la transició vítria, es registra una diferència de temperatura entre les dues mostres proporcional a la transició experimentada per la mostra d'assaig. Tal com s'ha dit hi ha dos tipus d'assajos: isotèrmics o dinàmics. Els assajos isotèrmics es realitzen a temperatura constant durant un temps determinat, mentre que en els assajos dinàmics s'augmenta la temperatura segons una velocitat d'escalfament prèviament fixada. Els primers s'han fet servir per establir la cinètica de curat isotèrmica i els segons per determinar les temperatures de transició vítria i la cinètica dinàmica.

Els models de calorímetre utilitzat principalment en aquest treball ha sigut el DSC822e de Mettler-Toledo i de forma puntual per assajos per sobre de la temperatura ambient el DSC821e de Mettler-Toledo (Figura 8).

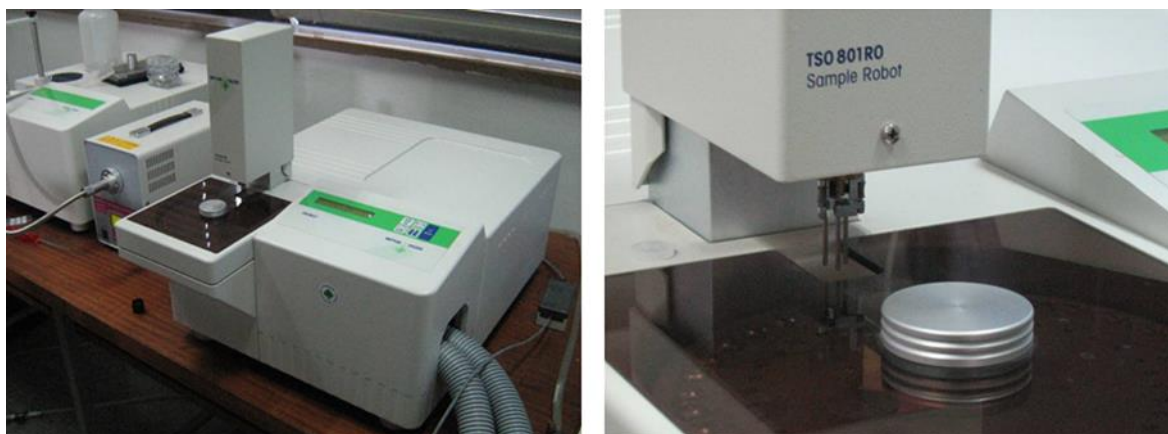


Figura 8. Calorímetre DSC822 de Mettler-Toledo y braç robòtic TSO801RO del calorímetre DSC822e

El DSC822e té incorporat un robot que introdueix i extreu les mostres del forn del calorímetre. Aquest aparell, a diferència del DSC821e, compta amb una entrada de Nitrogen líquid (refrigerant) que possibilita el fer assajos a molt baixes temperatures. En canvi, en el DSC821e les mostres s'han d'introduir manualment. Els dos calorímetres presenten una entrada de nitrogen gas, per tal de mantenir una atmosfera inerta durant els assajos. El disseny d'ambdós forns és idèntic. Compten amb un sensor on es troben distribuïdes simètricament una càpsula buida de referència i la càpsula de la mostra que es vol analitzar.

Tal com s'ha esmentat la calorimetria s'ha utilitzat per estudiar la cinètica de curat, a partir de la calor alliberada, i propietats tèrmiques, com la T_g , a partir de canvis de capacitat calorífica. En la *Figura 9* es mostra a modus d'exemple una corba idealitzada obtinguda a través de DSC associada al procés de curat dinàmic. Es pot observar a baixa temperatura la T_g del material sense reaccionar i el pic exotèrmic de curat. També es mostra la determinació de l'entalpia de reacció per integració de la senyal calorimètrica entre l'inici i el final de la reacció (T_1 i T_2).

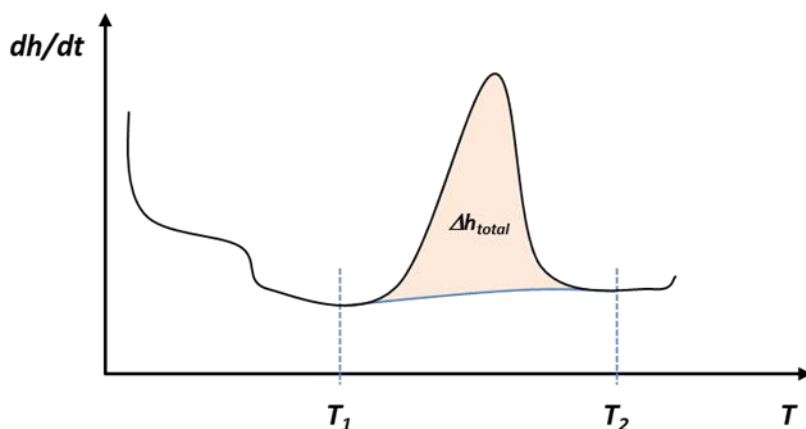


Figura 9. Corba idealitzada obtinguda per mitjà de DSC durant el curat dinàmic

La *Figura 10* mostra de forma esquemàtica la transició vítria obtinguda per calorimetria, que es pot determinar com l'augment en capacitat calorífica que pateix el material en passar de l'estat vítri al relaxat, ΔC_p . Els valors nominals de T_{g0} , T_{gint} i $T_{g\infty}$ i els corresponents valors de l'augment en capacitat calorífica, ΔC_{p0} , ΔC_{pint} i $\Delta C_{p\infty}$ s'han determinat mitjançant el mètode del *Midpoint*, utilitzant el programa STAReTM de Mettler-Toledo.

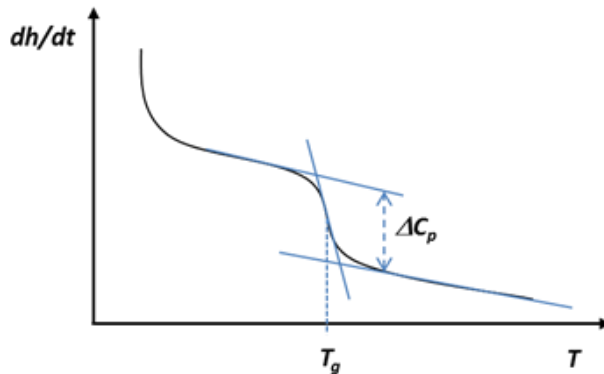


Figura 10. Determinació de la T_g i del ΔC_p mitjançant un assaig DSC dinàmic

Les T_g s dels copolímers i de les mescles ideals segueixen una llei de mescles de tipus Fox. En aquest treball s'utilitzarà l'equació de Fox per comparar les T_g s experimentals amb les teòriques obtingudes mitjançant l'equació de Fox, *Equació 6* [15]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g,1}} + \frac{(1-x_2)}{T_{g,2}} \quad (6)$$

on x_i i $T_{g,i}$ són les fraccions màssiques i la T_g dels dos components, 1 i 2, que formen reticle. En els materials intermedis la $T_{g,1}$ equival a la T_{g0} i la $T_{g,2}$ a la T_{gint} , mentre que en materials finals la $T_{g,1}$ equival a la T_{gint} i la $T_{g,2}$ a la $T_{g\infty}$

El grau de conversió (α) és la proporció d'espècies químiques que ha reaccionat en una reacció, es pot donar en forma de tant per 1 o de tant per cent. El grau de conversió és proporcional a la calor a la calor alliberada i la velocitat de reacció ($d\alpha/dt$) és proporcional al flux de calor alliberat, tal i com es pot observar a les Equacions 7 i 8.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)_t}{\Delta h_{tot}} \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{tot}} \quad (8)$$

On Δh_t i $(dh/dt)_t$ són la calor i flux de calor alliberat fins a un instant t o una temperatura T i Δh_{tot} representa la calor total de reacció. Les calors de reacció parcial i total s'obtenen per integració de la senyal calorimètrica fins a un instant t o fins al final de la reacció.

El procediment experimental seguit consisteix en introduir la mostra que es vol analitzar al calorímetre, ja sigui manualment o emprant un robot, i es programa l'assaig a realitzar. Es requereix una preparació prèvia de la mostra que s'analitzarà, ficant-la en una càpsula d'alumini amb la tapa foradada per tal d'evacuar els gasos que es puguin generar.

La determinació de les T_g s, així com la majoria dels assajos s'han realitzat a velocitat de 10 K/min i amb mostres de 10-15 mg, tret dels casos on s'ha estudiat la cinètica de curat dinàmica, on s'ha emprat velocitats d'escalfament de 1, 2, 5 i 10 K/min. En referència a l'anàlisi isotèrmic, les temperatures més utilitzades han sigut les de 90 °C i 180 °C per la primera i segona etapa de curat, respectivament, tret dels casos on s'ha estudiat la cinètica isotèrmica on les temperatures anaven variant depenent de la etapa de curat. La cinètica isotèrmica de la primera etapa s'ha estudiat a 70, 80, 90 i 100 °C i la de la segona etapa a 150, 160, 170 i 180 °C.

5.3.3. Anàlisi Termogravimètrica (TGA)

La termogravimetria TGA és un equip que permet fer mesures quantitatives de la variació de la massa d'un material durant el seu escalfament (assaig dinàmic) o el seu manteniment a una certa temperatura (assaig isotèrmic). La massa, la temperatura i el temps són els paràmetres més importants. Qualsevol altra mesura deriva d'aquests tres paràmetres. Com a resultat d'aquesta tècnica, obtenim informació sobre processos de deshidratació, de descomposició, de degradació i d'oxidació d'una mostra en funció del temps i la temperatura. En aquest treball s'ha utilitzat la TGA per determinar l'estabilitat tèrmica dels materials preparats en atmosfera inert. Les dades recollides per la TGA habitualment es representen amb el percentatge de massa inicial en l'eix y, en funció de la temperatura o del temps en l'eix x. La primera derivada (DTGA) de la corba TGA s'utilitza per determinar la velocitat de degradació.

L'equip que hem utilitzat durant aquest projecte és la termobalança TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo amb controlador de gasos GC200. A la *Figura 11* (a) es mostra l'equip emprat i a la *Figura 11* (b) es mostra l'interior del forn de la termobalança.

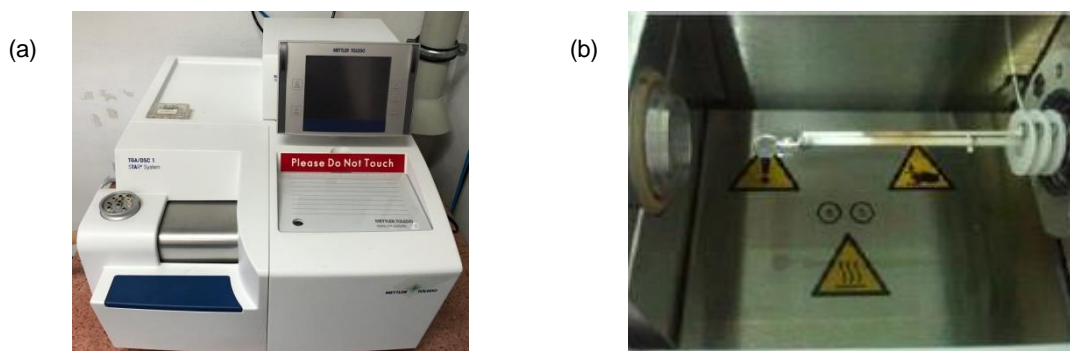


Figura 11. (a) Equip TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo; (b) Detall del forn i la balança del TGA/SDTA 851e/LF/1100

El procediment experimental emprat per tal de determinar l'estabilitat tèrmica dels materials finals ha estat el següent. En primer lloc, s'agafa una petita porció de material completament curat d'aproximadament 7 mg i es col·loca en un petit gresol d'òxid de silici en la balança amb l'ajuda de pinces. Seguidament es tanca el forn i s'espera uns 5 minuts a la balança s'estabilitzi. Finalment, anotem la massa inicial al programa i ja es pot procedir a fer l'anàlisi. Un cop finalitzat aquest, cal esperar a que la cambra del forn es refredi, abans de retirar la mostra.

En aquest projecte els assajos termogravimètrics s'han dut a terme de forma dinàmica, escalfant a 10 K/min des de la temperatura de 35°C fins a 800°C.

5.3.4. Anàlisi Termomecànica (TMA)

L'analitzador termomecànic TMA pot mesurar la deformació que experimenta una mostra sotmesa a una força oscil·latòria o constant, a temperatura constant o variable, sota una atmosfera controlada. En funció del tipus d'assaig realitzat es poden obtenir diferents paràmetres com el coeficient lineal d'expansió, la temperatura de transició vítria i el punt de gelificació.

En la *Figura 12 (a)* es mostra l'equip que s'ha utilitzat, un analitzador termomètric SDTA840 de Mettler Toledo i a la *Figura 12 (b)* un detall del sensor d'aquest equip.

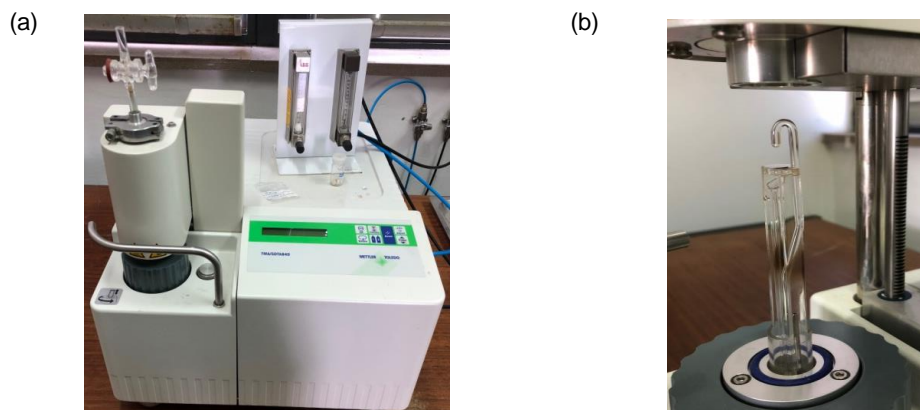


Figura 12. (a) Analitzador termomecànic SDTA840 de Mettler Toledo; (b) Detall del sensor del SDTA840 de Mettler Toledo

En aquest projecte s'ha utilitzat el TMA per determinar el punt de gelificació, que és el temps en el que el material guanya consistència i esdevé poc deformable, produint-se un canvi sobtat de la deformació que pot experimentar el material (*Figura 13*). Si combinem aquesta tècnica amb la calorimetria (DSC) es pot determinar la conversió al punt de gelificació, com la conversió assolida en el calorímetre al temps en que triga la mostra a gelificar en el TMA.[16]

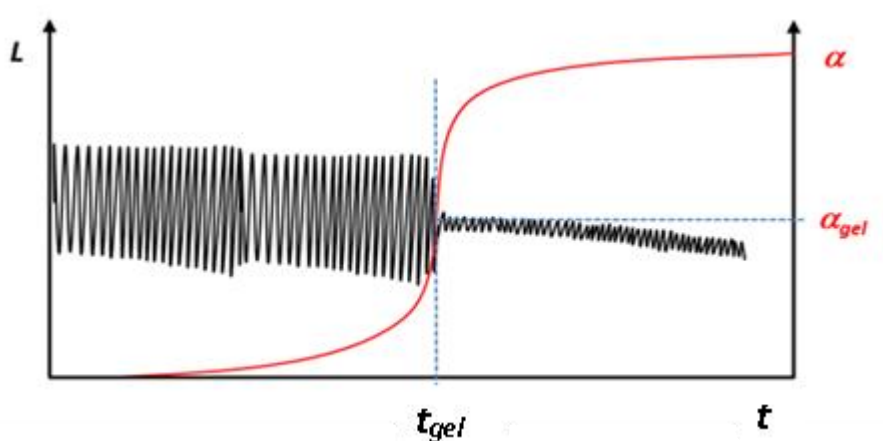


Figura 13. Representació del procés de gelificació en TMA.

Alternativament es pot definir el punt de gel, tal com mostra la *Figura 14*, com el punt on s'observa un canvi bruscat en l'amplitud de la mostra. La senyal que es mostra en la *Figura 14* s'obté com a resta entra la màxima i mínim deformació observada en la *Figura 13*.

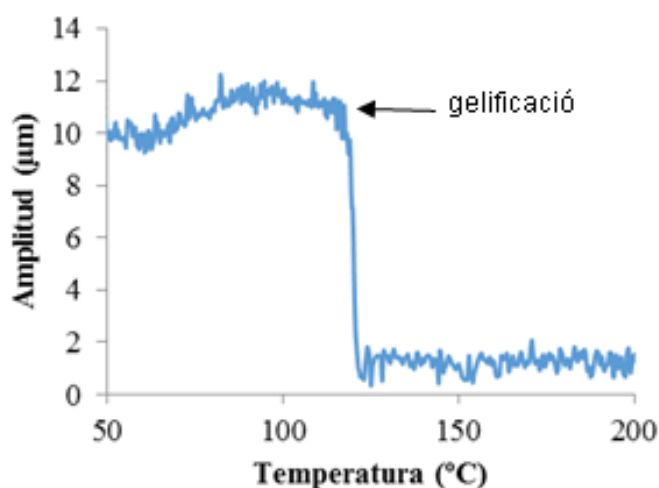


Figura 14. Gelificació en TMA. Càlcul d' α_{gel}

El procediment experimental ha consistit en impregnar una fibra de vidra silanitzada amb la formulació líquida i posar-la en mig de dos disc rígids d'òxid de silici d'uns 5 mm de diàmetre. Seguidament s'introdueix el *sandwich* preparat en el TMA, s'abaixa el sensor, es tanca el forn i s'envia l'experiment.

Els assajos s'han realitzat isotèrmicament aplicant una força variable de 0,005-0,01 N i amb una freqüència oscil·latòria de 0,083 Hz. S'ha emprat una temperatura de 90 °C per determinar la gelificació, quan aquesta té lloc durant la primera etapa i de 180 °C, quan té lloc a la segona etapa. També s'han fet assajos dinàmics a 2 K/min i a altres temperatures per comprovar que la conversió a la gelificació era independent del tipus d'assaig.

Per tal de veure si el material segueix un mecanisme de policondensació ideal, les α_{gel} experimentals determinades en formulacions que gelifiquen durant la primera etapa de curat, s'han comparat amb les conversions teòriques de grups epoxi en el punt de gel, determinades, aplicant l'equació de Flory-Stockmayer, mostrada a l'Equació 9 i 10 [16][17]

$$\alpha_{gel} = \frac{1}{\sqrt{r \cdot (f-1) \cdot (g-1)}} \quad (9)$$

$$r = \frac{\text{grups epoxi}}{\text{grups amina}} \quad (10)$$

on f és la funcionalitat del monòmer epoxídic utilitzat, que en el nostre cas val 3, g és la funcionalitat de l'amina, la qual pren un valor de 4, perquè les dues amines utilitzades contenen dos amines primàries amb quatre grups hidrògens susceptibles de poder reaccionar i r la relació de grups epoxi respecte als grups amina. Per a les formulacions que gelifiquen durant la primera etapa s'agafa com grups amina només els que poden reaccionar durant la primera etapa. La conversió teòrica a la gelificació, per sistemes que gelifiquen durant la segona etapa de curat, s'ha estimat utilitzat el procediment proposat per Dusek en sistemes on ja hi ha un prepolímer format.[18]

5.3.5. Anàlisi Dinamomecànica (DMA)

L'anàlisi DMA permet mesurar la resposta dinamomecànica de materials polimèrics sotmesos a una força/deformació sinusoidal a freqüència constant o variable, durant un programa tèrmic. El comportament viscoelàstic dels polímers genera un desfasament (angle δ) entre la tensió i la deformació. En base a aquest desfasament i a les mesures de la tensió i la deformació es poden estudiar certes propietats mecàniques i estructurals dels materials. Els paràmetres més característics que es poden obtenir mitjançant DMA són la tangent de delta ($\tan \delta$), el mòdul d'emmagatzematge (E') i el mòdul de pèrdues (E''), sent aquest dos darrers, paràmetres proporcionals a la part elàstica i viscosa del material, respectivament. Els màxims de la $\tan \delta$ i del E'' són dos paràmetres molt útils ja que els seus valors són proporcionals a la temperatura de transició vítria i poden ser utilitzats per estimar la T_g , especialment en sistemes molt entrecruats on es difícil definir correctament el seu valor mitjançant calorimetria. Les diferències entre els valors dels màxims de $\tan \delta$ i E'' obtinguts per DMA i la T_g obtinguda per DSC són degudes a la freqüència aplicada en l'anàlisi DMA i que no s'aplica en el DSC.

En aquest projecte s'ha treballat amb un equip DMA Q800 de TA Instruments refrigerat amb nitrogen líquid que pot treballar en un rang de temperatures entre -150 °C i 600 °C i en un rang de freqüències entre 0,01 i 200 Hz. La resolució és d'un nanòmetre i la força mínima de 0,0001 N. L'equip està format per l'accessori de subjecció en la modalitat de *single cantilever*, on es fixa la peça amb dues mordaces, una d'elles mòbil que és l'encarregada

d'aplicar la tensió.

En la *Figura 15 (a)* es mostra l'aparell emprat en aquest treball per tal de dur a terme l'anàlisi dinamomecànic. La *Figura 15 (b)* mostra la mordassa *single cantilever* on es fixa la mostra i que permet aplicar la tensió.

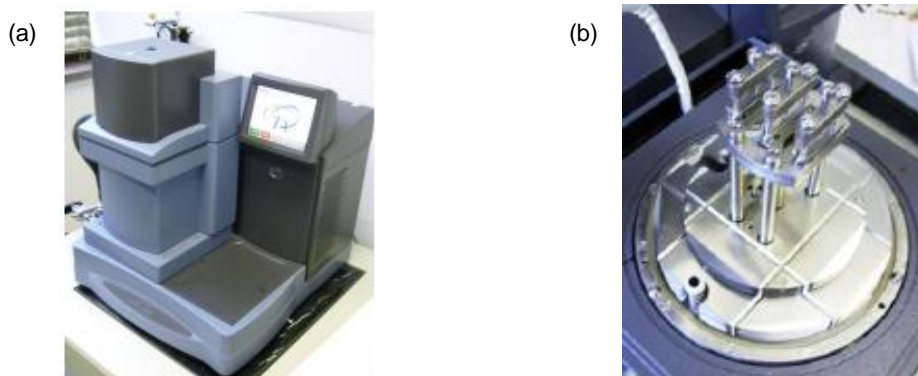


Figura 15. (a) Analitzador dinamomecànic DMA Q800 de TA Instruments; (b) Suport *single cantilever*

En la *Figura 16* es mostra a modus d'exemple un espectre idealitzat de DMA a la regió de la relaxació α associada a la transició vítria.

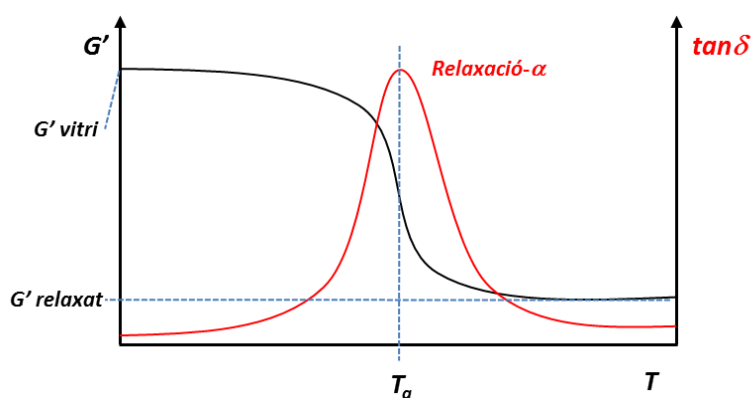


Figura 16. Mòdul elàstic (E' es proporcional a G') i $\tan \delta$ respecte la temperatura determinat per DMA.

Per a realitzar els assaig DMA s'han preparat provetes prismàtiques de dimensions $2 \times 12 \times 20 \text{ mm}^3$ i s'han assajat a una freqüència de 1 Hz en un rang de temperatures entre -50 i 300 °C i a una velocitat d'escalfament que ha sigut de 3 °C/min. En els materials assajats que tenen $T_{g\infty}$ per sota de la temperatura ambient, les provetes s'han emmordassat a baixa temperatura amb el material en el seu estat vítri. L'anàlisi DMA s'ha realitat tant de materials completament curat com de materials intermedis que havien gelificat i tenien suficient consistència mecànica per aquest tipus d'assaig.

5.3.6. Forn d'aire calent

Per realitzar el curat de les diferents formulacions s'ha utilitzat el forn d'aire calent de la marca Memmert, que es mostra a la *Figura 17*.



Figura 17. Forn d'aire calent

S'ha realitzat el curat isotèrmic de les provetes de les diferents formulacions tant de la primera etapa com de la segona etapa. Per a aquesta tasca s'han utilitzat motllos d'acer recobert amb tefló. També s'han curat mostres en càpsules d'alumini per després poder fer una anàlisi en el calorímetre (DSC) i determinar-ne la seva T_g i possible calor residual.

5.3.7. Resistència a l'impacte

La resistència a l'impacte (RI) mesura la capacitat del material sintetitzat a absorbir energia. Per tal de mesurar i avaluar els efectes dels modificants sobre la matriu epoxídica, nou provetes de cada formulació s'han posat a prova en un assaig normalitzat. Es col·loca cada mostra en una mordassa de tal manera que quedi ben subjecta i, posteriorment, es deixa en caiguda lliure un pèndol que impacta contra la proveta trencant-la. L'energia absorbida (E_{abs}) és mesurada utilitzant el pèndol Izod 5110 de la marca Zwick (*Figura 18*) i aplicant la norma ASTM D 4508-05 (2010).



