

Resum

Les resines epoxi es troben entre els materials termostables més importants que s'utilitzen en una gran varietat d'aplicacions tals com adhesius, matrius per a materials compostos, recobriments de superfícies i encapsulament de components electrònics. Aquest fet es deu, majoritàriament, a les seves bones propietats mecàniques, elèctriques i a la seva gran resistència a agents químics i a les altes temperatures.

Tot i així, les resines epoxi presenten un greu desavantatge com a conseqüència de l'elevat grau d'entrecruament de les seves cadenes, la fragilitat. Aquesta característica en restringeix el seu ús a aplicacions molt específiques. Per tal de millorar-ne la fragilitat, es poden afegir agents modificants a la matriu epoxídica que ajuden a augmentar la seva resistència a l'impacte i, per tant, a disminuir-ne la fragilitat. Un exemple de modificadors utilitzats són els polímers hiperramificats i estrelles.

En el present projecte s'estudia el comportament d'una resina epoxi modificada amb polímers dendrítics. Concretament, s'estudiarà un sistema epoxi-anhídrid compost per diglicidilèter de bisfenol-A i 4-metilhexahidroftàlic utilitzant N,N-dimetilbenzilamina com a iniciador i hiperestrelles amb un nucli de polièster hiperramificat i diferent nombre de braços de poli(ϵ -caprolactona) i poli(etilenglicol) com a modificants de la tenacitat.

S'han realitzat estudis sobre la relaxació estructural, els processos relacionats amb les transformacions i separació de fases, amb la durabilitat i estabilitat tèrmica així com la cinètica de curat d'aquests sistemes. L'estudi cinètic s'ha dut a terme a través de la calorimetria diferencial d'escombrat i l'espectroscòpia d'infrarojos. Per a l'avaluació de propietats s'han fet assajos calorimètrics, dinamomecànics, termomecànics, termogravimètrics i la tenacitat s'ha determinat a partir de mesures de la resistència a l'impacte. S'analitza també l'existència de separació de fases i el tipus de fractura mitjançant microscòpia electrònica d'escombrat.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
GLOSSARI	5
PREFACI	8
Origen del projecte.....	8
Motivació.....	8
Objectiu.....	8
1. INTRODUCCIÓ	9
1.1. Polímers termostables.....	9
1.1.1. Síntesi de polímers termostables.....	9
1.2. Resines epoxi.....	12
1.3. Polímers dendrítics.....	14
1.3.1. Polímers Hiperramificats (HBPs).....	15
1.3.2. Polímers Estrella (SPs).....	16
2. MATERIALS I MÈTODES	19
2.1. Materials.....	19
2.1.1. Resina epoxi.....	19
2.1.2. Anhídrid.....	19
2.1.3. Iniciador.....	19
2.1.4. Polímers estrella utilitzats com a modificants.....	19
2.2. Preparació de les formulacions.....	21
2.2.1. Càlculs per a la preparació de formulacions.....	22
2.3. Tècniques experimentals.....	23
2.3.1. Calorimetria Diferencial d'Escombrat (DSC).....	23
2.3.2. Anàlisi Termomecànica (TMA).....	26
2.3.3. Anàlisi Termogravimètrica (TGA).....	28
2.3.4. Anàlisi Dinamomecànica (DMTA).....	29
2.3.5. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.3.6. Densitat de les mostres.....	33
2.3.7. Resistència a l'impacte.....	34
2.3.8. Microscòpia electrònica d'escombrat (SEM).....	34
3. FONAMENTS TEÒRICS	37
3.1. Mecanisme de reacció epoxi-anhídrid.....	37

3.1.1.	Mecanisme d'iniciació	37
3.1.2.	Mecanisme de propagació	37
3.1.3.	Mecanisme de terminació	39
3.2.	Cinètica del curat	40
3.2.1.	Mètodes diferencials	41
3.2.2.	Mètodes integrals.....	42
3.2.3.	Determinació del model cinètic	44
3.3.	Temperatura de transició vítria en funció de α	46
3.4.	Construcció del diagrama TTT.....	47
3.4.1.	Obtenció de la corba de vitrificació	47
3.4.2.	Obtenció de les corbes isoconversionals de curat i degradació	48
4.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	51
4.1.	Caracterització del curat	51
4.1.1.	Model cinètic de curat	53
4.2.	Anàlisi per FTIR	56
4.3.	Determinació de la relació T_g - α	59
4.4.	Anàlisi Termomecànica.....	61
4.4.1.	Determinació dels coeficients de dilatació i de la $T_{g^{\infty}}$	61
4.4.2.	Determinació de la α_{gel}	63
4.5.	Anàlisi Dinamomecànica.....	64
4.6.	Degradació.....	68
4.6.1.	Caracterització de la degradació.....	68
4.6.2.	Model cinètic de degradació	71
4.7.	Determinació de la concentració de punts d'entrecreuament.....	72
4.8.	Construcció del diagrama TTT.....	73
4.9.	Resistència a l'impacte	74
4.10.	Morfologia	75
	AVALUACIÓ DE L'IMPACTE AMBIENTAL	77
	AVALUACIÓ ECONÒMICA	78
	CONCLUSIONS	81
	AGRAÏMENTS	82
	BIBLIOGRAFIA	84
	ÍNDIX DE FIGURES	88
	ÍNDIX DE TAULES	90

Glossari

DGEBA	Diglicidil èter de bisfenol-A
MHHPA	Anhídrid 4-metilhexahidroftàlic
BDMA	N,N-dimetilbenzilamina
DSC	Calorimetria diferencial d'escombrat
FTIR	Anàlisi d'infrarojos per transformada de Fourier
DMTA	Anàlisi dinamomecànica
TMA	Anàlisi termomecànica
TGA	Termogravimetria
SEM	Microscòpia Electrònica d'Escombrat
SP	Polímers Estrella
T_g	Temperatura de transició vítria
α_{gel}	Conversió en què es produeix la gelificació
T_{g0}	Temperatura de transició vítria del sistema sense curar
$_{gel}T_g$	Temperatura de gelificació i vitrificació simultània
$T_{g\infty}$	Temperatura de transició vítria del sistema curat
T_c	Temperatura de curat
ECH	Epiclorhidrina
HBP	Polímers Hiperramificats
SP	Polímers Estrella
SP-PEGPCL	Polímer estrella amb braços de poli(etilenglicol) i poli(ϵ -caprolactona)
SP-PEG	Polímer estrella amb braços de poli(etilenglicol)

ee	Equivalent epoxi
PEG	Poli(etilenglicol)
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
$d\alpha/dt$	Velocitat de reacció
dh/dt	Flux de calor
$(dh/dt)_t$	Flux de calor alliberat fins a un instant 't'
Δh_t	Calor alliberat fins a un instant 't'
Δh_{total}	Calor total de reacció
ΔC_{p0}	Increment de capacitat calorífica a pressió constant del material sense curar
$\Delta C_{p\infty}$	Increment de capacitat calorífica a pressió constant del material curat
α_g	Coefficient de dilatació per a $T < T_{g\infty}$
α_r	Coefficient de dilatació per a $T > T_{g\infty}$
ε	Deformació
σ	Tensió
γ	Velocitat de deformació
σ^*	Tensió complexa
ε^*	Deformació complexa
E^*	Mòdul complex
E'	Mòdul elàstic o d'emmagatzemament
E''	Mòdul viscos o de pèrdues
$\tan\delta$	Tangent delta
n_c	Concentració de punts d'entrecreuament
R	Constant dels gasos ideals

ϕ	Factor corrector de la idealitat
ρ_T	Densitat de les mostres curades a qualsevol temperatura
ρ_0	Densitat de les mostres curades a temperatura ambient
E	Mòdul de Young
ATR	Reflectància Total Atenuada
ϵ_{abs}	Absortivitat
l	Camí òptic
C_0	Concentració inicial
$f(\alpha)$	Model cinètic
$k(T)$	Constant cinètica tipus Arrhenius
A	Factor preexponencial de $k(T)$
E_a	Energia d'activació
C_t	Concentració a un instant qualsevol
$g(\alpha)$	Funció integral del model cinètic
t_α	Temps necessari per a assolir una conversió
KAS	Mètode integral de Kissinger-Akahira-Sunose
n	Ordre parcial de reacció
m	Ordre parcial de reacció
$E_{teòrica}$	Energia d'activació calculada a partir del model cinètic
E_{iso}	Energia d'activació calculada amb mètodes isoconversionals
ϵ	Error relatiu en el càlcul de l'energia d'activació
λ	Quocient d'increments de les capacitats calorífiques

Prefaci

Origen del projecte

Des de fa diversos anys el Laboratori de Termodinàmica i Físicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB, en col·laboració amb el Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, desenvolupa projectes d'investigació relacionats amb la caracterització, processat i millora de nous materials termostables utilitzant mètodes i tècniques calorimètriques, termomecàniques i espectroscòpiques.

Poden destacar-se, entre altres, els treballs realitzats sobre formigons de polímers, materials compostats per a aplicacions de modelatge (SMC), curat de pintures en pols, xarxes interpenetrades de polímers (IPN), i materials epoxídics amb propietats millorades pel que fa a contracció, fragilitat i reciclabilitat utilitzant com a modificants polímers hiperramificats i estrelles.

Motivació

Les limitacions inherents a les resines epoxi, conseqüència del seu elevat grau d'entrecruament, aglutinen una part important de línies d'investigació en el camp dels polímers termostables. L'addició de grups flexibles a una matriu epoxídica ha demostrat ésser una de les millors vies per tal de millorar propietats com la fragilitat. D'entre tots els modificants existents, destaca especialment la utilització de polímers dendrítics com els estrella (SPs). En aquest projecte s'han estudiat els efectes que provoquen dos modificants diferents del tipus estrella sobre una matriu epoxídica.

Objectiu

El principal objectiu és la millora de la tenacitat del sistema epoxi-anhídrid sense comprometre'n de manera significativa les propietats tèrmiques pròpies del sistema (resistència a la degradació, temperatura de transició vítria, etc).

1. Introducció

1.1. Polímers termostables

En l'actualitat, cada cop més es tendeix a la integració i utilització de materials polimèrics en tot tipus d'aplicacions, des de l'àmbit informàtic fins a la construcció. En molts casos aquest ús s'ha vist impulsat no només per les bones prestacions que presenta el material sinó que, a més a més, el baix preu que representen davant d'altres materials emprats històricament suposa un estalvi important que cal tenir en compte. En moltes d'aquestes aplicacions el plàstic es pot veure exposat a elevades sol·licitacions tèrmiques i la resposta que el material doni a aquesta variable en determina i limita el seu ús.

És precisament el comportament respecte la temperatura el que dona peu a fer una de les distincions més importants dels polímers: termoplàstics i termostables. Mentre que un material termoplàstic presenta un comportament vítri per sota d'una determinada temperatura (temperatura de transició vítria, T_g) a partir de la qual adquireix un comportament gomós i flueix per sobre de l'anomenada temperatura de reblaniment, un material termostable per sobre de la seva T_g es manté pràcticament invariable fins que es veu sotmès a una temperatura en què comença a degradar-se. Aquest procés implica la impossibilitat de reutilització del material, a diferència del termoplàstic que pot ser portat d'un estat vítri a fluid sense cap limitació per mitjà d'escalfaments o refredaments consecutius.

La diferent resposta a la temperatura troba la seva explicació en l'estructura molecular que té el polímer en qüestió. Si el plàstic presenta entortolligaments físics entre les seves cadenes el plàstic tindrà un caràcter termoplàstic. Si, addicionalment, les cadenes presenten la capacitat d'interaccionar químicament mitjançant enllaços covalents, el material exhibirà un caràcter termostable. Aquest fet s'explica degut a l'elevada energia que un enllaç químic pot absorbir abans de trencar-se. Així doncs, com els entrecreuaments químics no es veuen afectats fins a elevades temperatures, l'estructura del polímer no es veurà modificada en gran mesura ni presentarà fluència un cop hagi curat.

1.1.1. Síntesi de polímers termostables

La formació de macromolècules polimèriques lineals és possible a partir de la reacció de monòmers que continguin, com a mínim, un nombre de grups reactius igual a dos. Per tal de poder sintetitzar una resina termostable, és condició necessària que almenys algun dels monòmers que prendran part en la reacció presenti una funcionalitat major que dos ($f > 2$). D'aquesta manera es garanteix un creixement tridimensional de la xarxa, possibilitant la unió química de les diferents branques de polímer.

A partir del moment en què s'inicia la reacció, ja sigui per la presència d'un iniciador químic, per càrrega tèrmica o per rajos UV, la xarxa va creixent tridimensionalment fins a assolir una conversió tal que la macromolècula formada adquireix una viscositat i un pes molecular teòricament infinits. Aquest punt característic es defineix com a punt de gelificació i s'assoleix en un moment concret de la reacció denominat conversió de gelificació (α_{gel}).

La Figura 1 representa l'evolució del procés de curat d'una resina termostable. Primerament es mostra una barreja de dos tipus de monòmers (a), un dels qual presenta tres grups reactius ($f=3$) i l'altre en té dos. A l'inici de la reacció (b) les cadenes polimèriques comencen a créixer linealment i a ramificar-se fins que s'acaba arribant a la α_{gel} (c) on, es pot distingir una única macromolècula i una petita part de fase soluble que acabarà reaccionant fins a completar el procés de curat (d).

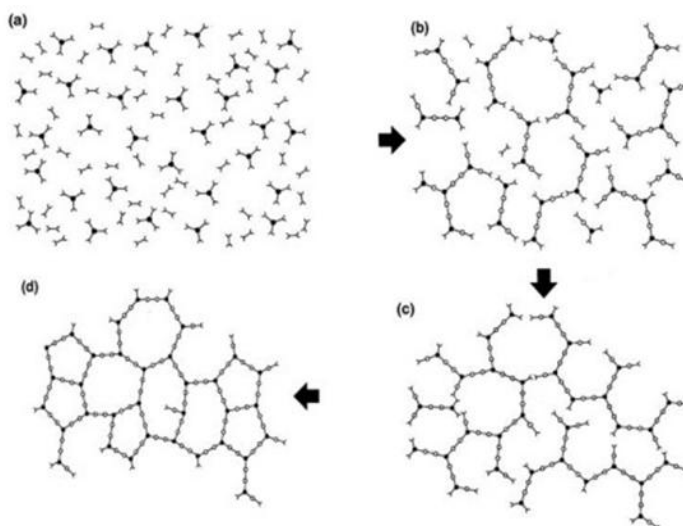


Figura 1. Esquematzació del procés de curat d'una resina termostable

El procés de gelificació és irreversible, de manera que el coneixement i caracterització del punt de gelificació és vital des del punt de vista de processat industrial. Cal tenir en compte que un cop s'arriba a α_{gel} , el polímer deixa de fluir i, conseqüentment, deixa de ser processable.

El procés de gelificació per a un determinat sistema reactiu té lloc a una conversió fixada, α_{gel} , que és independent del procés de curat¹. A més a més, la gelificació no afecta la cinètica de curat, fet que limita les tècniques aplicables a la seva detecció a aquelles que són sensibles a canvis en propietats viscoelàstiques, com la reologia o com l'anàlisi termomecànica (TMA).

Un altre dels fenòmens físics que es pot produir durant el curat és la vitrificació del material. Es dona quan la temperatura del curat i la T_g de les cadenes creixents coincideixen. A partir

d'aquí, la mobilitat de les cadenes i el volum lliure disminueixen i el curat transcorre lentament. És un fenomen reversible que permet completar el curat per mitjà d'escalfament per sobre de T_g ($T_c > T_g$). La vitrificació es contempla com una de les possibles causes del pas de control químic a control difusional i comporta una disminució de la velocitat de reacció. Així doncs, a més de poder-se determinar mitjançant tècniques sensibles als canvis en les propietats viscoelàstiques, la vitrificació, pot determinar-se també mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).

Per tal d'estudiar el curat dels sistemes termostables, i per a conèixer els diferents estats en què es pot trobar el material, s'utilitzen els diagrames temps-temperatura-transformació (TTT). En un diagrama TTT genèric, com el que es mostra en la Figura 2 poden observar-se diverses zones o regions que corresponen als diferents estats pels que passa el material durant el curat. De la mateixa manera es pot observar la presència de tres temperatures característiques: T_{g0} , representa la temperatura de transició vítria del material abans de curar i formar la xarxa termostable; $_{gel}T_g$, representa la mínima temperatura de curat que permet la gelificació del material abans d'assolir la vitrificació i $T_{g\infty}$, representa la temperatura a partir de la qual el curat de la formulació és complet².

Aquestes temperatures permeten distingir quatre zones dins el diagrama TTT³:

- a) Per a $T_c < T_{g0}$, el material no serà capaç de formar entrecreuaments i es trobarà en estat vitri.
- b) Per a $T_{g0} < T_c < _{gel}T_g$, la resina líquida reaccionarà fins a que la T_g coincideixi amb la T_c . A partir d'aquest punt s'inicia el procés de vitrificació i, com ja s'ha esmentat anteriorment, la reacció passa a estar controlada per processos difusionals. Com que el material no gelifica, es manté la seva processabilitat.
- c) Per a $_{gel}T_g < T_c < T_{g\infty}$, el material pateix una primera etapa de gelificació i, a mesura que la T_c arriba a la T_g el material tendeix a vitrificar.
- d) Per a $T_c > T_{g\infty}$, el material curarà completament i romandrà en estat gomós.

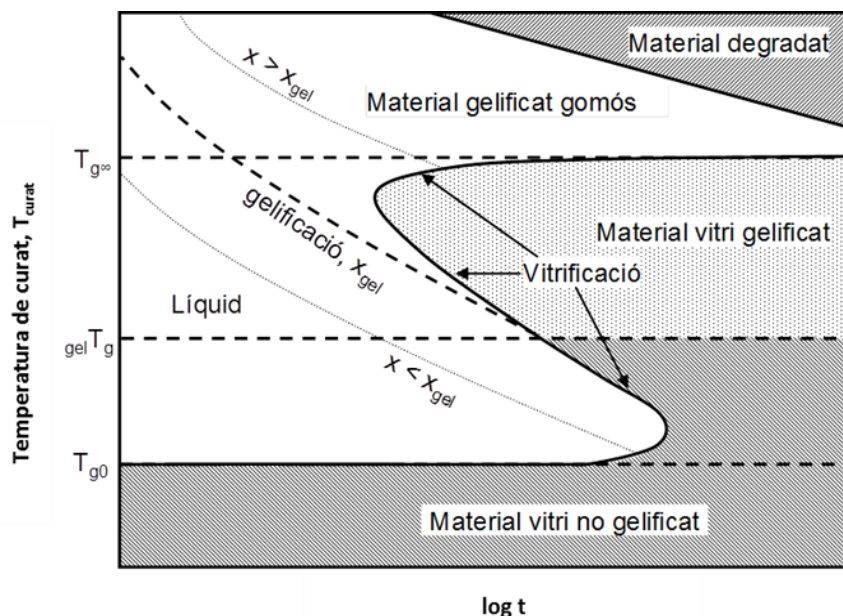


Figura 2. Diagrama TTT d'un sistema termostable.

1.2. Resines epoxi

Les resines epoxi provenen de la polimerització d'èters que contenen més d'un grup epoxi capaç de formar un polímer termostable per mitjà d'un procés de curat. El grup epoxi, també conegut com a oxirà, conté un àtom d'oxigen enllaçat a dos àtoms de carboni que es troben units entre sí per mitjà d'un enllaç químic formant un cicle de tres àtoms, tal i com mostra la Figura 3. Tot i tractar-se d'èster cíclics, la pròpia tensió anular deguda a la presència de l'anell C-O-C i la polaritat dels enllaços C-O doten la molècula d'una elevada reactivitat que afavoreix la seva reacció amb gran nombre de substàncies i dona peu a un ventall molt ampli d'aplicacions.

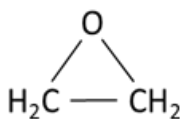


Figura 3. Òxid d'etilè o Oxirà.

Generalment, les resines epoxi es classifiquen en dos grups principals: resines glicídiques i no-glicídiques. Les glicídiques, s'obtenen per mitjà de reacció de policondensació entre diols (glicidil èters), diàcids (glicidil èsters) o diamines (glicidil amines) amb epiclorhidrina (ECH). Per contra, les no-glicídiques es subdivideixen en resines alifàtiques o cíclics i poden sintetitzar-se per oxidació directa d'olefines a alta temperatura i en presència de plata com a catalitzador de la reacció.

D'entre tots els tipus de resines glicídiques comercials, una de les més utilitzades és el Diglicidilèter de Bisfenol-A (DGEBA). Tot i que la reacció d'obtenció de la DGEBA és duu a terme seguint un gran nombre de passos, la reacció global es mostra a la Figura 4. Com es pot observar, a partir de la reacció del Bisfenol-A amb ECH en medi bàsic és possible sintetitzar la DGEBA amb n unitats repetitives.

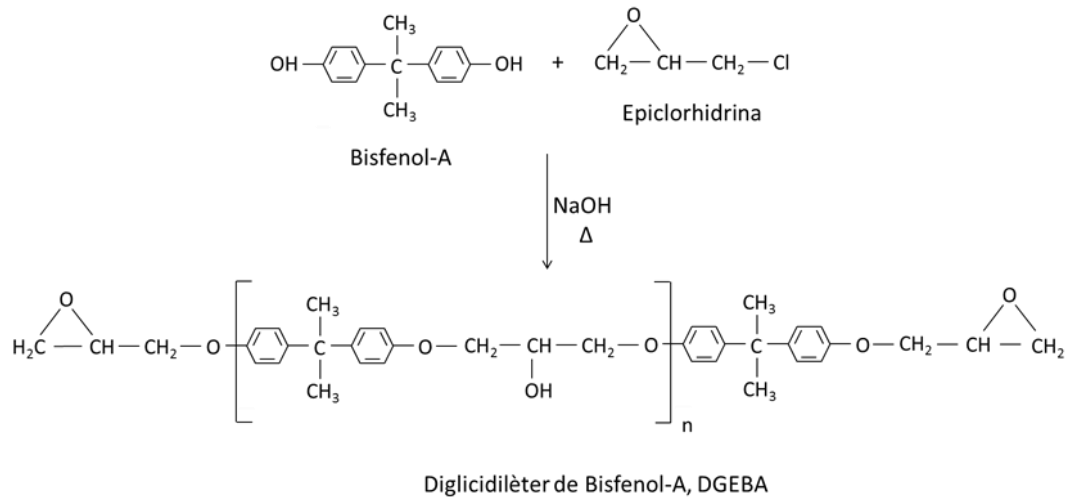


Figura 4. Procés de síntesi de la DGEBA.

El nombre d'unitats repetitives (n) i, per tant, el pes molecular de la cadena epoxídica obtinguda ve regit per la proporció molar entre el Bisfenol-A i l'ECH. Com menor sigui la quantitat d'ECH respecte la de Bisfenol-A el pes molecular de les resines s'incrementa i també se'n veu afectada la viscositat. Així doncs, per n baixes la DGEBA presenta un comportament líquid mentre que per a n elevades la resina es troba en estat gairebé sòlid.

Observant l'estructura molecular de la DGEBA es fa evident que, a mesura que la cadena creix, el nombre de grups hidroxils també augmenta. Per contra el nombre de grup epoxi es manté constant i igual a dos independentment del nombre d'unitats repetitives. És precisament la concentració d'hidroxils la que determina, entre d'altres característiques, la reactivitat de la cadena. En les resines d'elevat pes molecular, el curat tèrmic es realitza amb agents químics que, en absència d'iniciadors, reaccionen amb els hidroxils lliures de la DGEBA donant lloc a una xarxa termostable i irreversible⁴. En canvi, si el curat es dona sota la presència d'un iniciador el mecanisme de reacció varia completament.

1.3. Polímers dendrítics

Una de les arquitectures moleculars que poden presentar els materials polimèrics són les estructures dendrítiques. Aquests polímers es caracteritzen per tenir una estructura similar a un arbre i altament ramificada.

Els polímers dendrítics poden classificar-se en dues subcategories principals segons el seu grau d'ordenació estructural: polímers hiperramificats (HBPs) i dendrímers, essent els darrers els que presenten un major nivell de regularitat. Cal tenir en compte que la síntesi d'un polímer dendrític és molt més complexa i involucra moltes més passes que no pas la síntesi d'un HBP que es pot fer en una única etapa més simple⁵.

La Figura 5 mostra una representació de les estructures d'un dendrímer (a) i un HBP (b). Tal i com es pot veure, mentre que el polímer (b) mostra un cert grau d'atzar en la distribució de les seves ramificacions, el polímer (a) mostra un grau d'ordre elevat, arribant-se a distingir tres zones⁶: un nucli que en determina la mida, forma, direcció i multiplicitat (assenyalat en verd); una zona intermèdia formada per les unitats de ramificació (zona vermella) i, finalment, una zona perifèrica on es situen tots els grups funcionals (regió blava).

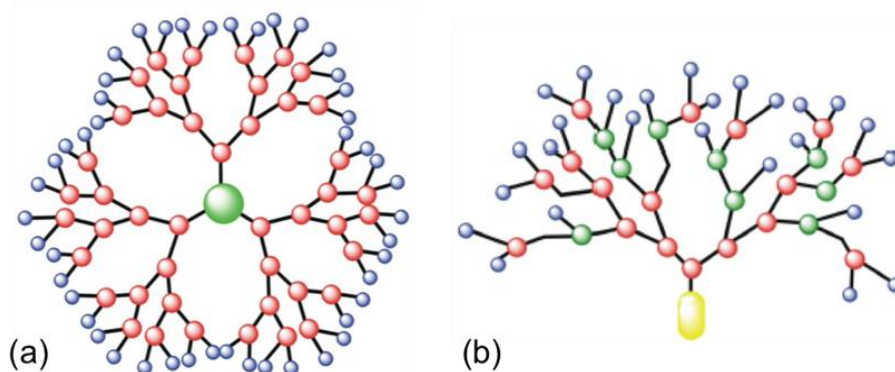


Figura 5. Estructura de polímers dendrítics: (a) dendrímer, (b) polímer hiperramificat.

Són molt àmplies les aplicacions i usos que poden tenir els polímers dendrítics. Una de les més importants està relacionada amb la capacitat d'encapsular molècules⁷. Aquest sistema, conegut com a "*Host-Guest*", pot classificar-se segons el tipus d'interacció que presentin l'hoste i l'amfitrió: per interaccions electrostàtiques, per ponts d'hidrogen o interaccions hidrofòbiques entre d'altres. També en medicina s'utilitzen les propietats de determinats polímers dendrítics biocompatibles per a el transport i alliberament controlat de fàrmacs⁸.

1.3.1. Polímers Hiperramificats (HBPs)

Dins del grup dels polímers dendrífics, tot i mostrar un nivell d'organització estructural inferior, els HBPs són utilitzats abastament com a modificadors de resines termostables degut a les seves bones propietats i el seu preu assequible en comparació amb els dendrímers. Aquest fet fa que aquest tipus de polímers prengui gran rellevància en el desenvolupament de nous materials, tal i com demostren els projectes duts a terme en aquest àmbit^{9,10}. Donada la seva bona solubilitat, els HBPs desperten gran interès en el desenvolupament de nous materials amb bones propietats òptiques, electròniques o magnètiques¹¹. Per a el present projecte la propietat més destacable que presenten els HBPs és la seva capacitat d'actuar com a enduridors de resines epoxi^{12,13,14,15,16}.