Figura 18. Pèndol Izod 5110 de Zwick

Cal tenir present que el propi mecanisme del pèndol presenta pèrdues degudes a fregaments mecànics (E_0). És necessari extreure aquestes pèrdues del registre del pèndol per tal d'obtenir un valor fiable. Com s'indica a l'*Equació 11* la resistència a l'impacte es mesura en termes d'energia per unitat de superfície:

$$RI = \frac{E_{abs} - E_0}{S} \quad (11)$$

Les mostres no requereixen cap preparació especial. Les provetes curades i polides es mesuren per tal d'obtenir el valor de la secció transversal i poder calcular la RI. Acabat l'assaig, algunes mostres han estat seleccionades per a estudiar la seva microestructura mitjançant microscòpia SEM.

5.3.8. Microduresa

La microduresa es va mesurar amb un microindentador MicroKnoop 401MAV de Wilson Wolpert (*Figura 19*) seguint el procediment estàndard ASTM D1474-98 (2002). Per a cada material es van fer 10 determinacions amb un nivell de confiança del 95%. La microduresa de Knoop (HKN) es va calcular a partir de l'*Equació 12*:

$$HKN = \frac{L}{A_p} = \frac{L}{l^2 C_p} \quad (12)$$

on, L és la càrrega aplicada per l'indentador (0,025 kg), A_p és l'àrea de depressió o sagnat en mm^2 , l és la longitud mesurada de la diagonal llarga de la depressió en mm i C_p és la constant de l'indentador ($7,028 \times 10^{-2}$) que relaciona l^2 amb A_p



Figura 19. Microindentador MicroKnoop 401MAV de Wilson Wolpert utilitzat per mesurar la microduresa

5.3.9. Microscòpia electrònica

Per tal d'estudiar la microestructura de les mostres fracturades en l'assaig d'impacte, s'han observat les superfícies de fractura amb un microscopi electrònic (SEM) a magnificacions de 100x, 500x, 5000x i 20.000x.

Les imatges d'alta resolució s'han obtingut utilitzant el microscopi electrònic *Jeol JSM 6400*. La tècnica es fonamenta en l'emissió d'un feix d'electrons que incideix a la superfície de la mostra i la penetra uns pocs nanòmetres. En aquesta situació el raig desplaça electrons de la mostra que són emesos cap al detector del microscopi formant la imatge de la superfície.

6. Fonaments teòrics

6.1. Cinètica del curat

La cinètica d'una reacció química és l'estudi de la velocitat de transformació dels reactius en productes, i està controlada per la temperatura, la pressió i el grau de conversió α . En aquest projecte, tots els experiments es faran a pressió constant (pressió atmosfèrica) i per tant, no tindrem la pressió en consideració. L'objectiu és arribar a determinar unes equacions cinètiques que descriguin el comportament del sistema mitjançant una metodologia isoconversional i un model $f(\alpha)$ de tipus autocatalític, tant en condicions isotèrmiques com dinàmiques. L'anomenat triplet cinètic, format per l'energia d'activació, el factor de freqüència i el model cinètic, i que permet descriure de forma completa la cinètica de reacció, també serà determinat.

El punt de partida és l'equació bàsica de la velocitat, l'Equació 13, on s'estableix la relació entre la velocitat de reacció ($d\alpha/dt$) i la funció $f(\alpha)$ que depèn del grau de conversió de la reacció relacionada amb el mecanisme de reacció i que determinarem més endavant.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (13)$$

On k és la constant de velocitat que segueix l'equació d'Arrhenius, Equació 14. Aquesta constant depèn de la temperatura, de l'energia d'activació E , del factor de freqüència A i de la constant dels gasos R , que en unitats del sistema internacional pren un valor de 8,314 J/mol·K.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (14)$$

6.1.1. Anàlisi isoconversional integral isotèrmic

En primer lloc, integrem l'Equació 13 en condicions isotèrmiques i definirem com $g(\alpha)$ la funció integral del grau de conversió que s'obté segons l'Equació 15:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k dt \rightarrow g(\alpha) = kt \quad (15)$$

Si substituïm l'Equació 14 que correspon a la constant de velocitat k en l'equació anterior i fem el logaritme neperià d'ambdós costats de l'equació, obtenim l'expressió següent:

$$\ln(t) = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{A} \right] + \frac{E}{RT} \quad (16)$$

D'aquesta manera, podem obtenir una representació lineal del logaritme del temps enfront de $1/T$ i determinar per a cada grau de conversió, l'energia d'activació E a partir de l'ordenada en el origen: E/R i el paràmetre cinètic $\ln[g(\alpha)/A]$ a partir de la pendent de la regressió.

6.1.2. Anàlisi isoconversional integral dinàmic

Substituïm la constant k per la seva expressió (*Equació 14*) en l'*Equació 13* s'obté l'*Equació 17*:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (17)$$

Donat que volem fer un estudi dinàmic, hem de trobar una relació entre el temps amb la temperatura (velocitat d'escalfament, β) que ve donada per l'*Equació 18*:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (18)$$

Si aïllem el diferencial de temps dt i substituïm l'expressió a l'*Equació 17* i integrem ambdós costats de l'equació s'obté de nou $g(\alpha)$ però ara en condicions dinàmiques:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} dT \quad (19)$$

A partir de l'aproximació de Coats-Redfern i considerant que $2RT/E$ és molt més petit que 1 es pot resoldre l'anomenada integral de la temperatura (*Equació 19*) per obtenir l'*Equació 20*, anomenada de Coats-Redfern[19]:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (20)$$

Si es reagrupen els termes, s'obté l'equació de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS):

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (21)$$

En aquest projecte utilitzarem l'equació KAS per determinar el comportament cinètic dinàmic de la reacció. Així mateix, la representació lineal de $\ln(\beta/T^2)$ respecte a $1/T$ permet obtenir per cada grau de conversió l'energia d'activació E (a partir del pendent de la regressió, $-E/R$) i el valor de $\ln[AR/g(\alpha)E]$ que correspon a l'ordenada en el origen.

Considerant que el curat té lloc seguint la mateixa cinètica en condicions isotèrmiques i dinàmiques, a partir dels paràmetres no-isotèrmics obtinguts en l'Equació 21 es poden obtenir els paràmetres isotèrmics de l'Equació 16 i així simular el temps de curat isotèrmic.

Si es coneix el model cinètic $g(\alpha)$ es pot determinar a partir dels paràmetres $\ln[AR/g(\alpha)E]$, $\ln[g(\alpha)/A]$ i l'energia d'activació, el factor de freqüència A isoconversional en condicions dinàmiques e isotèrmiques, respectivament.

6.1.3. Determinació del model cinètic

La policondensació epoxi-amina és una reacció de tipus autocatalítica, ja que en el moment en que comencen a formar-se els primers productes de la reacció (grups hidroxils), aquests actuen com a catalitzador accelerant la reacció fins assolir la seva màxima velocitat de reacció a una conversió diferent de zero[20][21]. Les expressions de $f(\alpha)$ i $g(\alpha)$ per models autocatalítics són les següents:

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (22)$$

$$g(\alpha) = \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^{1-n} \quad (23)$$

On els paràmetres m i n representen els ordres parcials de la reacció. El terme α^m determina el comportament autocatalític de la reacció. L'ordre total és la suma dels paràmetres m i n , i està establert que la suma sigui 2 per a aquests tipus de sistemes.

Per a determinar els ordres parcials, es fixa un ordre global de reacció que serà 2 segons s'ha especificat anteriorment. Això provoca que s'elimini del model una de les dues variables d'ordre parcial (per exemple m) ja que es pot expressar en funció de l'altre variable. Com a conseqüència, el model queda definit per dues úniques variables, α i n .

Un cop, s'ha fixat el model autocatalític d'acord amb l'Equació 22 i l'Equació 23, si es reescriu l'equació de KAS de la manera següent, s'obté l'Equació 24 :

$$\ln\left(\frac{\beta \cdot g(\alpha)}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E}\right) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha} \quad (24)$$

De manera que, seguint un mètode iteratiu, per a cada parell de α - T es pot trobar el valor de l'energia d'activació E i el factor de freqüència A a partir del valor de la pendent i l'ordenada en el origen, respectivament. Aquests valors de α - T s'obtenen a partir d'assajos a velocitats diferents d'escalfament. Per trobar el valor òptim de l'ordre parcial n es realitza una regressió amb totes aquestes dades utilitzant l'Equació 24. Podem considerar que el valor correcte de

n és aquell que té un coeficient de regressió més proper a 1 i que li correspon una energia d'activació similar a la obtinguda isoconversionalment, ja que aquesta no requereix cap hipòtesi sobre el model de reacció per ser determinada i per tant es considera la verdadera.

Seguint una metodologia equivalent es pot determinar el model cinètic, E i A , en condicions de curat isotèrmic, reordenant l'Equació 16 i representant $\ln[\theta/g(\alpha)]$ respecte a $1/T$.

6.2. Construcció del diagrama TTT

En un diagrama Temps-Temperatura-Transformació (TTT) es troben representats cadascun dels estats en els que es pot trobar un material termoestable durant la reacció de curat, en funció del temps i la temperatura de curat. També es troben representats els diferents processos físics, gelificació i vitrificació, que tenen lloc durant del curat. A partir de les dades contingudes en el diagrama TTT es pot predir el comportament de la mescla durant el curat, les propietats finals assolides i fins i tot, les condicions òptimes de curat.

Per a la realització del diagrama TTT cal, en primer lloc, obtenir un diagrama de conversió-temperatura de transició vítria (relació T_g - α). Posteriorment, obtenir corbes isoconversionals de curat, incloent la gelificació i finalment, determinar la corba de vitrificació.

El diagrama conversió-temperatura de transició vítria es pot determinar a partir de dades experimentals i o bé utilitzant diferents models teòrics. Les dades experimentals en aquest projecte s'han obtingut a partir de curats isotèrmics a diferents temps seguits d'un postcurat en el DSC on s'ha determinat la T_g i la calor residual per poder calcular el grau de conversió α . Aquest s'ha calculat utilitzant l'Equació 8 i considerant que la calor alliberada durant el curat isotèrmic és la total de reacció menys la residual.

Les dades teòriques s'han obtingut utilitzant la relació T_g - α de DiBenedetto:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \cdot \alpha}{1 - (1 - \lambda) \cdot \alpha} \quad (25)$$

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} \quad (26)$$

On $\Delta C_{p\infty}$ i ΔC_{p0} són els increments de la capacitat calorífica durant la transició vítria del material completament reticulat i sense reticular, respectivament. Les temperatures estan en graus Kelvin. Els subíndex ∞ i 0 corresponen a la conversió total i zero, respectivament[3][22][23].

Cal tenir en compte, a l'hora de fer els càlculs i determinar els diagrames, que en sistemes

de curat dual (2 etapes) la $T_{g\infty}$ de la primera etapa correspon a la T_{gint} del material respecte al curat total que a la vegada correspon amb la T_{g0} de la segona etapa.

Les corbes isoconversionals es determinen, tant si s'utilitzen dades isotèrmiques com dinàmiques, a partir de les dades cinètiques isoconversionals i l'*Equació 16* que relaciona el temps i la temperatura. Una d'aquestes corbes correspon a la línia de gelificació ja que es tracta d'un fenomen isoconversional i el seu grau de conversió haurà de ser determinat prèviament mitjançant assajos combinats TMA amb DSC.

Per finalitzar, representem la corba de vitrificació. El temps de vitrificació s'ha definit com el temps necessari per assolir una conversió determinada quan la temperatura de curat es fa igual a la T_g associada a aquesta conversió. A partir de l'*Equació 25* de DiBenedetto per a cada conversió, s'ha trobat una T_g que correspon a la temperatura de curat a la qual el material vitrifica a una conversió determinada. Aquesta temperatura permet determinar el temps de vitrificació, utilitzant la corba isoconversional corresponent. La corba de vitrificació queda determinada per els temps de vitrificació juntament amb els valors de la T_{g0} i la $T_{g\infty}$. Aquests últims dos valors són sempre constants i independents del temps de curat.

La $_{gel}T_g$ s'ha establert com la temperatura a la que la gelificació i la vitrificació té lloc al mateix temps.[24]

7. Resultats i discussions

7.1. Estudi preliminar

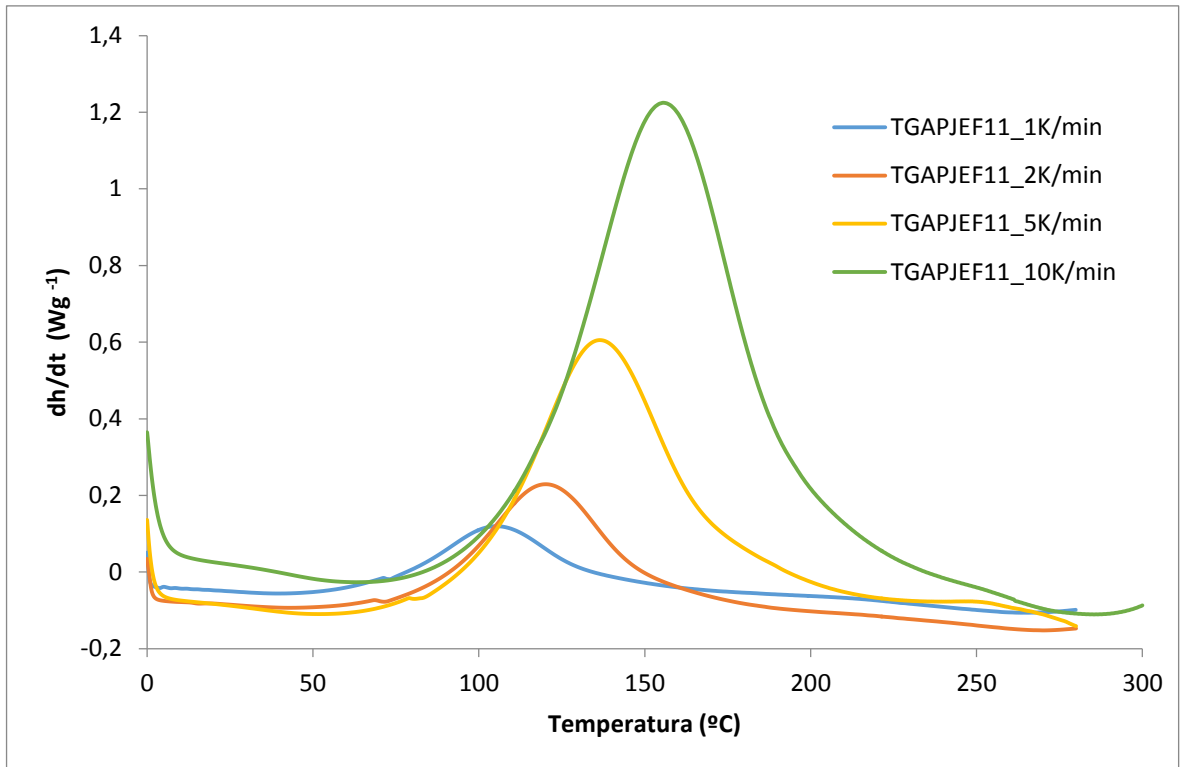
Un dels nostres objectius és aconseguir, mitjançant diferents formulacions, una família de materials amb un ampli rang de propietats diferents. Caldrà doncs, fer un estudi previ dels límits entre els quals es mourà aquest rang de formulacions. Per a tal fi, es farà un anàlisi cinètic de les formulacions que marcarien els extrems, que són la formulació TGAPJEF11 que correspon únicament a la primera etapa del dual ja que no hi ha DDS, i la formulació TGAPDDS11 que correspondria només a la segona etapa del dual. Entre les característiques tèrmiques d'aquests dos extrems, trobarem les de la resta de formulacions.

A l'hora d'escollir les amines de les formulacions extremes es va tenir en compte el diferent caràcter nucleòfil de les mateixes. En un estudi preliminar s'havia vist que la cinètica de curat amb l'amina alifàtica JEF d'alta nucleofilitat era molt ràpida i tenia lloc a baixes temperatures, mentre que el curat amb l'amina aromàtica DDS de baixa nucleofilitat era molt lent i només tenia lloc a temperatures molt elevades.

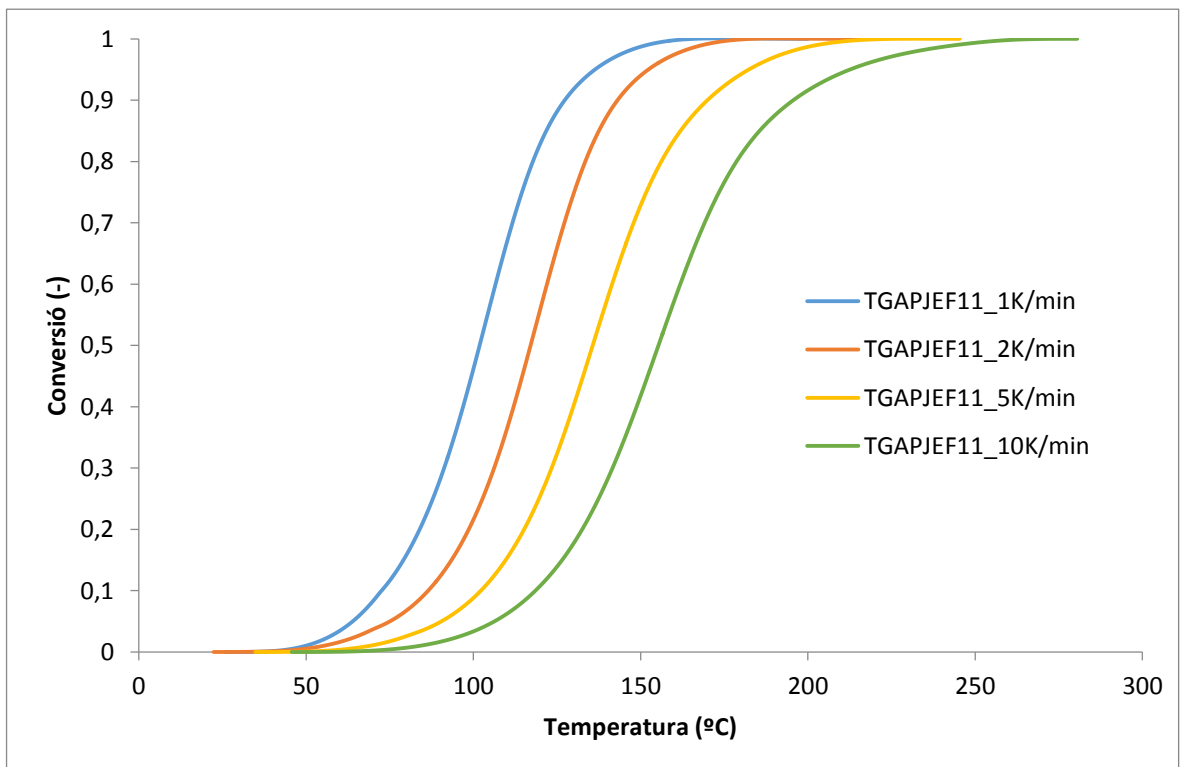
Per a l'estudi cinètic preliminar s'utilitzaran curats dinàmics i els fonaments teòrics explicats en l'apartat 6.1. Els estudis dinàmics són més recomanables, quan no es té informació sobre la cinètica isotèrmica, i a més a més ens permeten obtenir paràmetres característics com la T_g i el ΔC_p del material abans i després del curat, ja que habitualment s'assumeix que dinàmicament els materials curen completament. Tanmateix, si l'entalpia de la reacció, Δh , determinada dinàmicament es compara a la teòrica esperada, es pot estimar si efectivament el curat ha estat complet o no. Les dades dinàmiques ens permeten també estimar aproximadament quins seran els temps de curat isotèrmics apropiats per la preparació dels materials intermedis i finals i per a realitzar les cinètiques de curat isotèrmiques.

7.1.1. Estudi cinètic dinàmic de la formulació TGAPJEF11

Per poder realitzar una anàlisi dinàmica, es seleccionen diferents velocitats amb les que es realitzarà el curat. Les velocitats d'escalfament escollides són 1, 2, 5 i 10 K/min. En el *Gràfic 3* i en el *Gràfic 4* es mostren els resultats experimentals d'aquests curats dinàmics. En el *Gràfic 3* es representa l'evolució del flux de calor Δh en funció de la temperatura i en el *Gràfic 4* es representa l'evolució de la conversió en funció de la temperatura.



Gràfic 3. Flux de calor dinàmica de la formulació TGAPJEF11



Gràfic 4. Conversió dinàmica de la formulació TGAPJEF11

Com es pot observar en ambdós gràfics, les corbes es van desplaçant cap a la dreta a mesura que augmentem la velocitat d'escalfament. En el *Gràfic 3* és posa de manifest que a més velocitat d'escalfament la reacció comença a temperatura més alta (aparició del pic) i presenta un pic alt però estret (reacció més ràpida). Això es degut a que en estar menys estona a baixes temperatures la reacció no s'inicia fins a una temperatura més elevada, però quan comença la reacció en ser la temperatura més alta la reacció té lloc a més velocitat. A velocitats baixes succeeix el contrari, la reacció comença a temperatura més baixa, i la corba presenta un pic baix però més ampli. La integral sota la corba calorimètrica correspon a la calor alliberada durant la reacció i per aquesta formulació dona valor mitjà de 524 kJ/kg (102 kJ/ee) quasi independent de la velocitat d'escalfament. La similitud entre aquesta entalpia (en kJ per equivalent epoxi) i la tabulada en la literatura per altres sistemes epoxi equivalents és indicativa de que el curat ha estat complet.[25][26]

Pel que fa a la formulació TGAPJEF11 s'han obtingut a una velocitat d'escalfament de 10 K/min una T_{g0} de -70°C i una $T_{g\infty}$ de 63°C . L'augment de la T_g durant el curat es proporcional a l'augment de l'entrecruament durant aquest procés i el valor de $T_{g\infty}$ representa el límit inferior del nostre rang de propietats tèrmiques dels sistemes duals, ja que la $T_{g\infty}$ del sistema TGAPDDS11 és molt elevada com es veurà posteriorment.

Es pot observar també, que la reacció s'inicia a uns 50°C i té lloc a velocitats relativament moderades entre 70 i 100°C . Aquests resultats suggereixen per una banda, que les formulacions preparades no reaccionen ràpidament a temperatura ambient i que per tant es poden preparar materials, sense que existeixin problemes de prepolimeritzacions. D'altra banda, ens indica que el rang de temperatures 70 - 100°C pot ser adequat per fer estudis isotèrmics de la primera etapa de curat de forma controlada

A partir de les temperatures de curat i les velocitats d'escalfament mostrades en el *Gràfic 4* i l'*Equació 21* de la cinètica KAS s'han obtingut els paràmetres cinètics per a cada grau de conversió que es mostren en la taula següent.

Taula 3. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica del sistema TGAPJEF11

α	E (kJ/mol)	$\ln\left[\frac{AR}{g(\alpha)E}\right]$ (min ⁻¹)	$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{A}\right]$ (min)	r	$\ln A$ (min ⁻¹)	$\ln k_{180^{\circ}\text{C}}$ (min ⁻¹)	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{180^{\circ}\text{C}}$ (min ⁻¹)
0,1	51	6,10	-14,82	0,9986	13,96	0,375	0,5054
0,2	52	5,65	-14,38	0,9984	14,02	0,290	0,5013
0,3	52	5,34	-14,08	0,9984	14,05	0,258	0,4573
0,4	52	5,05	-13,79	0,9985	14,03	0,241	0,3919

0,5	52	4,73	-13,47	0,9986	13,95	0,229	0,3143
0,6	51	4,35	-13,08	0,9987	13,82	0,217	0,2325
0,7	50	3,87	-12,58	0,9989	13,59	0,203	0,1528
0,8	49	3,12	-11,80	0,9989	13,14	0,171	0,0810
0,9	45	1,64	-10,24	0,9979	12,08	0,084	0,0254

En la **Taula 3** es pot observar la bondat de les correlacions i que en general els paràmetres cinètics es mantenen quasi constant durant tot el curat. Aquest resultat suggereix que el mecanisme de reacció és invariant durant tot el curat i que és possible determinar un model cinètic únic per a tot el procés. De les dades cinètiques s'ha pogut estimar que un curat isotèrmic durant 180 min a 90 °C es quasi complet. A partir d'aquest resultat i altres equivalents obtinguts posteriorment en curats duals, s'ha establert que per a la preparació de materials la primera etapa de curat es durà a terme durant 180 min a 90 °C.

Finalment amb les dades a les quatre velocitats d'escalfament s'ha determinat el model cinètic utilitzant l'*Equació 24*. Els paràmetres cinètics obtinguts es mostren a la *Taula 4*.

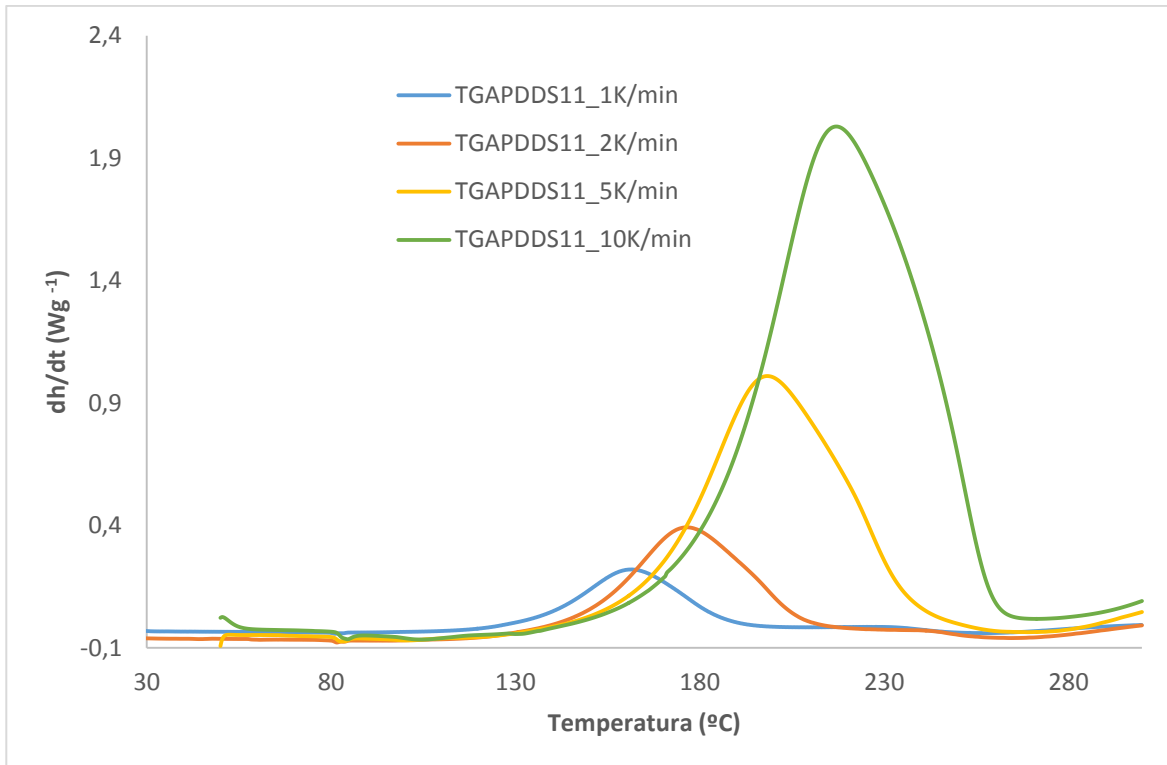
Taula 4. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica del sistema TGAPJEF11

<i>n</i>	<i>m</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>ln A</i> (min ⁻¹)	<i>r</i>
1,615	0,385	51	13,62	0,9977

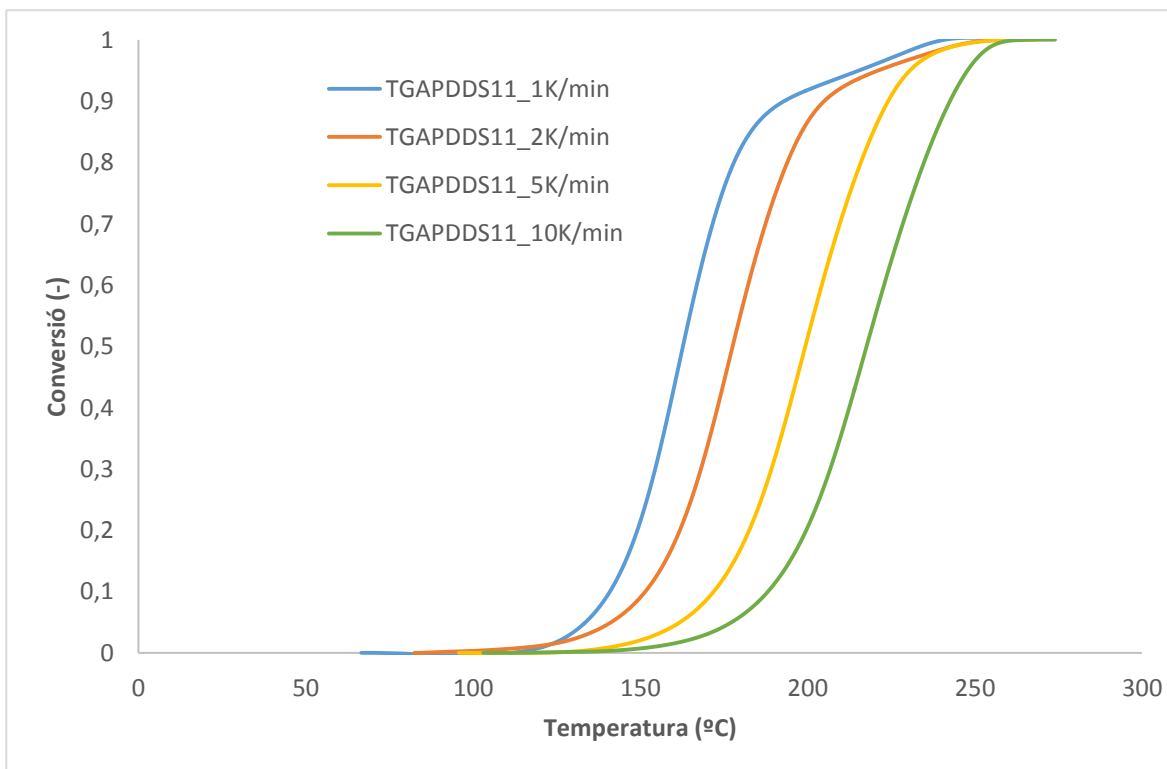
Es pot observar com novament la correlació és molt bona i com els paràmetres cinètics obtinguts són quasi idèntics a la mitjana obtinguda de forma isoconversional. Aquest resultat confirma que la metodologia proposada és correcte i que el sistema es descriu correctament amb un model cinètic autocatalític.

7.1.2. Estudi cinètic dinàmic de la formulació TGAPDDS11

En aquest apartat s'ha utilitzat la mateixa metodologia que en l'apartat anterior i els resultats obtinguts es mostren en els *Gràfics 5* i *6*. L'entalpia mitjana alliberada per aquesta formulació és de 616 kJ/kg (97 kJ/ee), la seva T_{g0} és de -16 °C i la $T_{g\infty}$ és de 235 °C. De nou el valor de l'entalpia de reacció suggereix que el curat és complet. El fort augment que experimenta la T_g durant el curat fa pensar que els sistemes TGAPDDS11 presenten una elevada densitat d'entrecruament i rigidesa. D'acord amb les T_g s dels dos sistemes purs, es pot pensar en una família de materials molt variada, que vagin des de materials relativament flexibles amb una T_g de 63 °C fins a materials molt rígids amb una T_g de 235 °C.



Gràfic 5. Flux de calor dinàmica de la formulació TGAPDDS11



Gràfic 6. Conversió dinàmica de la formulació TGAPDDS11

Els dos gràfics presenten el mateix comportament que els de l'apartat anterior. A mesura que augmenta la velocitat, les reaccions desplacen a temperatures més altes. Cal destacar que en aquest cas, les reaccions de curat no s'inicien abans dels 100-120°C i que finalitzen a temperatures molt altes prop dels 300 °C. Aquest resultat suggereix que preparar les mostres dissolent el DDS sòlid en el TGAP a 90 °C és segur, ja que no es pot iniciar el procés de curat. També suggereix que, en sistemes duals, durant la primera etapa de curat a 90 °C no s'inicia la segona etapa. D'acord amb els gràfics i amb les dades cinètiques obtingudes i de forma similar que en l'apartat anterior, s'ha establert que els paràmetres cinètics isotèrmics es determinarien a partir de curats a 150, 160, 170 i 180 °C i que per preparar materials, la segona etapa de curat consistiria en 4 hores a 180 °C. Els paràmetres cinètics isoconversionals d'aquesta formulació es mostren a la *Taula 5*. De nou es pot observar la bona regressió obtinguda i com els paràmetres cinètics són quasi constants durant tot el curat, menys a altes conversions on s'observa un augment de l'energia d'activació possiblement per l'existència d'un cert grau de vitrificació en els curats a baixes velocitats.

Taula 5. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica del sistema TGAPDDS11

α	E (kJ/mol)	$\ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E} \right]$ (min ⁻¹)	$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{A} \right]$ (min)	r	$\ln A$ (min ⁻¹)	$\ln k_{180^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{180^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)
0,1	69	8,00	-17,02	0,9977	16,57	-1,693	0,0508
0,2	68	7,25	-16,26	0,9994	16,23	-1,774	0,0551
0,3	67	6,84	-15,84	0,9997	16,08	-1,790	0,0540
0,4	67	6,55	-15,55	0,9999	16,01	-1,787	0,0494
0,5	67	6,32	-15,31	0,9999	15,98	-1,778	0,0423
0,6	67	6,13	-15,12	0,9999	16,00	-1,767	0,0333
0,7	67	6,04	-15,04	0,9999	16,15	-1,753	0,0236
0,8	69	6,31	-15,34	0,9999	16,72	-1,732	0,0139
0,9	85	9,62	-18,85	0,9978	20,64	-1,843	0,0046

La *Taula 6* mostra el triplet cinètic un cop fixat el model autocatalític que descriu el procés de curat. De nou se observa una bona regressió i concordança amb el paràmetres isoconversionals.

Taula 6. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica *del sistema TGAPDDS11*

<i>n</i>	<i>m</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>ln A</i> (min ⁻¹)	<i>r</i>
1,511	0,489	68	16,45	0,9986

La comparativa dels paràmetres cinètics isoconversionals del sistema TGAPJEF11 y TGAPDDS11 posa en evidència la naturalesa dual que s'espera d'una formulació formada per una mescla d'aquest dos sistemes. A les *Taules 3 y 5* s'observa com el sistema amb DDS presenta una major energia d'activació, d'acord amb la seva menor reactivitat, que el sistema amb JEF. Com el mecanisme reactiu d'una condensació epoxi-amina consisteix en un atac nucleòfil del parell no enllaçant del nitrogen sobre el grup epoxi, s'espera que el diferent caràcter nucleòfil d'ambdues amines sigui el responsable de la seva diferent reactivitat. La JEF és una amina alifàtica amb un fort caràcter nucleòfil, mentre que la DDS al ser una amina aromàtica és poc nucleòfila i en conseqüència poc reactiva. La seva baixa reactivitat es deu a que té el parell d'electrons no enllaçants del nitrogen compromès amb la ressonància a l'anell aromàtic.

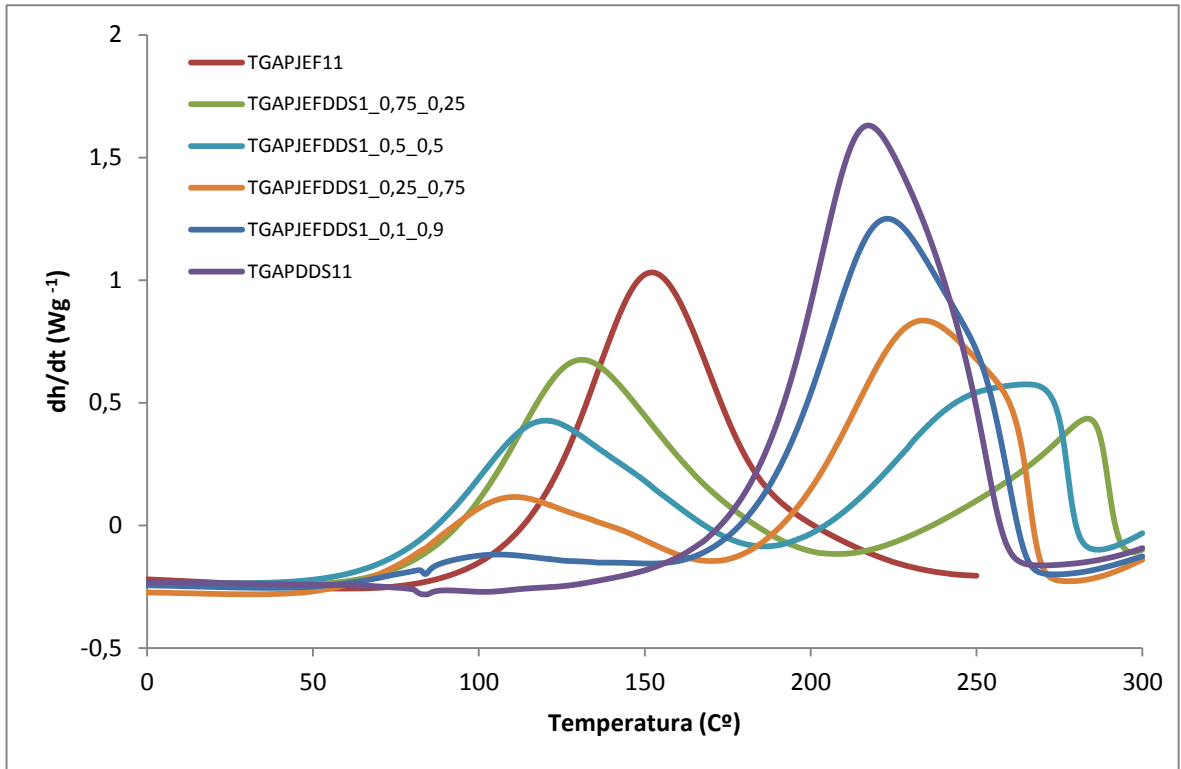
Si bé l'energia d'activació ja posa en evidència la diferent reactivitat de les amines, degut a l'efecte de compensació entre l'energia d'activació i el factor de freqüència[27], els paràmetres que posen de manifest de forma més evident la reactivitat dels sistemes, són la constant de velocitat *k* o la pròpia velocitat de reacció $d\alpha/dt$ determinada utilitzant l'*Equació 13*. A les *Taules 3 y 5* es mostren aquest dos últims paràmetres a modus de comparació a la temperatura de 180 °C per els dos sistemes estudiats. La *k* i la $d\alpha/dt$ han sigut obtingudes, un cop fixat el model cinètic, a partir de l'energia d'activació i el factor de freqüència utilitzant les *Equacions 14 i 13*, respectivament. Es pot observar com la velocitat de reacció del sistema amb JEF és prop de 10 vegades més ràpida que el sistema amb DDS.

7.2. Cinètica curat dual

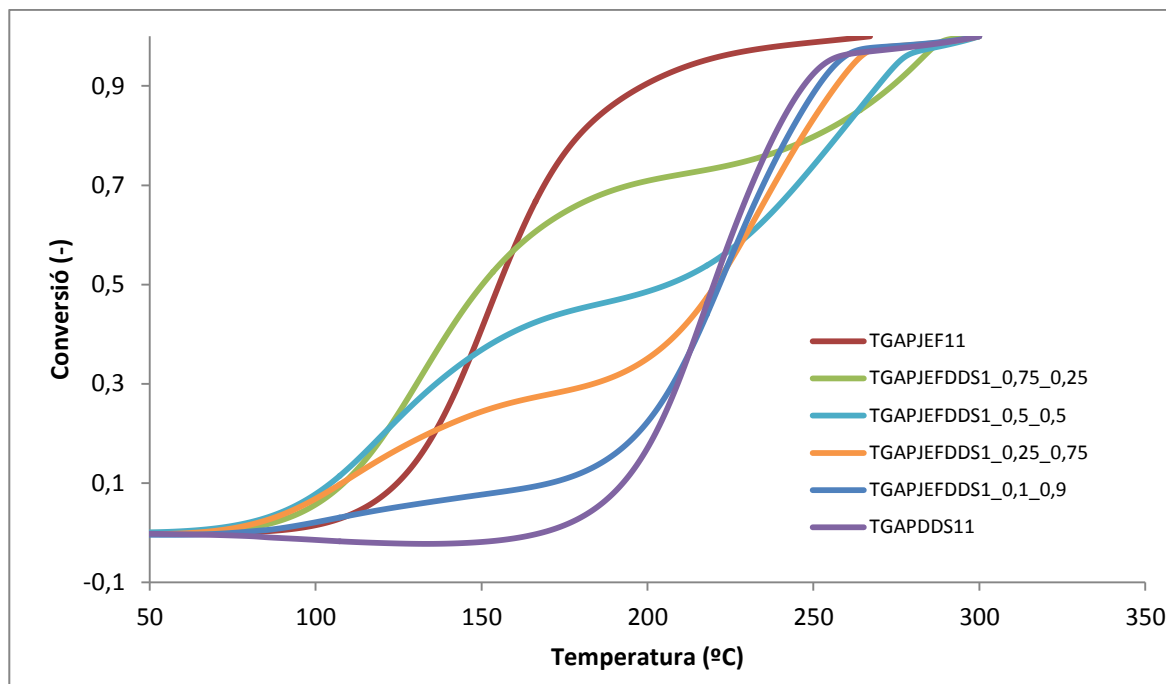
En aquesta secció, primer de tot, per tal de posar en evidència la naturalesa dual del curat dels sistemes estudiats, comparem el curat dinàmic de les diferents formulacions estudiades. Després farem un estudi cinètic, tant dinàmic com isotèrmic, de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 que conté igual relacions molars d'etapa 1 y 2 i que servirà com a referència per a l'estudi de la cinètica del curat dual.

En les *Gràfics 7 i 8* es mostren els fluxos de calor i les conversions en front de la temperatura associats al curat a 10 k/min de totes les formulacions estudiades. Primer de tot, es pot observar que totes les formulacions presenten un comportament dual, observant-se dos pics exotèrmics associats a les dues etapes de curat. Per comparació respecte de les formulacions pures estequiomètriques, el primer procés es pot assignar a la reacció

TGAP-JEF i el segon a la reacció TGAP-DSS. També es pot observar con les dues etapes de curat es troben clarament separades per un interval de temperatura on pràcticament cap dels processos té lloc. Així mateix el gràfic conversió-temperatura mostra com les conversions assolides durant la primera i segona etapa són proporcional al contingut de JEF i DDS, respectivament.



Gràfic 7. Flux de calor dinàmica a 10 K/min en funció de la temperatura



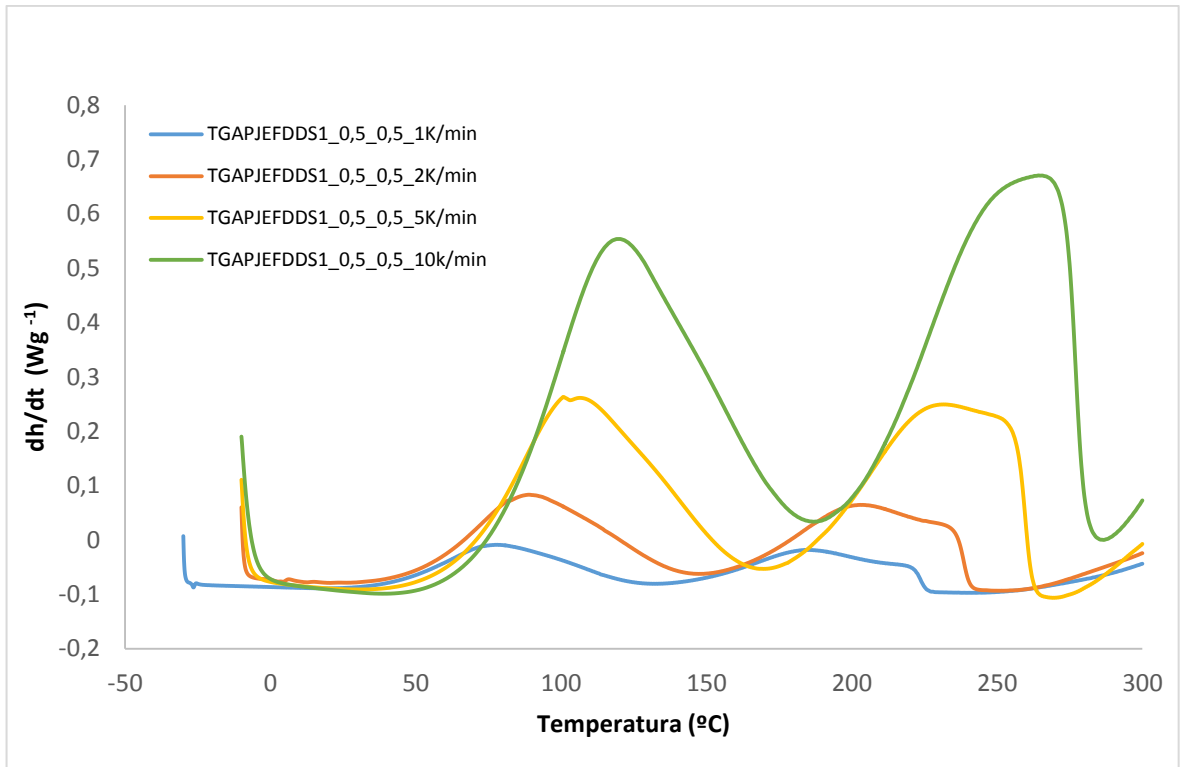
Gràfic 8. Conversions dinàmiques a 10 K/min en funció de la temperatura

Un altre resultat rellevant que mostren els gràfics és l'efecte cinètic que exerceixen els diferents components de la formulació. El fet d'existir DDS i un excés de TGAP en la formulació accelera la primera etapa de curat respecte al sistema pur. Malgrat l'efecte de dilució esperat de l'excés de TGAP, l'acceleració observada pot explicar-se possiblement pel fet de que existeixen més grups epòxids en el medi de reacció susceptibles de reaccionar amb les amines de la JEF. En la segona etapa de curat succeeix el contrari, en augmentar el contingut de primera etapa la reacció es retarda. En aquest cas, sembla clar que la xarxa formada durant la primera etapa dificulta la mobilitat i el trobament entre grups DDS i grups epòxid, tot i haver en el medi de reacció més grups hidroxil formats durant la primera etapa.

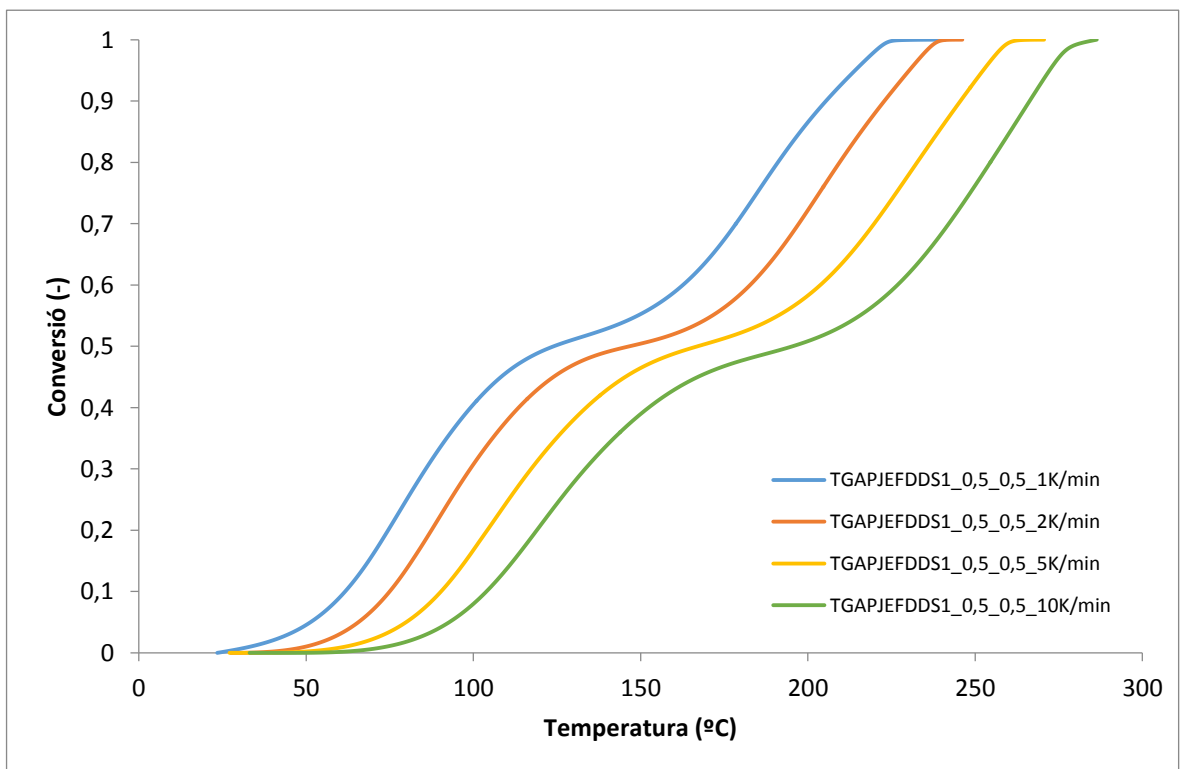
Primera etapa de curat

-Estudi dinàmic

Per poder fer l'estudi dinàmic escollim les velocitats d'escalfament de 1, 2, 5, i 10 K/min. Els resultats obtinguts es mostren als gràfics següents:



Gràfic 9. Flux de calor dinàmica de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5



Gràfic 10. Conversió dinàmica de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

Tal com ja s'ha dit, cal destacar la forma de les corbes ja que presenta dos pics, el primer associat a la primera etapa del curat dual i el segon a la segona etapa. Així mateix s'observa com el grau de conversió de cada es 0,5, d'acord amb la composició de la formulació si el curat és perfectament seqüencial. La calor alliberada durant el curat d'aquesta formulació pren un valor mitjà quasi independent de la velocitat d'escalfament de 568 kJ/kg (100 kJ/ee), que confirma de nou que el curat ha estat complet.

A partir de les temperatures de curat i les velocitats d'escalfament del *Gràfic 10* i aplicant el mètode KAS, obtenim els paràmetres cinètics isoconversional de la primera etapa, continguts en la *Taula 7*. En aquesta taula les conversions són relatives a la primera etapa, en lloc d'absolutes, com en els sistemes purs.

Taula 7. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

α	E (kJ/mol)	$\ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E} \right]$ (min ⁻¹)	$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{A} \right]$ (min)	r	$\ln A$ (min ⁻¹)	$\ln k_{180^{\circ}\text{C}}$ (min ⁻¹)	$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{180^{\circ}\text{C}}$ (min ⁻¹)
0,1	50	6,84	-15,54	0,9965	13,73	1,045	1,2580
0,2	52	6,98	-15,71	0,9989	14,45	1,262	1,5433
0,3	53	6,86	-15,62	0,9996	14,68	1,332	1,4707
0,4	53	6,62	-15,38	0,9997	14,70	1,342	1,2319
0,5	53	6,28	-15,04	0,9998	14,56	1,316	0,9318
0,6	53	5,85	-14,60	0,9998	14,31	1,265	0,6337
0,7	52	5,27	-14,01	0,9998	13,89	1,194	0,3750
0,8	51	4,54	-13,26	0,9996	13,28	1,133	0,1818
0,9	48	3,36	-12,03	0,9990	12,20	1,122	0,0562

S'observa com l'ajust és molt bo per totes les conversions estudiades ja que les regressions són molt properes a 1. L'energia d'activació es manté més o menys constant al llarg del curat, fet que indica que el mecanisme de reacció és quasi invariant.