El HBPs es sintetitzen a partir de monòmers que presenten un gran potencial d'entrecruament i cal tenir present que l'aleatorietat amb què es produeixen les ramificacions té com a conseqüència un baix pes molecular i un control pobre sobre l'estructura molecular del polímer final¹⁷. Les vies de síntesi més comuns són la poliaddició i la policondensació de monòmers del tipus AB_x. A la Figura 6, que mostra l'estructura d'un HBP, s'hi troben assenyalades les quatre tipologies d'unitats que poden existir: dendrífiques, lineals, terminals i un grup focal.

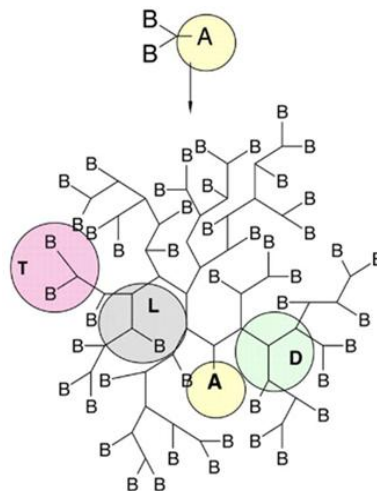


Figura 6. Estructura d'un HBP amb unitats lineals (L), dendrífiques (D), terminals (T) i grup focal (A).

Des del punt de vista d'aplicacions industrials, les propietats físiques dels HBPs juguen un paper fonamental en les aplicacions del material. Cal tenir present que aquestes propietats es veuen afectades per la pròpia naturalesa ramificada dels HBPs. A mode d'exemple, la viscositat que pot presentar un HBP és molt menor que la que pugui tenir el seu equivalent lineal^{18,19}. Com major sigui el grau de ramificació menor serà la viscositat del polímer, fet que afecta la seva solubilitat en diversos medis²⁰. Per últim, assenyalar que la reactivitat dels

HBP també s'incrementa amb el grau de ramificació ja que el nombre de possibles grups terminals capaços de reaccionar augmenta.

1.3.2. Polímers Estrella (SPs)

Es defineix un polímer estrella (SP) com aquell tipus de polímers dendrítics que compten amb diversos polímers lineals que comparteixen un únic punt en comú anomenat origen o nucli. Per similitud, s'anomenen "braços" a cadascuna de les ramificacions lineals que emanen radialment del nucli²¹.

Atenent al tipus de braços, els SPs poden classificar-se en polímers '*homoarms*' i '*heteroarms*' (o '*miktoarms*'). Com s'observa a la Figura 7, si totes les ramificacions són idèntiques entre sí, el polímer es considera '*homoarm*' i, per contra, quan els braços presenten diferències en quant a pes molecular o composició es classifiquen com a '*miktoarm*'^{22,23,24}. Al seu torn, els braços poden contenir un o més tipus d'unitat repetitiva.

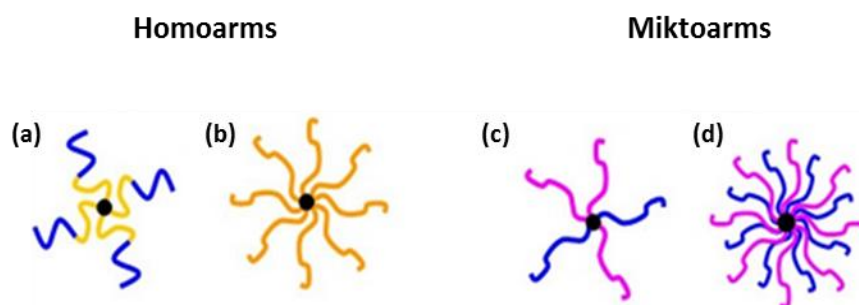


Figura 7. Estructures dels SPs. (a) i (b) homoarms amb braços copolimèrics i homopolimèrics, respectivament; (c) i (d) miktoarms amb diferent grau de reactivitat.

Les característiques i propietats dels SPs poden modificar-se en funció dels braços que s'hi fan créixer. Aquest fet permet, entre d'altres, que els SPs siguin aplicables en molts àmbits i que, a més a més, puguin ésser sintetitzats expressament per a una aplicació concreta. A mode d'exemple, es poden obtenir polímers amfifílics incorporant segments hidrofílics i hidrofòbics al nucli central. És clar que el nombre de braços, així com la seva longitud, també afecta les propietats tèrmiques (temperatura de cristallització, T_g , etc) i la funcionalitat del polímer: a major nombre de braços, major nombre de grups funcionals²².

Vies de síntesi d'SP: 'Arm-first' i 'Core-first'

'Arm-first'

El mecanisme '*arm-first*' consisteix en l'ancoratge de cadenes lineals monofuncionals, prèviament sintetitzades, a un nucli polifuncional. En aquesta via, el nucli es pot trobar prèviament format o es pot crear in situ per mitjà de l'addició d'un agent d'entrecruament ('*coupling-onto*')^{25,26,27,28}. La principal diferència entre ambdues variants és el control sobre el nombre de braços que té el polímer final. Quan es produeix la formació del nucli, el nombre de ramificacions té un component estocàstic que no es pot controlar. En canvi, si el nucli ja es troba format des d'un inici, el nombre de braços queda determinat per la funcionalitat del mateix^{29,30}.

'Core-first'

Aquesta via de síntesi parteix d'un nucli polifuncional inicial sobre el qual s'hi fan créixer els braços. A diferència del mètode '*arm-first*' les cadenes lineals no es troben sintetitzades des d'un principi sinó que es van formant a mesura que avança la polimerització³¹. La Figura 8 esquematitza les vies de síntesi dels SP

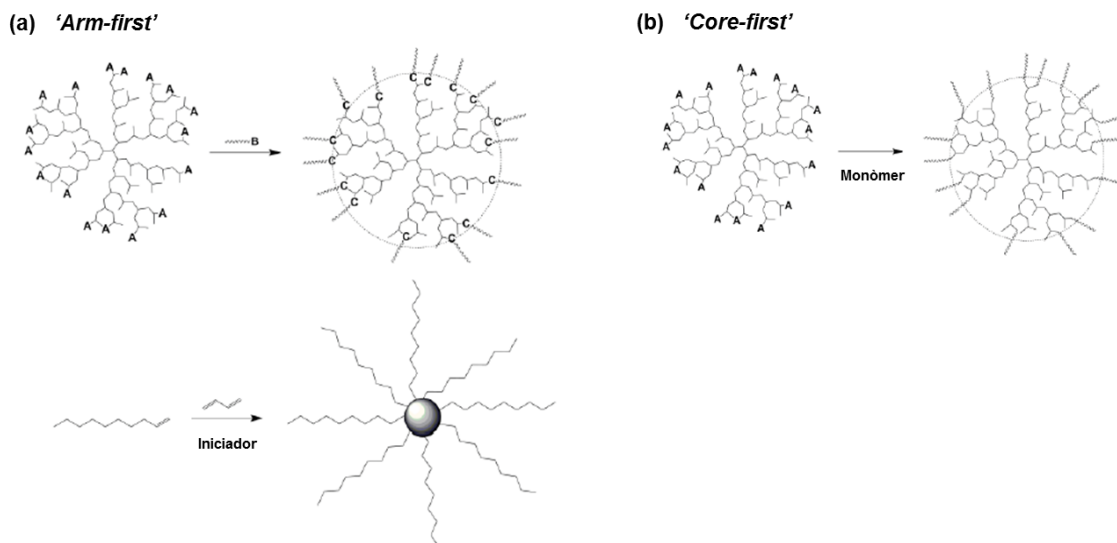


Figura 8. Vies de síntesi dels SP. (a) Mètode '*arm-first*' amb nuclis previs (superior) o formats in situ (inferior); (b) Mètode '*core-first*'.

2. Materials i mètodes

2.1. Materials

En aquest projecte s'ha realitzat l'estudi i caracterització d'una resina epoxi modificada amb dos tipus de SPs. A continuació es llisten el conjunt de materials emprats.

2.1.1. Resina epoxi

Per a la preparació de totes les formulacions estudiades s'ha utilitzat una resina epoxi de DGEBA amb un pes molecular de 384 g/mol o 187 g/ee (Epikote™ 828) proporcionada per Hexion speciality Chemical B.V. Abans de començar la preparació de les diferents formulacions, la resina es va sotmetre a assecat al buit.

2.1.2. Anhídrid

Com a agent de curat s'ha triat un anhídrid. Concretament el 4-metilhexahidroftàlic (barreja cis i trans) (MHHPA), de la companyia Sigma-Aldrich amb un pes molecular de 168,19 g/eq i una densitat de 1,162 g/mL.

2.1.3. Iniciador

L'iniciador del curat ha estat la N,N-dimetilbenzilamina (BDMA). Es tracta d'una amina terciària que presenta l'estructura mostrada a la Figura 9 i té un pes molecular de 135,21 g/mol.

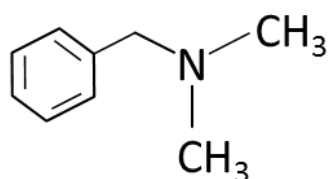


Figura 9. Estructura BDMA.

2.1.4. Polímers estrella utilitzats com a modificants

L'estudi de l'efecte que sobre les resines epoxi-anhídrid tenen els SPs s'ha dut a terme mitjançant l'addició de diferents polímers dendrítics a la matriu termostable. Els modificants emprats, sintetitzats pel Departament de Química Analítica i Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili (URV), tenen com a nucli de l'estrella el HBP Boltorn H30 sobre el qual s'hi

havien fet créixer cadenes alifàtiques de poli(etilenglicol) (PEG) i poli(ϵ -caprolactona) (PCL) a mode de braços.

En total, s'han analitzat dos modificants diferents utilitzant el nucli i els braços ja esmentats. Mentre que el primer polímer estrella estudiat es tractava d'un 'miktoarm' amb braços de PEG i PCL, el segon consistia en un 'homoarm' amb braços de PEG.

Les principals propietats dels diferents modificants així com l'estructura del 'miktoarm' es mostren a la Taula 1 i a la Figura 10, respectivament:

Taula 1. Resum de les característiques dels modificants.

Modificant	Nucli HBP	Braços	Grau de substitució	Tipus SP
SP-PEGPCL	Boltorn H30	PCL	12,2 braços/molècula	<i>Miktoarm</i>
		PEG	9 braços/molècula	
SP-PEG	Boltorn H30	PEG	12,2 braços/molècula	<i>Homoarm</i>

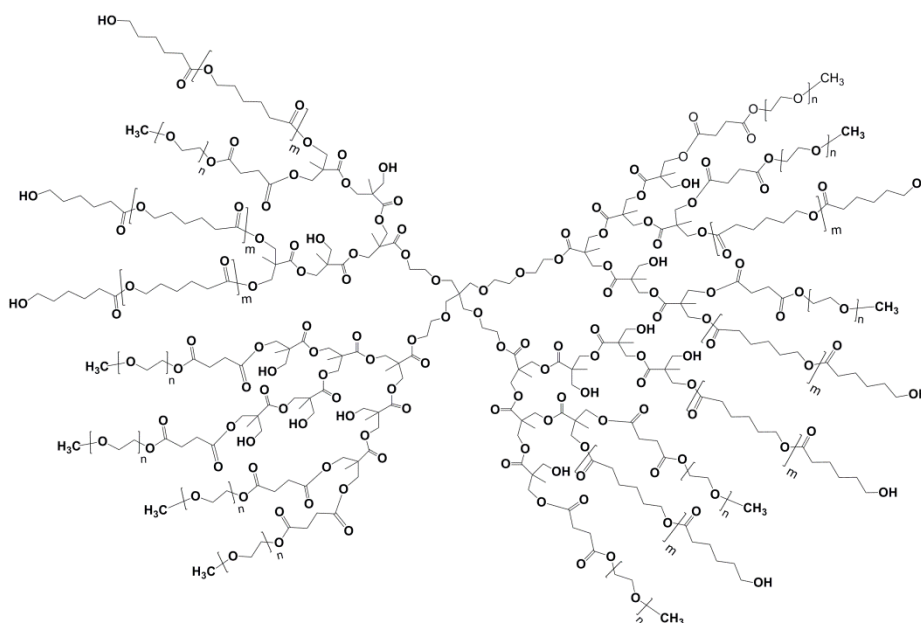


Figura 10. Estructura idealitzada del SP-PEGPCL.

2.2. Preparació de les formulacions

En aquest apartat s'explica el procediment experimental seguit per a preparar les diferents formulacions que han estat sotmeses a estudi al llarg de la part pràctica del projecte. En total s'han caracteritzat tres formulacions: d'una banda, les dues formulacions amb modificants SPs i, per l'altra, la formulació sense cap additiu. Addicionalment, i amb l'objectiu d'analitzar l'efecte que té la quantitat de modificant afegit sobre les propietats de la matriu epoxídica, de cada formulació s'han realitzat estudis amb diferents percentatges en massa de SPs.

Per a facilitar la nomenclatura de les formulacions que contenen SPs s'ha optat per a anomenar-les igual que l'estrella en sí afegint-ne el percentatge contingut abans del prefix 'SP'. Per exemple, la formulació 5%SP-PEG correspon a una resina DGEBA-MHHPA amb un 5% en massa de SP-PEG. La formulació sense modificants, senzillament epoxi-anhídrid, s'ha batejat com 'Neta'.

Per definició, un modificant no pot tractar-se d'un dels components majoritaris del material en qüestió i el seu contingut hauria de ser relativament baix. Per aquest fet s'han contemplat en tots els casos únicament dos percentatges de SPs: 5% i 10%. Aplicant el criteri de nomenclatura establert, les formulacions queden determinades tal i com segueix: Neta, 5%SP-PEGPCL, 10%SP-PEGPCL, 5%SP-PEG i 10%SP-PEG.

El protocol de preparació de les formulacions s'ha aplicat de la mateixa manera en tots els casos. Degut a la baixa solubilitat dels SPs en la DGEBA es va decidir dissoldre prèviament el modificant en el MHHPA. Amb l'ajut d'una balança de precisió es pesa la quantitat necessària de MHHPA sobre el qual s'afegeix la massa corresponent de SP. Per a millorar la miscibilitat entre ambdues fases s'aplica calor, garantint així una mescla homogènia. Un cop refredada la barreja fins a temperatura ambient, la massa de DGEBA en quantitat estequiomètrica respecte al MHHPA s'incorpora al vial. Posteriorment, s'agrega el BDMA en un 1% en massa respecte la massa total i s'agita la mescla utilitzant un agitador magnètic. L'agitació provoca l'entrada d'aire que queda atrapat a causa de l'elevada viscositat de la formulació. Aquestes bombolles poden causar imperfeccions en les provetes curades i augmentar-ne la fragilitat. Per aquest motiu, un cop agitada la mescla final, es desgasa a 40 °C i al buit durant 15 minuts. La temperatura ha d'ésser suficient per a disminuir la viscositat de la barreja (facilitant així la sortida de bombolles) però no gaire elevada per a evitar que la reacció s'acceleri.

Per a l'obtenció de provetes curades, es col·loca la formulació en un motlle de tefló degudament collat per mitjà de cargols. El procés de curat es realitza en dues etapes isotèrmiques. Primerament, es sotmet la formulació fresca al motlle i s'insereix a una estufa *Memmert* 100-800 a una temperatura de 100°C. Durant aquesta primera etapa el sistema no assoleix un curat complet, fet que fa necessari un post-curat a 180°C durant dues hores més

per tal de garantir una conversió completa. Les temperatures i temps de curat s'han seleccionat per tal de que el material curi completament sense degradar tèrmicament i d'acord amb les dades cinètiques obtingudes en el projecte sobre el procés de curat. El motlle permet preparar 9 provetes de 20x12x3 mm³. Un cop acabat el procés de curat és necessari polir les possibles imperfeccions que hagin pogut quedar i aconseguir una proveta dimensionalment homogènia. El procés de polit es realitza manualment i utilitzant paper de vidre.

2.2.1. Càlculs per a la preparació de formulacions

Independentment de la quantitat i tipus de mostra que es prepari, la relació entre la DGEBA i el MHHPA és sempre estequiomètrica i, per tant, constant. Tenint en compte els pesos per equivalent de cada reactiu es pot trobar una relació entre ambdues masses tal i com mostra l'equació (1):

$$\frac{1 \text{ eq. anhídrid}}{168,19 \text{ g MHHPA}} \cdot \frac{1 \text{ eq. epoxi}}{1 \text{ eq. anhídrid}} \cdot \frac{187 \text{ g DGEBA}}{1 \text{ eq. epoxi}} = \frac{1,11184 \text{ g DGEBA}}{\text{g MHHPA}} \quad \text{eq. (1)}$$

La relació entre el BDMA i la massa total és, com ja s'ha esmentat, constant i igual a un 1% de la massa total i la relació entre la massa de SP i la total depèn únicament del percentatge a afegir (%SP). Així, les equacions (2) i (3) són immediates:

$$m_{BDMA} = 0,01 \cdot m_{total} \quad \text{eq. (2)} \quad m_{SP} = \frac{\%SP}{100} \cdot m_{total} \quad \text{eq. (3)}$$

Sabent que la massa total és la suma de les masses de cada component i substituint les equacions (1), (2), (3) a l'equació (4) s'obté fàcilment l'equació (5):

$$m_{total} = m_{DGEBA} + m_{MHHPA} + m_{SP} + m_{BDMA} \quad \text{eq. (4)}$$

$$m_{total} = 2,11184 \cdot m_{MHHPA} + \frac{\%SP}{100} \cdot m_{total} + 0,01 \cdot m_{total} \quad \text{eq. (5)}$$

A partir d'aquest punt, queda determinada la quantitat de MHHPA (i per tant de DGEBA) que cal afegir havent fixat el %SP desitjat i la massa total que es vol aconseguir, com queda reflectit a les equacions (6) i (7):

$$m_{MHHPA} = \frac{\left(0,99 - \frac{\%SP}{100}\right) \cdot m_{total}}{2,11184} \quad \text{eq. (6)}$$

$$m_{DGEBA} = 1,1184 \cdot m_{MHHPA} = 0,5265 \cdot \left(0,99 - \frac{\%SP}{100}\right) \cdot m_{total} \quad \text{eq. (7)}$$

Aplicant les equacions deduïdes en aquest apartat s'han calculat les masses necessàries de cada component per tal d'obtenir totes les formulacions esmentades a l'apartat 2.2. La Taula 2 resumeix el percentatges en massa (W_t) i equivalents per gram experimentals de les diferents formulacions.

Taula 2. Notació i composició de les formulacions Neta i modificades en percentatge en pes (W_t , %) i en equivalents per gram de mescla.

Formulació	DGEBA		MHHPA		BDMA		OH
	W_t [%]	ee/g	W_t [%]	eq/g	W_t [%]	eq/g	eq/g
Neta	52,2	$2,79 \cdot 10^{-3}$	46,7	$2,76 \cdot 10^{-3}$	1,1	$7,57 \cdot 10^{-5}$	0
5%SP-PEGPCL	49,5	$2,65 \cdot 10^{-3}$	44,5	$2,63 \cdot 10^{-3}$	0,97	$7,21 \cdot 10^{-5}$	$8,95 \cdot 10^{-5}$
10%SP-PEGPCL	47,0	$2,51 \cdot 10^{-3}$	42,0	$2,48 \cdot 10^{-3}$	0,91	$6,70 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$
5%SP-PEG	48,6	$2,60 \cdot 10^{-3}$	44,9	$2,65 \cdot 10^{-3}$	1,21	$8,93 \cdot 10^{-5}$	$5,57 \cdot 10^{-5}$
10%SP-PEG	47,7	$2,55 \cdot 10^{-3}$	41,6	$2,46 \cdot 10^{-3}$	1,01	$7,46 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$

2.3. Tècniques experimentals

Com s'ha avançat anteriorment, són diverses les tècniques experimentals que s'han emprat per tal de realitzar la caracterització dels nous materials sintetitzats al laboratori. L'estudi de les propietats tèrmiques s'ha realitzat íntegrament al Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB mentre que els assajos de resistència a l'impacte i microscòpia electrònica s'han dut a terme a la Universitat Rovira i Virgili (URV).

En aquest apartat s'explica el funcionament de les tècniques aplicades (DSC, TMA, etc.) i s'especifica quins han estat els instruments emprats per a obtenir tota la informació necessària per a caracteritzar adequadament les mostres.

2.3.1. Calorimetria Diferencial d'Escombrat (DSC)

La calorimetria permet detectar certes propietats de les mostres i del curat tals com la T_g o entalpies de reacció entre d'altres. Esquemàticament, el calorímetre consisteix en un forn on es disposen dues càpsules. D'una banda la càpsula que conté la substància que es vol analitzar i, de l'altra, una càpsula que actua com a referència.

En els calorímetres de potència compensada, l'equip subministra a la mostra i referència el flux de calor necessari per tal que tinguin la mateixa temperatura i es pugui mantenir un programa tèrmic equivalent. Per a aconseguir-ho, cadascuna de les càpsules disposa d'un

sensor de temperatura i d'una resistència que regula el flux de calor per a garantir que el diferencial de temperatura entre les dues càpsules sigui nul. Donat que la referència no experimenta cap canvi al llarg del procés d'escalfament, la seva temperatura s'incrementa linealment i el flux de calor es manté constant. Per contra, per tal de compensar les transicions que pugui presentar la mostra problema, el flux de calor de la càpsula és variable. Com variï el flux de calor aportat depèn de la naturalesa del procés (endotèrmic o exotèrmic).

En els calorímetres per diferència de temperatura, la mostra i la referència són sotmeses a un mateix programa tèrmic, i el flux de calor es calcula per les diferències de temperatura que s'estableixen entre la mostra i la referència quan tenen lloc fenòmens d'absorció o alliberament de calor.

El calorímetre utilitzat al llarg de tot el procés experimental ha estat el DSC822e, un calorímetre per diferència de temperatura de la companyia Mettler Toledo equipat amb un braç robòtic model TSO801PRO. El model permet realitzar estudis a elevada i a baixa temperatura. Per aquest motiu disposa d'una entrada de nitrogen líquid que ajuda a assolir temperatures de per sota dels -100°C . Addicionalment, l'aparell disposa d'una entrada de N_2 per a inertitzar la cambra on es diposita la mostra estudiada. Aquest cabal de N_2 s'ha fixat i regulat per mitjà d'un cabalímetre manual.

Les mostres per al calorímetre es disposen a l'interior d'una petita càpsula d'alumini de petites dimensions. Aproximadament s'afegeixen 10 mg de la formulació (sense curar) que es vol estudiar i es tapa amb l'ajut d'una premsa mecànica. Per a evitar una possible sobrepressió a la càpsula, es practica un forat a la tapa de la càpsula per a facilitar la sortida de components volàtils.

Es pot assumir que, durant el procés de curat, la calor despresada és proporcional al grau de conversió, α , i que la velocitat de reacció, $d\alpha/dt$, és proporcional al flux de calor alliberat, dh/dt ³². Les equacions (8) i (9) posen de manifest la dependència entre aquestes variables. Mentre que Δh_t i $(dh/dt)_t$ són la calor i flux de calor alliberat fins a un instant genèric t , Δh_{total} simbolitza la calor total de reacció.

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dh/dt)_t}{\Delta h_{total}} \quad (9)$$

El DSC permet realitzar experiències isotèrmiques i dinàmiques. Tant per a l'estudi de la cinètica de la reacció de curat com per a la determinació de les T_g 's s'han emprat programes dinàmics amb velocitats d'escalfament, β , constants. Per a cada formulació s'han realitzat estudis a velocitats de 2, 5 i 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ des de 0 fins a 200 $^{\circ}\text{C}$ i un experiment a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ des de -100 $^{\circ}\text{C}$ fins a 200 $^{\circ}\text{C}$ amb l'objectiu de determinar la T_{g0} .

La Figura 11 mostra una corba ideal obtinguda a través del DSC. Amb l'ajut del software STAR^e de Mettler Toledo és possible fer la integració de la corba entre els límits T_1 i T_2 , obtenint el valor de Δh_{total} expressat en J/g. Amb les dades de totes les β és possible trobar les corbes $\alpha-T$ per a portar a terme l'anàlisi isoconversional.

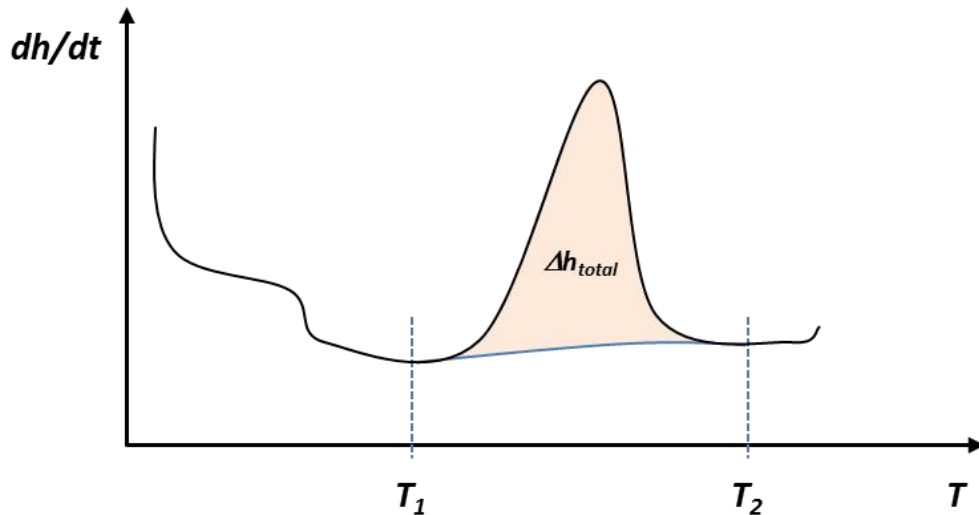


Figura 11. Corba teòrica obtinguda per mitjà de DSC durant el curat dinàmic.

La determinació de paràmetres com la T_{g0} , T_{g^∞} , ΔCp_0 , ΔCp_∞ s'ha fet a partir de les corbes a $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Els valors de T_{g^∞} i ΔCp_∞ s'han trobat realitzant el mateix assaig però prenent com a mostra 10 mg de provetes ja curades (2 hores a 100°C i 2 hores a 180°C). Amb la finalitat de constatar la reproductibilitat i veracitat de les dades, dues mostres de cada formulació s'han sotmès a aquest assaig i s'ha pres la mitjana com a valor vàlid. La Figura 12 representa una corba ideal de T_{g^∞} .