Comparant les energies d'activació d'aquest sistema amb les de la primera etapa pura (TGAPJEF11, *Taula 3*), no s'observen diferències significatives. De nou els valors de k o $d\alpha/dt$, bastant més alts en el sistema dual, són els que posen en evidència l'efecte acceleratiu que exerceix l'excés de monòmers sobre la primera etapa del sistema dual.

En la *Taula 8* es mostra el model cinètic autocatalític i els paràmetres cinètics associats, determinats utilitzant l'Equació 24. A partir dels resultats de la taula, s'evidencia la bona

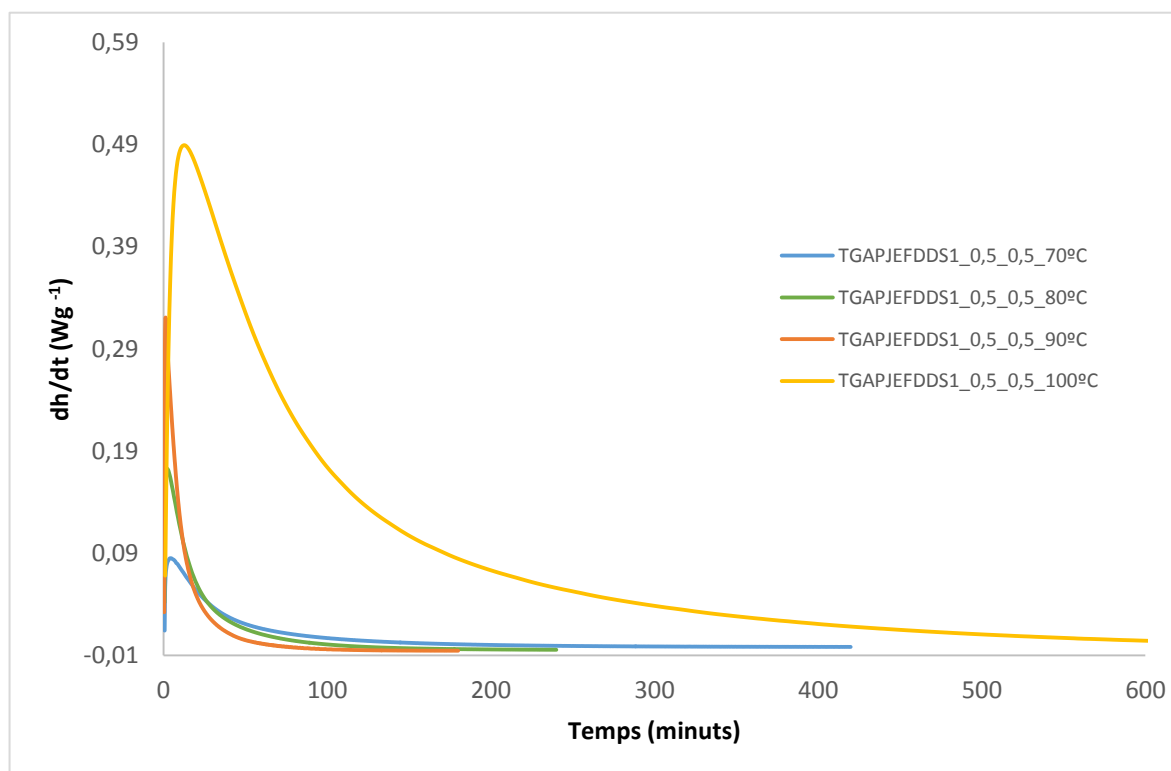
regressió de l'ajust cinètic i com els paràmetres cinètics són similars als isoconversionals, on no ha sigut necessari pressuposar cap model cinètic. La comparació amb el sistema pur (veure *Taula 4*) mostra que els models cinètics són molt similars en ambdós sistemes, presentant en el sistema dual un exponent autocatalític m que és lleugerament superior.

Taula 8. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5.

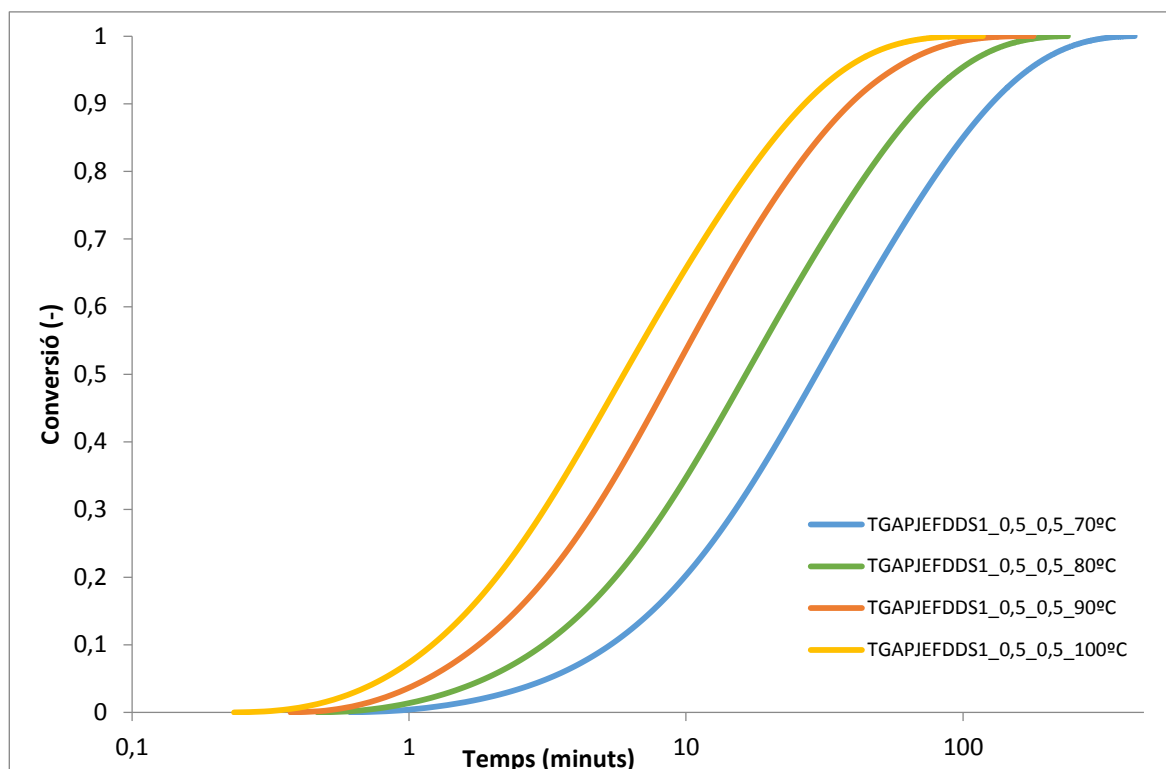
n	m	E (kJ/mol)	$\ln A$ (min^{-1})	r
1,725	0,275	51	14,87	0,9990

-Estudi isotèrmic

La realització de l'estudi isotèrmic, s'ha fet a les temperatures de 70, 80, 90 i 100°C durant un temps suficientment llarg per tal de que la reacció fos completa. En el *Gràfic 11* es representa l'evolució del flux de calor al llarg del temps i en el *Gràfic 12* l'evolució de la conversió relativa al llarg del temps.



Gràfic 11. Curat isotèrmic de la primera etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5



Gràfic 12. Conversió isoterma de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

Podem observar, tal com era d'esperar, com a mesura que augmentem la temperatura de la reacció, el curat s'inicia abans i aquest té lloc a més velocitat. Els calors de reacció, que es mostraran en altres seccions d'aquesta memòria, són lleugerament inferiors als esperats si tots els grups susceptibles de reaccionar en la primera etapa ho haguessin fet. Tot i això s'ha comprovat per FTIR que la primera etapa ha estat completa. Es pensa que, com els curats són molt ràpids a l'inici, es perd una mica de calor durant l'estabilització del DSC. A la part final del curat, quan ja la velocitat és molt lenta, pot ser que part de la calor caigui per sota de la sensibilitat de l'equip i no sigui registrada. Cal dir que aquests són alguns dels problemes habituals en curats isotèrmics, que fa que moltes vegades el curat dinàmic pugui ser més precís. Les Taules 9 i 10 mostren els paràmetres cinètics associats al curat isotèrmic de la primera etapa.

Taula 9. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isoterma de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

α	E (kJ/mol)	$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{A} \right]$ (min)	r	$\ln A$ (min ⁻¹)	$\ln k_{180^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{180^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)
0,1	53	-17,01	0,9983	15,70	1,563	2,1692
0,2	56	-17,37	0,9987	16,65	1,778	2,6303
0,3	57	-17,29	0,9986	16,97	1,835	2,4570
0,4	58	-17,10	0,9984	17,11	1,850	2,0576
0,5	58	-16,85	0,9978	17,16	1,844	1,5808
0,6	58	-16,53	0,9972	17,13	1,825	1,1036
0,7	57	-16,10	0,9965	17,03	1,796	0,6775
0,8	57	-15,56	0,9964	16,89	1,789	0,3446
0,9	56	-14,80	0,9973	16,73	1,869	0,1155

Taula 10. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

n	m	E (kJ/mol)	$\ln A$ (min ⁻¹)	r
1,737	0,263	57	16,87	0,9951

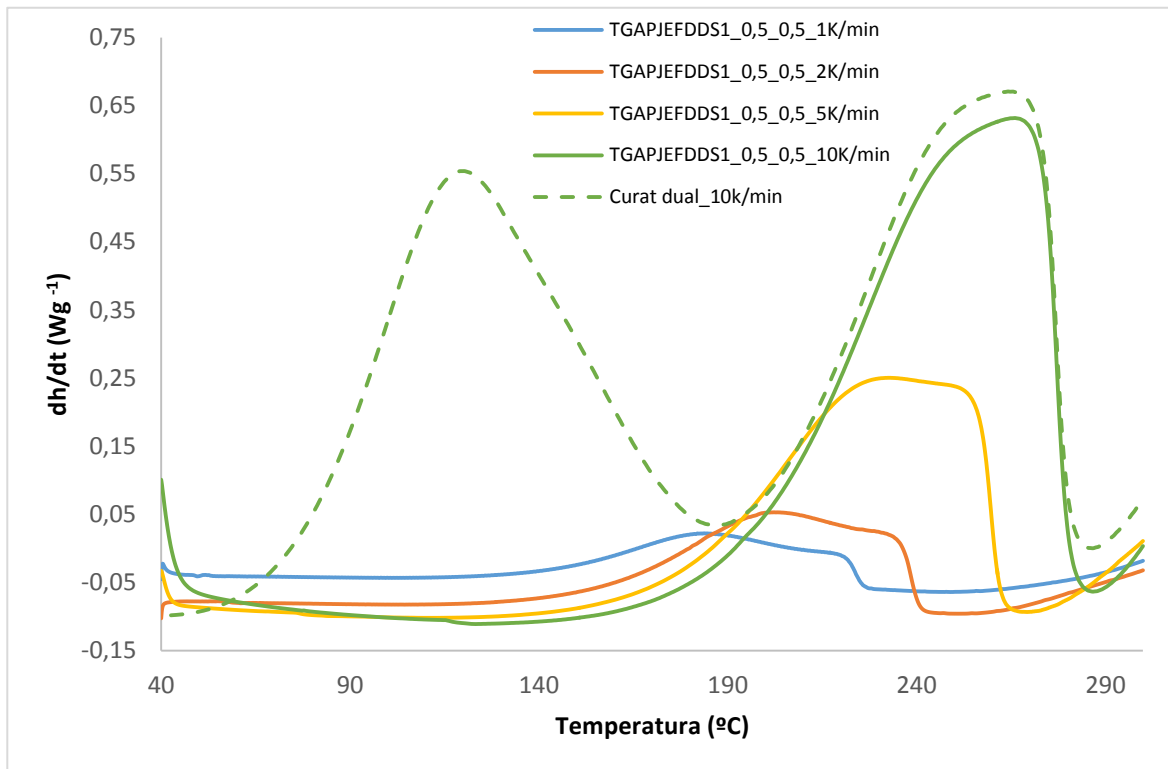
Com en la metodologia dinàmica, les regressions són molt bones i els paràmetres isoconversionals quasi independents del grau de conversió i similars als obtinguts en la determinació del model. Comparant les dues metodologies, s'observen petites diferències en els paràmetres cinètics, atribuïbles al problemes comentats en la determinació de la calor isotèrmica, o simplement a que curat isotèrmic i dinàmic, tot i ser semblants no són exactes.

Segona etapa de curat

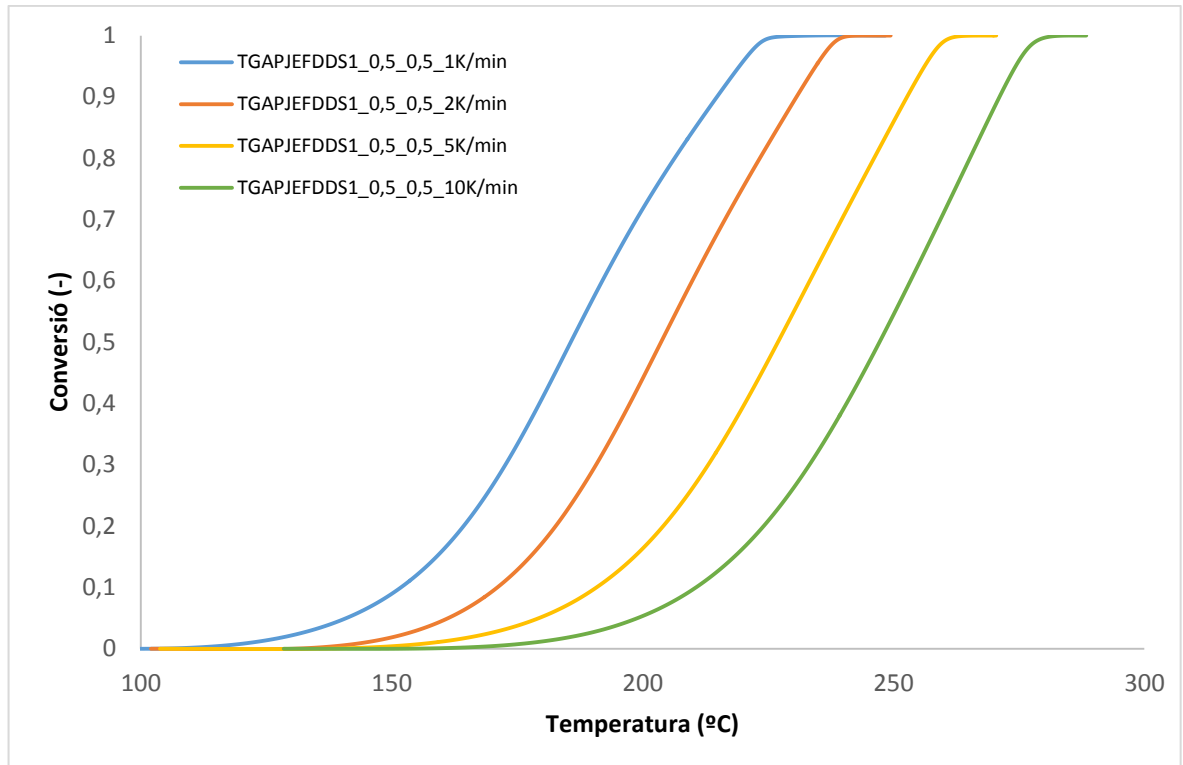
-Estudi dinàmic

Per tal d'establir la cinètica de curat de la segona etapa del sistema dual, s'ha procedit amb la mateixa metodologia cinètica que a la primera etapa, però el curat s'ha realitzat de forma diferent per tal de separar millor les dues etapes. Concretament les mostres s'han curat isotèrmicament a 90 °C durant 180 min (primera etapa) i posteriorment s'han fet escalfaments a 1, 2, 5, 10 K/min per determinar el flux de calor i les conversions que corresponen a la segona etapa. Els Gràfics 13 i 14 es mostren els resultats cinètics

obtinguts.



Gràfic 13. Curat dinàmic de la segona etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 de mostres curades isotèrmicament a 90 $^{\circ}C$ durant 180 min (primera etapa completa)



Gràfic 14. Conversió dinàmica de la segona etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 de mostres curades isotèrmicament a 90 °C durant 180 min (primera etapa completa)

De nou es pot observar l'efecte de la velocitat d'escalfament sobre el curat, ja esmentat en altres apartats. En el *Gràfic 13*, a més a més del curat de la segona etapa a les diferents velocitats d'escalfament, s'ha solapat el curat dual a 10 K/min. Es pot observar perfectament com la posició del pic associat a la segona etapa, després d'haver curat isotèrmicament la primera etapa, coincideix perfectament en quant a posició i mida amb el pic de segona etapa del sistema dual. A més, no queden evidències de la primera etapa. Aquest resultat suggereix la perfecta seqüencialitat de les dues etapes, podent-se completar la primera sense que s'iniciï la segona. L'entalpia mitjana de reacció obtinguda durant la segona etapa de curat de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 val 279 kJ/kg (49 kJ/ee). Aquest valor, molt proper a l'entalpia teòrica d'una formulació on cada etapa de curat consumeix la meitat dels grups epoxi, suggereix que el curat ha estat complet.

En les *Taules 11* i *12* es mostren els paràmetres cinètics obtinguts per la segona etapa de curat dinàmic del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5. Novament, les correlacions són molt bones i les dades isoconversionals són similars a les obtingudes en la determinació del model autocatalític. Comparant aquests resultats amb els obtinguts per la formulació pura TGAPDDS11 (*Taula 5*) es pot observar com l'existència d'una matriu formada a la primera etapa retarda clarament el curat, presentant en el sistema dual valors de la velocitat de reacció aproximadament d'un terç del sistema pur.

Taula 11. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la segona etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

α	E (kJ/mol)	$\ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E} \right]$ (min ⁻¹)	$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{A} \right]$ (min)	r	$\ln A$ (min ⁻¹)	$\ln k_{180^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{180^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)
0,1	61	5,00	-13,89	0,9975	13,21	-2,851	0,0166
0,2	63	5,06	-13,99	0,9990	13,77	-2,797	0,0203
0,3	64	5,06	-14,02	0,9995	14,10	-2,808	0,0198
0,4	65	5,10	-14,07	0,9997	14,40	-2,828	0,0176
0,5	67	5,19	-14,18	0,9997	14,74	-2,849	0,0145
0,6	69	5,42	-14,44	0,9998	15,23	-2,872	0,0109
0,7	71	5,87	-14,93	0,9998	15,98	-2,899	0,0074
0,8	76	6,66	-15,78	0,9999	17,13	-2,925	0,0041
0,9	82	7,80	-17,00	0,9998	18,81	-2,886	0,0016

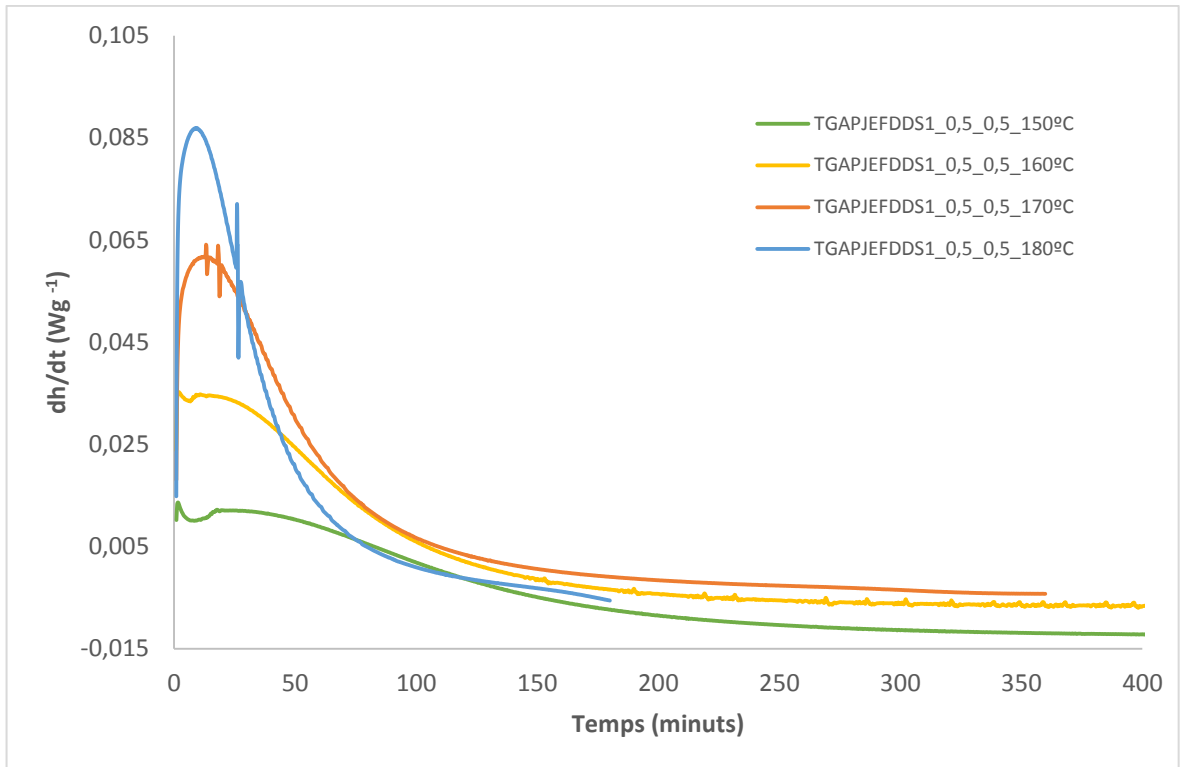
Taula 12. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica cinètica de la segona etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

n	m	E (kJ/mol)	$\ln A$ (min ⁻¹)	r
1,568	0,432	67	14,99	0,9934

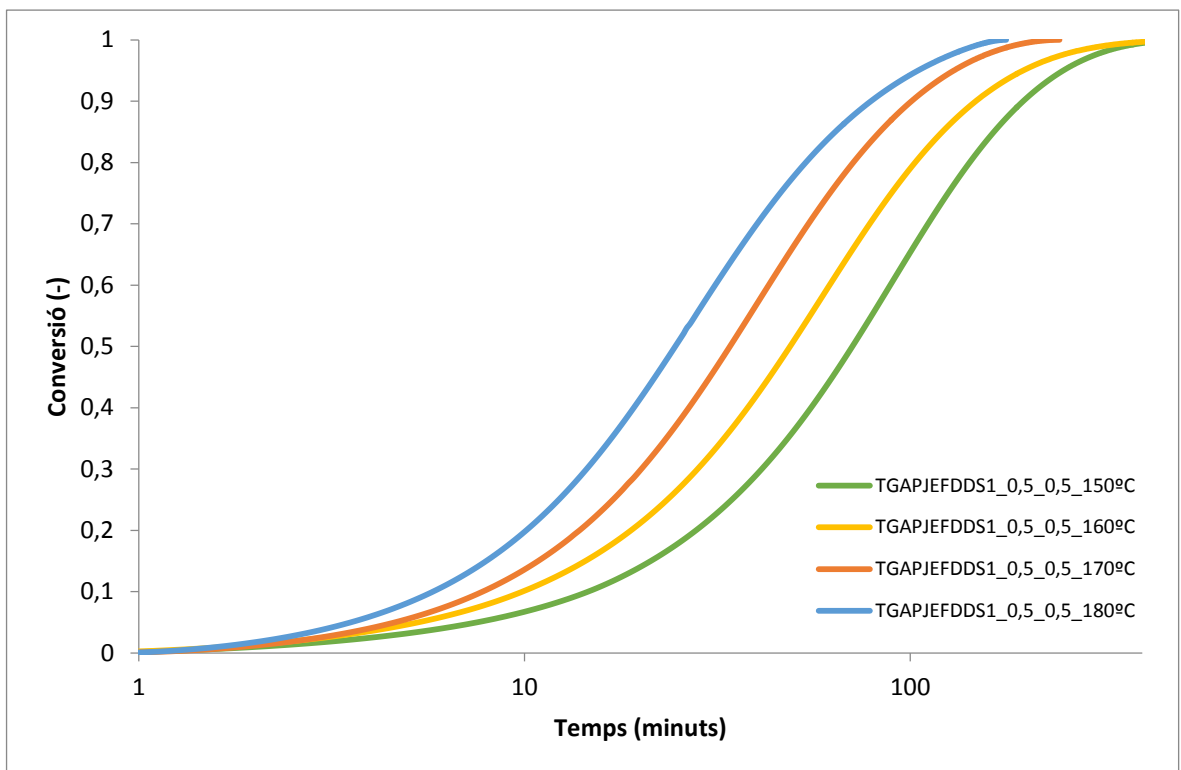
Finalment, comentar que també s'ha fet l'anàlisi cinètica dinàmica de la segona etapa directament a partir de les dades del Gràfic 10 utilitzant conversions relatives. Tot i que no es mostren els resultats en aquesta memòria, aquests han sigut relativament similars al obtinguts en aquest apartat a partir de formulacions on el curat de la primera etapa s'ha fet isotèrmicament.

-Estudi isotèrmic

Els Gràfics 15 i 16 mostren els curats isotèrmics i les conversions associades a aquests per la segona etapa d'un formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 prèviament curada a 90 °C durant 180 min (primera etapa completada). Es pot observar com en augmentar la temperatura de curat la reacció té lloc a més velocitat, en temps més curts.