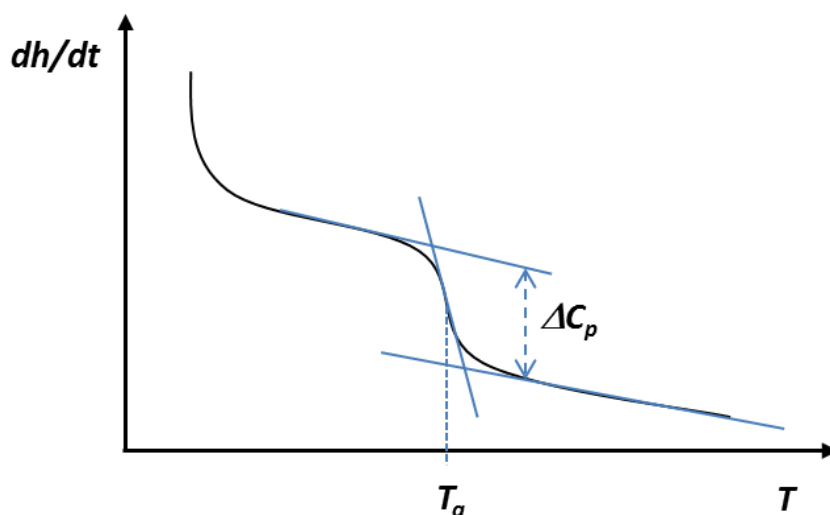


Figura 12. Corba teòrica de la T_g . També es mostra el càlcul de ΔC_p .

2.3.2. Anàlisi Termomecànica (TMA)

La gran majoria de materials experimenten canvis en les seves propietats termomecàniques durant el seu escalfament o refredament. Aquests canvis poden ser deguts a variacions en la composició si té lloc una reacció química o, simplement, a variacions dimensionals relacionats amb els canvis de temperatura. El TMA ens permet determinar aquests canvis dimensionals tant en materials sòlids, com líquids i gomosos en funció de la temperatura i sota l'acció d'una força mecànica definida, ja sigui constant o variable. En aquest projecte s'ha fet servir un analitzador termomecànic TMA/SDTA 840 de la companyia Mettler Toledo.

Els assaigs en el TMA s'han fet tant a mostres curades com a formulacions fresques. Pel que fa a les mostres curades, el TMA permet avaluar els coeficients de dilatació abans (α_g) i després (α_r) de la $T_{g\infty}$ així com la pròpia transició. La diferència entre l'estat vitri i gomós fa que el canvi en els coeficients d'expansió sigui prou significatiu com per a ser visualitzat clarament per mitjà del TMA. Com es veu a la Figura 13, els coeficients es poden determinar des de la corba $L-T$ o bé des de la seva derivada $dL/dT-T$.

Dues mostres curades de cada formulació, d'aproximadament 2 mm de gruix, s'han passat pel TMA per a confirmar la reproductibilitat dels resultats. A més a més, cada mostra, ha estat passada dues vegades: la primera aplicant una $\beta = 10$ °C/min que serveix per esborrar la història tèrmica i eliminar el possible envelliment del termostable i una segona passada a una $\beta = 5$ °C/min sobre la qual s'ha fet l'avaluació. Les mesures s'han fet des de 30 fins a 250 °C aplicant una força constant de 0,02 N.

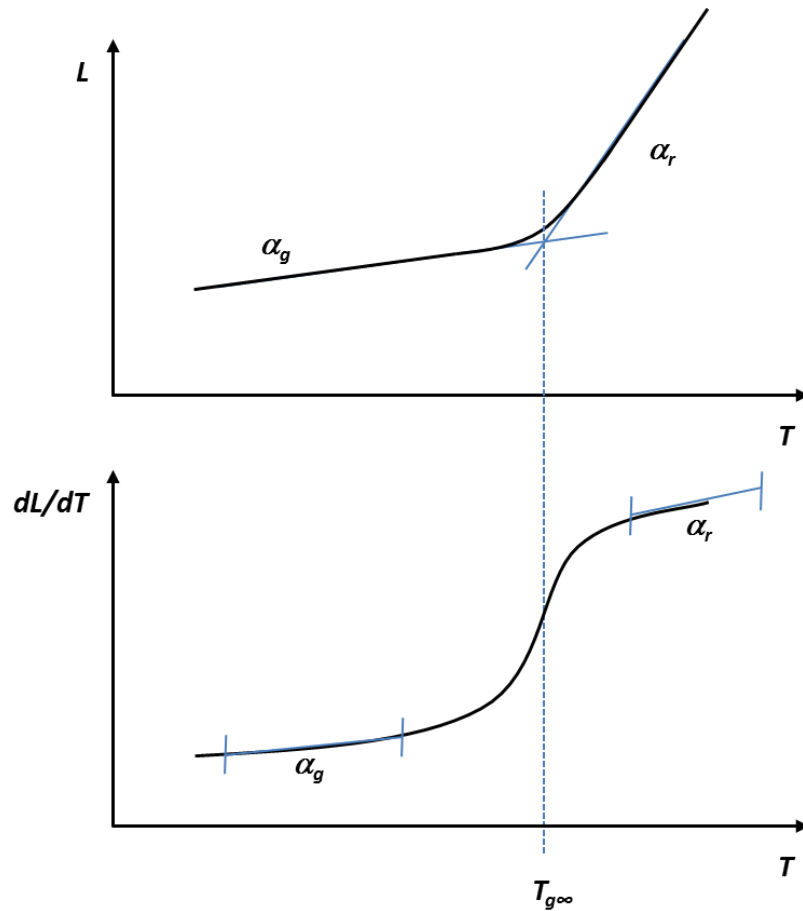


Figura 13. Corbes teòriques L-T i dL/dT-T obtingudes amb el TMA. S'assenyalen els coeficients α_g i α_r .

En formulacions fresques, en canvi, el TMA permet estimar el valor de α_{gel} . Donat que s'aplica una força variable d'entre 0,005 i 0,01 N, les pròpies oscil·lacions de la sonda es transmeten a la formulació. A mesura que la temperatura incrementa, la formulació comença a curar fins que arriba a la temperatura de gelificació. En aquest moment les oscil·lacions produïdes damunt el material s'esmoreeixen i permeten distingir sense problemes el valor de T_{gel}^{33} . A partir d'aquí, per comparació amb les corbes α -T, obtingudes amb el DSC (a la mateixa β), es calcula el valor de α_{gel} .

Les mostres per a aquest tipus d'assaig es preparen impregnant un disc de fibra de vidre (aproximadament 5mm de diàmetre) de la formulació corresponent. Posteriorment, es col·loca entre dos discs d'alumini com si es tractés d'un "sandwich" i s'introdueix al TMA. L'assaig es fa des de 40 fins a 200°C a una $\beta = 2$ °C/min, aplicant una força de 0,005-0,01 N i amb una freqüència oscil·latòria de 0,083 Hz. La metodologia de càlcul de α_{gel} es representa a la Figura 14.

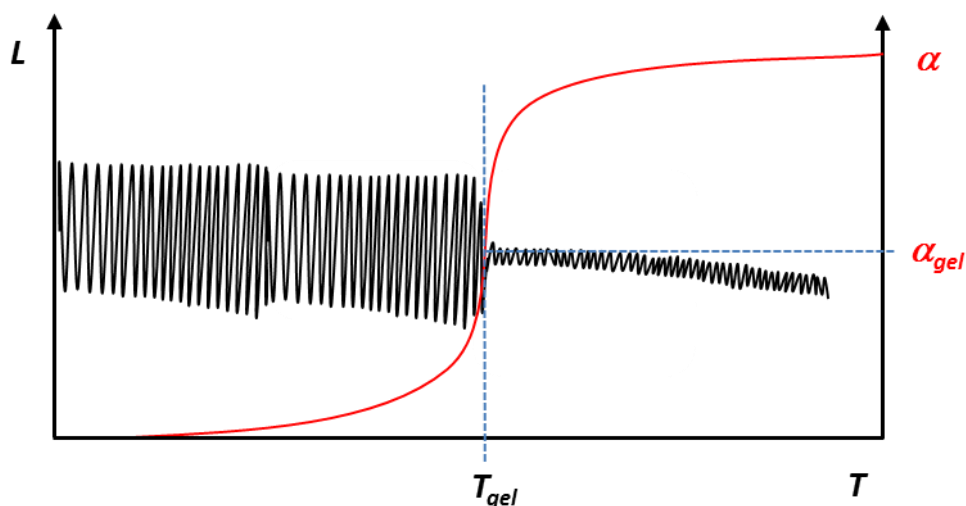


Figura 14. Corba teòrica del procés de gelificació. Càlcul de α_{gel} .

2.3.3. Anàlisi Termogravimètrica (TGA)

La termogravimetria permet estudiar la degradació de les mostres per efecte de la temperatura. Abastament utilitzada en la caracterització de polímers, la TGA reflecteix l'estabilitat tèrmica de la mostra i facilita l'estudi de la cinètica de degradació. Per al present projecte s'ha utilitzat la termobalança TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo amb el controlador de gasos GC200.

L'aparell funciona, bàsicament, igual que un forn d'alta temperatura. La mostra s'insereix a la cambra d'escalfament sobre un suport que actua de balança i es sotmet a un programa tèrmic específic. A mesura que la temperatura va augmentant el material comença a degradar-se deixant anar fragments volàtils. La pèrdua de massa s'enregistra a través de la balança i la temperatura es controla per mitjà de sensors. Amb aquestes dades és possible obtenir les corbes de pèrdua de massa i la velocitat òptima de degradació com s'observa a la Figura 15.

Les mostres per a la TGA es preparen a partir de les provetes curades. Aproximadament 10 mg de cada formulació es col·loquen en un petit gresol d'òxid de silici que es situa damunt la balança amb l'ajut d'unes pinces. Un cop tancat el forn es deixa establir la balança durant deu minuts i es selecciona el programa. Al igual que en el cas del curat dinàmic amb el DSC, cada formulació ha estat sotmesa a quatre programes tèrmics dinàmics diferents amb β de 2,5, 10 i 15 °C/min des de 40 fins a 800 °C. Acabada l'experiència es deixa refredar la cambra i s'extreu el gresol amb les restes del material. Durant tot el procés la cambra s'inertitza amb N_2 per a evitar la combustió del material.

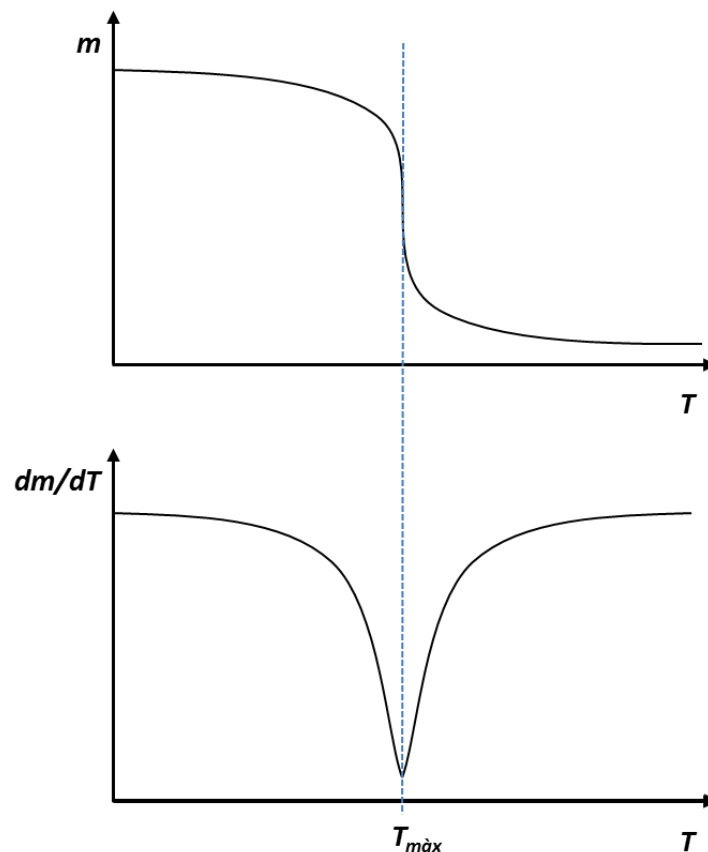


Figura 15. Corba teòrica de TGA. Pèrdua de massa (superior) i velocitat de degradació (inferior).

2.3.4. Anàlisi Dinamomecànica (DMTA)

El DMTA és un mètode analític que permet determinar la resposta d'un material a l'aplicació d'una càrrega o sol·licitació mecànica de tipus sinusoïdal. Per a desenvolupar el present projecte s'ha utilitzat l'analitzador DMA Q800 de TA instruments equipat amb una mordassa de flexió en tres punts.

La tècnica es fonamenta en la naturalesa viscoelàstica dels polímers. Mentre que un material perfectament elàstic segueix la llei de Hooke i presenta una deformació (ϵ) proporcional a la tensió aplicada (σ), en un material completament viscos la deformació és proporcional a la velocitat de deformació (γ). Per tant, un material viscoelàstic presenta un comportament intermediari entre ambdós casos.

En aplicar un esforç sinusoïdal la deformació també tindrà caràcter periòdic i incorporarà un desfasament (δ). D'acord amb les definicions donades i les equacions (10) i (11), quan el desfasament és de 0° , la tensió i la deformació es troben en fase i, en conseqüència, el material presenta un comportament elàstic. Si la deformació mostra un desfasament de 90°

el material és viscos. És immediat doncs que, per materials viscoelàstics com els polímers, el valor del desfasament ha de trobar-se entre aquests dos límits.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (10) \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t - \delta) \quad (11)$$

Per tal de facilitar l'anàlisi, es poden definir la tensió i deformació complexes (σ^* i ε^*) que, al seu torn, permeten definir el mòdul complex de deformació (E^*). Aquest mòdul es pot descompondre en una component que representa el comportament elàstic (E') i una de viscosa (E''). E' és proporcional a l'energia que pot emmagatzemar el material de manera elàstica i, per tant, reversible. En canvi, E'' , és proporcional a l'energia perduda de manera irreversible per dissipació viscosa en forma de calor. Del quocient entre mòduls es troba el factor de pèrdues ($\tan\delta$). Les equacions (12), (13), (14), (15), (16), (17) i (18) descriuen matemàticament els paràmetres esmentats.

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (12) \quad \varepsilon^*(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} \quad (13)$$

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i\omega t}}{\varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \frac{e^{i\omega t}}{e^{i\omega t} \cdot e^{-i\delta}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot e^{i\delta} \quad (14)$$

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot (\cos(\delta) + i \cdot \sin(\delta)) \quad (15)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos(\delta) \quad (16)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin(\delta) \quad (17)$$

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (18)$$

El factor $\tan\delta$ mostra les diferents transicions del material estudiat en forma de pics. La transició que es dona a major temperatura es denomina relaxació- α i està relacionada amb la transició vítria (T_g). Aquesta transició és conseqüència del moviment molecular de les cadenes i comporta una pèrdua molt significativa en E' . També és possible distingir una transició secundària o relaxació- β , més feble que està relacionada amb el moviment de segments curts i es troba a temperatures inferiors. A la Figura 16 es presenta un diagrama genèric obtingut amb el DMTA.

Les mostres per a l'assaig DMTA s'han preparat a partir de les formulacions curades i polides manualment. Les dimensions aproximades de les provetes utilitzades és de 20x11x2 mm³. Els assaigs s'han realitzat amb una freqüència constant d'1 Hz i amb una amplitud de

deformació fixa del 0.05%. Amb la finalitat d'estudiar trobar el valor de E' i la relaxació- β , les mostres s'han analitzat des de -125°C fins a 200°C aplicant una $\beta = 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

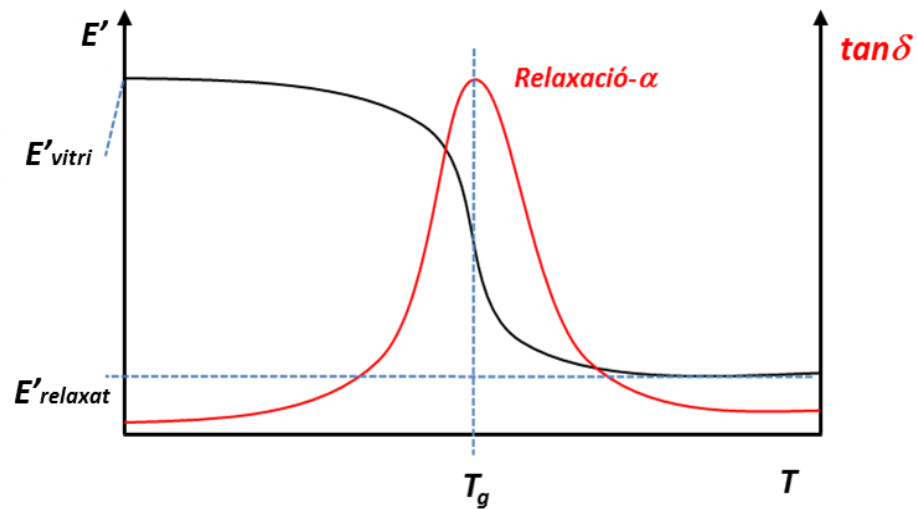


Figura 16. Corba teòrica obtinguda amb el DMTA. Es mostra la relaxació- α , la T_g i els E' en estat vitri i relaxat.

D'acord amb la teoria sobre el comportament elàstic dels polímers^{1,34}, quan el material es troba en estat elastomèric, és a dir, per a temperatures superiors a la T_g , és possible fer una estimació de la concentració de punts d'entrecreuament (proporcional a la densitat d'entrecreuament) (n_c) aplicant l'equació (19):

$$n_c = \frac{E'_r \cdot 2/3}{3 \cdot \phi \cdot \rho_T \cdot R \cdot T} \quad (19)$$

Per a realitzar el càlcul s'ha assumit que el material mostra un comportament elastomèric ideal, pel que el factor ϕ pren el valor unitari. El valor de E'_r s'ha pres a una temperatura igual a $T_g + 50^{\circ}\text{C}$, R és la constant dels gasos ideals i ρ_T representa la densitat de les mostres curades a la temperatura a la que s'ha mesurat el E'_r . El factor $2/3$ surt de considerar que cada entrecreuament és trifuncional i que està compartit per dues cadenes.

El valor de la ρ_T a una temperatura qualsevol, es pot estimar a partir de la densitat mesurada a temperatura ambient, ρ_0 , i els coeficients de dilatació calculats amb el TMA. Segons mostren les expressions (20) i (21):

$$V_0 = V_0 \cdot \left(1 + 3 \cdot \alpha_g \cdot (T_g - T_0) + 3 \cdot \alpha_r \cdot (T - T_g) \right) \quad (20)$$

$$\rho_T = \frac{1}{V_T} = \frac{\rho_0}{\left(1 + 3 \cdot \alpha_g \cdot (T_g - T_0) + 3 \cdot \alpha_r \cdot (T - T_g)\right)} \quad (21)$$

La concentració teòrica de punts d'entrecruament teòrics, n_c teòrics, s'ha calculat com el nombre d'equivalents epoxi per unitat de massa menys dues vegades el nombre de grups d'iniciador per unitat de massa.

Amb el DMTA també és possible analitzar el mòdul de Young (E) de les formulacions curades. Per a fer-ho s'han preparat provetes prismàtiques de dimensions 1,5x1,5x20 mm³. En aquest cas l'assaig s'ha dut a terme en condicions isotèrmiques a 35 °C. La proveta és sotmesa a una força creixent segons una rampa de 3 N/min fins a 18 N. L'aparell mesura la deformació produïda com a conseqüència de la tensió. El mòdul de Young es determina a partir del pendent del gràfic σ - ε , com es veu en la Figura 17.

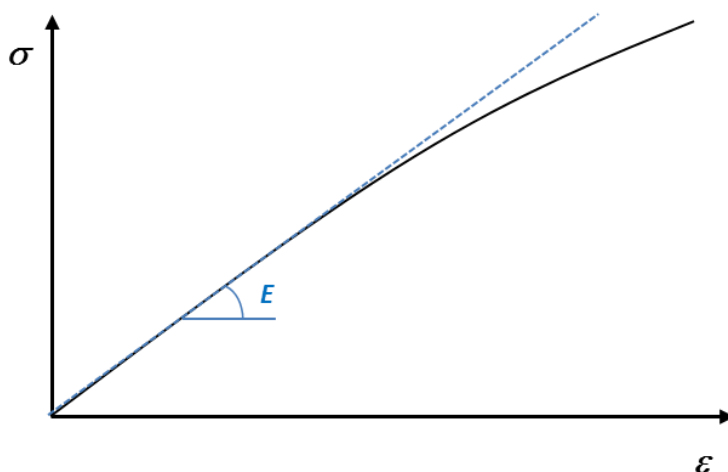


Figura 17. Corba σ - ε teòrica obtinguda amb el DMTA. Càlcul d' E .

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

L'espectroscòpia d'infrarojos és un mètode d'anàlisi que permet obtenir l'espectre d'una substància, ja sigui un líquid, un gas o un sòlid dins la franja dels IR. Donat que cada tipus d'enllaç absorbeix radiació a una longitud d'ona diferent, és possible realitzar l'estudi de l'estructura molecular de materials, així com els canvis que pateixen aquests durant el procés de curat.

En aquest projecte s'ha utilitzat l'espectròmetre FTIR Brucker Vertex 70 equipat amb un dispositiu de reflectància total atenuada (ATR) amb control de temperatura. Per mitjà del FTIR s'han realitzat dos tipus d'estudis isotèrmics. En primera instància s'ha utilitzat per a confirmar que les provetes havien curat completament. Altrament, també s'ha seguit la

cinètica de curat també. En aquets cas es col·loca la formulació fresca a la temperatura desitjada i es registren diferents espectres al llarg del temps.

Pes establir el grau de curat de les provetes s'ha registrat un únic espectre per a cada formulació a 35°C. L'estudi cinètic s'ha dut a terme només per a les formulacions Neta i amb un 10% de SP a tres temperatures diferents 120 °C, 130 °C i 140 °C. En tots els casos la resolució ha estat de 4 cm⁻¹ i abans d'analitzar la mostra s'ha fet un blanc per a poder discriminar l'efecte de l'ambient.

L'estudi cinètic es pot realitzar gràcies a que durant el procés desapareixen i es formen enllaços de diferents tipus. Cadascun d'aquests enllaços absorbeix a una longitud d'ona característica. L'absorbància dels senyals registrats pel FTIR és directament proporcional a la concentració en què es trobi l'espècie (C), al camí òptic (l) i a l'absortivitat (ϵ_{abs}) tal i com demostra la llei de Lambert-Beer (equació 22):

$$A = \epsilon_{abs} \cdot C \cdot l \quad (22)$$

Per a una espècie que desaparegui durant el procés de curat, la conversió (α_{FTIR}) s'expressa en funció de les concentracions a un instant t (C_t) i inicial (C_0). Negligint els petits canvis de volum que puguin tenir lloc durant el procés de curat, aïllant la concentració de l'equació (22) i substituint-la en l'expressió (23) s'obté una relació entre la conversió i l'absorbància (equació (24))¹⁶:

$$\alpha_{FTIR} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - \frac{C_t}{C_0} \quad (23)$$

$$\alpha_{FTIR} = 1 - \frac{A_t / \epsilon_{abs} \cdot l}{A_0 / \epsilon_{abs} \cdot l} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (24)$$

2.3.6. Densitat de les mostres

Per a trobar la densitat de les mostres curades es disposa d'un picnòmetre i de dues solucions de bromur de potassi de concentració coneguda (1,326 g/cm³ i 1,159 g/cm³). Donat que la ρ_0 es troba al voltant dels 1,2 g/cm³, les mostres suraran o s'enfonsaran en una barreja de proporcions aleatòries de les solucions salines esmentades.

En un vas de precipitats o similar s'aboquen dues quantitats iguals de les dissolucions de bromur de potassi. Acte seguit es deixa caure una mostra de petites dimensions (2x2x2 mm³). Si la dissolució és menys densa que la mostra, aquesta s'enfonsarà. En canvi, si la

dissolució resulta ser més densa, la mostra tendirà a sortir a la superfície. En funció del comportament de la mostra s'afegirà gota a gota una de les dues dissolucions fins que la mostra canviï la seva posició d'equilibri. Idealment, quan la mostra queda suspesa al centre la dissolució, la densitat de la mostra és igual a la de la mescla. Donada la dificultat d'aconseguir aquest punt exacte, s'ha optat per a prendre la densitat de la mescla quan la mostra passa d'estar enfonsada a surar i quan passa de surar a enfonsar-se, i assumir-ne la mitjana com a ρ_0 . En total s'ha trobat la densitat de cada formulació utilitzant dues mostres per a cadascuna.

Per a cada experiment la densitat s'ha mesurat amb un picnòmetre prèviament calibrat amb aigua. Per a trobar el volum només cal conèixer la massa d'aigua que cap dins el picnòmetre i la seva densitat. Per diferència de pesada entre el picnòmetre ple i buit es troba la massa d'aigua que pot contenir el picnòmetre. La densitat de l'aigua s'estima a partir de la temperatura ambient mesurada al laboratori i es calcula el volum del picnòmetre.

2.3.7. Resistència a l'impacte

La resistència a l'impacte (RI) mesura la capacitat d'un material 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 i aplicant la norma ASTM D 4508-05 (2008).

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 (25) la resistència a l'impacte es mesura en termes d'energia per unitat de superfície:

$$RI = \frac{E_{abs} - E_0}{S} \quad (25)$$

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, aquelles mostres que han mostrat valors elevats han estat seleccionades per a estudiar l'existència de separació de fases utilitzant la microscòpia electrònica d'escombrat (SEM).

2.3.8. Microscòpia electrònica d'escombrat (SEM)

L'existència de separació de fases entre la matriu epoxídica i els SPs és indicador d'una millora de la fragilitat de les formulacions. Per tal d'estudiar si s'ha donat separació de fases

a les diferents provetes, s'han observat amb un microscopi electrònic d'escombrat a diferents magnificacions (100x, 500x, 5000x i 20.000x) aquelles mostres que a l'assaig de resistència a l'impacte han demostrat absorbir més energia. La microscòpia s'ha fet a la URV utilitzant el microscopi electrònic *Jeol JSM 6400* que permet obtenir imatges d'alta resolució. 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.

3. Fonaments teòrics

3.1. Mecanisme de reacció epoxi-anhídrid

El curat de sistemes epoxi-anhídrid inclou un gran nombre de reaccions que fan que establir un mecanisme de reacció sigui realment complicat. A més a més, la diversitat de possibilitats d'iniciació i terminació dificulten encara més l'establiment d'un mecanisme clar i únic.

3.1.1. Mecanisme d'iniciació

Com s'ha comentat en l'apartat 2.1.3, l'iniciador escollit per a catalitzar el curat de la matriu epoxi-anhídrid és una amina terciària. En el moment en què es produeix l'addició de l'amina, la barreja conté monòmers d'epoxi i d'anhídrid. Ambdues espècies són, per tant, susceptibles d'ésser atacades donant lloc a un anió alcòxid o carboxilat respectivament, segon es mostra a la Figura 18. A mode de simplificació, es pot assumir la hipòtesi que el mecanisme d'iniciació és per obertura de l'anell epoxi³⁵.