Gràfic 15. Curat isotèrmic de la segona etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 de mostres curades isotèrmicament a 90 °C durant 180 min (primera etapa completa)



Gràfic 16. Conversions isotèrmiques de la segona etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 de mostres curades isotèrmicament a 90 °C durant 180 min (primera etapa completa)

curades isotèrmicament a 90 °C durant 180 min (primera etapa completa)

Les *Taules 13* i *14* mostren els paràmetres cinètics obtinguts per la segona etapa de curat isotèrmic del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5. Com en la resta de cinètiques discutides, els coeficients de correlació lineals són molt bons i els paràmetres cinètics isoconversionals són molt similars als obtinguts en la determinació del model autocatalític. De forma general, es pot afirmar que la metodologia emprada en aquest treball és correcte i precisa. Els resultats mostrats a les *Taules 13* i *14* són similars als obtinguts dinàmicament, i mostren de nou com la matriu formada a la primera etapa desaccelera fortament el curat en la segona etapa (veure *Taula 5*).

α	E (kJ/mol)	$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{A} \right]$ (min)	r	$\ln A$ (min ⁻¹)	$\ln k_{180^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{180^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)
0,1	48	-11,03	0,9963	10,23	-2,544	0,0263
0,2	53	-11,87	0,9993	11,55	-2,619	0,0267
0,3	55	-12,04	0,9998	12,04	-2,658	0,0244
0,4	56	-11,98	0,9999	12,25	-2,676	0,0210
0,5	56	-11,75	0,9999	12,26	-2,682	0,0171
0,6	56	-11,38	0,9999	12,14	-2,677	0,0130
0,7	55	-10,82	0,9997	11,85	-2,663	0,0088
0,8	53	-10,01	0,9992	11,36	-2,628	0,0050
0,9	50	-8,81	0,9969	10,64	-2,527	0,0019

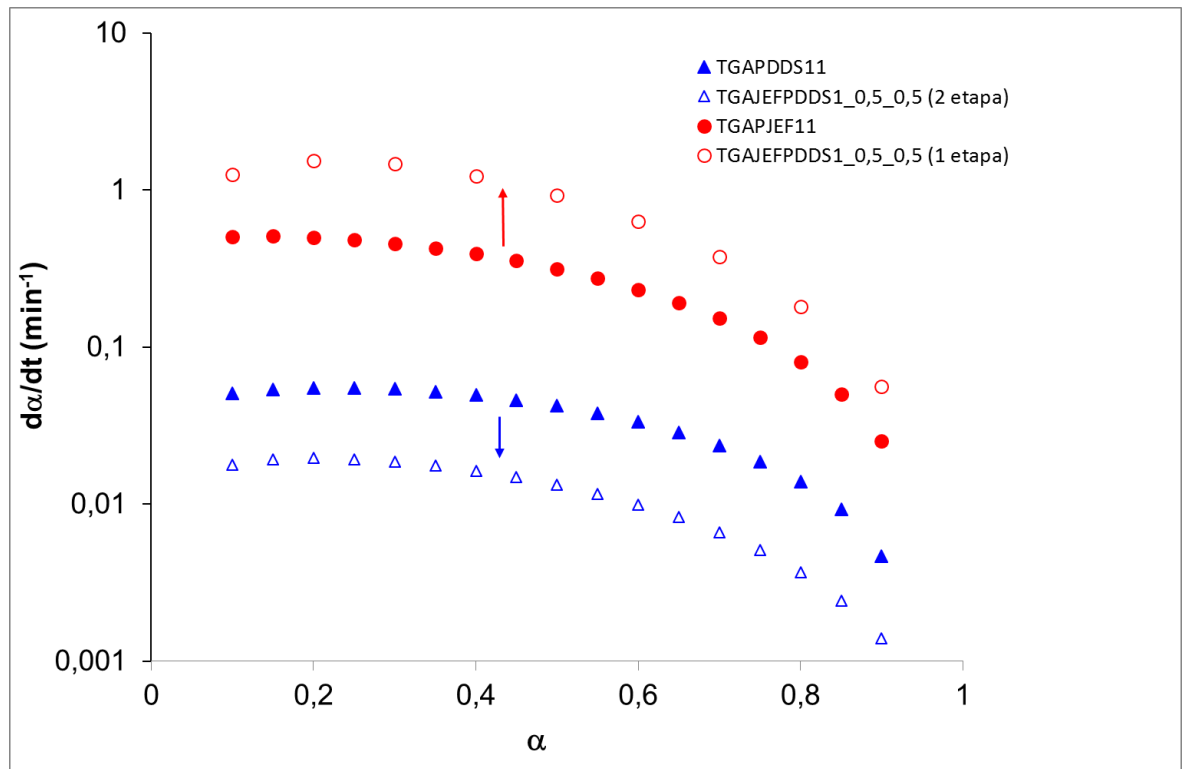
Taula 13. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmica de la segona etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

Taula 14. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de la segona etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

n	m	E (kJ/mol)	$\ln A$ (min ⁻¹)	r
1,597	0,403	54	11,68	0,9818

Finalment per tal de resumir el resultats cinètics més rellevants obtinguts en aquest apartat, en el *Gràfic 17* es comparen les velocitats de reacció, obtingudes a partir dels paràmetres

cinètics dinàmics, del sistema dual TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 amb les formulacions pures TGAPJEF11 y TGAPDDS11. Es pot observar com la condensació TGAP-JEF té lloc a molta més velocitat que la condensació TGAP-DDS, tal i com s'ha explicat degut al major caràcter nucleòfil de la JEF. També es pot observar amb claredat l'efecte acceleratiu que exerceix l'excés de TGAP sobre la primera etapa de curat i com la segona etapa de curat transcorre a molta menys velocitat en presència del reticle TGAP-JEF format a la primera etapa del curat.



Gràfic 17. Velocitat de curat $d\alpha/dt$ dinàmica en funció de la conversió dels sistemes TGAPJEFDDS1_0,5_0,5, TGAPJEF11, TGAPDDS11

7.3. Caracterització tèrmica

En aquesta secció s'analitzen les propietats tèrmiques dels materials abans i després de les dues etapes de curat i algunes dades característiques del curat, com ara són les calors de reacció i els graus de conversió assolits. En la *Taula 15* s'especificuen les T_{gs} i les ΔC_{ps} de cada formulació obtingudes mitjançant calorimetria i en la *Taula 16* les calors dinàmiques i isotèrmiques alliberades durant la reacció de curat obtingudes amb la mateixa tècnica. En general, la calor dinàmica és més fàcil de detectar que la isotèrmica, per tant moltes vegades un anàlisi cinètic és més precís, però la preparació de materials acostuma a ser més controlada en condicions isotèrmiques, ja que no es produeixen disparaments tèrmics ni reaccions de degradació a alta temperatura. A més a més en el cas dels curats duals, una selecció adequada de les temperatures de curat, permet curats perfectament seqüencials, cosa molt més difícil d'assolir de forma dinàmica.

Taula 15. Paràmetres tèrmics abans i després del curat de les mescles analitzades*

FORMULACIÓ	T_{go} (°C)	ΔC_{po} (J/gK)	T_{gint} (°C)	ΔC_{pint} (J/gK)	$T_{g\infty}$ (°C)	$\Delta C_{p\infty}$ (J/gK)
TGAPJEF	-70	0,713	63		63	0,403
TGAPJEFDDS_0.75_0.25	-48	0,674	36	0,505	84	0,342
TGAPJEFDDS_0.5_0.5	-35	0,652	27	0,482	119	0,222
TGAPJEFDDS_0.25_0.75	-23	0,635	12	0,555	184	0,161
TGAPJEFDDS_0.1_0.9	-18	0,537	-5	0,461	195	0,124
TGAPDDS	-16	0,430			235	0,100

*Les dades *int* s'han mesurat després de la primera etapa de curat a 90 °C durant 180 min i les ∞ després de la segona etapa de curat a 180 °C durant 180 min més un portcurat de 30 min a 250 °C (curat complet)

Taula 16. Entalpies de reacció dinàmiques i isotèrmiques de les formulacions estudiades*

FORMULACIÓ	$\Delta h_{tot, din}$ (kJ/kg)/(kJ/ee)	$\Delta h_{1, iso}$ (kJ/kg)/(kJ/ee)	$\Delta h_{2, din}$ (kJ/kg)/(kJ/ee)	$\Delta h_{2, iso}$ (kJ/kg)/(kJ/ee)
TGAPJEF	524/102			
TGAPJEFDDS_0.75_0.25	550/102	410/76	147/27	120/22
TGAPJEFDDS_0.5_0.5	568/100	238/42	279/49	239/42
TGAPJEFDDS_0.25_0.75	558/93	103/17	448/75	333/56
TGAPJEFDDS_0.1_0.9	571/92	65/10	557/89	498/78

TGAPDDS

616/97

616/97

587/92

^{1, 2} i tot signifiquen primera, segona etapa i total; iso i din calor isotèrmica (primera etapa 180 min a 90°C i segona etapa 180 min a 180°C) i calor dinàmica (en la segona etapa obtinguda després de 180 min a 90 °C). Les entalpies estan expressades en kJ/kg i en kJ per equivalent epoxi

En la *Taula 16* s'observa que les calors total dinàmiques alliberades en la reacció, expressades en kJ/ee, es troben al voltant de 100 kJ/ee, valor molt similar al trobat en la literatura per sistemes epoxi equivalent [25][26]. També s'observa que les calors dinàmiques de la segona etapa presenten valors proporcionals al valor de 100 kJ/ee segons la seva composició. Això posa de manifest el fet, habitualment acceptat, de que els curats dinàmics són sempre complets. Pel que fa a les calors isotèrmiques de les dues etapes de curat, s'observa que aquestes són una mica inferiors a les esperades per la seva composició. Tal com s'ha explicat, la calor isotèrmica és difícil de detectar amb precisió a l'inici i al final del curat. En general, mostres postcurades dinàmicament fins a altes temperatures no han mostrat calor residual. Mitjançant FTIR s'ha comprovat que la banda corresponent al grup epoxi (915 cm^{-1}) ha desaparegut completament al final de la segona etapa i, en la proporció corresponent a la seva composició, al final de la primera. El fet de que la calor dinàmica de la segona etapa sigui la que correspon, també es indicatiu de que el curat isotèrmic de la primera etapa ha d'haver estat complet, tot i no detectar-se tota la calor. Per tant, es pot assumir sense problemes que els material curats isotèrmicament estan en general completament reaccionats. Un cas especial són les formulacions riques amb DDS amb $T_{g\infty}$ s infinites superiors a la temperatura de curat de 180 °C. En aquestes formulacions s'ha mostrat una mica de calor residual durant el seu postcurat, degut a la vitrificació del material. Per tal d'evitar possibles problemes amb la vitrificació, de forma sistemàtica s'ha aplicat a totes les formulacions un postcurat de 30 min a 250° C.

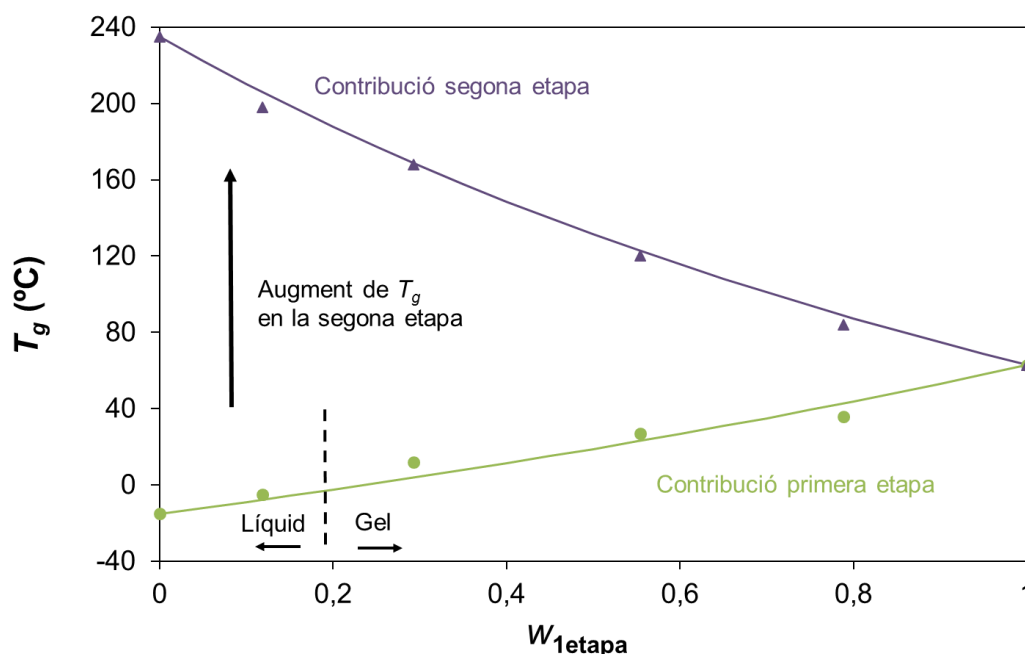
A la *Taula 15* s'observa com els paràmetres tèrmics, T_g s i ΔC_p s, varien de manera regular entre els dos extrems de les etapes pures (TGAPJEF11, TGAPDDS1). La $T_{g\infty}$ augmenta i la $\Delta C_{p\infty}$ disminueix fortament en augmentar el contingut de segona etapa, tal com és d'esperar donada l'elevada T_g i la densitat d'encreuament de la matriu pura de TGAP-DDS. En els materials intermedis la T_g disminueix en augmentar el contingut de segona etapa, degut a l'efecte plastificant que exerceix el DDS i l'excés de TGAP sense reaccionar sobre la part que ha reticulat durant la primera etapa.

En el *Gràfic 18* es mostren les T_g s dels materials intermedis i finals en funció de la composició. També es mostra la composició crítica mínima necessària per tal de que el material gelifiqui durant la primera etapa de curat ($w_{1etapa}=19,7\%$). Aquesta composició s'ha determinat a partir de la relació crítica de grups epoxi respecte els grups amina ($r_c=6$), necessària perquè la gelificació tingui lloc. Prèviament r_c s'ha determinat utilitzant les funcionalitats dels monòmers i l'equació Flory-Stockmayer per condensacions ideals:[28]

$$r_c = (f - 1) \cdot (g - 1) \quad (27)$$

El Gràfic 18 mostra com la T_g del material intermedi augmenta en augmentar la w_{1etapa} per l'existència de més material reticulat i menys de lliure que plastifica la formulació. També s'observa un augment molt important de T_g durant la segona etapa de curat, especialment en les formulacions riques es DDS, consistent amb l'elevada T_g i rigidesa de la matriu TGAP-DDS. En el gràfic també es posa en evidència la gran versatilitat de la família de material preparats. Els materials finals presenten T_g s que van des de 63 °C fins a 235 °C, que els fan òptims per múltiples aplicacions incloent la seva utilització com a materials estructurals. Els materials intermedis també són molt versàtils ja que poden estar gelificats o no. Les seves aplicacions poden anar des de material amb memòria de forma quan estan gelificats fins a adhesius en el cas de no estar gelificats.

Finalment comentar que els valors experimentals de les T_g s intermèdies i finals són molt similar als obtinguts mitjançant l'equació teòrica de Fox (línies contínues). En conseqüència es pot pensar en la utilització d'aquesta equació per predir la T_g d'una família de materials, amb el gran avantatge que només requereix conèixer com informació experimental les T_g s de les formulacions pures.



Gràfic 18. Temperatura de transició vítria dels diferents sistemes estudiats en funció a la fracció massica de primera etapa i composició crítica de gelificació. Les línies contínues corresponen a l'equació de Fox i els punts als valors experimentals

7.4. Anàlisi termomecànica

7.4.1. Determinació de la α_{gel}

Quan un material termoestable, durant el seu curat, arriba a l'estat de gel, deixa de ser processable. A més en els sistemes duals la conformabilitat del material intermedi es veurà condicionada per l'existència o no de gelificació durant la primera etapa de curat. Això vol dir que conèixer el temps de gel i la conversió assolida a la gelificació per una formulació és fonamental des de el punt de vista de la seva processabilitat i fins i tot de les aplicacions esperades.

Tal com hem explicat a l'apartat 5.3.4, els temps de gel es poden determinar per TMA i a partir d'aquests la conversió a la gelificació, com la conversió assolida en el DSC durant el temps que triga el material a gelificar en el TMA. Aquesta conversió també es pot estimar de forma teòrica aplicant l'Equació de Flory- Stockmayer (Equació 9). La *Taula 17* mostra els resultats experimentals i teòrics associats a la gelificació de la família de materials estudiats.

Taula 17. Conversions a la gelificació i temps de gel de les formulacions estudiades

FORMULACIÓ	r	α_{gel} teòric	α_{gel} experimental	t_{gel} (min)
PRIMERA ETAPA				
TGAPJEF	1/1=1	0,408	0,622	57,21
TGAPJEFDDS_0.75_0.25	2/1,5=1,33	0.3535	0,464	29,61
TGAPJEFDDS_0.5_0.5	2/1=2	0,2887	0,402	35,15
TGAPJEFDDS_0.25_0.75	2/0,5=4	0,2041	0,246	51,81
TGAPJEFDDS_0.1_0.9	2/0,2=10	0,129	No gel	No gel
SEGONA ETAPA				
TGAPJEFDDS_0.1_0.9	2/1,8=1,1	0,348*	0,48	12,35
TGAPDDS	1/1=1	0,408	0,535	11

En la *Taula 17* s'observa com a mesura que disminueix el contingut de JEF i augmenta el contingut de TGAP la conversió de gelificació disminueix fortament, fins arribar un punt, amb la formulació TGAPJEFDDS1_0,1_0,9, que el material no gelifica durant la primera etapa i ho fa a la segona. Aquest resultat és consistent amb $r_c=6$ estimat en la secció 7.3 a partir del qual el material no pot gelificar per falta d'amina en el medi. Concretament aquest valor del r_c correspondria a una formulació TGAPJEFDDS_0.167_0.833, on hi haurien 16,7

equivalents de NH de JEF per 100 equivalent epoxi. D'acord amb aquest valor una formulació TGAPJEFDDS1_0,1_0,9 només té 10 equivalents de NH de JEF enlloc dels 16,7 necessaris per gelificar i per tant no s'ha d'observar gelificació durant la primera etapa de curat.

En la taula s'observa també que les conversions a la gelificació experimentals són superiors a les teòriques, especialment en formulacions riques en JEF. Aquest fet és, possiblement, degut a les ciclacions intramoleculares ja observades per altres investigadors en altres sistemes epoxi-amina[29]. Que les reaccions intramoleculares siguin superiors en formulacions amb un alt contingut en JEF és lògic ja que aquesta amina és molt més flexible i llarga que la DDS, afavorint aquests factors els processos de ciclació.

Pel que fa als temps de gelificació, primer disminueixen en augmentar el contingut de DDS per després tornar a augmentar. Diferents factors influeixen en aquest comportament. Per una banda la major presència de resina epoxi accelera la reacció tendint a disminuir t_{gel} , però per altre banda en les formulacions riques en DDS els curats de la primera etapa han de ser quasi complets per que assoleixi la gelificació, podent això augmentar t_{gel} .

Per tot l'exposat, es pot afirmar que conèixer la conversió teòrica a la gelificació i el valor teòric de r_c poden ser eines útils per preveure en quina de les dues etapes de curat gelificarà un material i en quines condicions ho farà i per tant quines propietats es poden esperar d'ell.

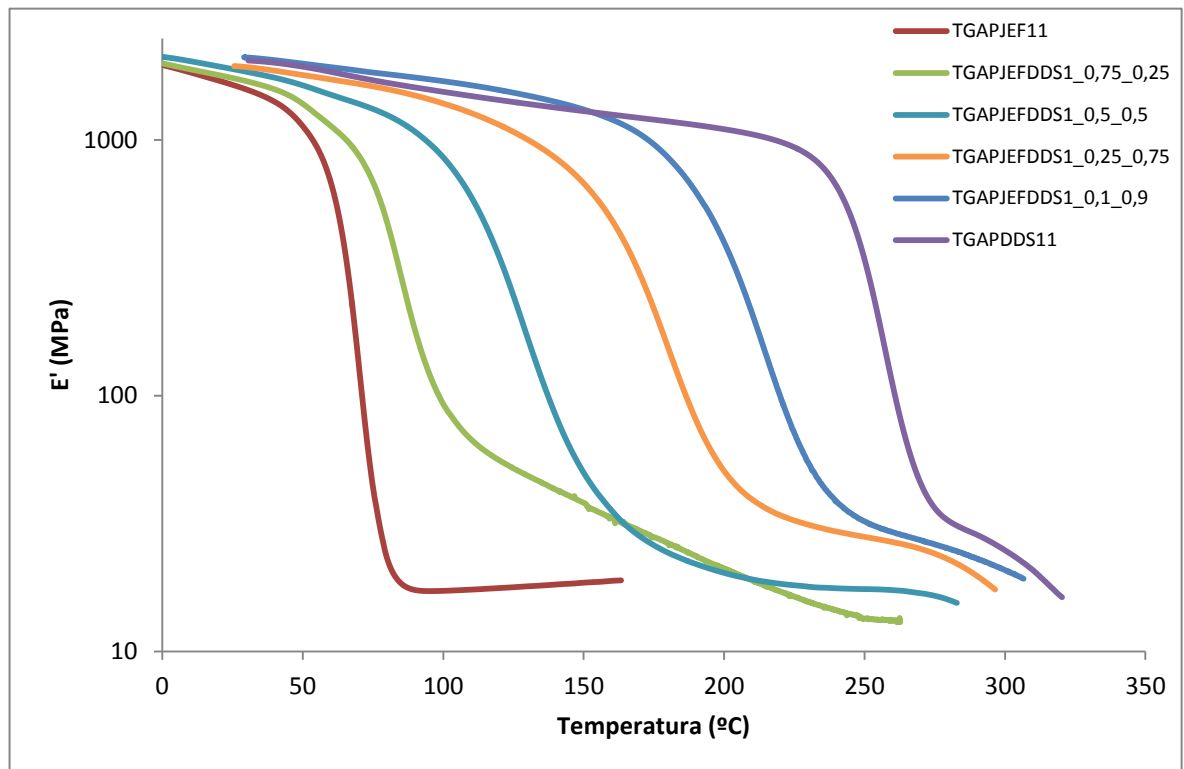
Tal com es mostrarà en l'apartat d'aplicacions, els materials intermedis sòlids que han gelificat durant la primera etapa, poden conformar-se i ser utilitzats per múltiples aplicacions i els no gelificats, presenten un estat líquid que els fa òptims per ser utilitzats com adhesiu curant-los completament.

7.4.2. Determinació del mòdul d'emmagatzament (E'), el mòdul de pèrdues (E'') i el factor de pèrdues ($\tan \delta$)

En aquesta secció és fa una anàlisi de les propietats dinamomecàniques de totes les formulacions preparades. Els assajos s'han dut a terme a una freqüència d' 1 Hz mitjançant experiments dinàmics a una velocitat d'escalfament de 3 °C/min. S'han analitzat totes les mostres finals completament curades i les mostres dels materials intermedis (després de la primera etapa de curat) que havien gelificat durant la primera etapa.

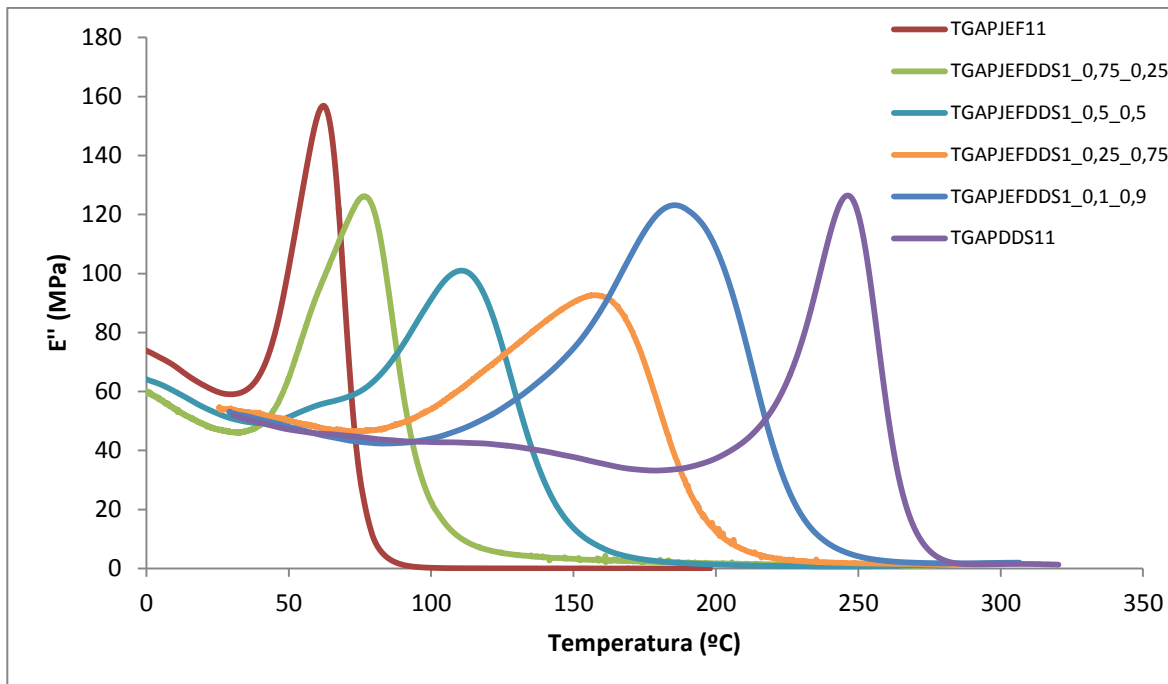
En els *Gràfics 19, 20 i 21* es mostren els resultats obtinguts amb mostres completament curades. Es pot observar com totes les corbes DMA es desplacen a altes temperatures augmentant les temperatures dels màxims de $\tan \delta$ i E'' en augmentar el contingut de DDS. Aquest augment, tal com era d'esperar, segueix la mateixa tendència que les T_g s determinades amb l'anàlisi calorimètrica. Aquests resultats poden explicar-se per la major

densitat d'entrecruament de la xarxa TGAP-DDS i l'elevada rigidesa dels anells aromàtics del DDS.