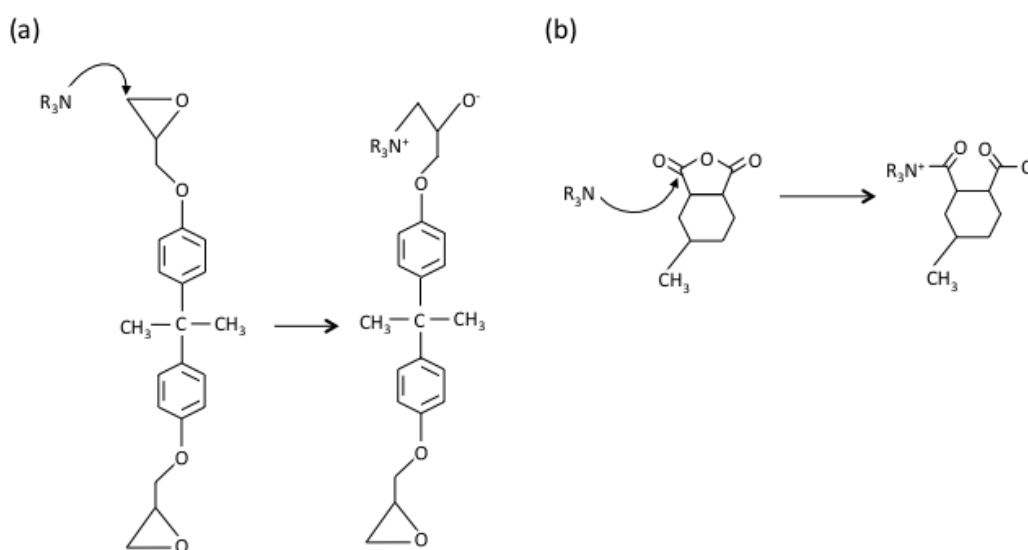


Figura 18. Mecanismes d'iniciació. (a) Atac a anell epoxi i (b) atac a grup anhídrid.

3.1.2. Mecanisme de propagació

Havent assumit com a vàlida la teoria de la formació d'un anió alcòxid, la situació torna a repetir-se. L'anió pot continuar la propagació de la reacció homopolimeritzant per mitjà d'una

atac nucleofílic a un monòmer d'epoxi o bé, seguint un esquema de copolimerització alternada epoxi-anhídrid.

Generalment, es pot descartar la formació d'un homopolímer epoxídric ja que l'atac nucleòfil sobre un anell anhídrid porta a la generació d'un grup carboxilat. Aquest grup és estabilitzat per ressonància electrònica de l'anió afavorint d'aquesta manera la via de copolimerització alternada.

De la mateixa manera, es pot considerar que l'anió carboxilat no propagarà atacant un nou grup anhídrid ja que la formació de grups anhídrids que es formarien en la cadena polimèrica està termodinàmicament desafavorida. El mecanisme de propagació de la reacció de curat s'esquemmatitza a la Figura 19.

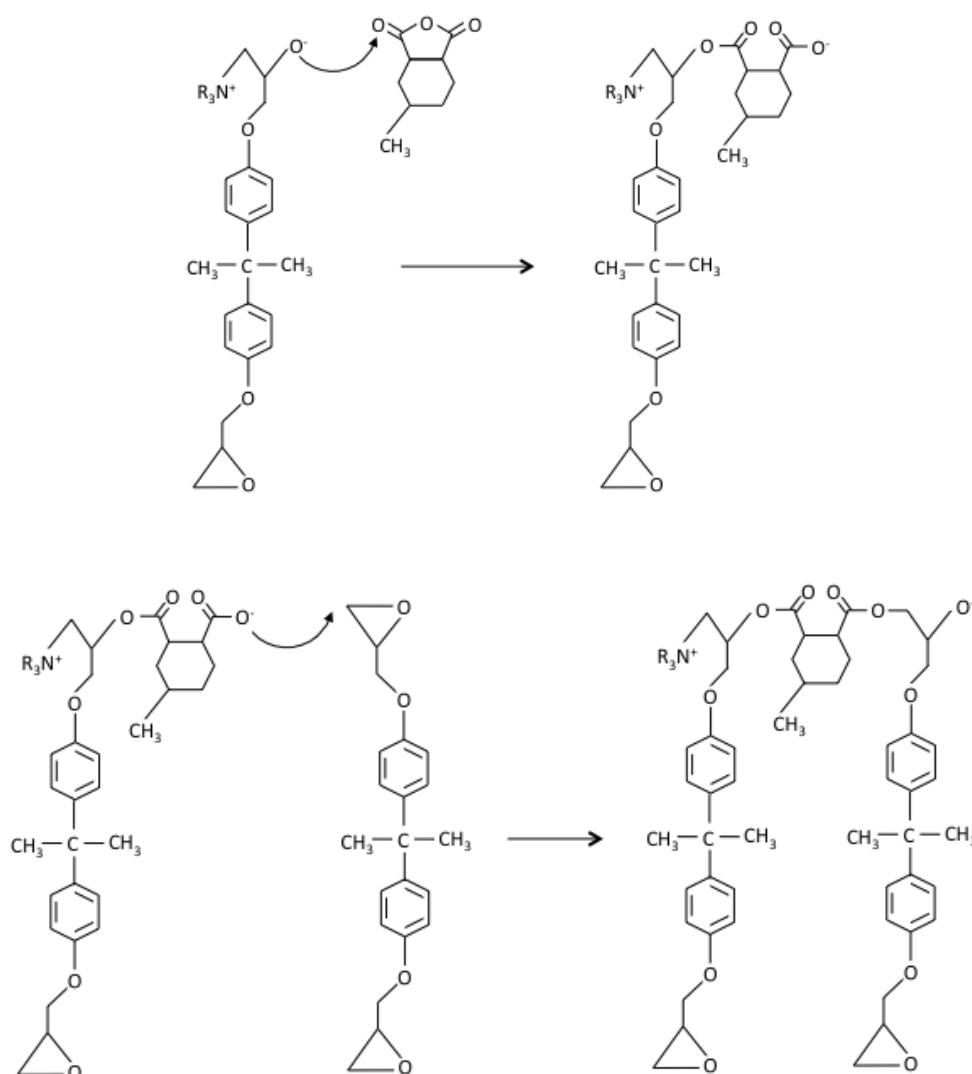


Figura 19. Copolimerització alternada epoxi-anhídrid.

3.1.3. Mecanisme de terminació

Tot i que la reacció global de terminació és la representada en la Figura 20, el cert és que es desconeix exactament com es produeix el mecanisme de terminació. Un possible mètode de finalització proposa la formació d'un ió amoni i la creació d'un doble enllaç en el lloc que ocupava l'iniciador. Posteriorment, l'anió carboxilat pot captar el protó de l'amoni produint-se així la formació d'un àcid carboxílic a l'extrem terminal de la cadena polimèrica i la regeneració de l'amina terciària³⁶.

Una altra via de terminació proposada abastament a la literatura^{33, 37, 38} és la regeneració de l'iniciador a partir de l'anió alcòxid. A diferència del mecanisme mostrat a la Figura 20, la cadena polimèrica consta d'un alcòxid terminal i a l'extrem inicial de la cadena es forma un alquè a través d'una β -eliminació de Hoffman. De la mateixa manera, el protó restant de l'ió amoni seria captat per l'alcòxid formant un grup alcohol.

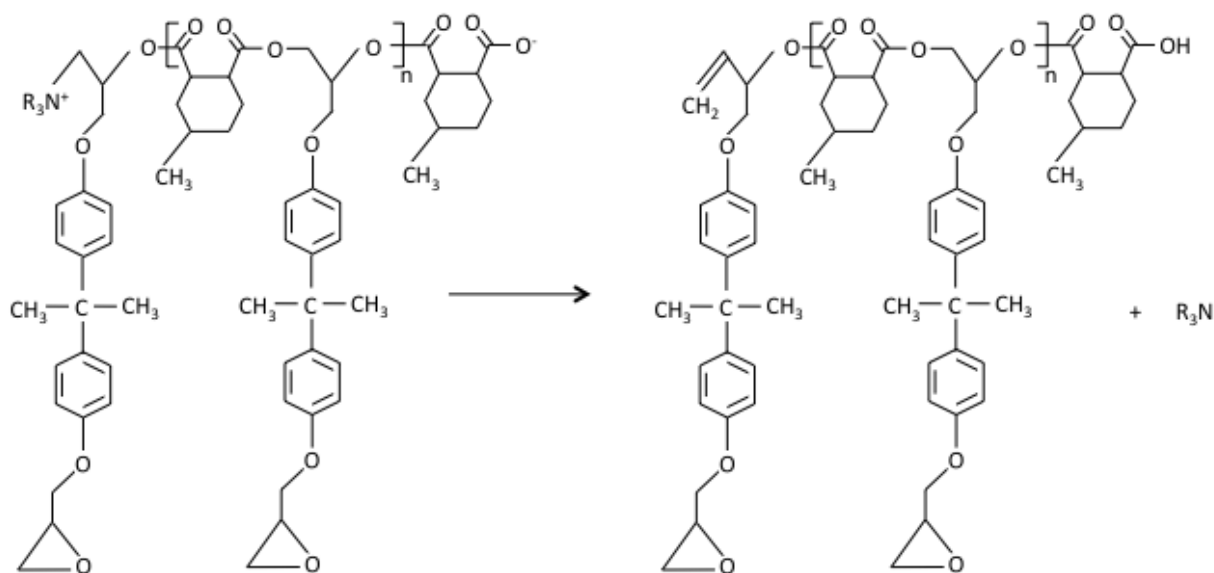


Figura 20. Reacció de terminació i regeneració de l'amina terciària.

3.2. Cinètica del curat

En aquest apartat s'expliquen els diferents mètodes per a realitzar l'estudi de la cinètica del procés de curat utilitzant com a base les dades obtingudes amb el DSC.

Donat l'elevat grau de complexitat del curat de resines epoxi, la deducció d'un model que permeti representar correctament el procés obliga a conèixer un gran nombre de variables que, a priori, no sempre són mesurables. Generalment, un cop obtinguda la corba de velocitat amb el DSC, s'intenten ajustar les dades experimentals a un model fenomenològic. D'aquesta manera no és necessari tenir un coneixement exhaustiu sobre el mecanisme de reacció d'avantmà^{39,40,41}.

La velocitat de reacció del procés ($d\alpha/dt$) depèn de la temperatura i, com és evident, de l'avançament de reacció (conversió). Com a primera aproximació, és assumible separar l'equació de la velocitat de reacció en dues funcions dependents d'única variable cadascuna (T i α) com es veu a l'equació 26:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (26)$$

La funció $f(\alpha)$ expressa el model cinètic del mecanisme de reacció i depèn únicament de la α . Per altra banda, la funció $k(T)$, dependent de la temperatura, representa la constant cinètica del procés que es pot representar per mitjà d'una funció del tipus Arrhenius. Implementant l'expressió exponencial de $k(T)$ a l'expressió 26, s'arriba a l'expressió (27), on A és el factor preexponencial, E_a , és l'energia d'activació del procés, R , és la constant dels gasos i T és la temperatura del procés.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot f(\alpha) \quad (27)$$

A partir de les expressions (26) i (27) es pot observar com el model cinètic no varia amb la temperatura a la que es doni el curat. Aquest principi, representa la base dels anomenats mètodes isoconversionals i possibilita el càlcul de l'energia d'activació en funció del grau de conversió (E_a) sense necessitat de conèixer $f(\alpha)$. L'evolució de l' E_a permet obtenir informació sobre el curat de la resina. Si la reacció és simple el valor d' E_a romandrà gairebé constant al llarg de tot el curat. En canvi, si es donen reaccions secundàries l'energia variarà. E_a es pot calcular fent ús de l'expressió (27). Prenent logaritme neperià als dos membres de l'equació s'aconsegueix linealitzar la tendència exponencial (equació (28)). Posteriorment, derivant respecte l'invers de la temperatura (d/dT^{-1}) s'obté el pendent de la recta que correspon a E_a/R com es veu, finalment, a l'equació (29).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A \cdot f(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T} \quad (28)$$

$$\frac{d\ln(d\alpha/dt)}{dT^{-1}} = \frac{d\ln(A \cdot f(\alpha))}{dT^{-1}} - \frac{d(E_\alpha/R \cdot T)}{dT^{-1}} = -\frac{E_\alpha}{R} \quad (29)$$

3.2.1. Mètodes diferencials

Els mètodes diferencials parteixen de la deducció feta a l'apartat anterior. Prenent l'equació (28) és clar que si es tenen dades sobre la velocitat de reacció per a diferents temperatures és possible obtenir una recta de regressió que proporciona l'energia d'activació del procés, com ja s'ha esmentat. De la mateixa manera, la intersecció de la recta de regressió amb l'eix d'ordenades dona el valor de $\ln(A \cdot f(\alpha))$. Ja que el model cinètic és desconegut, els mètodes diferencials no permeten calcular el valor del factor preexponencial.

Tant les experiències isotèrmiques com les dinàmiques aporten informació valuosa per a l'estudi cinètic amb mètodes diferencials. Les dades d'ambdós tipus d'experiments poden combinar-se per a millorar la informació dels paràmetres cinètics. A partir de les corbes experimentals dh/dt , proporcionals a $d\alpha/dt$ com s'ha explicat a la secció 2.3.1, és possible obtenir les dades per a calcular l'energia d'activació. La Figura 21 mostra les corbes genèriques que s'obtenen en realitzar estudis cinètics dinàmics a quatre velocitats d'escalfament diferents.

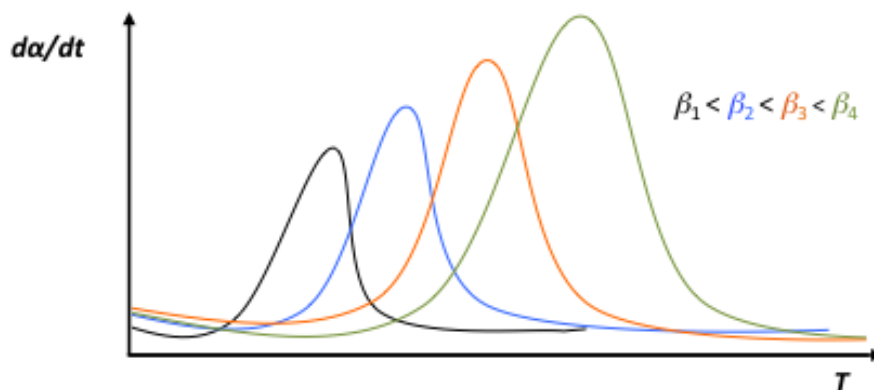


Figura 21. Corbes $d\alpha/dt$ vs T a quatre velocitats d'escalfament.

3.2.2. Mètodes integrals

Tot i partir de la mateixa base que els mètodes diferencials, l'equació (27), en els mètodes integrals es defineix la funció $g(\alpha)$ que no és res més que la integral del model cinètic, tal com es mostrarà tot seguit. Donat que l'equació base és una equació diferencial de variables separades, l'expressió es pot reescriure com es veu a l'equació (30):

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot dt \quad (30)$$

Cal tenir en compte que, tractant-se d'un mètode integral, els paràmetres isoconversionals que se'n puguin deduir tenen en compte tota la història del procés fins a una conversió determinada i, en conseqüència, són valors mitjans. En el cas d'una reacció simple, amb una energia d'activació relativament constant al llarg de tot el procés de curat, els resultats integrals són equivalents al dels mètodes diferencials.

Prenent la funció integral, el programa de curat es pot estudiar isotèrmicament o a velocitat d'escalfament constatat. A continuació es discuteixen ambdues situacions

Mètodes integrals isotèrmics

Amb la utilització dels mètodes isotèrmics és possible calcular el temps necessari que la formulació crua ha de trobar-se a una temperatura fixada per tal d'assolir un grau de conversió determinat.

Tenint present l'equació (30) és obvi que en el darrer membre de l'expressió no hi ha cap terme que depengui del temps ja que la temperatura s'ha assumit constant. Així doncs la integral respecte el temps és immediata i té com a resultat t_{α} que, com s'ha esmentat, es defineix com el temps que cal mantenir la mostra en un programa isotèrmic per a que la reacció arribi a un grau de conversió α (veure equació 31). Reordenant els termes és possible isolar el paràmetre t_{α} com es veu a l'expressió (32):

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot t_{\alpha} \quad (31)$$

$$t_{\alpha} = \frac{g(\alpha)}{A} \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (32)$$

Mètodes Integrals a velocitat d'escalfament constant

Fins ara en els mètodes integrals s'ha considerat que la temperatura es manté invariable al llarg de tot el procés de curat. En els mètodes a velocitat d'escalfament constant es tracta el procés sota una evolució de la temperatura lineal amb el temps. La velocitat constant, β , expressa el canvi de temperatura que es dona per unitat de temps, dT/dt .

Per tal de poder agregar el factor β a l'expressió (27), és necessari tenir present que la velocitat de reacció es pot expressar de la següent manera tot aplicant la regla de la cadena (equació (33)):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (33)$$

Substituint l'expressió anterior en la (30) s'obté l'equació (34). Com la temperatura varia, per a evitar confusions s'ha anomenat T_α a la temperatura corresponent una conversió α :

$$g(\alpha) = \beta \cdot \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \cong \int_0^{T_\alpha} A \cdot e^{-\frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha}} \cdot dT_\alpha \quad (34)$$

Reorganitzant els termes, es té:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^{T_\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha}} \cdot dT_\alpha \quad (35)$$

L'equació (35) no té solució exacte fet pel qual s'han realitzat diverses aproximacions matemàtiques. L'aproximació de Coats-Redfern⁴² pren com a hipòtesi que $2 \cdot R \cdot T/E \ll 1$ i arriba a l'expressió que serveix com a punt de partida de mètode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{g(\alpha) \cdot E}\right) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha} \quad (36)$$

D'una manera totalment homòloga al que s'ha explicat en el cas del mètode diferencial, havent realitzat diversos experiments a varies β és possible trobar una regressió de l'equació (36) que ens porti informació sobre els paràmetres cinètics d'interès. El pendent de la recta de regressió proporciona el valor de l'energia d'activació i l'ordenada a l'origen ens aporta informació sobre $\ln(A/g(\alpha))$. En aquest cas, igual que en anteriors situacions, tampoc és possible separar el factor preexponencial del model cinètic que continua essent desconegut. El principal avantatge d'aquest mètode és que a partir de la informació obtinguda amb el mètodes KAS es pot calcular el t_α simplement aplicant els paràmetres

cinètics a l'equació (32). D'aquesta manera s'ha establert el protocol de curat de les mostres en el present treball.

3.2.3. Determinació del model cinètic

De forma general, s'ha presentat anteriorment l'expressió que representa la reacció de curat per mitjà de l'equació (26). En una primera aproximació, es pot intentar simplificar tot el procés entenent-lo com una única reacció i obviant totes les reaccions secundàries que es produeixen. Sota aquesta premissa és possible representar el model cinètic a partir d'una reacció d'ordre ' n ' com s'observa a la equació (37):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (37)$$

Tot i així, en el cas de les resines epoxi s'ha demostrat repetidament que la complexitat del mecanisme de curat no permet prescindir de les reaccions secundàries. A més a més, la naturalesa autocatalítica de la reacció, en què el propi producte de reacció actua com a catalitzador addicional, obliga a cercar nous models cinètics que descriguin amb més exactitud els processos que tenen lloc durant el curat^{13,43,44}. Per a reaccions autocatalítiques, la expressió de $f(\alpha)$ acceptada es presenta en l'equació (38).

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (38)$$

Els paràmetres ' m ' i ' n ' representen els ordres parcials de la reacció i el terme α^m representa el comportament catalític de la reacció. L'ordre total correspon, per tant, a la suma d'ambdós termes ($n+m$). Generalment, es tendeix a assumir com a adequats els models en què l'ordre global és igual a 2 o 3 (equació (39)).

$$n + m = ctt \quad (39)$$

El procediment per a determinar els ordres parcials de reacció consisteix en un mètode iteratiu: en primer lloc és fixa un ordre global de reacció. Això permet eliminar una de les dues variables d'ordre parcial (per exemple m) quedant el model definit per dues úniques variables, α i n com s'aprecia a l'expressió (40):

$$f(\alpha) = \alpha^{2-n} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (40)$$

Havent definit un model cinètic, la funció integral $g(\alpha)$ és fàcilment deduïble. Aplicant la definició expressada amb l'equació (30) la funció $g(\alpha)$ queda explicitada tal i com segueix:

$$g(\alpha) = \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{1-n} \quad (41)$$

A partir d'aquí, el procediment a seguir és l'invers del que s'ha fet amb els mètodes integrals. Fixant un model autocatalític i reescrivint la funció (36), per a cada parell α - T és possible trobar els valor teòrics de les ordenades de l'equació (42) i, en conseqüència, de l'energia d'activació. És clar que aquests valors variaran en canviar 'n' ja que el model cinètic canvia. Per tal de trobar el valor òptim del paràmetre 'n' es realitza una regressió de tots els punts disponibles, tants com dades dels assajos dinàmics en el DSC es tinguin, i es maximitza el coeficient de regressió r^2 .

$$\ln\left(\frac{\beta \cdot g(\alpha)}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E}\right) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha} \quad (42)$$

Maximitzat r^2 , s'extreu de la recta de regressió el pendent que es correspon amb l' $E_{teòrica}$. Aquesta energia d'activació teòrica ha estat calculada a partir de les dades experimentals. Si el model cinètic escollit, $g(\alpha)$, és l'adequat l'energia d'activació teòrica hauria de coincidir amb la determinada experimentalment amb la metodologia isoconversional (E_{iso}). Si ambdós valors disten significativament, és necessari suposar un nou ordre de global de reacció i repetir tot el procés fins a obtenir un error (ϵ) acceptable segons la fórmula (43).

$$\epsilon = \frac{\|E_{teòrica} - E_{iso}\|}{E_{iso}} \quad (43)$$

A diferència dels mètodes isoconversionals integrals i diferencials, després d'haver validat la bondat del model cinètic a través de l'energia d'activació, és possible trobar el valor del factor preexponencial i de la constant cinètica de reacció. La comparació de les constants cinètiques de les diferents formulacions a una mateixa temperatura aporta informació sobre els efectes accelerants o retardants que poden tenir els SPs en el curat de la resina epoxi-anhídrid.

Cal tenir present que si l' E_a no és prou constant al llarg del procés de curat, el model aquí explicat podria no ésser vàlid. En aquest cas, serà necessari recórrer a models més complexos que contemplin aspectes físics tals com la difusió. Aquests models destaquen per l'elevada complexitat de càlcul i el gran nombre d'iteracions necessàries per a fer convergir el mètode i obtenir resultats correctes.

3.3. Temperatura de transició vítria en funció de α

Com ja s'ha comentat en apartats anteriors, la T_g és un dels paràmetres més importants a esbrinar quan es tracta de caracteritzar un material polimèric. Per conveni s'acostuma a donar un únic valor representatiu de la T_g tot i que realment es tracta d'una transició i, per tant, es dona al llarg d'un rang de temperatures. La T_g marca el canvi en el comportament fisicoquímic dels polímers, trobant-se en un estat gomós a temperatures superiors a aquesta i en estat vítri per a temperatures inferiors.

Per mitjà de les experiències amb el DSC és factible observar com la T_g d'una formulació fresca (T_{g0}) difereix molt d'una mostra curada ($T_{g\infty}$). Aquesta diferència és deguda a els canvis que es produeixen durant el procés de curat. Concretament, en augmentar el grau d'entrecruament de les cadenes la T_g augmenta considerablement. Donat que la densitat de punts d'unió entre ramificacions s'incrementa, la mobilitat de les cadenes disminueix. És lògic pensar que per tal d'aconseguir que les cadenes comencin a presentar mobilitat es necessita aportar molta més energia que es tradueix en un increment de la T_g ⁴⁵.

De la mateixa manera, la forma corba que presenta la relació T_g - α està relacionada directament amb l'evolució de l'entrecruament durant el curat¹. S'han intentat trobar diverses equacions que permetin predir la variació de la T_g amb el α , essent la més útil i coneguda la de Di Benedetto (equació 44). Com és apreciable, la predicció de la T_g per a qualsevol grau de conversió es pot estimar si es coneixen els valors de $T_{g\infty}$, T_{g0} , i λ . El coeficient λ és constant per a cada formulació i, com expressa l'equació (45) és igual al quocient entre l'increment de capacitats calorífiques de les mostres curada i sense curar en passar la transició vítria. La Figura 22 mostra una corba T_g - α teòrica.

$$\frac{T_g(\alpha) - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \cdot \alpha}{1 - (1 - \lambda) \cdot \alpha} \quad (44) \quad \lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} \quad (45)$$

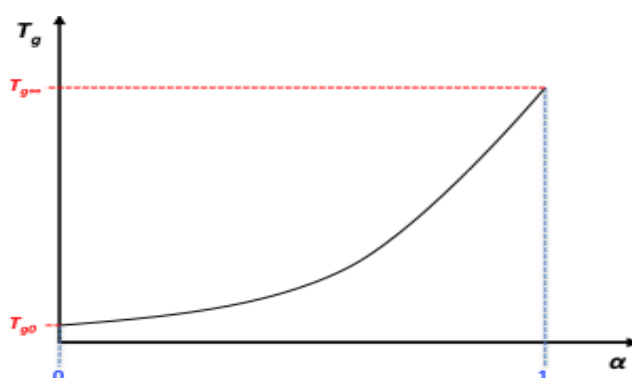


Figura 22. Corba teòrica T_g - α .

3.4. Construcció del diagrama TTT

En un diagrama temps-temperatura-transformació (TTT) s'estableix per mitjà d'una representació gràfica cadascun dels estats en què pot trobar-se el polímer en funció de la temperatura de curat programada i del temps que duri el procés.

Els diagrames TTT són, per tant, una eina molt útil per a establir programes de curat i per predir el comportament d'un termostable sota unes condicions concretes. Industrialment, la caracterització d'un material a través d'un TTT aporta gran quantitat d'informació molt útil des del punt de vista del processat. Per aquests motius, s'ha considerat que la construcció d'una diagrama TTT de les formulacions estudiades s'ha d'incloure en el present estudi.

La construcció d'un TTT es pot dividir en tres parts ben diferenciades: primerament, l'obtenció de la corba de vitrificació; en segona instància, l'establiment de les corbes isoconversionals de curat i, per últim, les isoconversionals de degradació.

3.4.1. Obtenció de la corba de vitrificació

La corba de vitrificació es pot trobar a partir dels valors de T_{g^∞} , T_{g0} i de la relació $T_g-\alpha$. Mentre que els dos primers valors romanen constants independentment del temps de curat, la T_g canviarà amb el temps ja que així ho fa la conversió. Com les abscisses del diagrama TTT són unitats temporals (expressades en valor logarítmic) cal realitzar un canvi de variable en la funció $T_g-\alpha$ per a establir una dependència del tipus T_g-t , on t és el temps de curat. El canvi de variable es pot realitzar a partir de les dades obtingudes als experiments dinàmics del DSC. Com s'ha mencionat a l'apartat 3.2.2, aplicant mètodes integrals és factible estimar el temps de curat isotèrmic necessari per a obtenir un conversió α usant les equacions (32) i (36).

Dels estudis dinàmics es tenen dades de $\alpha-T$ des de $\alpha = 0,05$ fins a $\alpha = 0,95$ per a quatre β . Per aquest rang de conversions es calcula en cada cas el valor de T_g . Aplicant les equacions (32) i (36) es calcula el temps isotèrmic per a totes les conversions a cadascuna de les temperatures trobades. El que s'obté és una matriu del temps de curat en la qual les columnes indiquen la T i les files la conversió (matriu $\alpha-T-t$). Prenent de la matriu els parells $T_g-\alpha$ corresponents s'obté la corba T_g-t . Cal tenir en compte que el temps isotèrmic calculat està expressat en min, pel que cal aplicar un canvi a segons i prendre'n el \log_{10} per a poder representar la corba de vitrificació al diagrama TTT. La Figura 23 esquematitza el procés descrit. Per finalitzar amb la vitrificació, només cal afegir les rectes de T_{g^∞} i T_{g0} com a constants per tot el rang de temps.

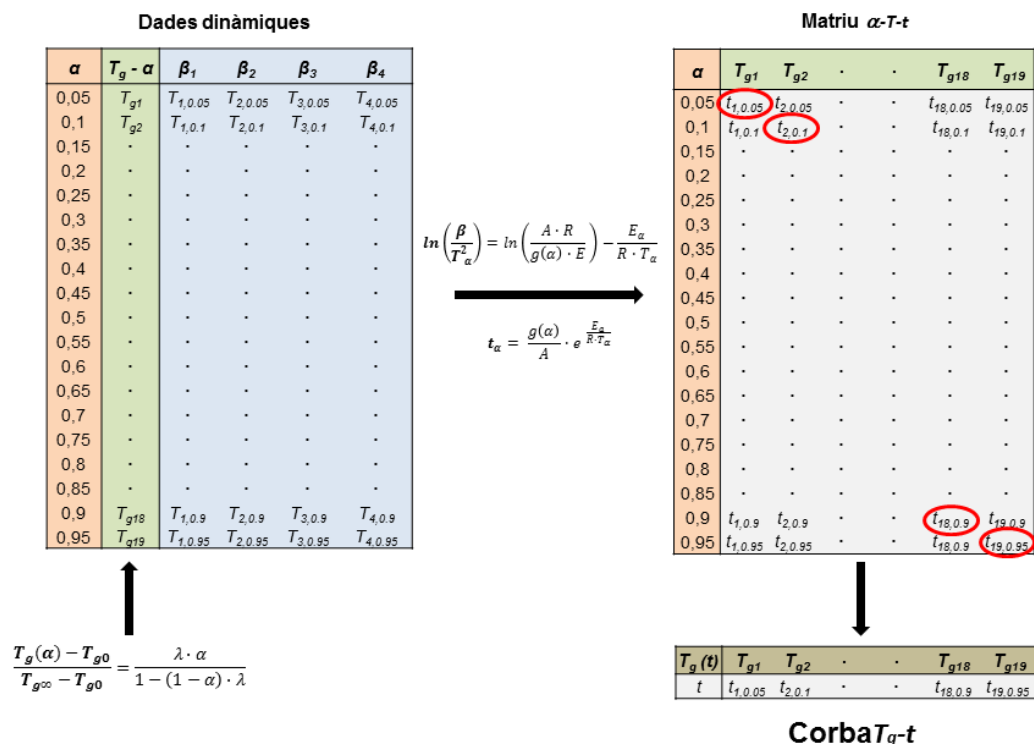


Figura 23. Mètode de càlcul de la corba T_g - t a partir d'experiències dinàmiques.

3.4.2. Obtenció de les corbes isoconversionals de curat i degradació

La metodologia seguida per a graficar les corbes isoconversionals dels processos de curat i degradació s'han realitzat de manera molt similar al que s'ha explicat a l'apartat immediatament anterior.

Partint també de dades dinàmiques, es calcula exactament igual el temps de curat a diferents temperatures i a diferents conversions. A diferència de la corba de vitrificació, en aquests casos la selecció de les temperatures s'ha realitzat discretitzant el rang de temperatures comprés entre $T_{g\infty}$ i T_{g0} en intervals de 10 °C. Calculada la matriu α - T - t , s'uneixen els temps corresponents a una mateixa conversió a totes les temperatures per mitjà d'una corba i es representa en el diagrama TTT. La Figura 24 explicita el procés de càlcul d'aquestes corbes. Depenent del tipus de dades dinàmiques introduïdes (curat o degradació) s'obtidran les isoconversionals de curat o degradació

Com ja s'ha justificat en apartats anteriors, la importància de la conversió de gelificació obliga a destacar la isoconversional relativa a la gelificació. Si la α_{gel} no coincideix amb cap de les conversions de la matriu α - T - t es pot realitzar una interpolació entre els dos valors més pròxims.

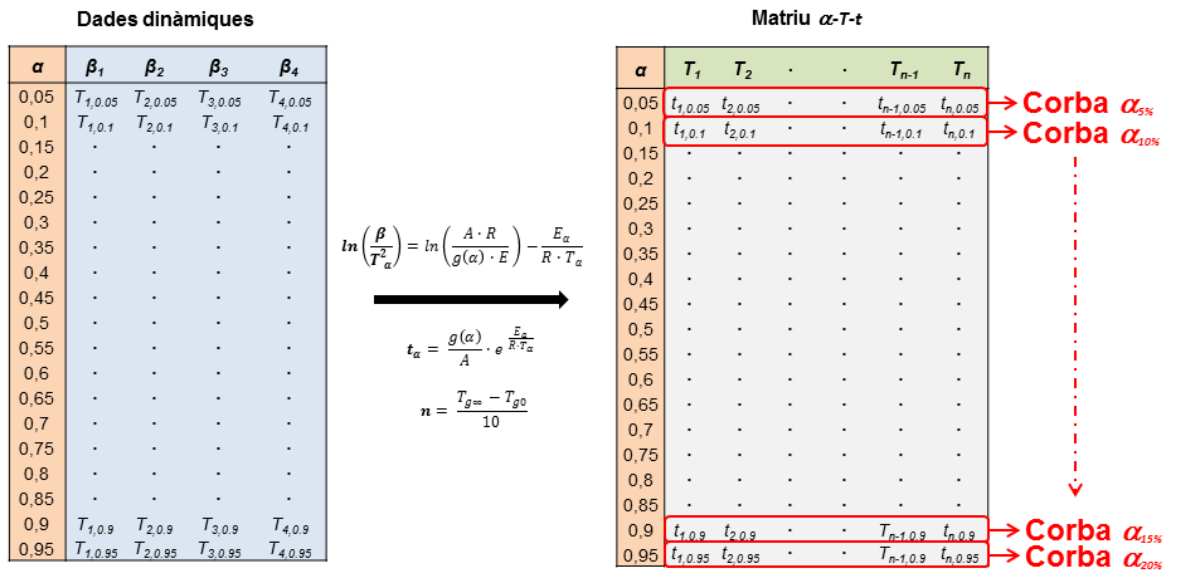


Figura 24. Metodologia per a calcular corbes isoconversionals de curat i degradació.

4. Resultats i Discussió

En aquesta secció de la memòria es presenten els resultats obtinguts al laboratori mitjançant els mètodes i tècniques experimentals descrits en l'apartat 2.3. Degut al gran nombre d'assajos realitzats i tenint en compte que s'han caracteritzat cinc formulacions diferents es presentarà un gràfic representatiu d'una de les formulacions i una taula resum amb els resultats i principals característiques de la resta de materials.

4.1. Caracterització del curat

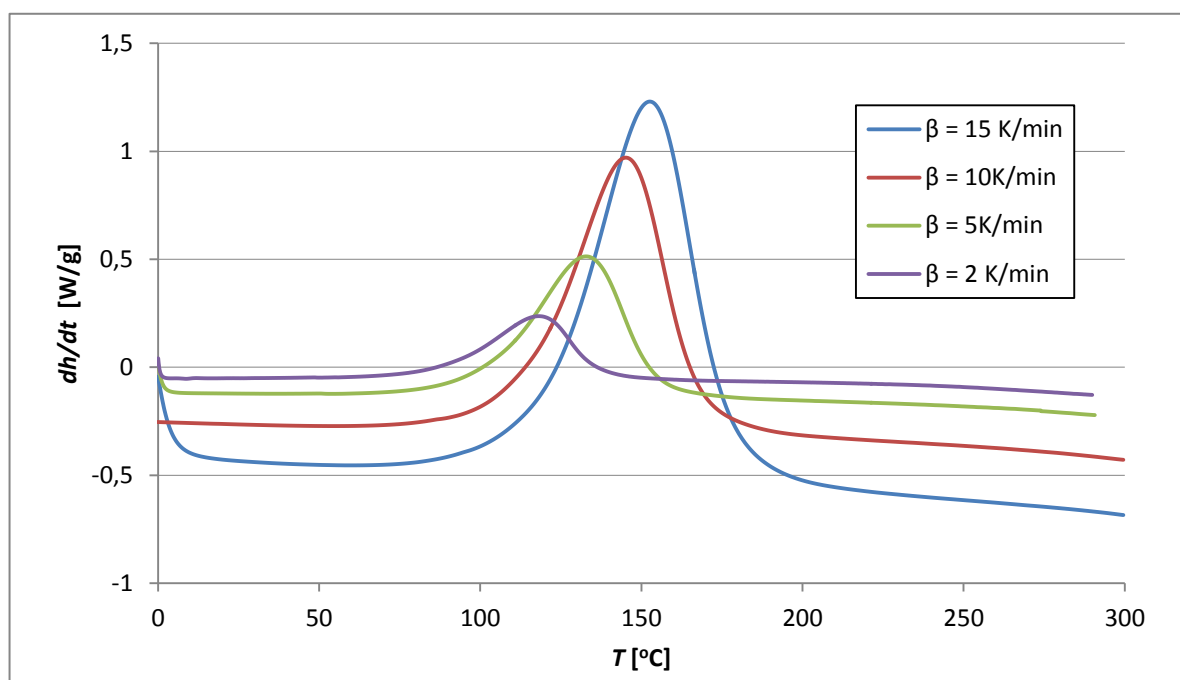


Figura 25. Flux de calor alliberat durant el curat per a la formulació 10%SP-PEG a totes les β .

Tal i com s'aprecia a la Figura 25, les quatre corbes presenten un forma similar. En tots el casos, els termogrames no mostren cap irregularitat i els pics de reacció queden perfectament definits. La influència de la β es fa evident: a mesura que augmenta, el pic corresponent al màxim flux de calor es desplaça cap temperatures més elevades i s'incrementa el seu valor.

El mateix efecte es fa palès a la Figura 26, on s'aprecia que la temperatura a la que s'assoleix una determinada conversió depèn clarament de la β aplicada. Entre dos programes tèrmics, com major sigui la rampa de temperatura que s'apliqui, major serà la temperatura necessària per a arribar a una mateixa conversió.

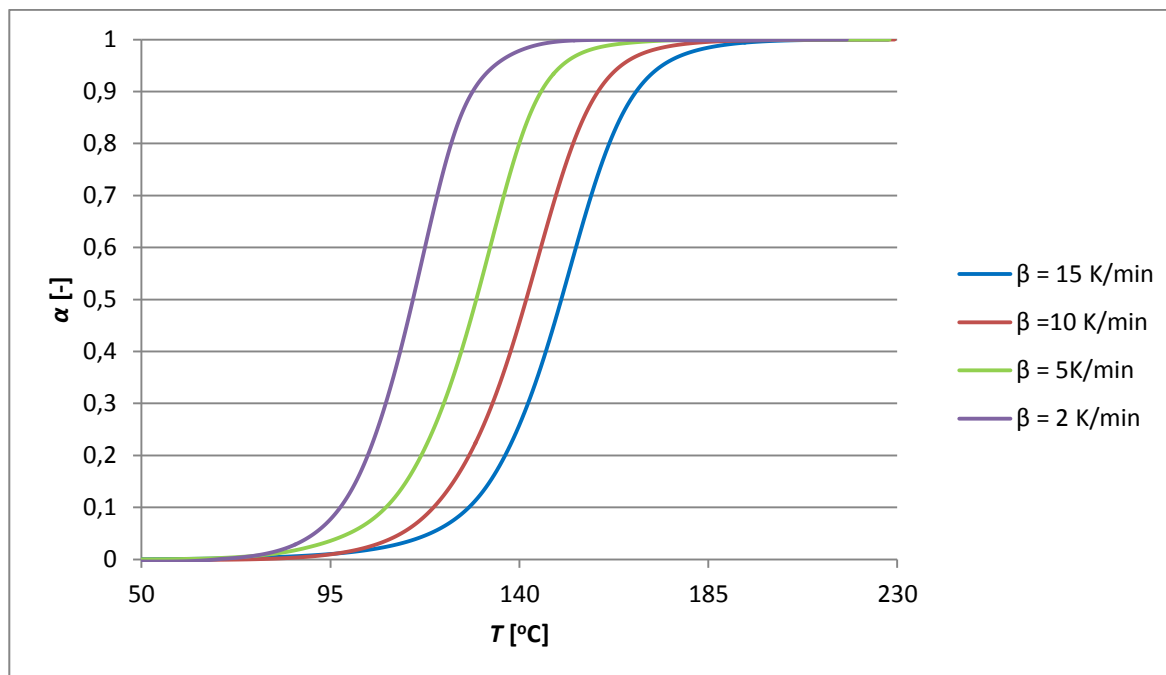


Figura 26. Corbes α - T per a la formulació 10%SP-PEG a totes les β .

La forma obtinguda dels termogrames així com la integració de cadascun dels pics suggereixen una reacció completa de les formulacions. La Taula 3 mostra el valor de Δh per gram, per equivalent epoxi i, a mode de comparativa, la temperatura del màxim a $\beta = 5$ K/min. En cap cas s'observa l'inici del procés de degradació dins del rang de T analitzat.

Taula 3. Calors alliberats durant el curat i Temperatura de màxim flux.

Formulació	Δh [J/g]	Δh [kJ/ee]	$T_{m\grave{a}x, 5K/min}$ [°C]
Neta	317	114	146,3
5%SP-PEGPCL	313	118	134,6
10%SP-PEGPCL	303	121	132,4
5%SP-PEG	306	118	133,3
10%SP-PEG	276	108	131,9

Per a cada formulació, els valors de les calors de reacció s'han obtingut a partir de la integració dels pics a les quatre experiències. La similitud entre resultats permet expressar un únic valor de Δh calculat com la mitjana aritmètica dels quatre resultats. A partir d'aquí, utilitzant les dades de ee/g de la Taula 2, es pot calcular la calor per equivalent epoxi de cada formulació. L'addició dels SPs a la matriu epoxídica fa disminuir el nombre d'ee/g

respecte els de la formulació Neta. Aquest fet explica la disminució de Δh de les formulacions modificades. La similitud entre la calor per equivalent epoxi experimental i les que poden trobar-se a la bibliografia^{44,46} dona suport a la hipòtesi de que s'ha assolit un curat complet en totes les formulacions.

Pel que fa a la posició del pic en el termograma, la comparativa a 5 K/min de la Taula 3 sembla indicar que l'efecte és molt similar independentment del tipus i la quantitat de modificant afegit. Respecte la formulació Neta, la resta de pics es desplacen cap a temperatures inferiors evidenciant així que la reacció de curat es produeix abans i, per tant, demostrant un efecte accelerant del curant dels SPs. La mateixa informació es deriva de la comparativa de les corbes α - T com indica la Figura 27. L'acceleració es deu, com s'ha vist en estudis basats en resines epoxi-anhídrid⁴⁷, a la presència dels grups hidroxils terminals dels SPs. Aquests hidroxils reaccionen amb l'anhídrid formant un grup carboxílic per mitjà d'una esterificació capaç de reaccionar amb els grups epoxi i actuant de catalitzador.

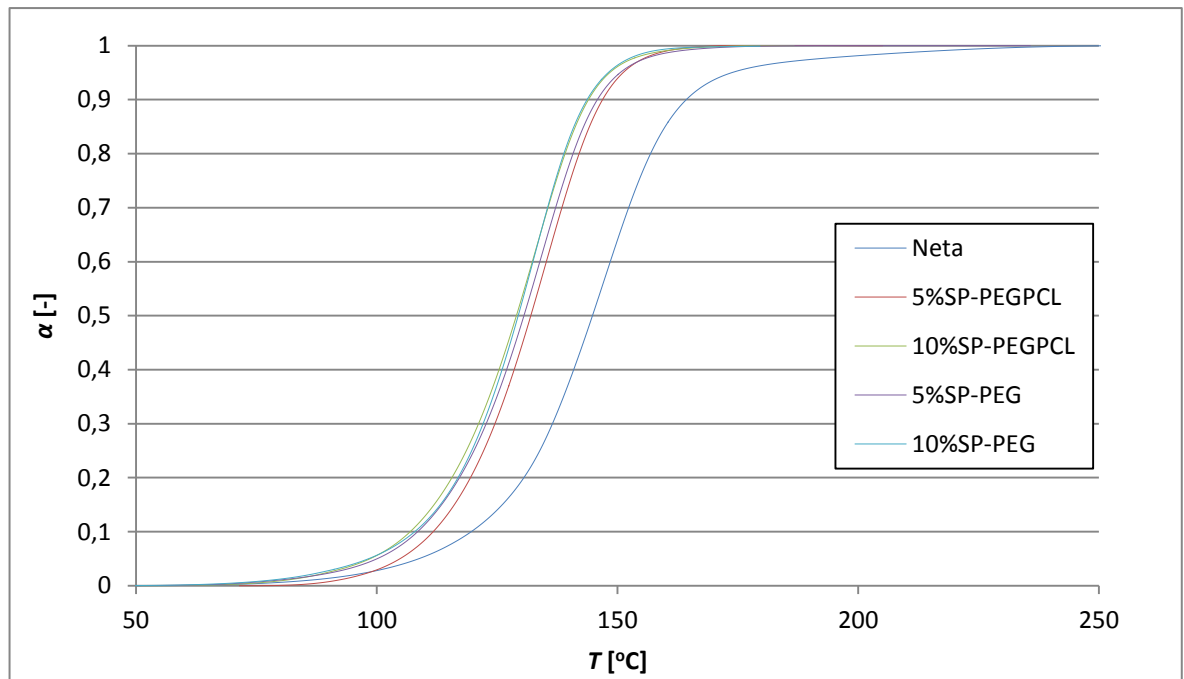


Figura 27. Comparativa de les corbes α - T per a totes les formulacions a $\beta = 5$ °C/min.

4.1.1. Model cinètic de curat

Tal i com s'ha explicat a l'apartat 3.2.2, a partir de l'equació de KAS és possible determinar el valor de l' E_a . La representació del l'energia d'activació en funció α aporta informació sobre el procés de curat en sí. Un curat complex, consistent en diverses reaccions simultànies, mostrarà un comportament poc estable. Per contra, un curat senzill, presentarà una energia

d'activació pràcticament constant al llarg de tot el procés. Els curats simples són molt fàcils de modelitzar i, sovint, amb un model autocatalític es poden obtenir molt bons ajustos.

A la Figura 28 es presenten els resultats experimentals de l'energia d'activació obtinguda amb les dades isoconversionals aplicant el mètode *KAS*. Pot assumir-se que, tret dels estadis inicials i finals, l'energia d'activació és manté constant entorn als 70-75 kJ/mol per a qualsevol formulació en un rang de conversió d'entre el 10 i el 90%. Així doncs, és d'esperar que un model simple sigui suficient per a representar i predir el procés de curat de les formulacions estudiades.

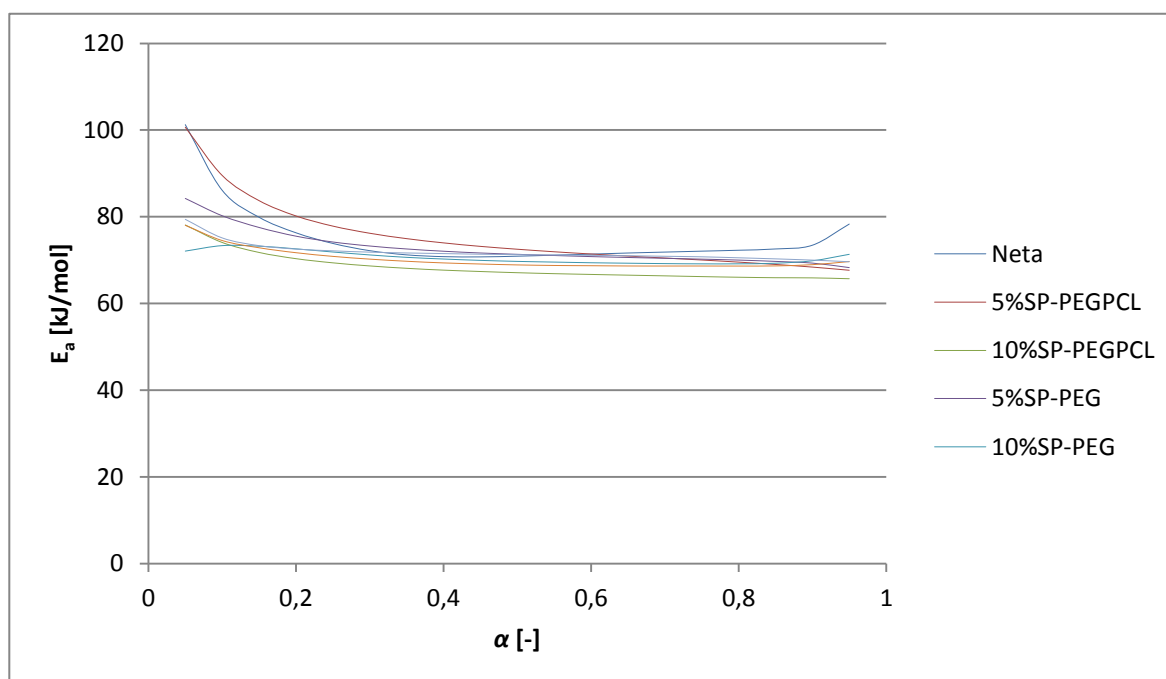


Figura 28. Representació de l' E_a en funció de α .

Prenent novament les dades de α - T a totes les velocitats d'escalfament i descartant els estadis inicials i finals de la reacció es pot aplicar el plantejament descrit a la secció 3.2.3 i trobar els paràmetres cinètics pertinents. La Figura 29 recull els resultats de l'aplicació de l'equació (42) amb un model autocatalític on $n+m=2$ per a la formulació 5%SP-PEG. Com es pot veure a la Figura 29, l'ajust és bo i l' E_a obtinguda per regressió (pendent de la recta) és molt similar al valor obtingut isoconversionalment. Aquest fet posa de manifest la validesa de la metodologia emprada.

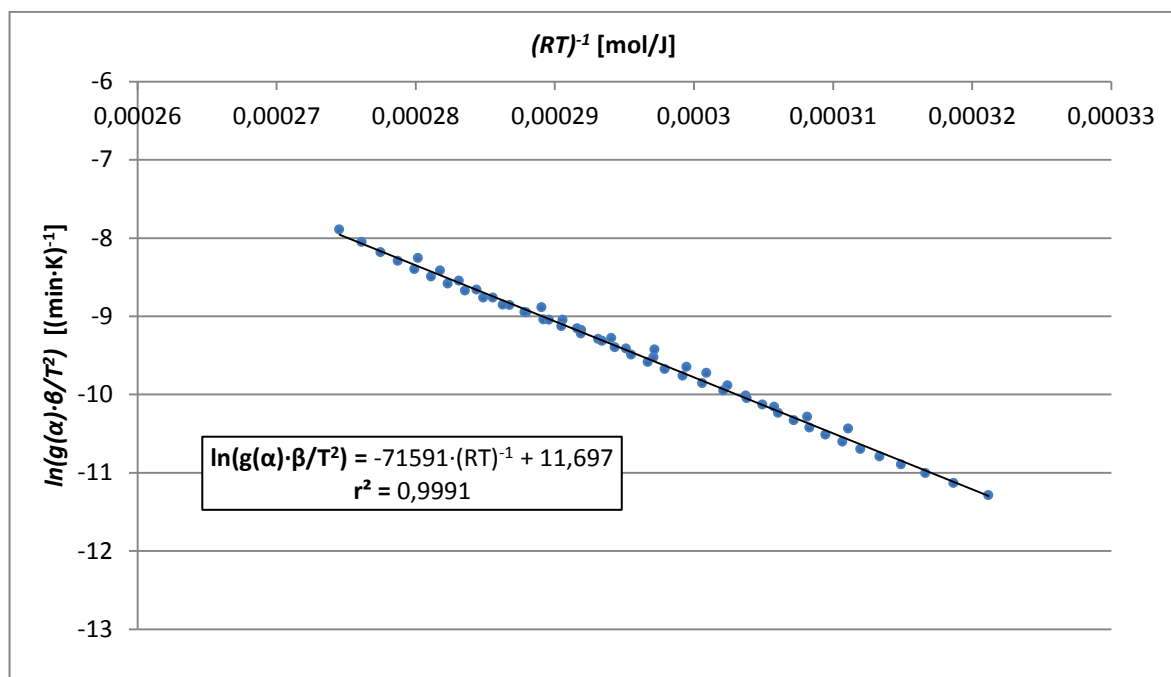


Figura 29. Ajust del model cinètic de degradació per a la formulació 5%SP-PEG (T en K).

Aplicant el mateix procediment per a totes les formulacions s'ha trobat que, sense excepció, tots els curats s'ajusten a un model autocatalític amb $n+m=2$. Els resultats experimentals de l'ajust del model cinètic es recullen a la Taula 4. Tal i com indiquen els valors dels coeficients de regressió, r^2 , i l'elevada coincidència de les energies d'activació del mètode isoconversional i els extrems del model demostren, un cop més, que el procediment utilitzat és vàlid i, a més a més, reproduceix amb fidelitat el procés de curat de les formulacions.

Observant els valors de la Taula 4, és fàcil veure que tots els models presenten uns resultats pràcticament idèntics per a les formulacions modificades. Respecte la formulació Neta, el paràmetre m augmenta lleugerament, evidenciant d'aquesta manera que els modificants SPs incrementen el comportament autocatalític del curat. Aquest fet es pot explicar per mitjà de la presència dels grups hidroxil que aporten els SPs. Els grups donadors de protons, com els OH, afavoreixen l'atac nucleòfil de l'amina terciària a l'anell epoxy augmentant de retruc la velocitat de reacció com posen de manifest les constants cinètiques determinades a 150 °C, $k_{150^{\circ}\text{C}}$. Totes les constants han estat calculades a partir de l'equació d'Arrhenius utilitzant els valors de A i E_{model} .

Taula 4. Resum paràmetres del model cinètic de curat per a totes les formulacions. E_{iso} , E_{model} en [kJ/mol], $k_{150^{\circ}C}$ en [min^{-1}]

Formulació	n	m	E_{iso}	E_{model}	$\ln(A)$	$k_{150^{\circ}C}$	r^2
Neta	1,507	0,493	73,7	72,3	20,11	0,645	0,9987
5%SP-PEGPCL	1,475	0,525	73,9	73,2	21,19	1,461	0,9983
10%SP-PEGPCL	1,463	0,537	68,4	67,5	19,56	1,460	0,9924
5%SP-PEG	1,488	0,512	72,8	71,6	20,76	1,506	0,9991
10%SP-PEG	1,460	0,540	70,5	70,0	20,38	1,617	0,9954

4.2. Anàlisi per FTIR

A mode purament qualitatiu i amb l'objectiu de complementar l'estudi calorimètric dut a terme prèviament, s'ha realitzat el seguiment de la reacció de curat per mitjà del FTIR. Partint de la formulació crua i sota les condicions descrites a l'apartat 2.3.5, s'ha enregistrat a 130 °C i cada 30 segons, l'espectre d'absorbància entre 1650 i 1950 cm^{-1} de les diferents formulacions. Des del moment en que s'inicia la reacció de curat fins al curat complet, s'enregistra un espectre sencer cada 30 segons. D'aquesta manera la superposició dels diferents resultats permet comprovar la creació i desaparició de les diverses espècies que intervenen en el procés.