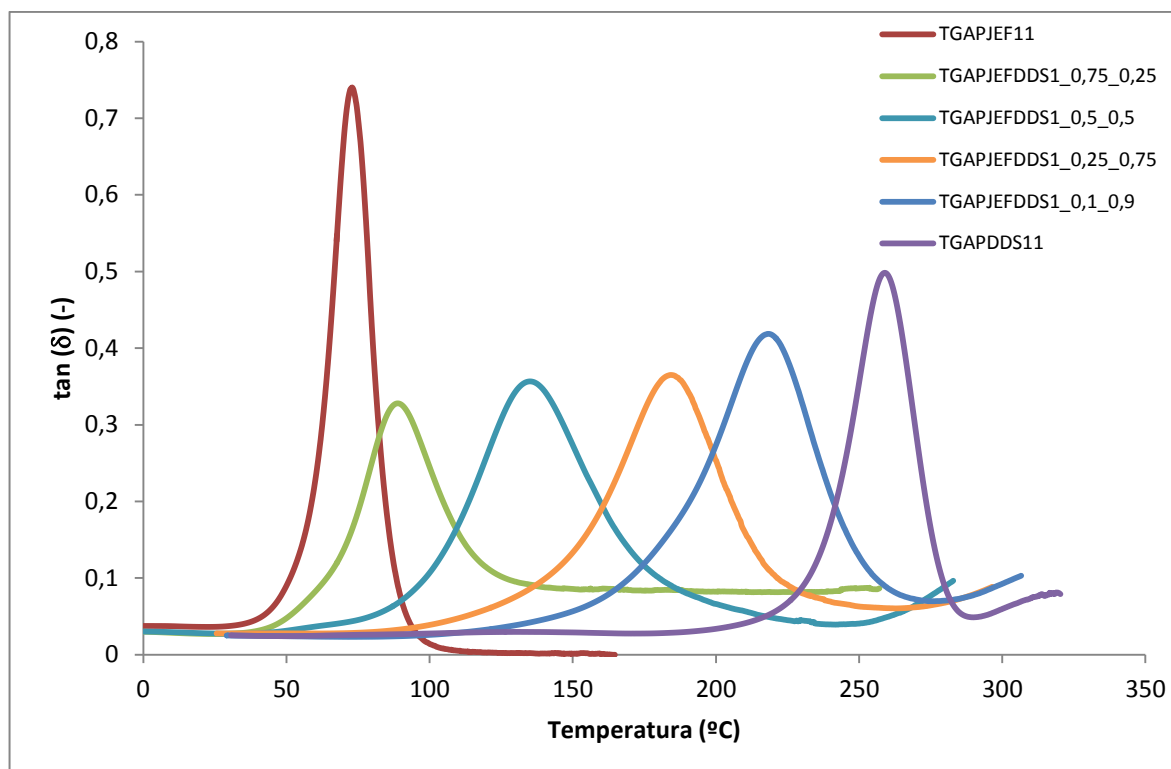
Gràfic 19. Mòduls d'emmagatzemament respecte a la temperatura dels materials completament curats

En el *Gràfic 19* es pot observar com el mòdul E' relaxat a temperatures superiors al màxim de $\tan \delta$ augmenta en augmentar el contingut de DDS en la formulació, degut a l'augment de l'entrecruament anteriorment esmentat[22]. Cal dir que la determinació del mòdul E' relaxat és una mica difícil en les mostres amb molt DDS, ja que les temperatures són molt elevades per tal de aconseguir que el material relaxi completament i ja pot començar la degradació tèrmica del material.



Gràfic 20. Mòdul de pèrdues respecte la temperatura dels materials completament curats

En el *Gràfic 21* s'observa amb molta claredat que la formulació TGAPJEF11 està molt poc entrecruat i té molta mobilitat ja que presenta un pic de $\tan \delta$ molt estret i elevat, tot el contrari que la formulació TGAPDDS11. Sorprenentment també s'observa que amb poca quantitat de DDS les mostres presenten unes corbes bastant més similar a la formulació pura amb DDS, que a la pura amb JEF.



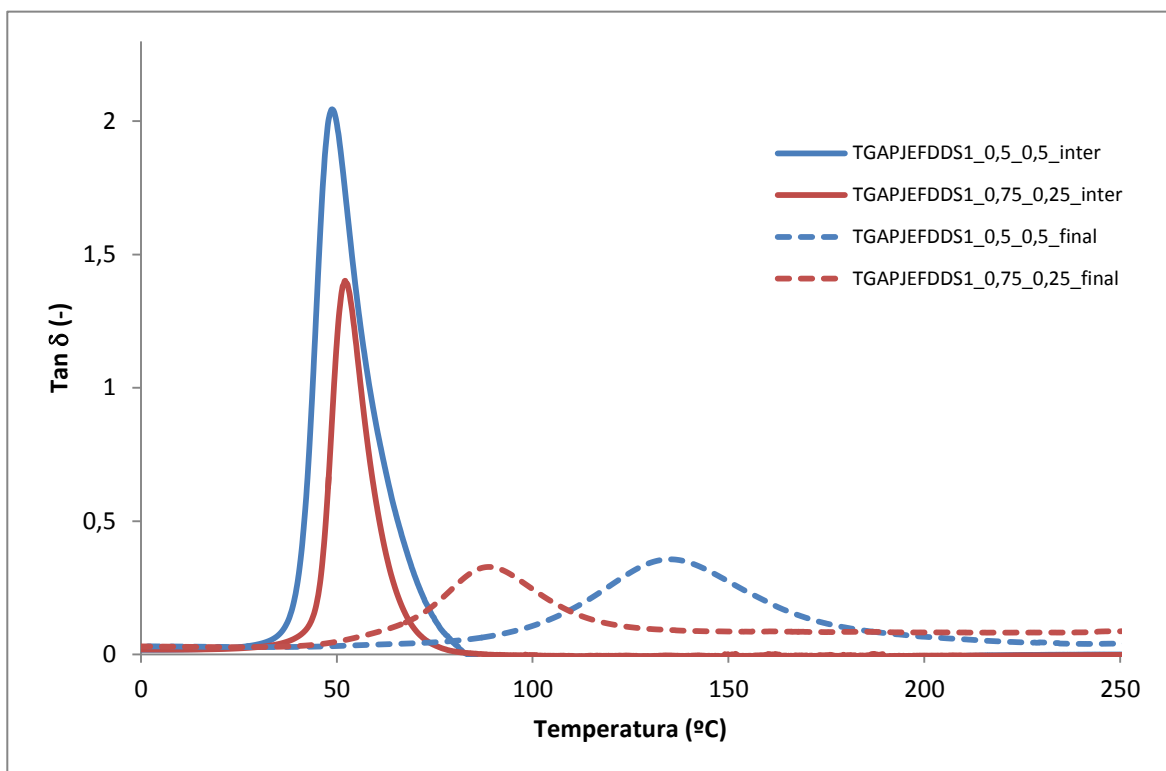
Gràfic 21. Tan δ respecte a la temperatura dels materials completament curats

En el *Gràfic 22* es mostren les corbes tan δ -temperatura dels materials intermedis que tenien prou consistència mecànica per fer l'assaig DMA i els materials finals completament curats a modus de comparació. Es pot observar clarament com els materials intermedis presenten pics molt estres i alts degut al baix d'entrecruament i al efecte plastificant dels monòmers que no han reaccionat. Els materials finals completament curats presenten un comportament completament diferent amb pics amples i baixos, indicatius de la seva elevada densitat d'entrecruament. Els materials intermedis molt flexibles podrien tenir aplicacions on es necessita una elevada tenacitat i els materials finals molt rígids en sistemes estructurals que han d'aguantar molta càrrega.

Taula 18. Paràmetres de l'anàlisi dinamomecànic dels materials curats completament (part esquerra) i de dues formulacions intermèdies gelificades (part dreta)

FORMULACIÓ	$T_{tan\delta}$	$T_{E''}$	$T_{tan\delta}$	$T_{E''}$
	(°C)	(°C)		
TGAPJEF11	73	62	-	-
TGAPJEFDDS1_0,75_0,25	90	77	52	46

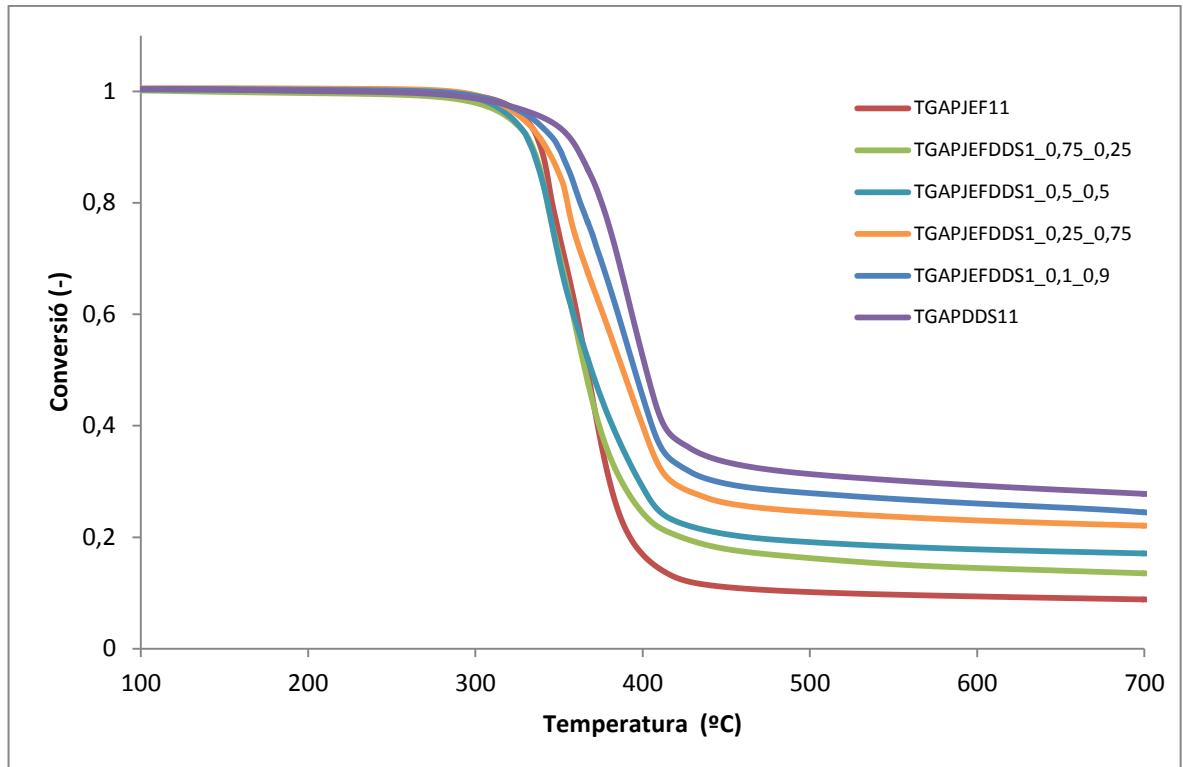
TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	137	111	48	41
TGAPJEFDDS1_0,25_0,75	184	159	-	-
TGAPJEFDDS1_0,1_0,9	218	186	-	-
TGAPDDS11	260	246	-	-



Gràfic 22. Tan δ respecte a la temperatura dels materials intermedis (en línia discontinua els materials finals)

7.5. Caracterització de la degradació tèrmica

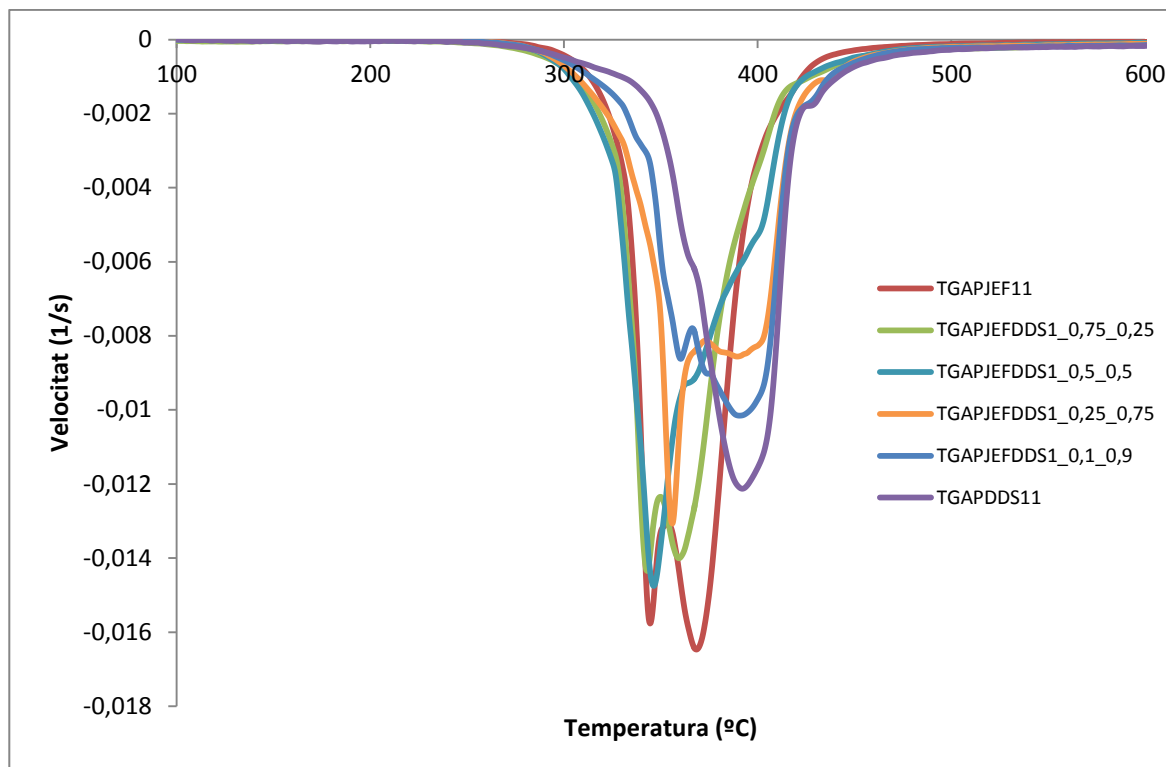
Per a la caracterització de la degradació tèrmica s'ha realitzat mitjançant una anàlisi termogravimètric explicat en la secció 5.3.3. Aquest estudi determina com degraden els materials curats completament a mesura que augmenta la temperatura. Conèixer la degradació tèrmica dels materials és una eina útil per determinar la seva estructura interna i el seu rang d'aplicabilitat. Els Gràfics 23 i 24 mostren els resultats obtinguts.



Gràfic 23. Pèrdua de la massa en funció de la temperatura

En general s'observa que les formulacions amb un alt contingut en DDS són més estables tèrmicament, degradant a temperatures altes. A més a més, al final del procés degradatiu aquestes formulacions deixen un residu carbonós més gran. Aquest dos fets poden estar relacionats amb els anells aromàtics provinents del DDS que són difícils de degradar i que tendeixen a formar residu enlloc de volatilitzar-se.

En canvi, les formulacions amb un alt contingut en JEF, degraden a temperatures més baixes i arriben quasi a degradar per complet.



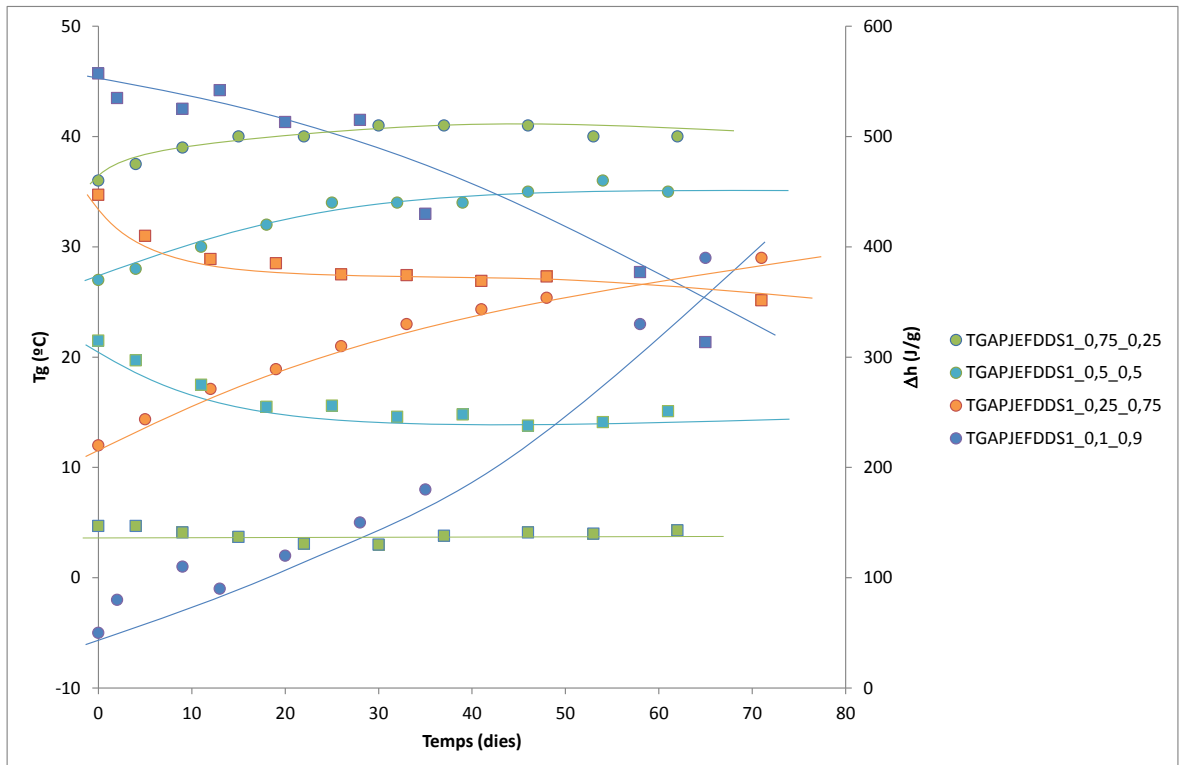
Gràfic 24. Velocitat de pèrdua de massa en funció de la temperatura

El Gràfic 24 mostra també com el procés de degradació de les formulacions duals té lloc en dues etapes, una a alta temperatura corresponent a xarxa TGAP-DDS i un altre a baixa temperatura associada a TGAP-JEF, i de forma proporcional al contingut de les dues etapes. A més a més, es veu que la degradació de TGAPJEF11 té lloc de forma més complexa en dues etapes. Temptativament es podria atribuir aquest comportament a l'existència de cicles formats per reaccions intramoleculares que degraden a temperatures més altes.

7.6. Estabilitat

Un dels objectius principals del treball era aconseguir, que a més a més de que el curat fos seqüencial, després de la primera etapa aconseguir un material intermedi que fos estable i emmagatzemable durant llargs períodes de temps.

Després de realitzar la primera etapa de curat (180 min a 90°C), els materials intermedis han siguts emmagatzemats durant 60 dies i aproximadament cada 7 dies s'ha mesurat la seva T_{gint} i la calor residual, que hauria de correspondre al de la segona etapa si el material no reacciona durant l'emmagatzement. Per poder considerar que els materials intermedis són estables s'han de mantenir raonablement constants aquests dos paràmetres. En el Gràfic 25 es mostren els resultats obtinguts.



Gràfic 25. Estudi de l'estabilitat després de la primera etapa de curat. Variació de la T_{gint} i el calor residual (Δh) en funció del temps d'emmagatzament de les formulacions estudiades. Els símbols rodons corresponen a les T_{gS} i els quadrats a les calor

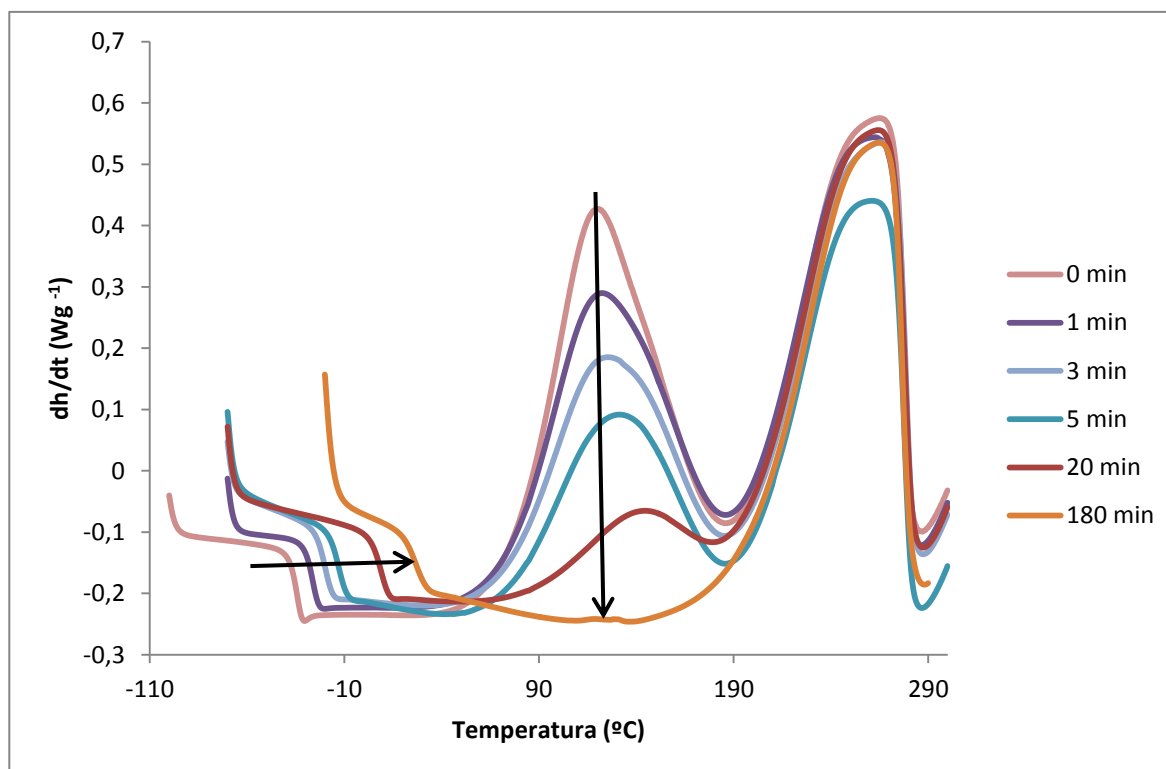
En general s'observa que els materials són molt estables mantenint-se relativament constant la T_{gint} i la calor residual. Els petits canvis observats són molt poc importants i en cap cas impliquen que els materials intermedis deixen de ser manipulables.

També s'observa que les formulacions més riques en JEF, que tenen T_g s superiors a l'ambient, TGAPJEFDDS1_0.5_0.5 i especialment TGAPJEFDDS1_0.75_0.25, són més estables encara, ja es troben emmagatzemades en estat vítri (vitrificades) a on la mobilitat està molt restringida. Per contra la formulació TGAPJEFDDS1_0.10_0.9 sembla ser que és una mica menys estable ja que està més lluny de vitrificar.

Per tant, per tenir materials intermedis estables es necessita que la segona etapa de curat no s'activi a la temperatura d'emmagatzament. A més a més, tenir materials intermedis vitrificats pot ser un factor addicional que ajudi a la seva estabilitat.

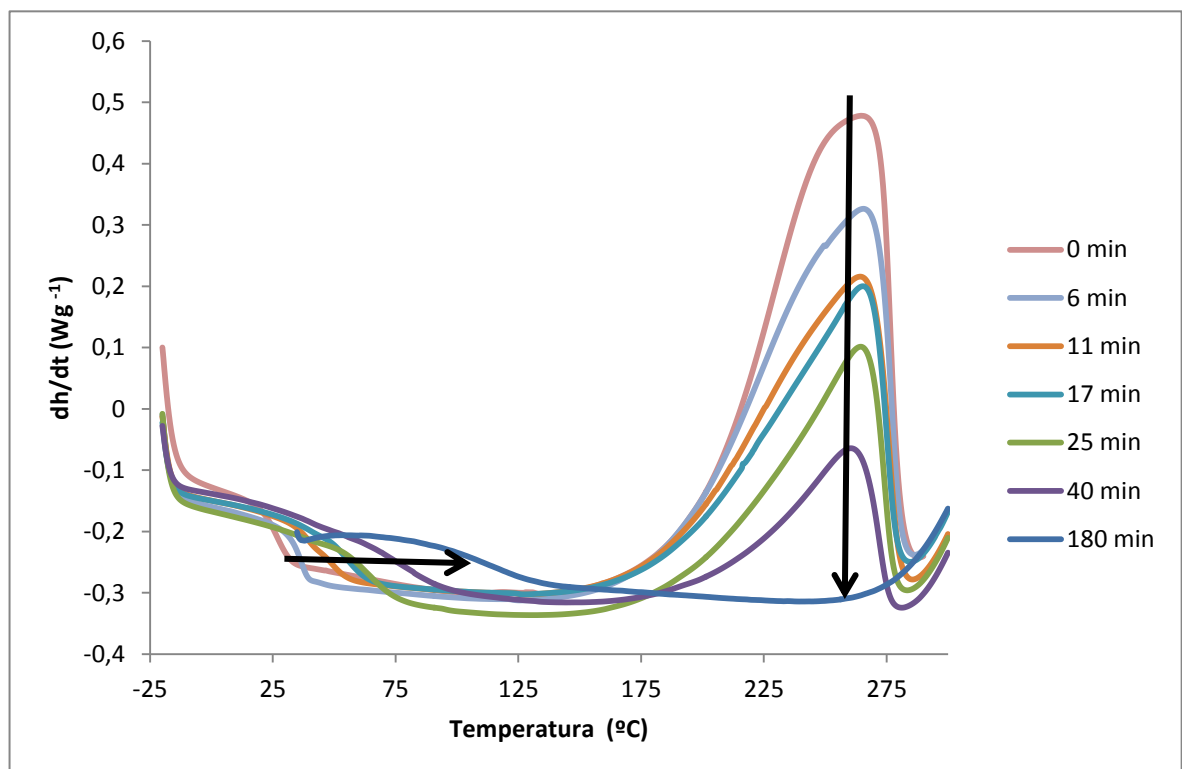
7.7. Determinació de la relació $T_g - \alpha$

Per poder construir el diagrama TTT del sistema dual TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 primer de tot cal determinar la relació $T_g-\alpha$ de les dues etapes de curat. Segons s'ha descrit a l'apartat 6.2, aquesta relació s'ha establert de forma teòrica mitjançant les equacions de DiBenedetto (Equacions 25 i 26) i els valors experimentals de les $T_{g,s}$ i dels $\Delta C_{p,s}$ dels materials sense reticular, intermedis i completament curats, determinats per calorimetria. Aquestes relacions s'han comparat amb les que s'han obtingut experimentalment mitjançant el següent procediment. Per a la primera etapa de curat, s'escalfen mostres TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 sense curar en el DSC a 90 °C durant temps variables de 0 fins 180 min (temps necessari per al curat complet de la primera etapa) i després de cada temps de curat es fa un postcurat dinàmic per determinar la T_g i la calor residual (grau de conversió) del material parcialment curat. Els resultats es mostren al Gràfic 26. D'aquesta manera podem veure l'evolució de la T_g que augmenta des de la T_{g0} del material fins la que seria la T_{gint} al final de la primera etapa, com indica la fletxa en el Gràfic 26. També s'observa com la calor alliberada en la primera etapa (àrea sota del primer pic) va disminuint a mesura que avança la reacció fins desaparèixer completament, fet que indica que la primera etapa de curat ha finalitzat. Contràriament la calor corresponent a la segona etapa de curat (àrea sota del segon pic) roman constant, pel fet de que durant el curat a 90 °C no s'activa la segona etapa.



Gràfic 26. Evolució de la T_g i el calor residual durant la primera etapa de curat dual del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

Per a la segona etapa de curat s'ha procedit de forma similar que per la primera etapa, però en aquest cas les mostres han estat curades prèviament durant 180 minuts a 90°C abans de fer curats parcials a diferents temps a la temperatura de 180 °C. De la mateixa manera que en l'anàlisi anterior, podem veure en el *Gràfic 27*, com la T_g va augmentant, però en aquest cas des de la T_{gint} fins assolir la $T_{g\infty}$ tal i com indica la fletxa. En el gràfic només apareix un pic (associat a la segona etapa) ja que la primera etapa s'ha completat en el curat previ a 90 °C. Podem observar també com es produeix la disminució del pic a mesura que avança la reacció fins que no s'observa calor residual, fet que indica que el curat ha finalitzat.



Gràfic 27. . Evolució de la T_g i el calor residual durant la segona etapa de curat dual del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

Les Gràfiques 26 i 27 mostren la perfecta seqüencialitat del curat dual i que la selecció de 90 °C i 180 °C com a temperatures de curat són les òptimes, ja que la segona etapa no s'activa fins que no s'escalfa a 180 °C i ambdues etapes són completes a les temperatures de treball.

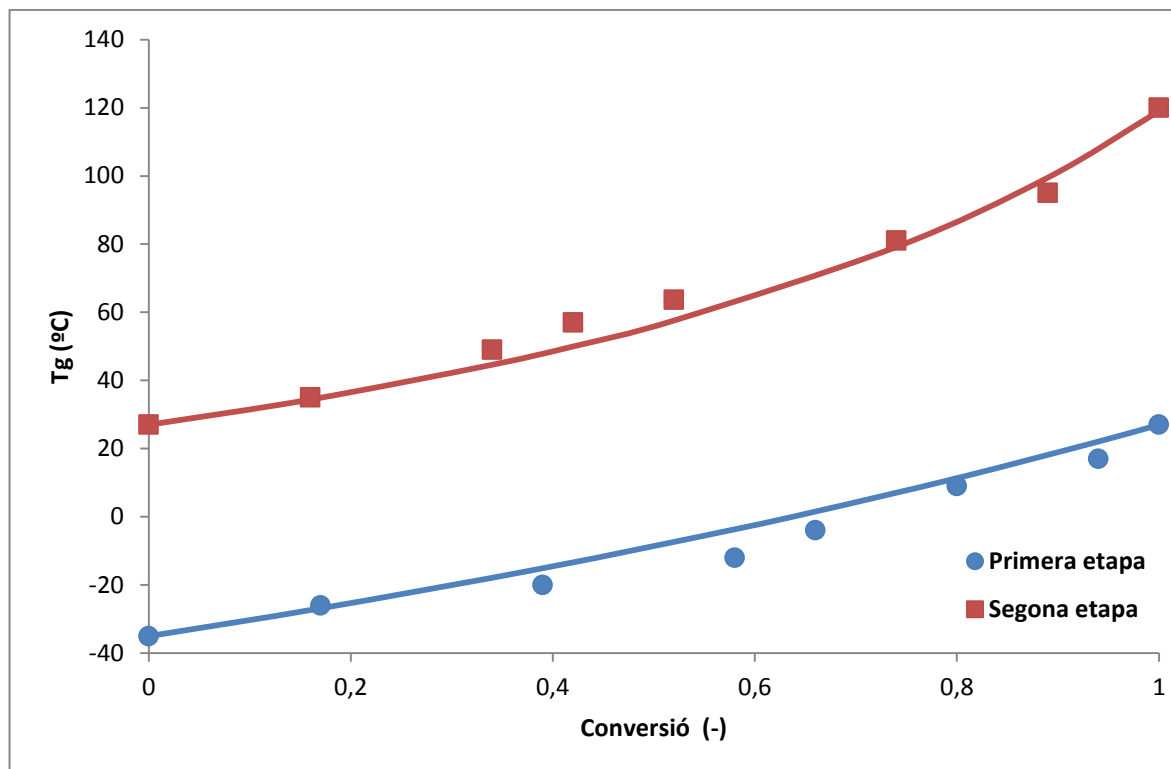
Amb aquesta metodologia hem aconseguit obtenir informació de les T_g s a diferents conversions (α). Les conversions han estat calculades mitjançant les calors residuals que

hem mesurat corresponents a cada T_g . S'ha emprat l'Equació 8, la calor total i les calors residuals, considerant que la calor alliberada fins a un temps t és la total menys la residual. Com a calor total de cada etapa s'ha agafat la meitat del calor total del curat dual, ja que en aquesta formulació les dues etapes alliberen la mateixa quantitat de calor. En la Taula 19 es mostra un recull de tota la informació obtinguda, on Δh_{res} és la calor obtinguda com a l'àrea sota de la corba calorimètrica.

Taula 19. T_g s, calors residuals i conversions de mostres parcialment curades del sistema TGAPJEFDD1_0,5_0,5

Temps (minuts)	T_g (°C)	Δh_{res} (J/g)	α	Temps (minuts)	T_g (°C)	Δh_{res} (J/g)	α
1ª ETAPA				2ª ETAPA			
0	-35	289	0	0	27	279	0
1	-26	239,12	0,17	6	35	234,18	0,16
3	-20	174,57	0,39	11	49	183,06	0,34
5	-12	121,9	0,58	17	57	160,25	0,42
10	-4	98,47	0,66	25	70	135,16	0,52
20	9	56,84	0,8	40	84	71,05	0,74
40	17	17,47	0,94	79	95	30,05	0,89
180	27	0	1	180	120	0	1

En el Gràfic 28 es mostren relacions T_g - α teòriques determinades amb les equacions de Dibenedetto i els resultats experimentals obtinguts mitjançant curats parcial en el DSC. Cal destacar que els resultats experimentals s'apropen bastant als teòrics, podent-se concloure que les corbes teòriques són una bona aproximació. Per tant, per comoditat i disponibilitat de dades a l'hora de construir el diagrama TTT s'utilitzaran les relacions teòriques per poder determinar a quina temperatura vitrifica el material a una conversió determinada.



Gràfic 28. Relació T_g - α del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5. Els símbols corresponen a valors experimentals i les línies contínues als valors que dona l'equació de DiBenedetto

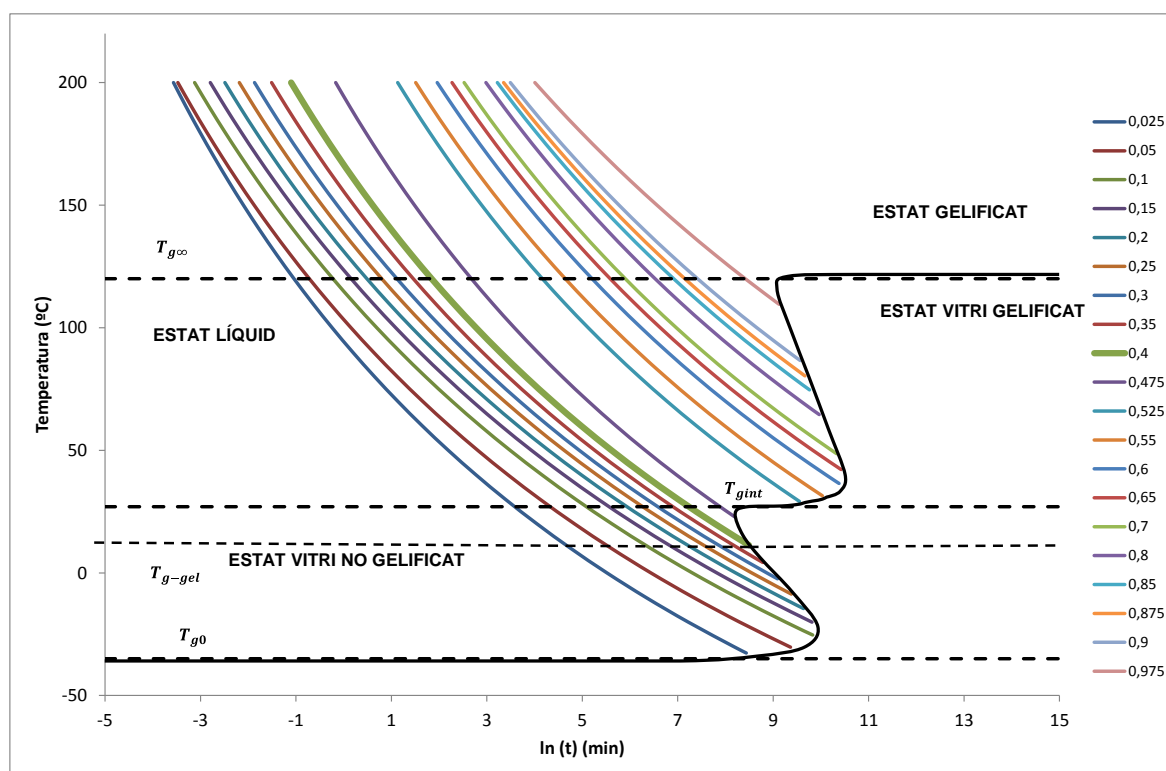
7.8. Diagrama TTT

A continuació es presenten, a mode de resum, els resultats del curat de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 en forma de diagrama TTT, construït seguint la metodologia explicada al apartat 6.2. S'han utilitzat dades experimentals obtingudes prèviament en aquesta memòria com les T_{g0} , T_{gint} , $T_{g\infty}$, α_{gel} , les dades cinètiques isoconversionals, les relacions T_g - α establertes mitjançant l'equació de DiBenedetto i la conversió a la gelificació. Per dibuixar les línies isoconversionals, s'han utilitzat dades cinètiques isotèrmiques per la primera etapa i dinàmiques, obtingudes mitjançant un postcurat després d'un curat isotèrmic a 90 °C (primera etapa), per la segona etapa. S'ha preferit no utilitzar les dades isotèrmiques de la segona etapa ja que existien certs problemes amb la detecció de la calor.

En aquest diagrama s'inclouen també els fenòmens físics de la gelificació i la vitrificació. Tal com s'ha dit, per a la construcció de la corba de vitrificació s'han utilitzat els valors que donen les equacions de DiBenedetto per a la relació T_g - α , ja que no tenim suficients dades experimentals per construir tota la corba.

En el diagrama TTT de la Gràfica 29 s'observen les temperatures crítiques: T_{g0} (-35 °C), T_{g-gel} (15 °C) i T_{gint} (27°C) , $T_{g\infty}$ (120 °C) i el temps de gelificació i vitrificació. També es poden veure clarament els diferents estats per els quals pot passar la mostra durant el procés de curat. Hi ha regions per sota de T_{g0} on el material no cura, entre T_{g0} i T_{gint} el material no gelifica i directament vitrifica, entre T_{gint} i $T_{g\infty}$ el material primer gelifica i després vitrifica i sobre de $T_{g\infty}$ el material gelifica i no vitrifica mai sent el curat sempre complet. Entre les corbes isoconversionals de curat, destaquem la que correspon a la conversió 0,4, ja que coincideix amb la α_{gel} (conversió de gelificació) del sistema.

Aquest diagrama ens dona una informació molt ample sobre el curat. Per exemple, podem conèixer els temps de gelificació per a qualsevol temperatura de curat i per tant, dissenyar un procés de curat amb les condicions desitjades. També ens permet conèixer les temperatures a les quals es pot emmagatzemar la mescla per evitar que reaccioni i les condicions per aconseguir un curat complet, entre d'altres coses.



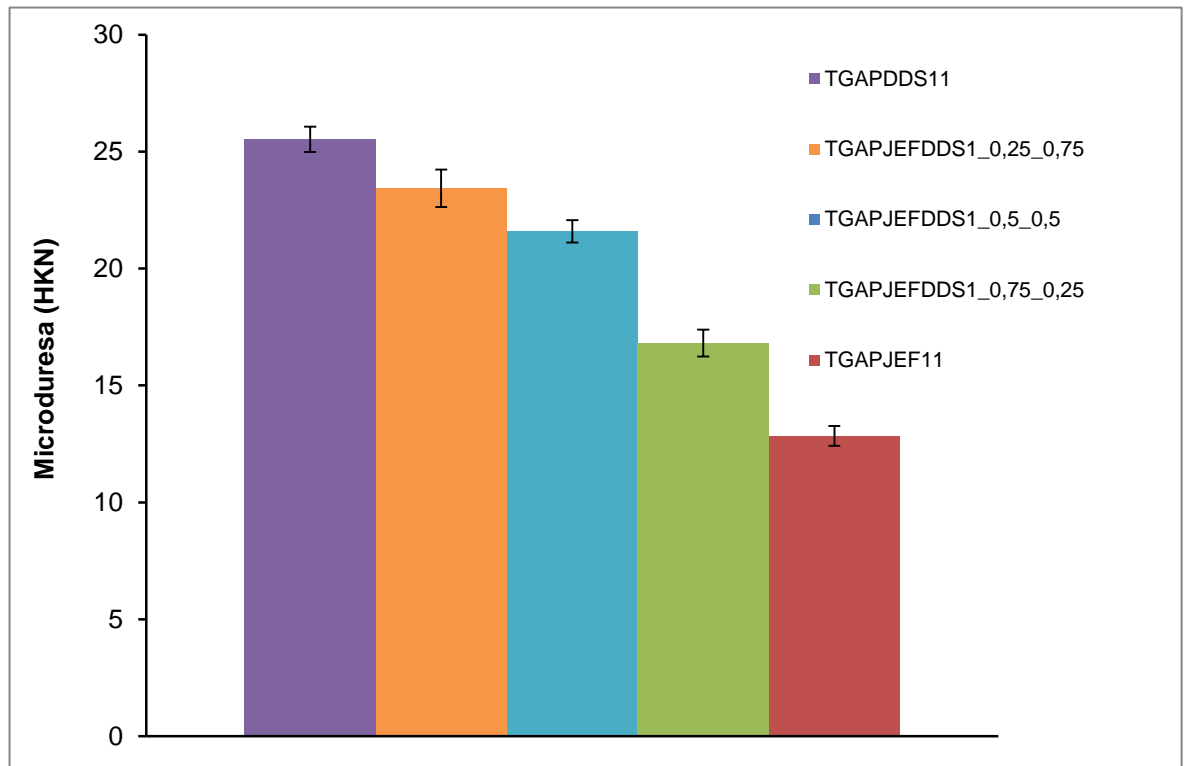
Gràfic 29. Diagrama TTT experimental per al sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5. Els diferents colors indiquen les línies isoconversionals a diferents conversions. La línia de conversió 0,4 correspon a la gelificació

Finalment, esmentar que el perfil de la corba de vitrificació mostra la naturalesa dual del curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5, amb dues regions ben diferenciades, la primera etapa compresa entre T_{g0} - T_{gint} i la segona etapa compresa entre T_{gint} - $T_{g\infty}$. La forta separació en l'escala de temps entre les dues corbes de vitrificació posa de nou en

evidència la possibilitat de realitzar un curat dual seqüencial mitjançant una selecció adequada de les temperatures de curat.

7.9. Microduresa

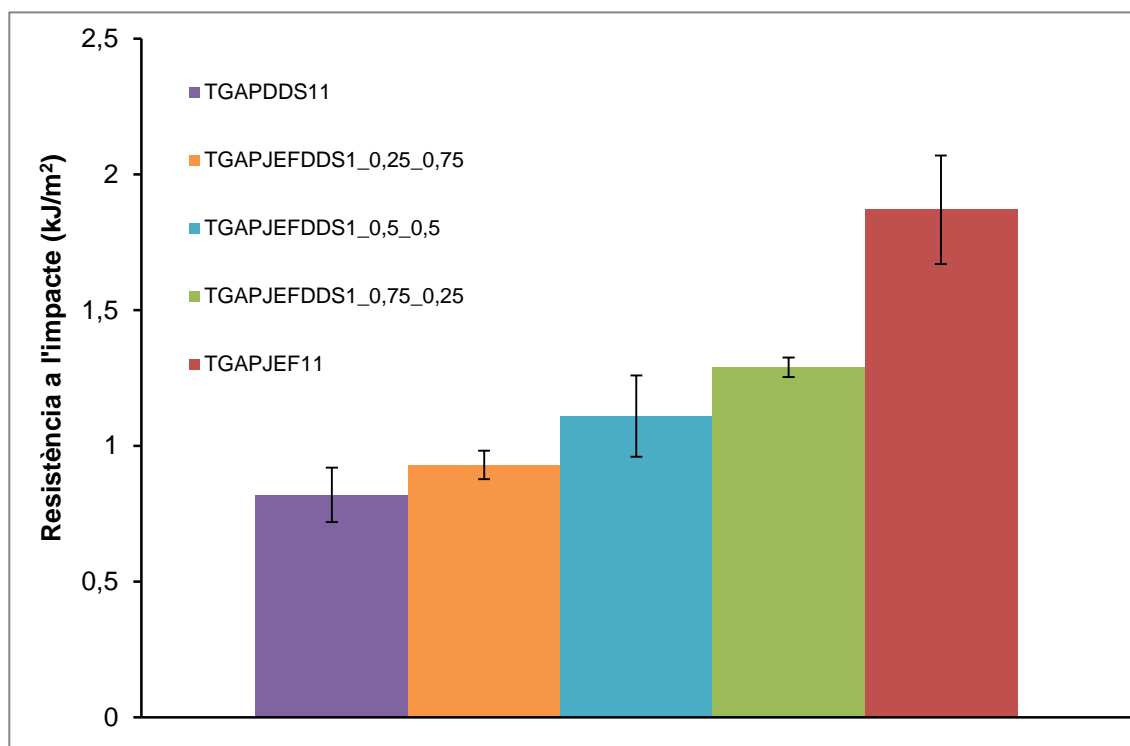
En aquest apartat es mostren el resultats dels assajos de microduresa dels sistemes estudiats. El Gràfic 30 mostra com la microduresa varia de forma regular entre les dues formulacions pures. Tal com era d'esperar el sistema TGAPDDS11 és el que presenta major microduresa i el sistema TGAPJEF11 el que la presenta menor. Aquest resultat es pot relacionar amb la major densitat d'entrecruament i rigidesa del sistema amb DDS. La diferència de rigidesa entre les dues formulacions netes està relacionada fonamentalment amb l'existència de grups aromàtics en el DDS i de cadenes alifàtiques flexibles en la JEF.



Gràfic 30. Microduresa de les formulacions estudiades completament curades

7.10. Resistència a l'impacte

En aquest apartat es vol avaluar l'efecte que pot tenir una matriu relativament tova com la TGAP-JEF sobre d'un altre molt rígida com seria la TGAP-DDS en quan a la seva tenacitat. Tal com es mostra al *Gràfic 31*, en augmentar el contingut en JEF augmenta la resistència a l'impacte del material, presentant la matriu pura amb JEF una resistència el doble que la matriu neta amb DDS. Es pensa que el fet que el TGAP participi en els dos reticles unint-los covalentment, permet que la matriu tova absorbeixi l'energia de l'impacte sobre la matriu dura, podent la mostra globalment absorbir més energies abans de trencar-se, que en absència de JEF. De forma general, es pot concloure que afegir una amina poc rígida com la JEF, és una bona estratègia per augmentar la tenacitat dels termoestables tipus TGAP-DDS, quan la seva excessiva duresa pot ser un inconvenient per certes aplicacions.



Gràfic 31. Resistència a l'impacte de les formulacions estudiades completament curades

7.11. Microscòpia SEM

La *Figura 20* mostra algunes imatges capturades amb SEM de la superfície de fractura de les provetes trencades durant l'assaig d'impacte. Per a la formulació TGAPDDS11 es veu com la superfície de trencament és més llisa, especialment en algunes regions, que no les superfícies de les formulacions que contenen JEF. Les mostres amb JEF mostren un camí més tortuós i una naturalesa multi-planar que denoten que poden absorbir més energia abans de trencar-se. Els resultats observats en les micrografies estan d'acord amb la millora en la resistència a l' impacte en augmentar el contingut de JEF.

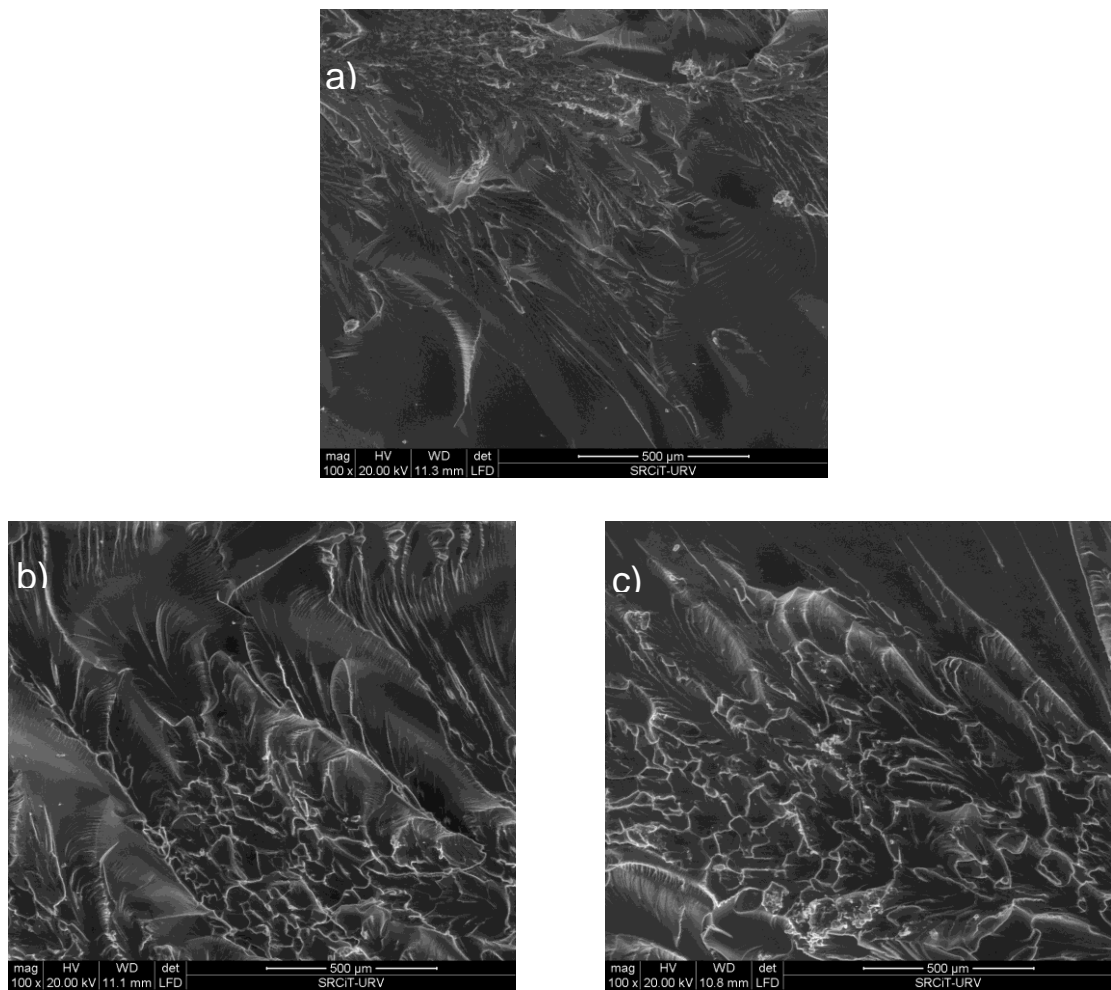


Figura 20. Micrografies obtingudes a 100x magnificacions per mitjà del SEM: (a) TGAPDDS1, (b) TGAPJEFDDS1_0,5_0,5, i (c) TGAPJEFDDS1_0,75_0,25

7.12. Aplicacions

En aquesta secció es discuteix els beneficis que pot aportar el nou sistema dual proposat i es fa un estudi preliminar de la potencialitat de la família de materials preparats per diferents aplicacions, com per exemple materials adhesius o amb memòria de forma.