A tall il·lustratiu, es presenta a la Figura 30 el recull d'espectres pertinents a la formulació Neta. A la figura poden observar-se tres pics clarament diferenciats. D'una banda, un primer pic present entre 1730-1740 cm^{-1} que es correspon amb els grups èster que es van formant a mesura que avança la reacció. El següents pics, situats entre 1900 i els 1790 cm^{-1} , pertanyen al grup anhídrid que van desapareixent amb l'avenç del curat. Observant els espectres es pot intuir que existeix una relació lineal entre la formació d'un grup èster i la desaparició d'un grup anhídrid. Teòricament, la relació molar entre espècies hauria d'ésser 1:1 i, tot i que en l'espectre no es pot apreciar correctament pel desdoblament del pic d'anhídrid, si ens fixem en la Figura 31 es pot veure com la conversió calculada a partir dels grups èster i anhídrid coincideix de manera quasi exacta. De la Figura 30 es dedueix que la conversió de grups anhídrid durant el curat és pràcticament completa, i s'ha verificat el mateix per a la conversió de grups epoxi (no mostrat).

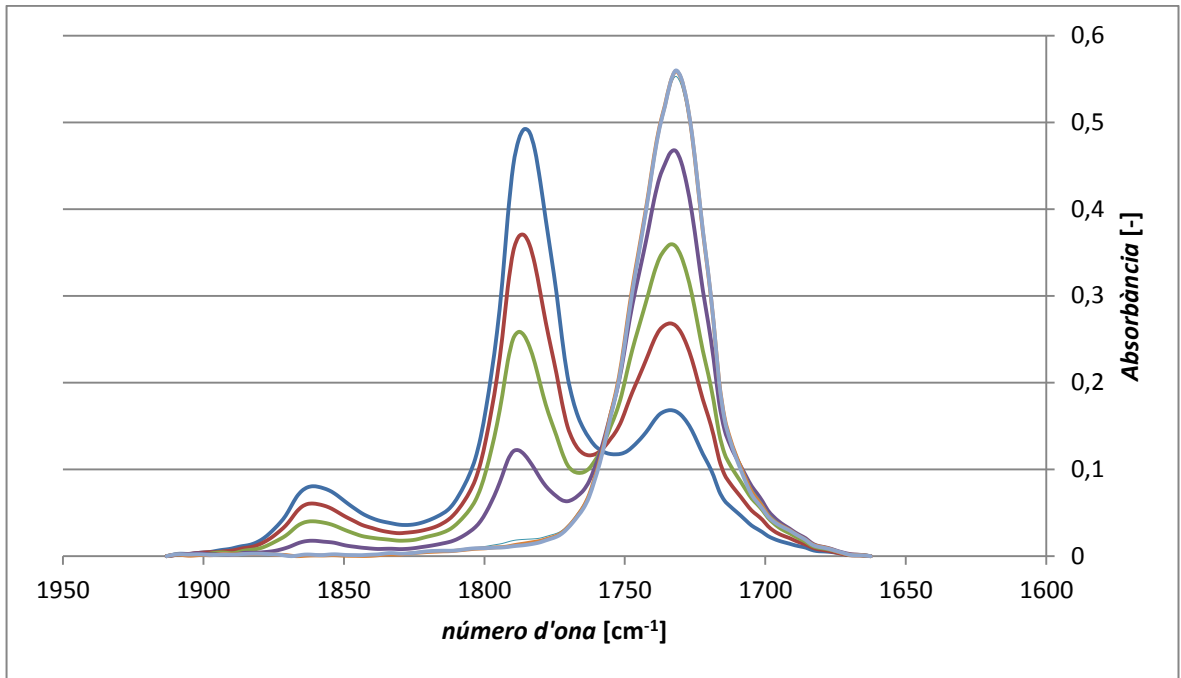


Figura 30. Seguiment de la reacció de curat amb FTIR a 130°C (formulació Neta).

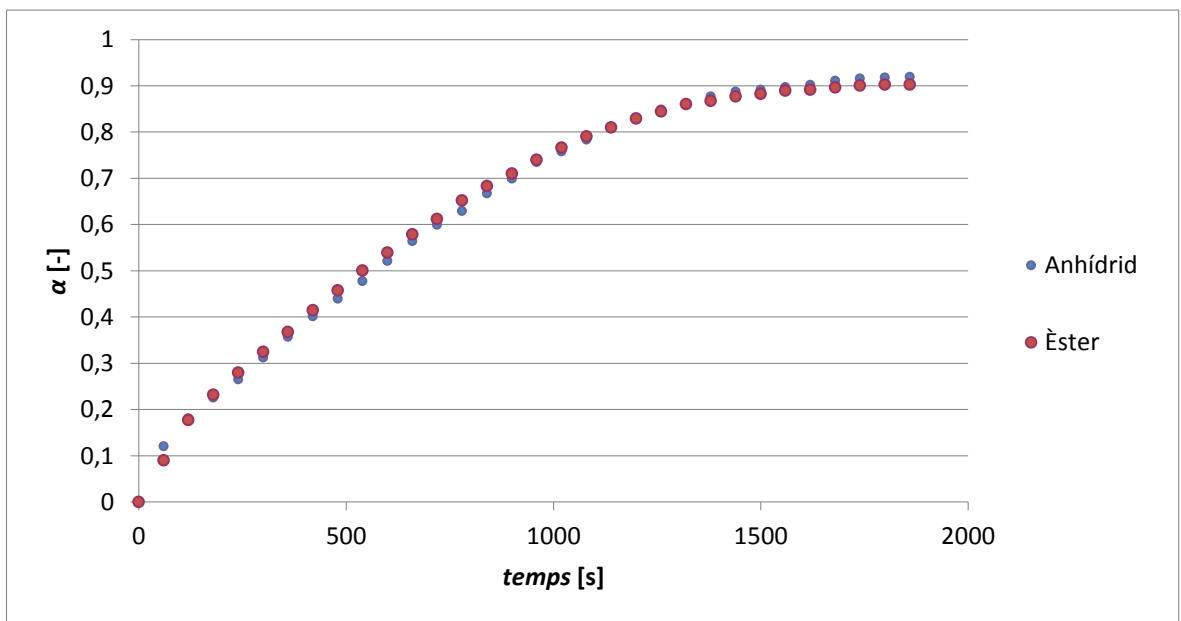


Figura 31. Comparació de les dades obtingudes amb el DSC i amb el FTIR a 120°C (formulació Neta).

D'acord amb la teoria explicada a l'apartat 2.3.5, a partir dels espectres d'absorbància ha estat possible calcular les concentracions de les espècies èster i anhidrid per a cada instant de temps. La Figura 31 mostra els resultats de les corbes α - t de la formulació Neta obtingudes per mitjà del l'IR a 120 °C. La gran concordança existent entre les conversions

d'èster i anhídrid reforça l'assumpció feta a l'apartat 3.1.2, segons la qual la reacció de propagació es dona per mitjà d'una copolimerització alternada epoxi-anhídrid.

Comparant les corbes de conversió d'una mateixa formulació a diferents temperatures, és possible realitzar un estudi qualitatiu de l'efecte que té aquesta variable sobre la cinètica del curat de les resines epoxi-anhídrid. La Figura 32, mostra els gràfics de conversió obtinguts a partir del grup anhídrid en la formulació Neta a 120, 130 i 140 °C. Com era d'esperar, la velocitat de reacció augmenta en incrementar la temperatura.

Tot i que durant els estadis inicials del procés no s'observen divergències entre les tres temperatures, a partir d'una conversió propera al 20% l'efecte de la temperatura pren importància. Tant és així que una diferència de 10°C pot suposar una reducció del temps de curat pràcticament a la meitat quan es volen aconseguir conversions elevades, com succeeix amb les temperatures de 120 i 130 °C. Per exemple, per a assolir una conversió del 90% caldria curar la mostra al voltant de 12 minuts a 130 °C o, pràcticament, durant mitja hora a 120 °C. Si bé és cert que l'augment de temperatura suposaria un increment dels costos energètics, la reducció del temps d'aplicació de la càrrega tèrmica podria arribar a fer disminuir la despesa econòmica global.

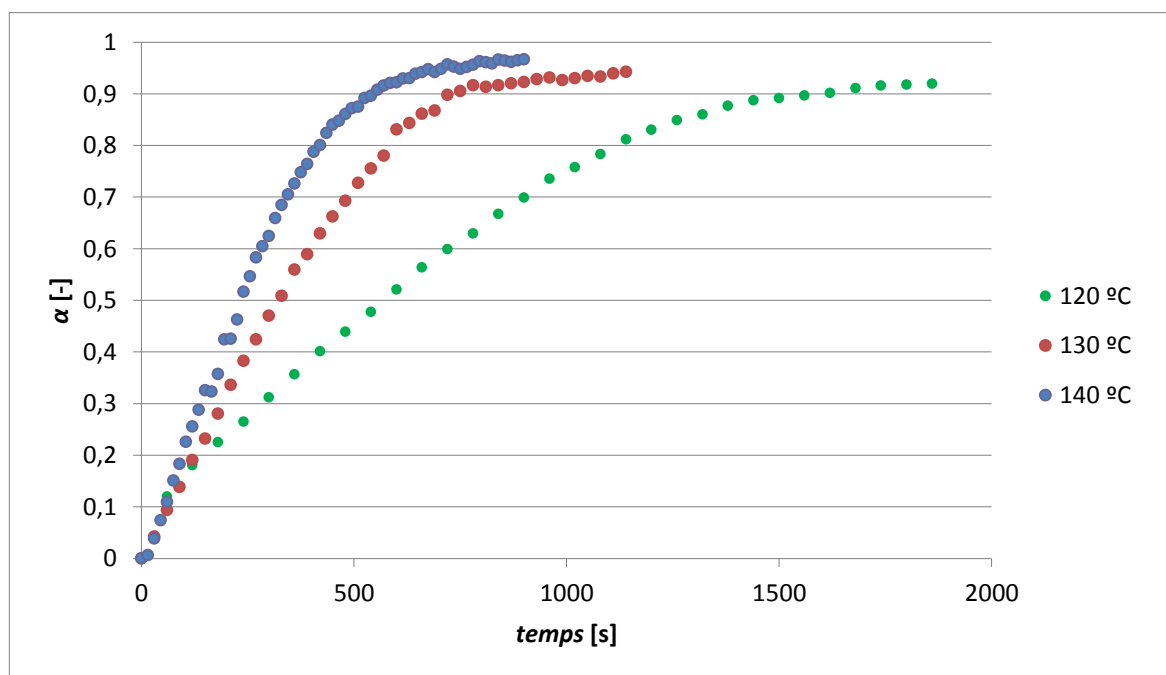


Figura 32. Seguiment de la cinètica per FTIR a 120°C, 130°C i 140°C.

4.3. Determinació de la relació T_g - α

Tal i com s'ha descrit a la secció 2.3.1 la caracterització de les T_{g^∞} i T_{g0} s'ha fet per mitjà del DSC amb programes tèrmics dinàmics a 10 °C/min. Aprofitant les mateixes experiències s'han determinat les ΔC_{p^∞} i ΔC_{p0} que permeten estimar la relació T_g - α , utilitzant les equacions (44) i (45)

La Figura 33 mostra com la T_{g^∞} de les mostres curades decreix a mesura que s'incrementa el percentatge de SP-PEGPCL afegit a la matriu epoxídica. Com era d'esperar, la inclusió de grups més flexibles fa augmentar la mobilitat de la resina, el que es tradueix en la disminució de la T_{g^∞} .

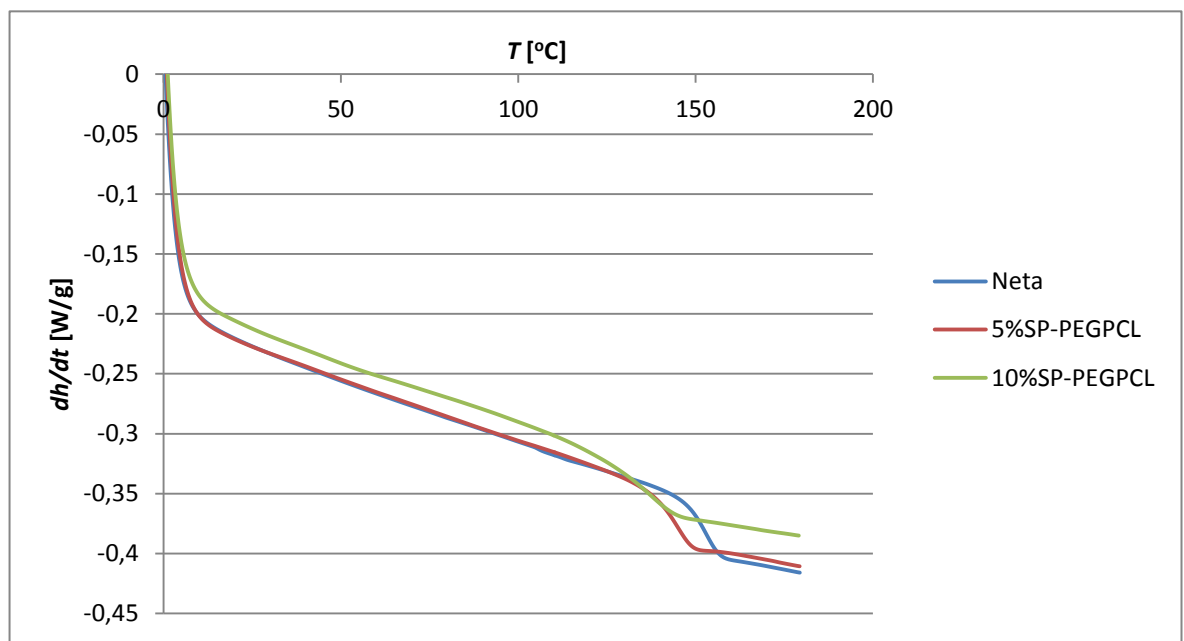


Figura 33. T_g 's obtingudes a 10 °C/min per a la família SP-PEGPCL.

Tots els paràmetres derivats de l'estudi amb DSC es resumeixen a la Taula 5. En termes generals, la tendència observada amb el SP-PEGPCL es manté per al SP-PEG. Pel que fa al factor λ , que representa la relació entre els segments mòbils dels materials curats i sense curar, augmenten amb la quantitat de modificant.

Taula 5. Dades calorimètriques de les formulacions.

Formulació	T_{g0}	ΔC_{p0}	$T_{g\infty}$	$\Delta C_{p\infty}$	λ
Neta	-39	0,529	152	0,304	0,574
5%SP-PEGPCL	-39	0,541	133	0,317	0,585
10%SP-PEGPCL	-39	0,551	126	0,328	0,595
5%SP-PEG	-38	0,538	132	0,332	0,617
10%SP-PEG	-38	0,571	119	0,328	0,624

L'evolució de λ està en concordança amb la progressió de les T_g 's. Com s'ha fet esment, un major valor de λ implica una major nombre de segments mòbils i, per tant, més facilitat per assolir l'estat fluid. Així doncs, serà necessària menys energia per a dur el polímer a l'estat gomós i, en conseqüència, com més important sigui λ , menor serà la T_g .

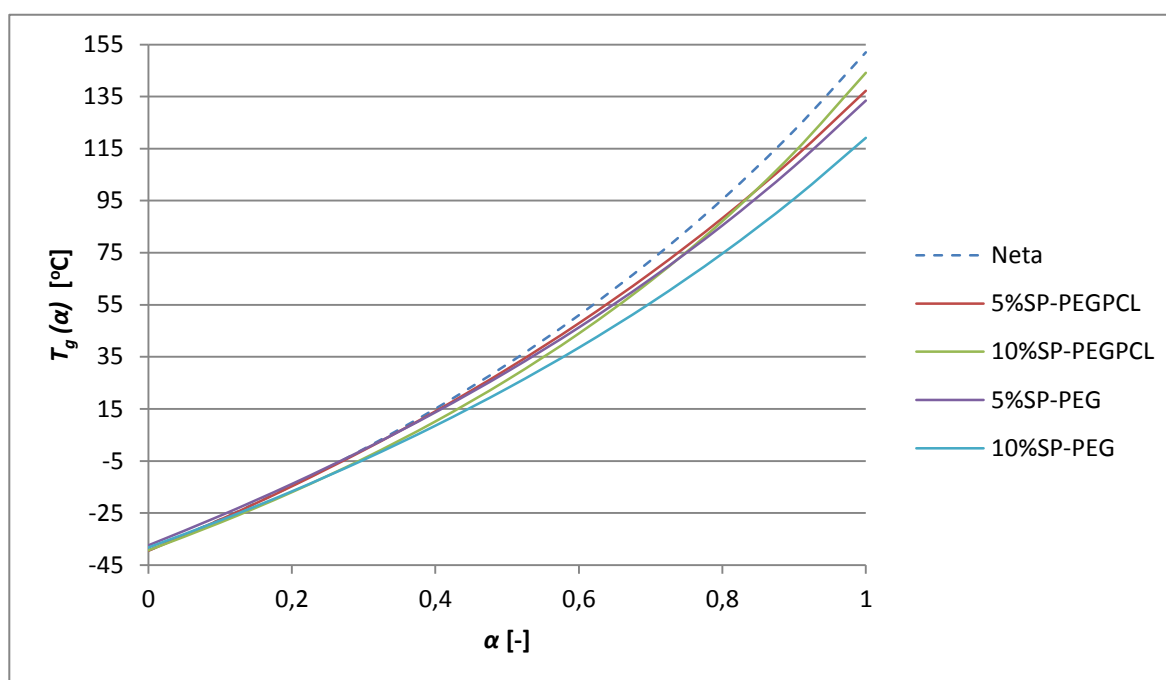


Figura 34. Corbes T_g - α de totes les formulacions trobades a partir de les dades de la Taula 5.

Les equacions (44) i (45) permeten establir un model d'estimació de la T_g en funció del grau de conversió, α , contemplant com a úniques variables d'entrada del model $T_{g\infty}$ i T_{g0} i λ . Com s'aprecia a la Figura 34, que mostra les prediccions per a cadascuna de les formulacions, fins a una conversió propera al 40% les formulacions modificades segueixen una tendència molt similar a la Neta. Per a curats més enllà del 50% la divergència de les corbes és òbvia.

4.4. Anàlisi Termomecànica

4.4.1. Determinació dels coeficients de dilatació i de la T_g

De la mateixa manera que tots els materials, les resines epoxi experimenten canvis morfològics amb la temperatura. El coneixement del comportament dilatatiu o contraent és d'especial interès en l'àmbit dels polímers i, especialment, en el sector de les pintures i/o recobriments de protecció. Per aquest motiu s'ha dut a terme la caracterització de la dilatació a través del TMA.

La Figura 35 denota clarament els dos estat pels quals passa el material curat a mesura que s'escalfa des de temperatura ambient. D'una banda, el primer tram correspon a l'estat vitri durant el qual el coeficient d'expansió és moderat i, passada la T_g la dilatació és molt més pronunciada ja que la rigidesa característica de l'estat vitri es perd completament. Tal i com s'introdueix a l'apartat 2.3.2, els coeficients de dilatació es corresponen als pendents de cada tram.

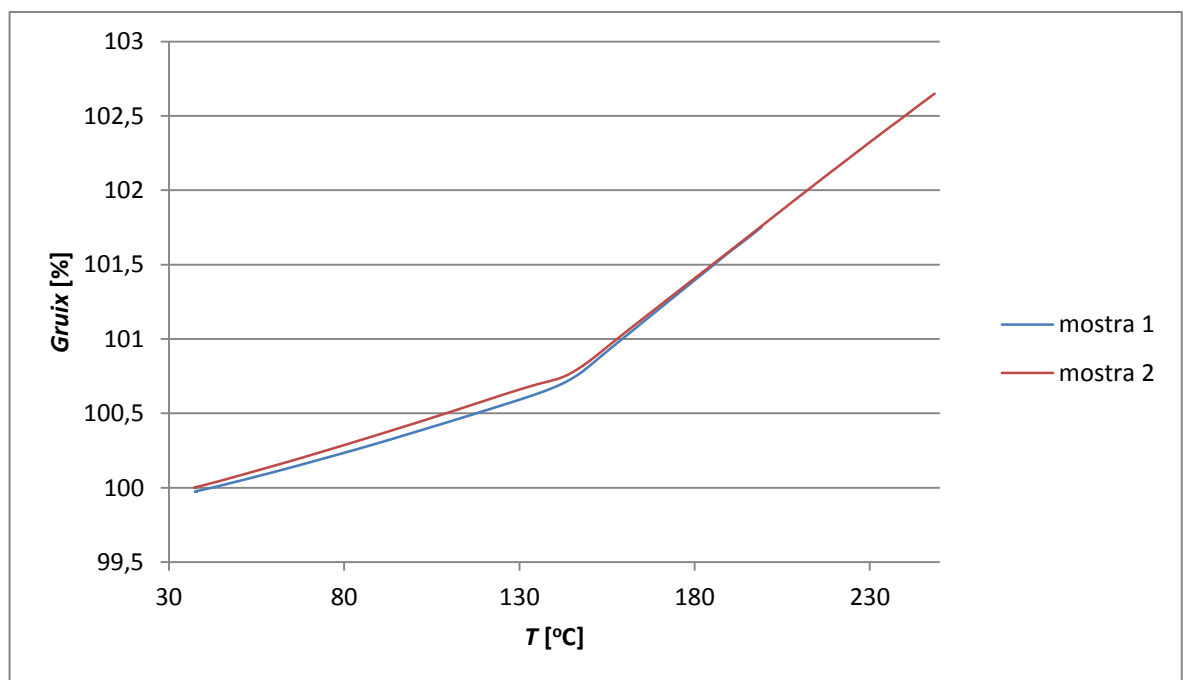


Figura 35. Resultats dels experiments dinàmics al TMA per a la formulació Neta.

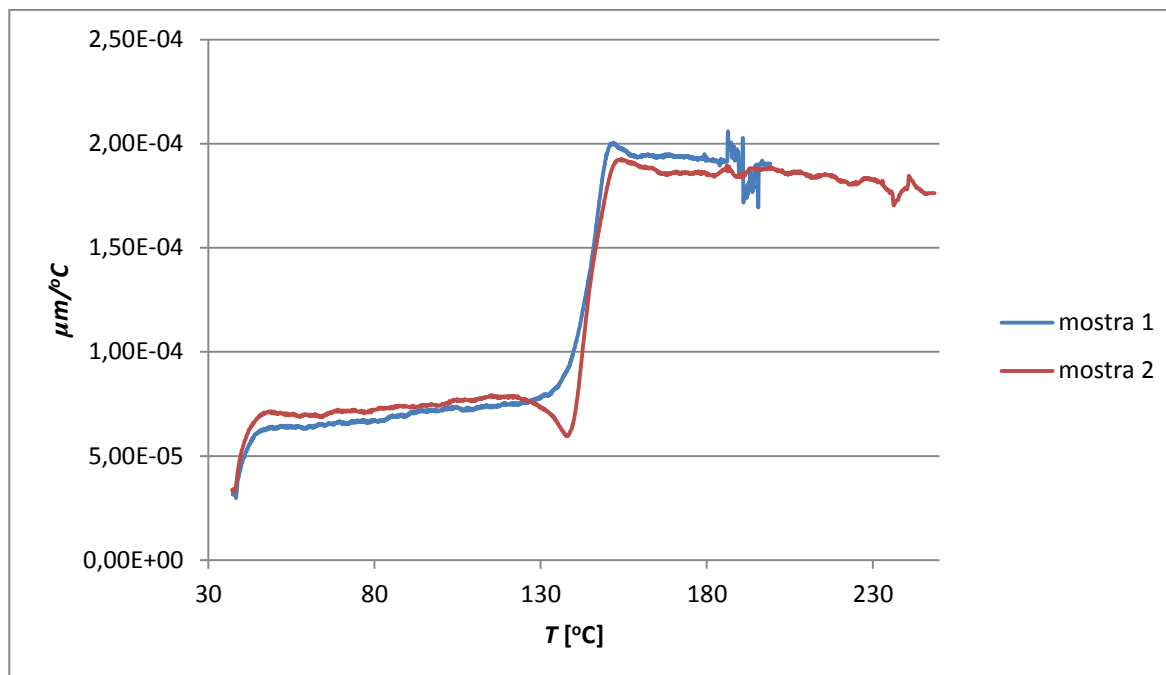


Figura 36. Estudi de T_g utilitzant el TMA. Resultats de la formulació Neta.

Alternativament al mètode ja descrit, a partir de la corba derivada, també és factible calcular α_g , α_r i el valor de la T_g com es mostra per a la formulació Neta a la Figura 36. La Taula 6 mostra, a mode recopilatori, els resultats de totes les formulacions analitzades en el present projecte. Tant a l'estat vítri com el gomós, els coeficients augmenten amb la inclusió dels SPs. Especialment per sota de T_g on les restriccions de mobilitat són molt majors, els modificants faciliten l'expansió del material ja que s'incorporen segments flexibles. A més a més, l'efecte dilatatiu es fa més important com major sigui el contingut de SP. Pel que fa a les T_g 's, tot i no coincidir estrictament amb les trobades amb el DSC (cal tenir en compte que el calibratge de temperatures de cada aparell és diferent), l'evolució de la T_g amb el %SP és el mateix.

Taula 6. Resultats del TMA per a totes les formulacions.

Formulació	$\alpha_g \cdot 10^6$ [K ⁻¹]	$\alpha_r \cdot 10^6$ [K ⁻¹]	$T_{g_{TMA}}$ [°C]
Neta	67,8	191,4	145,2
5%SP-PEGPCL	85,3	198,4	136,3
10%SP-PEGPCL	89,8	195,2	123,2
5%SP-PEG	73,9	199,7	131,2
10%SP-PEG	94,3	208,2	108,8

4.4.2. Determinació de la α_{gel}

La determinació de α_{gel} es fa a través d'assajos amb el TMA, sotmetent la formulació a una força variable al mateix temps que s'incrementa la temperatura de la mostra en un forn. La Figura 37 mostra la manera més ràpida i directa de calcular la conversió i temperatura corresponents a aquest procés: superposició a la corba de conversió a 2 °C/min.