Els materials finals preparats presenten un rang de T_g s molt ampli, des de 63 °C fins a 235 °C, que els fan òptims per a múltiples aplicacions. La combinació d'una estructura relativament flexible com la TGAP-JEF amb una de molt rígida com la TGAP-DSS (veure Gràfic 30) permet millorar substancialment les propietats de la primera i obtenir material amb elevada T_g però amb una rigidesa intermèdia no tan alta com les dels sistemes purs amb DDS, que per a determinades aplicacions pot ser excessiva. Per exemple, la formulació TGAPJEFDDS1_0,25_0,75 presenta una T_g molt atractiva de 184 °C però una duresa no tan elevada com la del sistema TGAPDDS11.

Els materials intermedis també poden tenir múltiples aplicacions ja que son molt versàtils presentant T_g s entre -5°C i 63°C i poden estar gelificats o no. Els materials gelificats es poden conformar i com es demostrarà més endavant presenten memòria de forma. Els materials intermedis no gelificats poden utilitzar-se com adhesius.

L'única formulació que no gelifica a la primera etapa del sistema dual és la TGAPJEFDDS1_0,1_0,9, però com s'ha dit, s'espera sigui un bon adhesiu. Per tal de demostrar-ho s'ha agafat una peça de ferro de 800 g, en una petita part de la seva superfície s'ha col·locat el material no gelificat però viscos després de la primera etapa de curat i a continuació s'ha col·locat un cargol de diàmetre d'un 6 mm que es vol adherir a ella. Finalment el conjunt s'ha introduït 180 minuts a 180°C per fer-li el curat de la segona etapa al material intermedi. També s'ha realitzat un postcurat durant 30 minuts a 250°C per assegurar que la reacció hagi finalitzat i no hi hagi vitrificació. Un cop finalitzat el curat, s'ha comprovat com les dues peces estan fortament enganxades. Per valorar la tensió que pot aguantar aquest adhesiu s'ha aixecat la peça subjectant-la pel cargol tal com es mostra a *la Figura 21*.



Figura 21. Cargol que suporta una peça de 800 g enganxat amb una formulació intermèdia de TGAPJEFDDS1_0,1_0,9 que actua com adhesiu

Mitjançant la següent equació es pot calcular la tensió uniaxial que suporta el cargol:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (27)$$

On la F és igual al pes de la peça de massa 800 g que donaria un valor de 7848 N. Com a superfície s'ha agafat l'àrea del cargol ($\pi \cdot r^2$) de 28,27 mm² amb un valor del radi (r) de 3 mm, obtenint-se una tensió de 278 MPa.

Per estudiar la conformabilitat i la memòria de forma dels materials que gelifiquen durant la primera etapa de curat s'ha seleccionat la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25 ja que la seva $T_{g\infty}$ de 36°C no és tan elevada com la de les altres formulacions i permet treballar a temperatures relativament properes a l'ambient i conforma el material de forma manual. En les figures següents es mostra, per aquest sistema, la seqüència d'assajos realitzats i la resposta del material als estímuls rebuts.

Es parteix d'una proveta de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25 a la qual només s'ha realitzat la primera etapa de curat (180 minuts a 90°C) al forn i té una T_g de 36°C (veure *Figura 22*).



Figura 22. Proveta del material intermedi de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25

Aquest material intermedi esta gelificat, però posant-lo a l'estufa a uns 40 °C es torna gomós i se li pot donar forma manualment, tal com mostra la *Figura 23*, emmotllant-lo en un vial de vidre recobert de tefló, per facilitar l'adherència al vial durant la segona etapa de curat.



Figura 23. Vial de vidre on es subjecta la proveta de TGAPJEFDDS1_0,75_0,25

Seguidament, el material s'ha curat completament al forn durant 180 minuts a 180°C (segona etapa del curat) per tal que assoleixi la seva forma permanent corbada i una $T_{g\infty}$ de 84°C i es desemmotlla. A la *Figura 24* es pot veure la forma que presenta i la seva coloració fosca atribuïble als anells aromàtics de la DDS.



Figura 24. Proveta del material final amb la seva forma permanent de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25

Un cop s'ha aconseguit la forma permanent desitjada s'analitza si el material presenta memòria de forma. Primer, escalfant de nou la peça a 90°C, per sobre de la seva $T_{g\infty}$ i mitjançant una compressió se li dóna a la peça la forma temporal plana que es mostra a la *Figura 25*.



Figura 25. *Proveta del material final amb la seva forma temporal de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25*

Finalment, en un bany de silicona s'escalfa la peça a una temperatura per sobre de la seva $T_{g\infty}$ al voltant dels 90-110°C per tal de que recuperi la seva forma permanent. Com més alta és aquesta temperatura més ràpid es recuperarà la forma. En la *Figura 26* es mostren tres imatges on es pot veure com el material recupera la seva forma permanent plana durant un interval de temps de 15 segons a 100 °C.



Figura 26. *Recuperació de la forma permanent en un interval de temps de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25.*

8. Avaluació del impacte ambiental

En aquest projecte s'han tingut en compte els aspectes mediambientals d'acord amb el concepte de sostenibilitat que ha de regir en qualsevol projecte i seguint les directrius de l'Escola en la realització del Treball de Fi de Grau.

La principal diferència entre el curat dual descrit en aquest projecte i els sistemes utilitzats habitualment en processos industrials per etapes (*B-stage*) és que el curat dual no requereix l'ús de dissolvents durant el seu processat. Com a conseqüència, durant el curat, no s'alliberen substàncies volàtils i després de curar els materials completament, no queden fraccions solubles que surtin cap a l'exterior. Degut a aquests motius, la tecnologia del curat dual ha de ser considerada de baix impacte ambiental[14].

Esmentar també que la policondensació epoxi-amina, com totes les reaccions de tipus *click*, transcorre en condicions relativament suaus, amb una alta eficiència i en absència de dissolvents, essent considerada una reacció respectuosa amb el medi ambient. El fet de que aquesta reacció es de tipus autocatalític i no requereix catalitzador per transcorre, es un altre factor favorable a ells des del punt de vista del impacte ambiental.

S'han dipositat els residus (restes de material, vials, etc.) en dipòsits habilitats per aquest ús durant la realització d'aquest projecte. Posteriorment, tots els residus s'han enviat a plantes d'eliminació de residus per aplicar-los-hi els tractaments pertinents i reduir així l'impacte mediambiental.

9. Avaluació econòmica

A continuació s'exposa l'estudi econòmic en relació al cost total del present projecte. S'han tingut en compte tots els factors que suposen algun tipus de despesa. Aquest aspecte, fonamentalment, són quatre: despeses d'instrumentació, de reactius, de personal i altres.

Les despeses d'instrumentació fan referència als preus d'assaig de les tècniques descrites a l'apartat 5. No s'ha calculat l'amortització del cost dels equips utilitzats, ja que queda inclòs en el cost de cada assaig.

Les despeses de reactius es calculen en base a la quantitat de productes utilitzats per dur a terme aquest projecte. A partir de les dades de la *Taula 2* es calcula la quantitat de reactiu utilitzat i es considera que el seu preu és el que hi ha a la web de distribuïdors.

En quant a les despeses de personal, considerem un equip de recerca format per dos directors i un investigador tècnic. Entre les hores dedicades pel tècnic, s'han considerat les hores dedicades a la recerca bibliogràfica, el desenvolupament de la fase experimental, el tractament de dades i la interpretació d'aquestes. Entre les hores dedicades al projecte pels directors, destaquen les hores necessàries per ensenyar al tècnic a utilitzar els aparells i a interpretar les dades i les hores dedicades a la supervisió del projecte. Per cada director s'ha estimat un total de 25 hores i per al tècnic s'ha estimat un total de 240 hores.

També s'han tingut en compte altres despeses com espàtules, gasos, N_2 líquid per el funcionament de certs equips. El pressupost detallat per cada tipus de despesa es mostra a les taules.

Taula 20. Detall de les despeses d'instrumentació

DESPESES D'INSTRUMENTACIÓ			
Equip	Nº d'assajos	Preu per assaig (€/assaig)	Preu total (€)
DSC	100	50	5.000
TMA	7	50	350
TGA	9	50	450
DMTA	11	100	1.100

FTIR	7	25	175
Preu total:			7.075

Taula 21. *Detall de les despeses de reactius*

DESPESES DE REACTIUS			
Reactiu	Quantitat (g)	Preu per unitat (€/g)	Preu total (€)
TGAP	78	0,328	25,58
Jefamina	39	0,280	10,92
DDS	28	0,574	16,07
Preu total			52,57

Taula 22. *Despeses de personal*

DESPESES DE PERSONAL				
Equip	Quantitat de recursos (ud)	€/h·ud	Dedicació (h)	Preu total (€)
Director	2	40	25	2.000
Investigador	1	10,5	240	2.520
Preu total				4.520

Tenint en compte les despeses totals calculades a les taules i, a més a més, uns 400 € de despeses d'altres tipus obtenim un total de **12.047,57 €**

Conclusions

Les conclusions a les que s'ha arribat després de l'elaboració d'aquest projecte són:

- S'ha dissenyat, preparat i caracteritzat una nova família de materials termoestables epoxídics mitjançant un curat dual seqüencial, consistent en dues condensacions epoxi-amina consecutives de diferent reactivitat.
- El caràcter seqüencial d'aquest nou sistema és degut al diferent caràcter nucleòfil de les amines utilitzades en cada etapa. En la primera etapa, que té lloc a baixa temperatura, s'utilitza una amina alifàtica d'alta reactivitat i en la segona, que transcorre a alta temperatura, una amina aromàtica baixa reactivitat. El control de la seqüencialitat del curat s'aconsegueix de forma molt senzilla amb la selecció adequada de la temperatura de curat de les dues etapes.
- Els materials intermedis preparats tenen una gran estabilitat, fet que possibilita que puguin ser emmagatzemats a temperatura ambient durant llargs períodes de temps, sense que la segona etapa de curat avanci significativament. L'activació de la segona etapa es pot fer a demanda incrementant la temperatura. El fet de que alguns d'aquest estiguin vitrificats a temperatura ambient és un factor addicional que incrementa la seva estabilitat.
- Aquesta nova família de materials presenta un ampli rang de propietats al final de les dues etapes de curat. En funció de la seva composició, els materials intermedis poden estar gelificats o no i els finals molt o poc entrecruats. La seva gran versatilitat els fa òptims per múltiples aplicacions com per exemple en el camp dels adhesius industrials o dels materials estructurals i per aplicacions com a materials intel·ligents.
- Mitjançant el sistema de curat dual proposat es poden dissenyar material amb propietats fetes a mida segons demanda, mitjançant el control de la reactivitat, funcionalitat i estructura dels monòmers, així com de la composició de la mescla de partida. El fet d'utilitzar-se una química de tipus *click* i reaccions autocatalítiques fan a més a més que els sistemes siguin respectuosos amb el medi ambient.
- El diagrama TTT és una eina molt útil que permet expressar per a un sistema de curat la seva cinètica, els fenòmens físics que tenen lloc, això com els estats pels quals passa el material. En els cas dels sistemes duals a més a més permet fer una selecció adequada de les temperatures de curat per tal d'aconseguir una bona seqüencialitat.

Agraïments

M'agradaria donar les gràcies als meus directors Xavier Ramis Juan i Xavier Fernández Francos per haver-me donat la oportunitat de realitzar aquest projecte i per tota l'ajuda i dedicació que m'han proporcionat aquests mesos, que ha sigut molta. Gràcies als coneixements que m'han transmès he après molt en el camp de la ciència dels materials.

També volia agrair a la resta del professorat del departament, al Josep Maria Morancho, a l'Osman i a la Vanesa, per l'ajuda que m'han donat durant aquests mesos per poder realitzar el meu projecte. Voldria donar les gràcies també al meu company de laboratori Fabio que ha estat realitzant el seu treball de Fi de Màster al laboratori durant tots aquests mesos.

Finalment volia agrair a la meva família i a tots els meus amics per donar-me suport durant tots aquests anys de carrera, i acompanyar-me tant en els bons moments com els moments més complicats.

Bibliografia

- [1] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, (1991).
- [2] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker: New York, (2002).
- [3] A. Turi, Edith, *Thermal characterization of polymeric materials*. Academic press: New York, (1997).
- [4] J.B. Enns, J.K. Gillham, *Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets*, J. Appl. Polym. Sci. 28 (1983) 2567-2591.
- [5] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 2004-2012.
- [6] J.W. Chan, C E. Hoyle, A.B. Lowe, *Sequential phosphine-catalyzed, nucleophilic thiol-ene/radical-mediated thiol-yne reactions and the facile orthogonal synthesis of polyfunctional materials*, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 5751-5753.
- [7] H. Peng, D.P. Nair, B.A. Kowalski, W. Xi, T. Gong, C. Wang, M. Cole, N. B. Cramer, X. Xie, R.R. McLeod, C.N. Bowman, *High performance graded rainbow holograms via two-stage sequential orthogonal thiol-click chemistry*, Macromolecules 47 (2014) 2306-2315.
- [8] D.P. Nair, N.B. Cramer, J.C. Gaipa, M K. McBride, E.M. Matherly, R.R. McLeod, R. Shandas, C.N. Bowman, *Two-stage reactive polymer network for in Systems*, Adv. Funct. Mat. 22 (2012) 1502-1510.
- [9] G. Gonzalez, X. Fernández-Francos, A. Serra, M. Sangermano, X. Ramis, *Environmentally-friendly processing of the thermosets by two-stage sequential aza-Michael addition and free-radical polymerization of amine-acrylate mixtures*, Polym. Chem. 6 (2015) 6987-6997.
- [10] M. Retailleau, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, C. Ley, D. Le Nouen, *One-pot three-step polymerization System using double click Michael addition and radical Photopolymerization*, ACS. Macro. Lett. 4 (2015) 1327-1331.
- [11] O. Konuray, N. Areny, J. M. Morancho, X. Fernández-Francos, A. Serra, X. Ramis, *Preparation and characterization of dual-curable off-stoichiometric amine-epoxy thermosets with latent reactivity*, Polymer 146 (2018) 42-52.

- [12] J. M. Huichinson, F. Shiravand, Y. Calventus, I. Fraga, *Isothermal and non-isothermal cure of a tri-functional epoxy resin (TGAP): A stochastic TMDSC study*, *Thermochim. Acta* 529 (2012) 14-21.
- [13] G. Yang, S.-Y. Fu, J.-P. Yang, *Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines*, *Polymer* 48 (2007) 302-310.
- [14] X. Ramis, X. Fernández-Francos, S. De La Flor, F. Ferrando, A. Serra, *Click-Based Dual-Curing Thermosets*, in : Q. Guo, (Ed.), *Thermosets: Structure, Properties and Applications*, 2nd ed., Elsevier:Amsterdam (2017) Chapter 16.
- [15] T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* 1 (1956) 123.
- [16] X. Fernández-Francos, W.D. Cook, J.M. Salla, À. Serra, X. Ramis, *Crosslinking of mixtures of diglycidylether of bisphenol-A with 1,6-dioxaspiro[4.4] nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines: III. Effect of hydroxyl groups on network formation*. *Polym. Int.* 58 (2009) 1401-1410.
- [17] G. Gonzalez, X. Fernandez-Francos, À. Serra, M. Sangermano, X. Ramis, *Environmentally-friendly processin of thermosets by two-stage sequential aza-Michael addition and free-radical polymerization of amine-acrylate mixtures*, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6987-6997.
- [18] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, *Polymer Networks from Precursors of Defined Architecture. Activation of Preexisting Branch Points*, *Macromolecules* 36 (2003) 2915-2925.
- [19] A.W. Coats, J.P. Redfern, *Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data*. *Nature* 201 (1964) 68-69.
- [20] X. Fernández-Francos, A. Rybak, R. Sekula, X. Ramis, A. Serra, *Modification of epoxy-anhydride thermosets using a hyperbranched poly(ester-amide): I. Kinetic study*. *Polym. Int.* 61 (2012) 1710-1725.
- [21] S. Montserrat, C. Flaque, P. Pages, J. Malek, *Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride System*, *J. App.I Polym. Sc.i* 56 (1995) 1413-1421.
- [22] L. E. Nielsen, *Cross-linking-Effect on Physical Properties of Polymers*, *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.* C3(1) (1969) 69-103.
- [23] A.T. Dibenedetto, *Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states*, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 25

(1987),. 1949-1969.

- [24]** S. González, X. Fernández-Francos, J. M. Salla, A. Serra, A. Mantecón, X. Ramis, *New Thermosets Obtained by Cationic Copolymerization of DGEBA with ϵ -Caprolactone with Improvement in the Shrinkage. II. Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram*, J. Appl. Polym. Sci. 104 (2007) 3406-3416.
- [25]** K.J. Ivin. In: J. Brandrup, E.H. Immergut, editors. *Polymer handbook*. Wiley: New York (1975).
- [26]** D. Santiago, X. Fernández-Francos, X. Ramis, J.M Salla, M. Sangermano, *Comparative curing Kinetics and thermal-mechanical properties of DGEBA thermosets cured with a hyperbranched poly(ethyleneimine) and an aliphatic triamine*, Thermochim. Acta 529 (2011) 9-21.
- [27]** S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Kinetics in Solids*, Annu. Rev. Phys. Chem. 48 (1997) 125-149.
- [28]** A. Belmonte, X. Fernández-Francos, A. Serra, S. De la Flor, *Phenomenological characterization of sequential dual-curing of off-stoichiometric "thiol-epoxy" Systems: Towards applicability*, JMADE 113 (2017) 116-127.
- [29]** Y. Tanaka, J.L. Stanford, R. Stepto, *Interpretation of gel points of an epoxyamine system including ring formation and unequal reactivity: measurements of gel points and analyses on ring structures*. Macromolecules 45 (2012) 7197-7205.

10. Llista de Taules

Taula 1. Formulacions utilitzades al llarg del treball	23
Taula 2. Composicions de les formulacions en relació d'equivalent i percentatges màssics	24
Taula 3. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica del sistema TGAPJEF11	44
Taula 4. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica del sistema TGAPJEF11	45
Taula 5. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica del sistema TGAPDDS11	47
Taula 6. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica del sistema TGAPDDS11	48
Taula 7. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	52
Taula 8. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	53
Taula 9. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isoterma de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	55
Taula 10. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de la primera etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	55
Taula 11. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la segona etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	58
Taula 12. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de la segona etapa de curat del sistema	58

TGAPJEFDDS1_0,5_0,5

Taula 13. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isoterma de la segona etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	60
Taula 14. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de la segona etapa de curat del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	60
Taula 15. Paràmetres tèrmics abans i després del curat de les mescles analitzades	62
Taula 16. Entalpies de reacció dinàmiques i isotèrmiques de les formulacions estudiades	62
Taula 17. Conversions a la gelificació i temps de gel de les formulacions estudiades	65
Taula 18. Paràmetres de l'anàlisi dinamomecànic dels materials curats completament (part esquerra) i de dues formulacions intermèdies gelificades (part dreta)	69
Taula 19. T_g s, calors residuals i conversions de mostres parcialment curades del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	76
Taula 20. Detall de les despeses d'instrumentació	87
Taula 21. Detall de les despeses de reactius	88
Taula 22. Despeses de personal	88

11. Llista d' Esquemes

Esquema 1. Mecanisme de reacció de la policondensació epoxi-amina

20

12. Llista de Figures

Figura 1. Etapes del procés de curat dels materials termoestables	17
Figura 2. Diagrama TTT (Temps- Temperatura-Transformació)	18
Figura 3. Esquema de un procés de curat dual seqüencial	19
Figura 4. Esquema de la estructura química del TGAP	21
Figura 5. Esquema de la estructura química de la Jefamina	22
Figura 6 . Esquema de la estructura química de la DDS	22
Figura 7. Espectrofotòmetre d'infrarojos per transformada de Fourier	24
Figura 8. Calorímetre DSC822 de Mettler-Toledo y braç robòticTSO801RO del calorímetre DSC822e	28
Figura 9. Corba idealitzada obtinguda per mitjà de DSC durant el curat dinàmic	28
Figura 10. Determinació de la T_g i del ΔC_p mitjançant un assaig DSC dinàmic	29
Figura 11. (a) Equip TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo; d) Detall del forn i la balança del TGA/SDTA 851e/LF/1100	30
Figura 12. (a) Analitzador termomecànic SDTA840 de Mettler Toledo; (b) Detall del sensor del SDTA840 de Mettler Toledo	31
Figura 13. <i>Representació del procés de gelificació en TMA.</i>	32
Figura 14. <i>Gelificació en TMA. Càlcul d'α_{gel}</i>	32
Figura 15. (a) Analitzador dinamomecànic DMA Q800 de TA Instruments; (b) Suport single cantilever	34
Figura 16. <i>Mòdul elàstic (E' es proporcional a G') i $\tan \delta$ respecte la temperatura determinat per DMA</i>	34

Figura 17. <i>Forn d'aire calent</i>	35
Figura 18. <i>Pèndol Izod 5110 de Zwick</i>	35
Figura 19. <i>Microindentador MicroKnoop 401MAV de Wilson Wolpert utilitzat per mesurar la microduresa</i>	36
Figura 20. <i>Micrografies obtingudes a 100x magnificacions per mitjà del SEM: (a) TGAPDDS1, (b) TGAPJEFDDS1_0,5_0,5, i (c) TGAPJEFDDS1_0,75_0,25</i>	81
Figura 21. <i>Cargol que suporta una peça de 800 g enganxada amb una formulació intermèdia de TGAPJEFDDS1_0,1_0,9 que actua com adhesiu</i>	83
Figura 22. <i>Proveta del material intermedi de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25</i>	84
Figura 23. <i>Vial de vidre on es subjecta la proveta de TGAPJEFDDS1_0,75_0,25</i>	84
Figura 24. <i>Proveta del material final amb la seva forma permanent de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25</i>	84
Figura 25. <i>Proveta del material final amb la seva forma temporal de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25</i>	85
Figura 26. <i>Recuperació de la forma permanent en un interval de temps de la formulació TGAPJEFDDS1_0,75_0,25</i>	85

13. Llista de Gràfics

Gràfic 1. Seguiment per FTIR de la primera etapa de curat a 90 °C de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	26
Gràfic 2. Seguiment per FTIR de la segona etapa de curat a 180 °C de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	27
Gràfic 3. Flux de calor dinàmica de la formulació TGAPJEF11	43
Gràfic 4. Conversió dinàmica de la formulació TGAPDDS11	43
Gràfic 5. Flux de calor dinàmica de la formulació TGAPDDS11	46
Gràfic 6. Conversió dinàmica de la formulació TGAPDDS11	46
Gràfic 7. Flux de calor dinàmica a 10 K/min en funció de la temperatura	49
Gràfic 8. Conversions dinàmiques a 10 K/min en funció de la temperatura	50
Gràfic 9. Flux de calor dinàmica de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	51
Gràfic 10. Conversió dinàmica de la formulació TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	51
Gràfic 11. Curat isotèrmic de la primera etapa <i>del sistema</i> TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	53
Gràfic 12. Conversió isoterma de la primera etapa de curat <i>del sistema</i> TGAPJEFDDS1_0,5_0,5	54
Gràfic 13. Curat dinàmic de la segona etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 de mostres curades isotèrmicament a 90 °C durant 180 min (primera etapa completa)	56
Gràfic 14. Conversió dinàmica de la segona etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 de mostres curades isotèrmicament a	57

90 °C durant 180 min (primera etapa completa)

- Gràfic 15.** Curat isotèrmic de la segona etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 de mostres curades isotèrmicament a 90 °C durant 180 min (primera etapa completa) 59
- Gràfic 16.** Conversions isotèrmiques de la segona etapa del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5 de mostres curades isotèrmicament a 90 °C durant 180 min (primera etapa completa) 59
- Gràfic 17.** Velocitats de curat $d\alpha/dt$ dinàmiques en funció dels sistemes TGAPJEFDDS1_0,5_0,5, TGAPJEF11, TGAPDDS11 61
- Gràfic 18.** Temperatura de transició vítria dels diferents sistemes estudiats en funció a fracció massica de primera etapa i composició crítica de gelificació, Les línies contínues corresponen a l'equació de Fox i els punts als valors experimentals 64
- Gràfic 19.** Mòduls d'emmagatzemament respecte a la temperatura dels materials completament curats 67
- Gràfic 20.** Mòduls de pèrdues respecte la temperatura dels materials completament curats 68
- Gràfic 21.** Tan δ respecte a la temperatura dels materials completament curats 69
- Gràfic 22.** Tan δ respecte a la temperatura dels materials intermedis (en línia discontinua els materials finals) 70
- Gràfic 23.** Pèrdua de la massa en funció la temperatura 71
- Gràfic 24.** Velocitat de pèrdua de massa en funció de la temperatura 72
- Gràfic 25.** Estudi de l'estabilitat després de la primera etapa de curat. Variació de la T_{gint} i el calor residual (Δh) en funció del temps d'emmagatzemament de les formulacions estudiades. Els símbols rodons corresponen a les T_{gs} i els quadrats a les calors 73

Gràfic 26. Evolució de la T_g i el calor residual durant la primera etapa de curat dual del sistema	74
Gràfic 27. . Evolució de la T_g i el calor residual durant la segona etapa de curat dual del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5.	75
Gràfic 28. Relació T_g - α del sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5. Els símbols corresponen a valors experimentals i les línies contínues als valors que dona l'equació de DiBenedetto	77
Gràfic 29. Diagrama TTT experimental per al sistema TGAPJEFDDS1_0,5_0,5. Els diferents color indiquen les línies isoconversionals a diferents conversions. La línia de conversió 0,4 correspon a la gelificació	78
Gràfic 30. Microduresa de les formulacions estudiades completament curades	79
Gràfic 31. Resistència a l'impacte de les formulacions estudiades completament curades	80