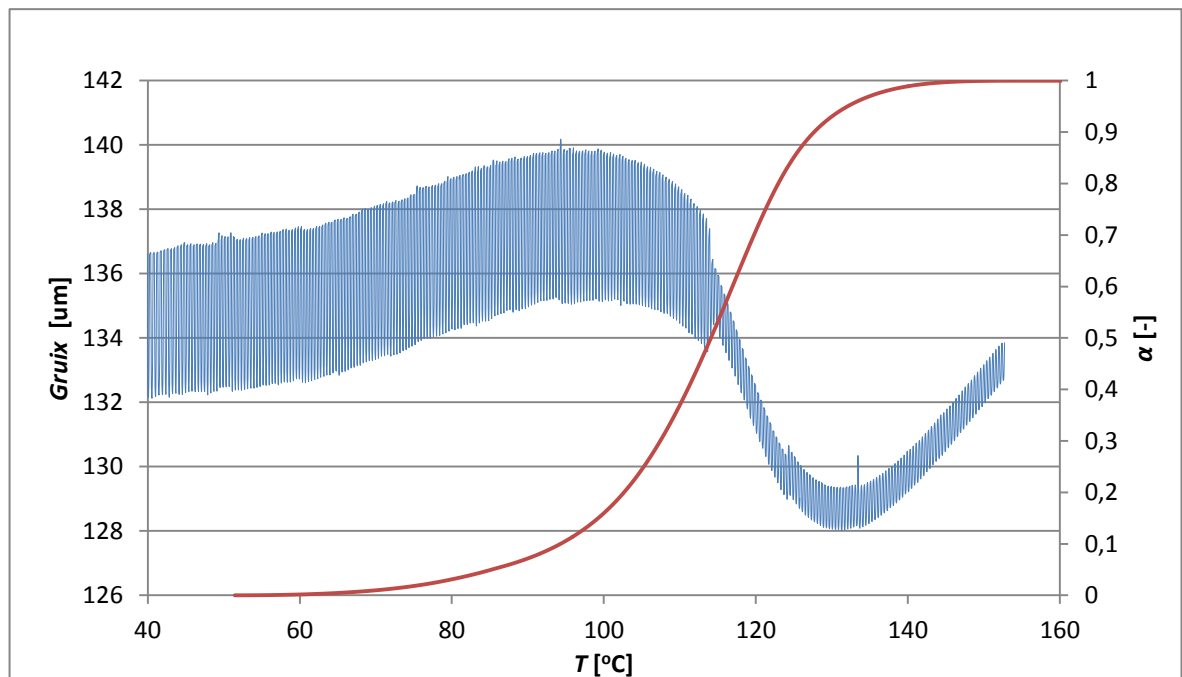


Figura 37. Determinació de α_{gel} per mitjà del TMA (formulació 10%SP-PEG).

Aplicant el procediment descrit anteriorment per a les formulacions es determinen tots els valors de gelificació i les seves temperatures corresponents, recollides a la Taula 7. En termes generals és observable com l'addició dels modificants fa augmentar el valor de α_{gel} de manera progressiva. Fonamentalment, aquest fet es pot explicar per les reaccions de transferència de cadena entre el grup carboxilat que propaga la reacció i els grups carboxílics. Aquestes reaccions dificulten o impedeixen el creixement de les cadenes i, en conseqüència, tendeixen a augmentar-ne α_{gel} ^{46,48}.

La presència del grup carboxílic pot ser resultat de la formació d'àcid a partir de la hidratació del propi anhídrid (per efecte de la humitat ambiental) o també per reacció de grups hidroxils amb l'anhídrid durant el procés de curat. A part d'aquests dos mecanismes de formació d'àcid, cal tenir present que la quantitat de grups carboxílics i hidroxils es pot veure incrementada gràcies a la reacció de regeneració de l'amina terciària^{36,49}, com ja s'ha explicat en l'apartat 3.1.3

Taula 7. Recull de α_{gel} i T_{gel} per a totes les formulacions.

Formulació	α_{gel} [-]	T_{gel} [°C]
Neta	0,42	116,5
5%SP-PEGPCL	0,46	116,8
10%SP-PEGPCL	0,63	99,2
5%SP-PEG	0,52	117,2
10%SP-PEG	0,57	116,9

4.5. Anàlisi Dinamomecànica

Tal i com mostra la Figura 38, les progressions que mostren el mòdul d'emmagatzemament (E') i de la $\tan \delta$ són les esperades i descrites en la secció 2.3.4. Observant l'evolució de $\tan \delta$ es fa evident que la incorporació dels SPs causa la disminució de la T_g . El desplaçament de les relaxacions α demostren, que els modificants aporten mobilitat a la formulació Neta tal i com s'havia interpretat mitjançant l'estudi de mostres amb el DSC. Si hom es centra en la tendència de E' a mesura que augmenta la T , es pot veure clarament com el canvi d'estat vitri a gomós hi causa una caiguda brusca.

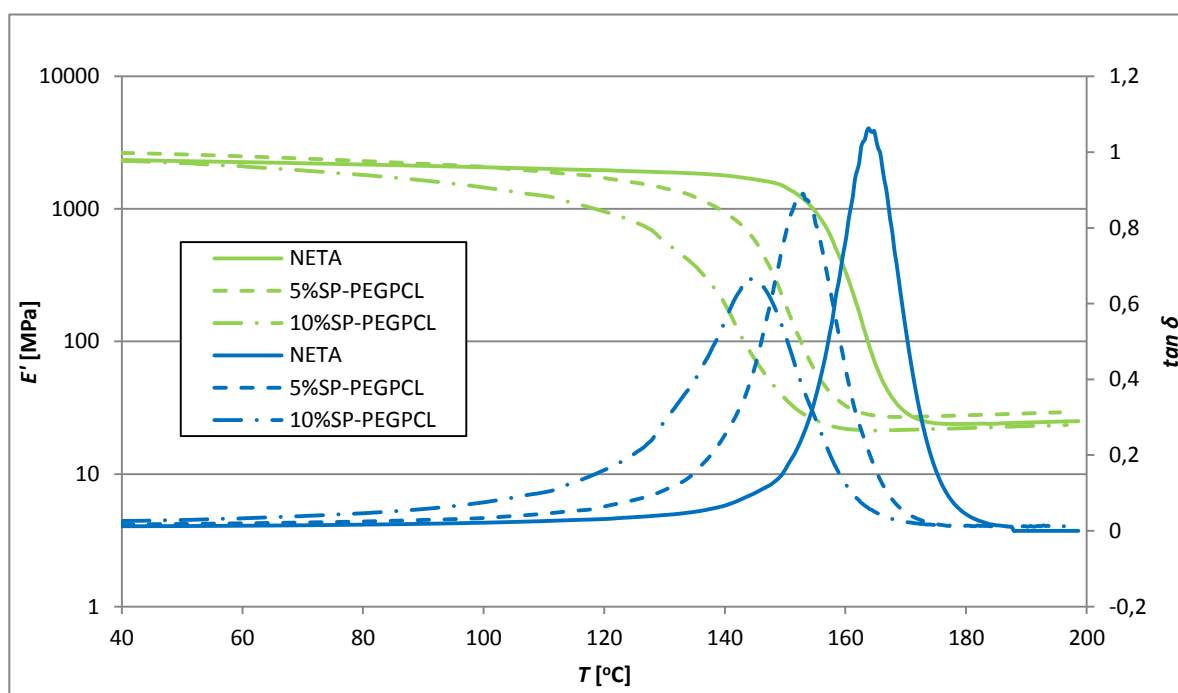


Figura 38. E' (verd) i $\tan \delta$ (blau) per a les formulacions de SP-PEGPCL a $T > T_{ambient}$

Per a cap de les formulacions de SP-PEG o SP-PEGPCL els valors dels mòduls a 40 °C (E'_{40}) canvien de manera significativa. En absència de mobilitat, el mòdul elàstic està relacionat amb la deformació d'enllaços i la intensitat de les forces de tipus intermolecular, que són del mateix ordre en tots els casos.

Tal i com es pot veure a la Taula 8, la disminució de la T_g mesurada amb DMA es dona en una proporció similar a la disminució observada amb DSC, i s'accentua amb la quantitat de SP afegit.

Respecte al mòdul relaxat (mesurat a T_g+50 °C, $E'_{r,Tg+50}$ °C), tampoc hi ha variacions molt significatives, amb valors al voltant de 25 MPa, sí que es poden veure petites diferències atribuïbles al grau d'entrecreuament. És lògic esperar que formulacions amb graus d'entrecreuament elevats presentin un E'_r major que d'altres materials amb un n_c menor. Així passa a la Figura 38, on la formulació 5%SP-PEGPCL té un mòdul relaxat lleugerament major que la Neta i la 10%SP-PEGPCL lleugerament menor, d'acord amb els n_c experimentals que es recullen en subseqüents apartats (4.7). Les formulacions amb SP-PEG presenten una disminució més notable. Tenint en compte el raonament que s'ha realitzat per al SP-PEGPCL, és d'esperar que les formulacions de SP-PEG presentin un grau d'entrecreuament menor.

Taula 8. Resultats del DTMA per a totes les formulacions.

Formulació	$T_{g^{\circ}}$ [°C]	E'_{40} [MPa]	$E'_{r,Tg+50}$ [MPa]	E [Mpa]
Neta	163,5	2344	24,5	2177
5%SP-PEGPCL	146,3	2646	28,6	2224
10%SP-PEGPCL	132,4	2301	23,0	2432
5%SP-PEG	151,8	2603	23,7	2009
10%SP-PEG	139,6	2422	20,5	2321

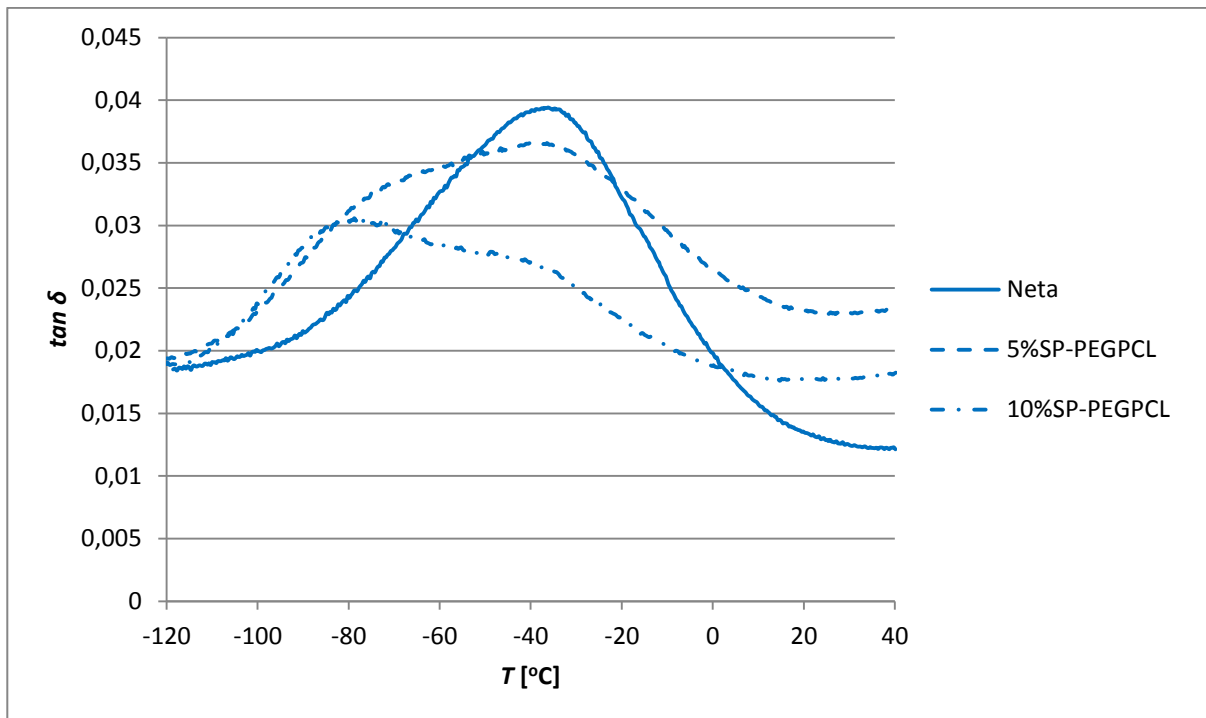


Figura 39. $\tan \delta$ per a les formulacions de SP-PEGPCL a $T \ll T_{ambient}$.

Estudiant l'evolució de la $\tan \delta$ a baixes T és possible denotar una relaxació secundària o β al voltant de -80°C corresponent al SP-PEGPCL que se superposa a una relaxació característica de la formulació Neta a -40°C , com s'aprecia a la Figura 39. Aquesta relaxació sembla indicar que a la formulació s'ha donat separació de fases i una d'aquestes és rica en SP-PEGPCL, fet que es confirmarà posteriorment a través de les imatges del SEM. Tot i que la T_{go} experimental del modificador no coincideix amb la trobada al DSC (-53°C), cal tenir present que en el calorímetre s'analitza únicament SP i en el DMTA l'estrella es troba integrada a la matriu epoxídica. Aquesta diferència de composicions explicaria, en part, la divergència entre les T_g , així com la freqüència aplicada en l'assaig de DMTA

Seguint les especificacions descrites per a la determinació del mòdul de Young, E , es representa a la Figura 40 els resultats de la formulació amb SP-PEGPCL. Com es pot veure, la millora que representa la inclusió dels SPs és notable. Especialment, les formulacions amb el 'Miktoarm' SP-PEGPCL es pot observar un increment progressiu del mòdul a mesura que es va augmentant la quantitat de modificador afegit a la matriu. Les formulacions amb SP-PEG també milloren el E respecte la Neta, tot i que es tracta d'una millora més discreta. Tots els resultats es troben recollits a la Taula 8. Tal i com s'ha indicat abans, el mòdul elàstic en l'estat rígid, en absència de mobilitat depèn de la intensitat de les forces intermoleculares i la deformació dels enllaços covalents. Possiblement la presència de les estrelles SP-PEG i SP-PEGPCL possibiliti l'establiment d'interaccions d'aquest tipus més fortes per associació de les cadenes de les estrelles, especialment en el cas de la

SP-PEGPCL. Els mòduls a 40 °C mesurats durant l'assaig oscil·latori són molt similars al mòdul de Young, però es considera més fiable la mesura del mòdul de Young mitjançant assajos de tensió-deformació.

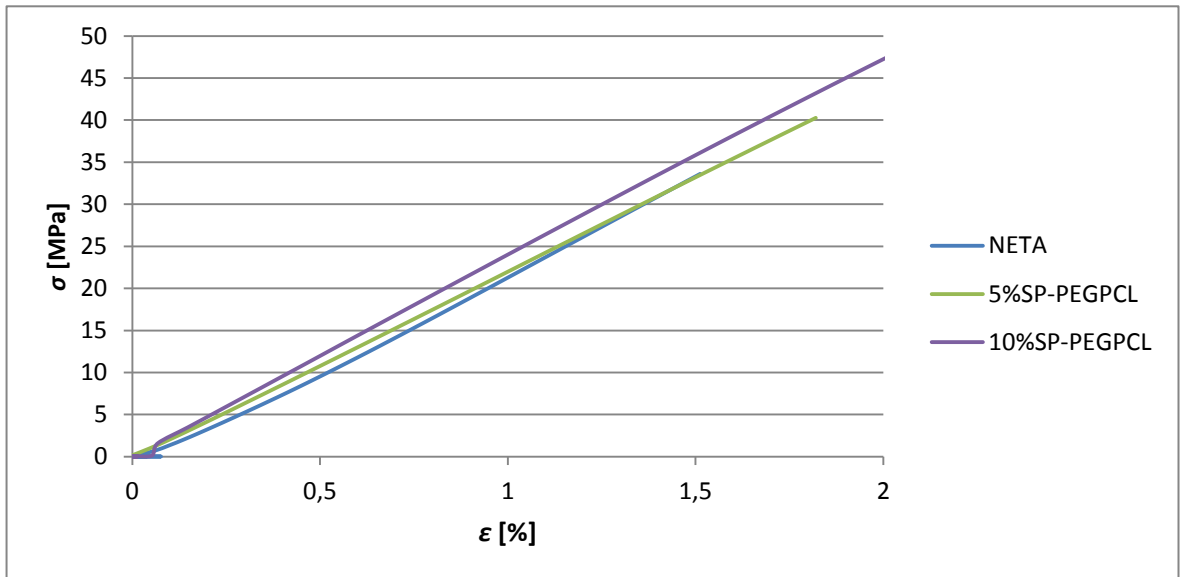


Figura 40. Determinació del mòdul de Young (E) per a les formulacions amb SP-PEGPCL.

4.6. Degradació

4.6.1. Caracterització de la degradació

Per tal de poder generar un diagrama TTT de cada formulació és necessari estudiar el procés de degradació. Aplicant els mateixos fonaments teòrics que amb la cinètica de curat, s'ha analitzat la cinètica de degradació aplicant els mètodes experimentals descrits a l'apartat 2.3.3.

La Figura 41 mostra l'efecte que té la velocitat d'escalfament sobre el procés de degradació per a la formulació 5%SP-PEG. Com més baixa sigui la β aplicada el procés es dona a temperatures més baixes però en temps molt més elevats.

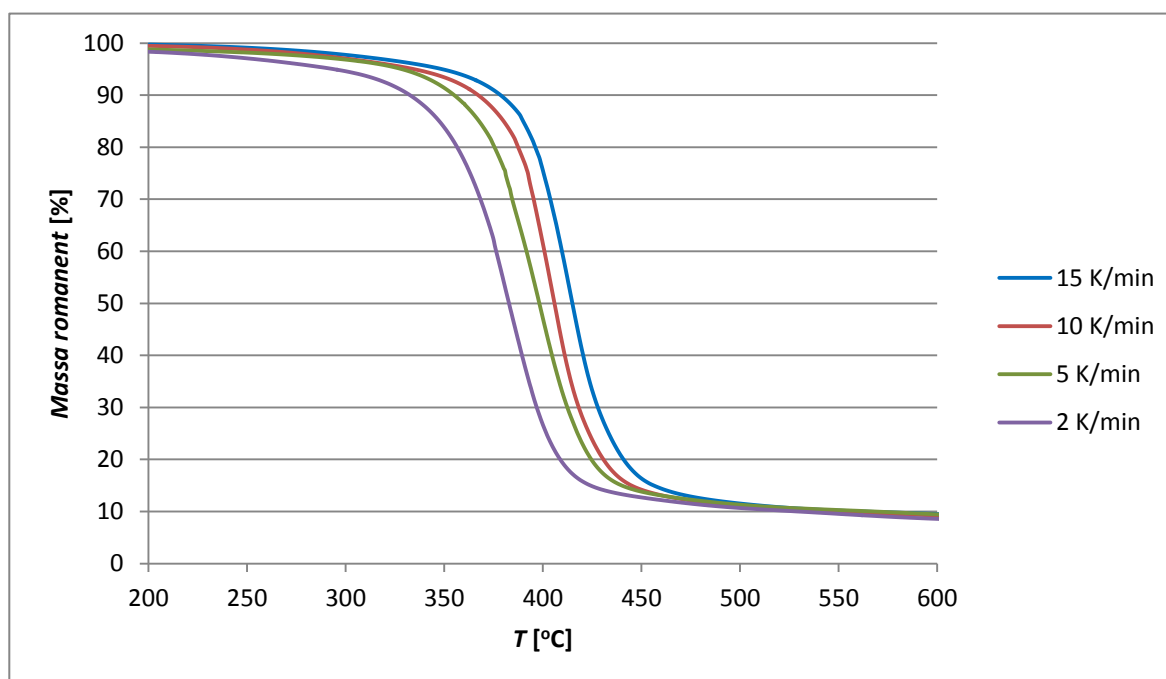


Figura 41. Resultats de la TGA a totes les β per a la formulació 5%SP-PEG.

Superposant les corbes dels materials a una mateixa β amb el mateix tipus de SP a diferents percentatges en massa és possible discriminar quin és l'efecte que té la quantitat de modificant afegit. Com es veu a la Figura 42, independentment de percentatge en què s'addicioni el SP la reacció de degradació es veu accelerada de manera gairebé idèntica i la massa residual és similar i lleugerament superior que la de la formulació Neta. Possiblement la formulació Neta, lleugerament més entrecruada, presenta una estabilitat tèrmica una mica superior que la de les formulacions modificades. L'efecte del tipus de modificant s'analitza a la Figura 43. Novament, no s'aprecien diferències significatives entre el SP-PEGPCL i el SP-PEG en termes d'acceleració de la degradació o massa residual. Tot i

que no s'expliciti en aquest treball, el mateix resultat s'obté amb les formulacions amb 10% en massa de modificant.

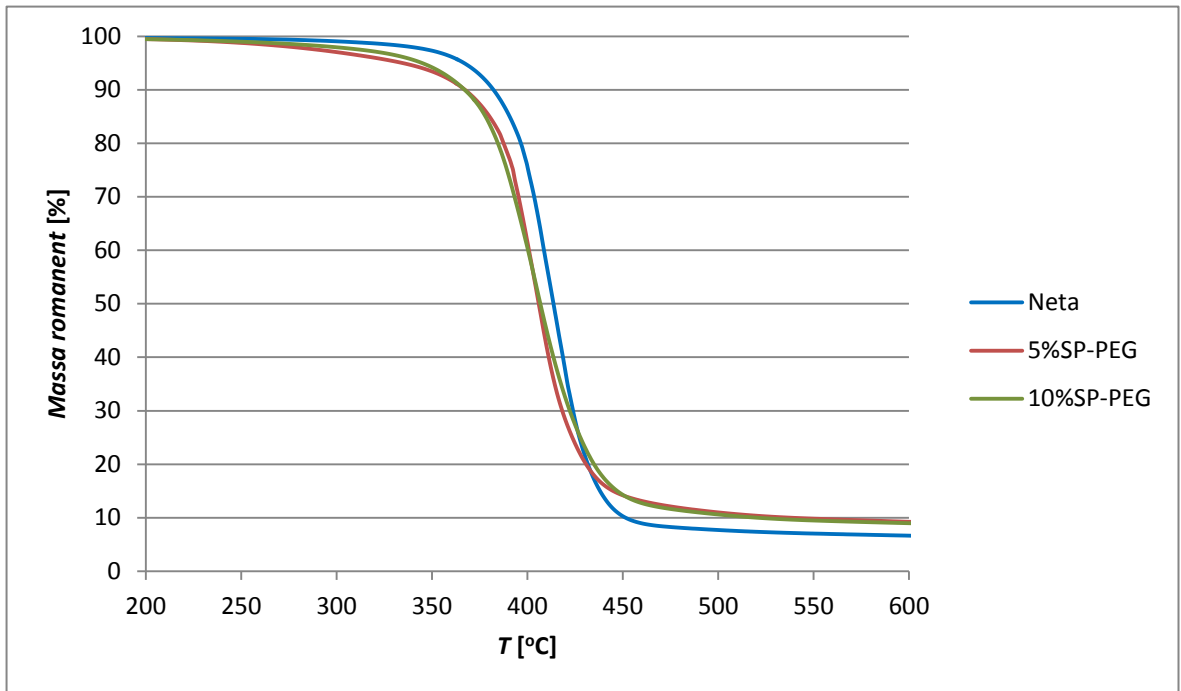


Figura 42. Efecte de la quantitat de SP afegit en l'estabilitat tèrmica ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$).

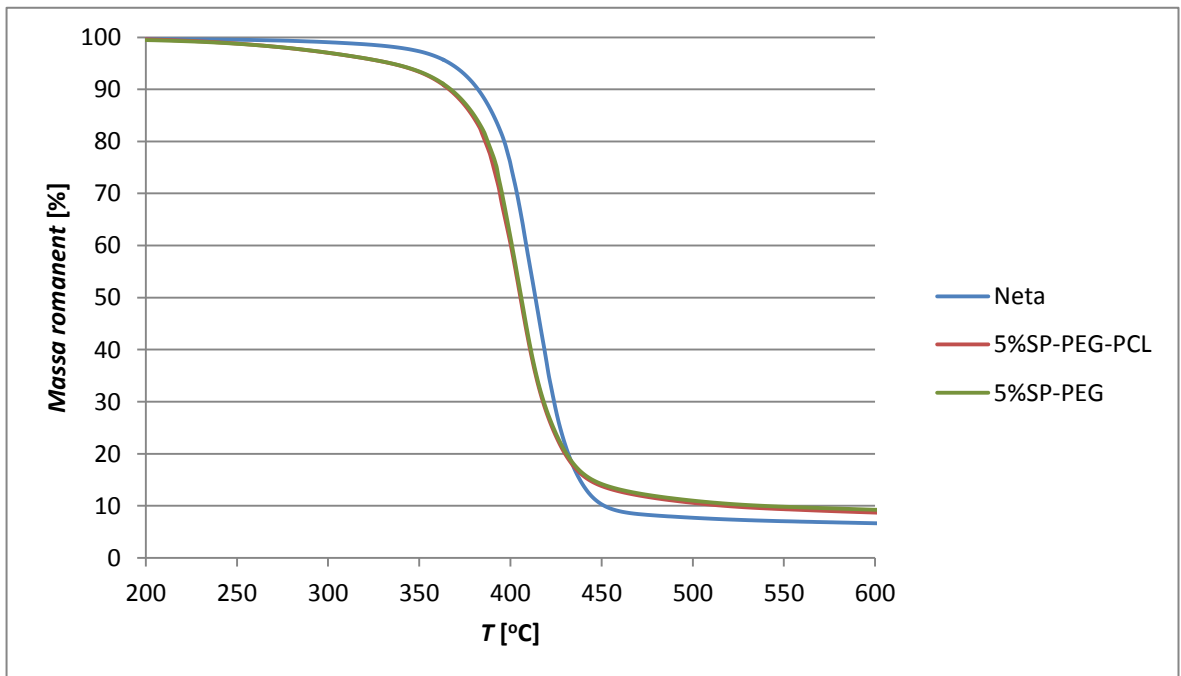


Figura 43. Efecte del tipus de SP (5%) en l'estabilitat tèrmica ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$).

Per mitjà de la TGA també es pot estudiar quina és la temperatura de màxima velocitat de degradació, $T_{m\grave{a}x}$. Com es pot veure a la Figura 44 el procés és dependent de la velocitat d'escalfament aplicada, desplaçant-se cap a temperatures més elevades en augmentar la β . Addicionalment la Taula 9 recull les $T_{m\grave{a}x}$ de totes formulacions a 5 i 10 °C/min. Tal i com s'ha esmentat, ni la naturalesa del SP ni el percentatge en què aquest s'afegeix influeixen significativament en $T_{m\grave{a}x}$, que es troba entorn dels 400 °C per a una velocitat de 10 °C/min per a totes les formulacions amb l'excepció de la Neta que al ser lleugerament més estable té una $T_{m\grave{a}x}$ una mica superior.

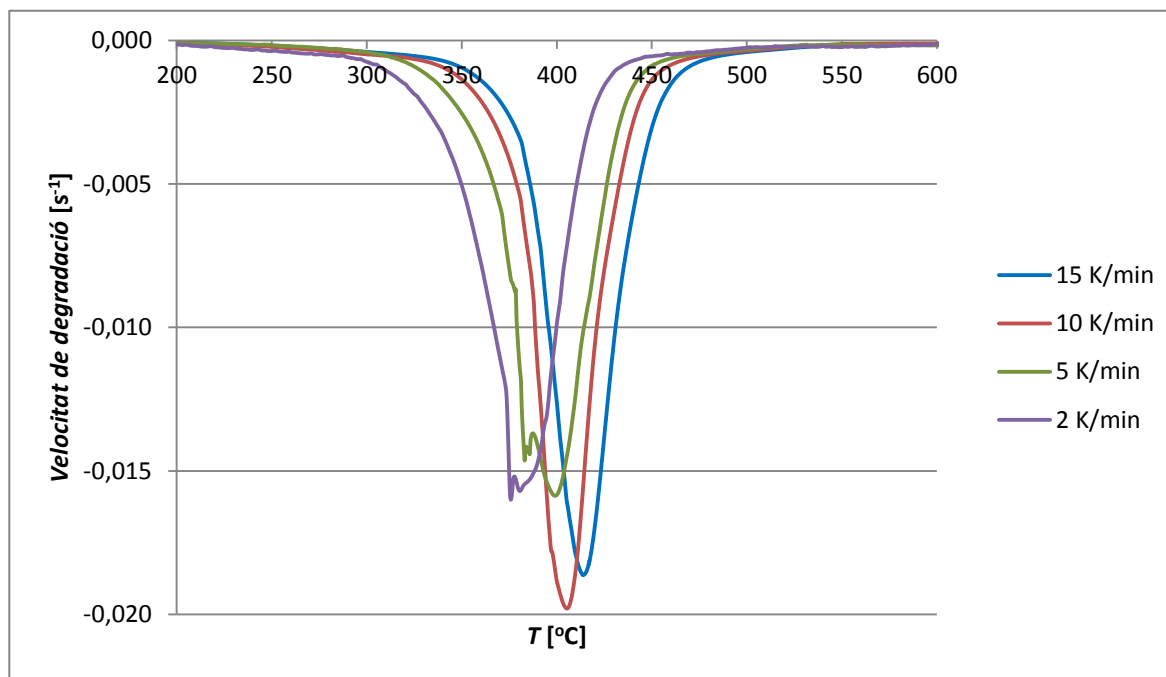


Figura 44. $T_{m\grave{a}x}$ de degradació a totes les β per a la formulació 5%SP-PEG.

Taula 9. Resum de les $T_{m\grave{a}x}$ degradació.

Formulació	$T_{m\grave{a}x}$ [°C]	
	$\beta = 5$ °C/min	$\beta = 10$ °C/min
Neta	401,1	416,6
5%SP-PEGPCL	393,0	405,5
10%SP-PEGPCL	385,6	400,7
5%SP-PEG	399,1	405,3
10%SP-PEG	393,3	405,1

4.6.2. Model cinètic de degradació

Anàlogament a l'estudi del model cinètic fet per al curat, s'han tractat les dades de degradació per a extreure'n el model que millor descriu el procés. La bona correlació observada en la Figura 45, demostra la bondat del mètode emprat. De la mateixa manera, la similitud entre els valors d'energies d'activació isoconversionals i les obtingudes amb el model, recollides a la Taula 10, reforcen la validesa del model. Les energies d'activació s'incrementen lleugerament en afegir els SPs, d'acord amb la diferent estabilitat dels sistemes modificats respecte de la formulació Neta.

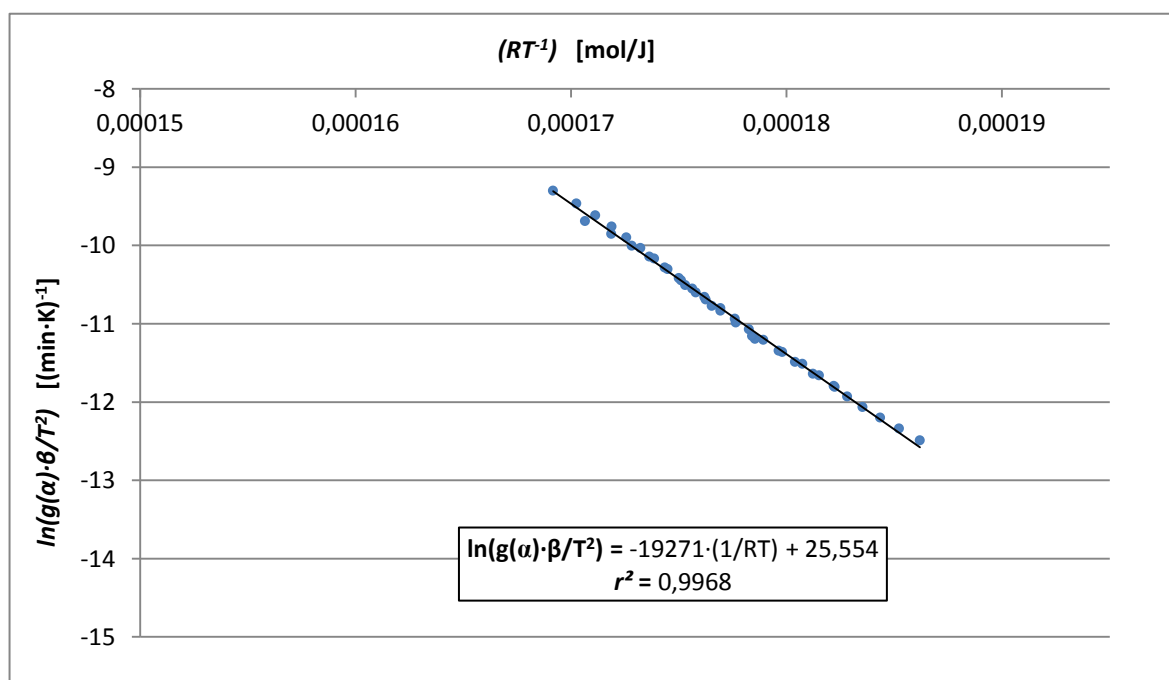


Figura 45. Ajust del model cinètic de degradació per a la formulació 10%SP-PEG (T en K).

Taula 10. Resum paràmetres del model cinètic de degradació per a totes les formulacions.

Formulació	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>E_{iso}</i>	<i>E_{model}</i>	<i>ln(A)</i>	<i>r</i> ²
Neta	1,977	0,023	182,0	182,0	32,35	0,9897
5%SP-PEGPCL	1,780	0,220	192,9	193,0	31,71	0,9937
10%SP-PEGPCL	1,879	0,121	194,6	194,4	34,00	0,9915
5%SP-PEG	1,757	0,243	200,2	199,7	34,83	0,9711
10%SP-PEG	1,945	0,055	193,0	192,7	33,30	0,9968

4.7. Determinació de la concentració de punts d'entrecreuament

D'acord amb el que s'ha explicat a l'apartat 2.3.6 s'ha avaluat la densitat de les mostres un cop curades. Els valors a temperatura ambient (ρ_0) i a la temperatura d'avaluació del mòdul relaxat (ρ_T), aproximadament 50°C per damunt de la T_{g^∞} , es recullen a la Taula 11. Com es pot veure, no s'aprecien diferències importants respecte la formulació Neta i, com s'havia previst inicialment, a temperatura ambient les densitats de tots els materials es troben entorn de 1,2 g/cm³.

La taula també incorpora els coeficients de dilatació en estat vitri i relaxat i el mòdul d'emmagatzemament relaxat. El conjunt de dades permet calcular la densitat d'entrecreuament experimental mitjançant l'equació (19). Tot i que ja s'ha comentat en l'apartat corresponent, l'augment dels coeficients d'expansió, α_g i α_r observat es pot relacionar amb el guany de flexibilitat en afegir els SPs.

Respecte a la concentració de punts d'entrecreuament, en termes generals disminueix amb la quantitat de modificant afegit a la matriu. Això pot explicar-se per la presència dels grups hidroxil incorporats que poden participar en el procés de polimerització a través de reaccions amb l'anhidrid i a través de reaccions de transferència de cadena, disminuint l'entrecreuament¹³. De la mateixa manera, la regeneració de l'amina terciària pot portar a la formació de més finals de cadena, que disminuirien la densitat d'entrecreuament, presentant les formulacions menys punts d'entrecreuament dels que es podrien esperar en teoria.

Taula 11. Resultats de les densitats de les mostres i de la concentració de punts d'entrecreuament.

Formulació	ρ_0 [g/cm ³]	ρ_T [g/cm ³]	$\alpha_g \cdot 10^6$ [K ⁻¹]	$\alpha_r \cdot 10^6$ [K ⁻¹]	$E'_{r, Tg+50}$ °C [MPa]	n_c , teòrics [mols/kg]	n_c , exp. [mols/kg]
Neta	1,179	1,122	67,8	191,4	24,5	2,64	1,26
5%SP-PEGPCL	1,185	1,114	85,3	198,4	28,6	2,50	1,48
10%SP-PEGPCL	1,183	1,116	89,8	195,2	23,0	2,38	1,19
5%SP-PEG	1,186	1,119	73,9	199,7	23,7	2,42	1,22
10%SP-PEG	1,189	1,105	94,3	208,2	20,5	2,40	1,07

4.8. Construcció del diagrama TTT

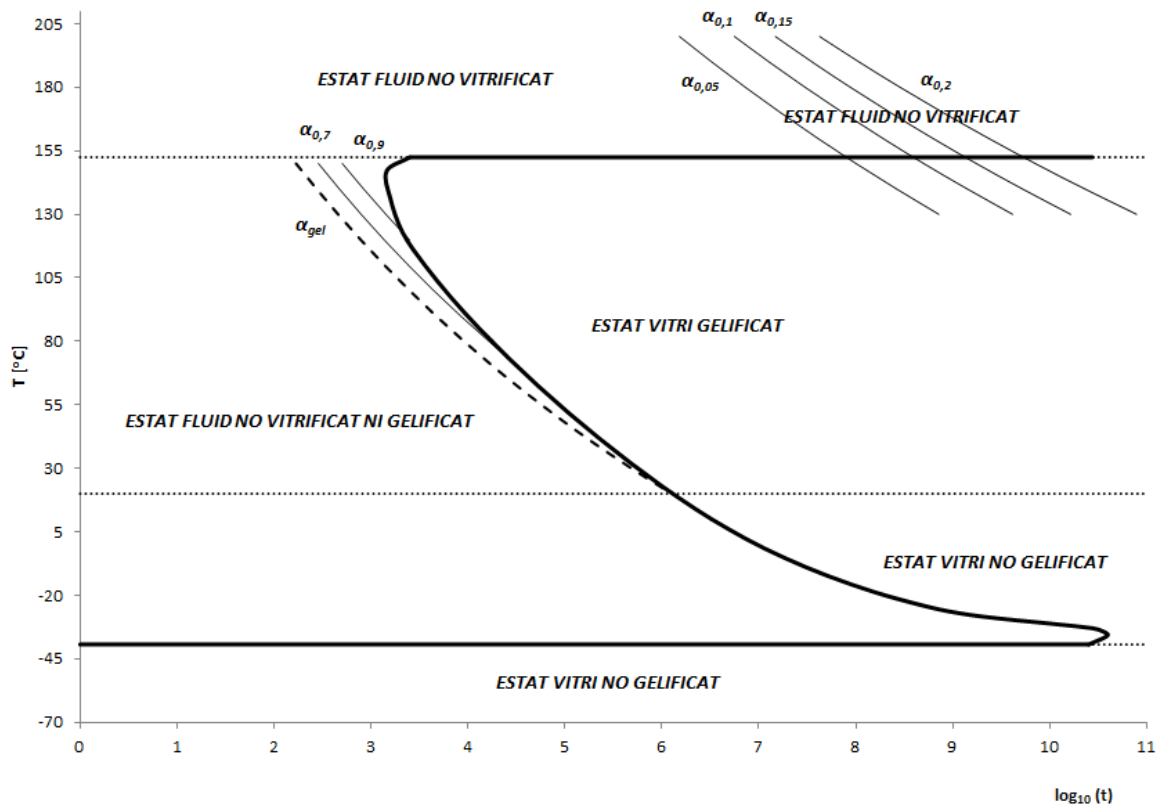


Figura 46. Diagrama TTT experimental per a la formulació Neta.

La Figura 46 mostra el diagrama TTT de la formulació Neta que s'ha obtingut a partir de totes les dades determinades al llarg del projecte. En el diagrama s'indiquen els diferents estats en què es trobaria la formulació si es deixés curar de manera isoterma durant un temps concret. Malgrat que no es mostren, s'ha obtingut un diagrama com aquest per a totes les formulacions.

En el diagrama experimental poden observar-se les tres temperatures representatives T_{g^∞} ($\approx 150^\circ\text{C}$), $_{gel}T_g$ ($\approx 20^\circ\text{C}$), la T_{g0} ($\approx -40^\circ\text{C}$) i també la T_g per a cada temperatura de curat. S'han representat les corbes isoconversionals de curat per a $\alpha \geq \alpha_{gel}$ i algunes isoconversionals de degradació. Amb les dades contingudes en el diagrama es podrien establir les condicions necessàries per dur a terme un curat en les condicions desitjades. Per exemple es podria saber a quines condicions s'han d'emmagatzemar les formulacions per que no prepolimeritzin, el temps abans de que el material gelifiqui, les condicions per assolir un curat complet i fins i tot algunes propietats finals del material obtingut com la seva estabilitat tèrmica i T_g .

4.9. Resistència a l'impacte

L'objectiu final d'aquest projecte és la millora de la resistència a l'impacte de les resines epoxi-anhídrid mitjançant la inclusió de SPs. Aplicant el procediment experimental descrit a l'apartat 2.3.7 s'ha determinat la resistència a l'impacte nou provetes curades de cadascuna de les formulacions.

Els resultats experimentals es presenten a la Figura 47, on es pot veure com els modificants afegits incrementen clarament la quantitat d'energia que el material pot absorbir abans de fracturar-se. La millora de la tenacitat augmenta amb la quantitat de modificant afegit. Mentre que no s'aprecien grans diferències entre les formulacions amb un 5% de SP i la Neta, les formulacions amb un 10% de SP mostren una resistència molt major. En especial, la formulació 10%SP-PEGPCL que presenta un resultat molt millorat.

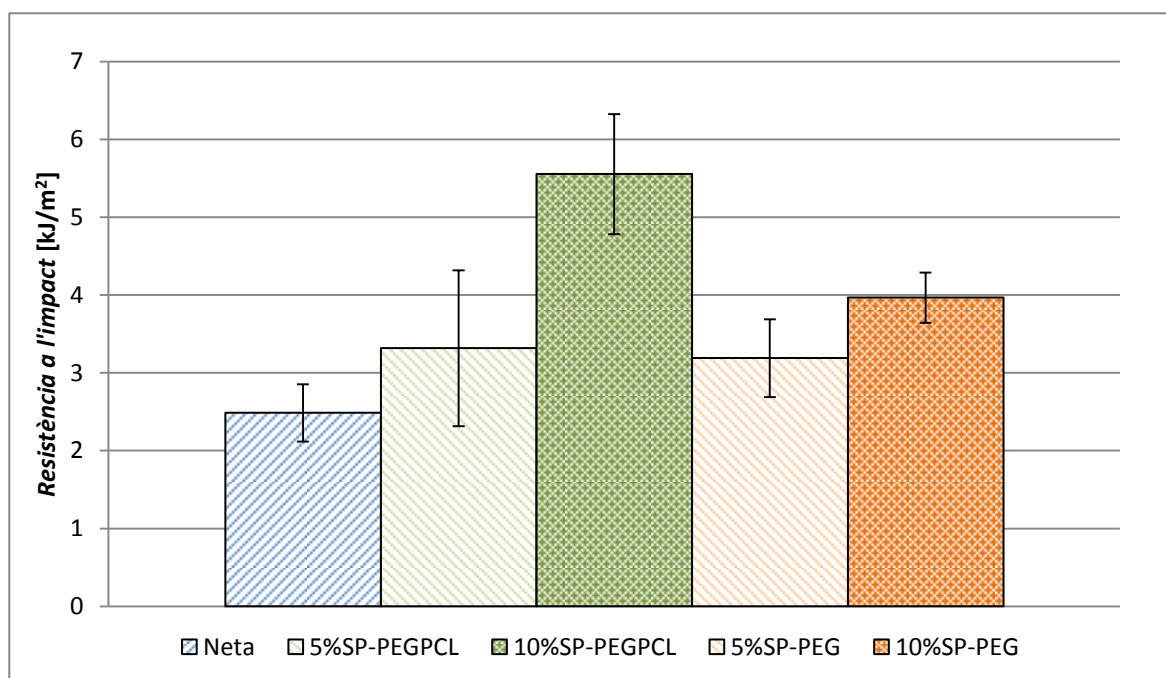


Figura 47. Valors de resistència a l'impacte obtinguts experimentalment.

La millora discreta que presenten les dues formulacions amb un 5% de modificant es pot explicar pel fet de que els modificants en quantitats inferiors aquest percentatge son parcialment solubles en la matriu epoxídica. En canvi, en anar afegint més quantitat de modificant la millora significativa té com a principal motiu l'aparició d'una segona fase rica en SP. En donar-se la separació de fases l'energia que rep el material durant un impacte és absorbida, a més de per la matriu epoxídica, per la interfície entre ambdues fases i per la pròpia partícula. El paper de la interfície és, precisament, transmetre l'impacte a la fase rica en SP, que absorbeix millor l'energia per ésser més flexible que la matriu.

Si ens fixem en les formulacions amb un 10% de modificant, és clar que el 10%SP-PEGPCL fa incrementar d'una manera molt més important la resistència. Això és degut, possiblement, a la presència de braços hidrofòbics i hidrofílics que faciliten la separació de fases formant una dispersió dins la matriu. En canvi, per a la formulació 10%SP-PEG, el menor nombre de braços substituïts i, per tant, el major nombre de grups hidroxils no modificats, permeten una major compatibilitat amb la matriu, dificultant l'aparició de fases separades.

4.10. Morfologia

La Figura 48 mostra algunes imatges capturades amb SEM (secció transversal) de les provetes que han resultat tenir uns resultats òptims a l'assaig d'impacte, així com la Neta. Per a la formulació Neta es veu com la superfície de trencament és força llisa en comparació amb les altres dues formulacions presentades. Les provetes amb un 10% de modificant, independentment del tipus, mostren una naturalesa multi-planar que denoten l'existència de deformació plàstica com a conseqüència de la fractura. Aquest fet es posa de manifest especialment en la formulació 10%SP-PEGPCL, cosa que està en concordança amb la millora substancial de la resistència a l'impacte.

Si es centra l'atenció en la Figura 49, a 20.000 magnificacions, és fàcilment observable l'existència d'unes nanopartícules esfèriques, distribuïdes de manera uniforme al llarg de tota la matriu. La formulació del 10%SP-PEG (48-c) presenta unes nanoestructures blanques corresponents a la fase rica en PEG. Per a la formulació amb un 10%SP-PEGPCL (48-b) s'hi pot veure, a més a més, unes altres partícules més fosques corresponents al PCL. Aquest resultat confirma el caràcter amfifílic de les estrelles amb de PEG i PCL.

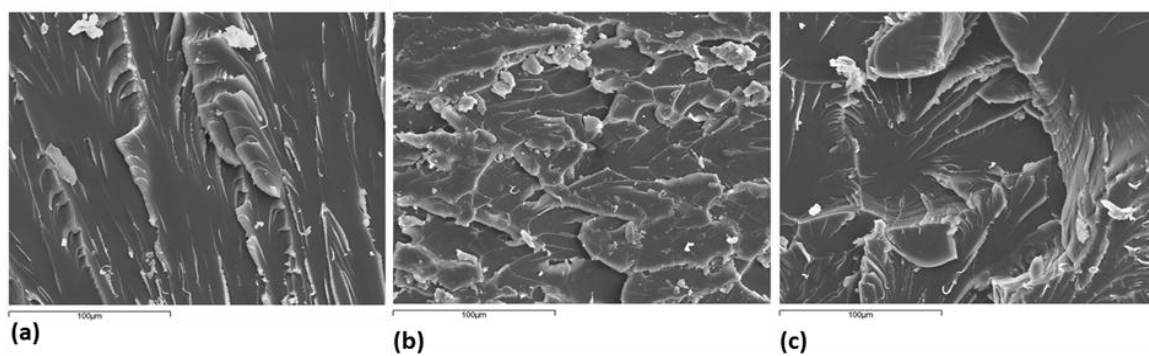


Figura 48. Imatges obtingudes a 500x per mitjà del SEM: (a) Formulació Neta, (b) 10%SP-PEGPCL, i (c) 10%SP-PEG.

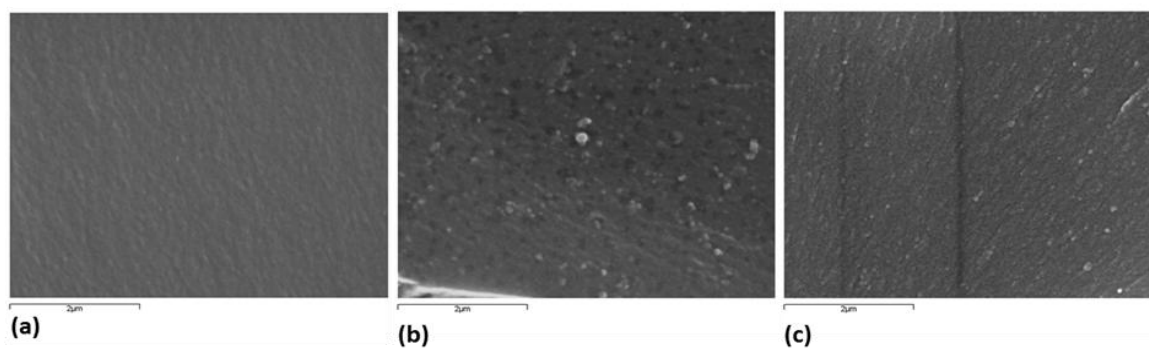


Figura 49. Imatges obtingudes a 20.000x per mitjà del SEM: (a) Formulació Neta, (b) 10%SP-PEGPCL, i (c) 10%SP-PEG.

Avaluació de l'impacte ambiental

En aquest projecte s'han tingut en compte aspectes mediambientals, tal i com marquen les directrius de l' Escola en la realització de Projectes de Final de Carrera i d'acord amb el concepte de sostenibilitat que ha de regir en qualsevol projecte.

La protecció de components valuosos com per exemple *microxips*, es realitza sovint amb resines epoxi convencionals de difícil degradació. Això impossibilita la reutilització del component d'interès ja que seria necessari aplicar una temperatura massa elevada per a extreure novament la resina. Mitjançant l'ús de resines modificades amb SPs seria possible assolir un estat gomós a temperatures més baixes i, per tant, menor despesa tèrmica, ja que presenten una T_g més baixa. A més a més la inserció de modificants amb enllaços ester podria facilitar l'eliminació del recobriment de forma controlada, tant per via química com tèrmica. Així, el component important no queda malmès i es pot reutilitzar, allargant-ne el cicle de vida. La reutilització de components implica una disminució de l'energia i emissions inherents al seu procés de fabricació així com un estalvi econòmic.

Les epoxi també són usades abastament per a obtenir pintures en estat sòlid o líquid amb baixa emissió de components orgànics volàtils (VOC). Les pintures amb dissolvent poden emetre substàncies a l'atmosfera que són potencialment perjudicials per a la mateixa i per a la salut humana. En aquest sentit, la millora de les propietats de les resines epoxi pot resultar de gran utilitat per a disminuir la quantitat de VOC, facilitant el compliment d'una legislació cada cop més restrictiva.

En referència a la part experimental del projecte, cal dir que durant tot l'estudi s'ha tingut cura de dipositar els residus (restes de material, vials, etc.) en els dipòsits habilitats per a aquest ús. Posteriorment, tots els residus s'han enviat a les plantes d'eliminació pertinents per a aplicar-los el tractament idoni sota les condicions adequades.

Avaluació econòmica

S'ha realitzat un estudi econòmic respecte la despesa total del present projecte. En total s'han tingut en compte tots els aspectes que han implicat algun tipus d'inversió. Aquests aspectes es poden classificar en quatre grups fonamentals:

- a) Despeses d'instrumentació.
- b) Despeses de reactius.
- c) Despeses de personal.
- d) Altres despeses.

Com a despeses d'instrumentació s'han contemplat els preus per assaig de totes les tècniques emprades i descrites a la secció 2.3.

El càlcul de la despesa total de reactius s'ha fet en base a la quantitat gastada de cada producte. S'ha estimat que s'han utilitzat uns 20 g de formulació per a poder realitzar tots els assajos necessaris. A partir d'aquí, prenent com a referència les dades de composició de les diferents formulacions, recollides a la Taula 1, s'ha extret les quantitats totals gastades de cada reactiu. Prenent els preus de referència que es troben als webs dels distribuïdors s'ha calculat el preu total. No s'ha calculat el preu dels SPs, que han estat sintetitzades per un grup de recerca de la URV amb el qual es col·labora de manera regular.

Dins de despeses de personal s'ha considerat l'equip de recerca format per dos directors de projectes i un investigador tècnic. Per al càlcul de les hores de dedicació s'ha comptat el temps en ensenyar a l'investigador com utilitzar adequadament les tècniques experimentals, les taques de supervisió al llarg de tot el projecte i el suport a la interpretació de resultats. Pel que fa a l'investigador, el còmput d'hores s'ha fet tenint en compte el temps de recerca bibliogràfica, el de desenvolupament de la fase experimental, el de tractament i interpretació de dades. Aproximadament, per a cada director s'han estimat unes 20 hores i per a l'investigador sobre les 240.

A part de tot l'equip d'anàlisi i reactius també s'han utilitzat material de laboratori divers (espàtules, picnòmetres...). A més a més, la realització dels assajos comporta una despesa d'electricitat i, en alguns casos, de N₂ d'inertització. Tots aquests conceptes s'han agrupat dins la citada categoria i aproximadament suposen una despesa de 550€.

La Taula 12, Taula 13 i Taula 14, presents a continuació, detallen les dades econòmiques del projecte:

Taula 12. Detall de despeses d'instrumentació.

Despeses d'instrumentació					
Equip	Assaig	n° assajos/formulació	n° formulacions	€/assaig	Total [€]
DSC	Cinètica curat	4	5	50	1000
	Determinació T_{g0}	2	5	50	500
	Determinació $T_{g\infty}$	2	5	50	500
TMA	Determinació α_{gel}	1	5	50	250
	Estudi de dilatacions	2	5	50	500
TGA	Cinètica degradació	4	5	50	1000
DMTA	Determinació E'_r , E'_g i $\tan\delta$	2	5	100	1000
	Determinació E	1	5	50	250
FTIR	Mostres curades	1	5	25	125
	Curat isotèrmic	1	5	50	250
IMPACTE	Resistència impacte	1	5	15	75
SEM	Morfologia	1	5	80	400
Total instrumentació [€]					5850

Taula 13. Detall de despeses de reactius.

Despeses de reactius			
Concepte	Quantitat [kg] [ml]*	€/kg, €/ml*	Total [€]
DGEBA	0,068	168	11,42
MHHPA	0,061	186,8	11,39
BDMA	1,6*	3,1*	4,96
Total instrumentació [€]			27,78

Taula 14. Detall de despeses de personal.

Despeses de persona				
Càrrec	Quantitat de recursos	€/h	Dedicació [h]	Total [€]
Director de projecte	2	40	25	2000
Investigador tècnic	1	10,5	240	2520
Total personal [€]				4520

El cost total del projecte s'obté a partir de la suma de les tres despeses totals parcials. A aquest valor cal afegir-li els 550€ que s'han considerat de material auxiliar i altres. Així doncs, la despesa total del projecte ascendeix a un total de 11.000€. La Figura 50 mostra un diagrama de sectors en el que es representa la contribució percentual de cadascun dels quatre grups considerats al total del projecte. Com es fa evident, les despeses més importants es donen en personal i en la part experimental.

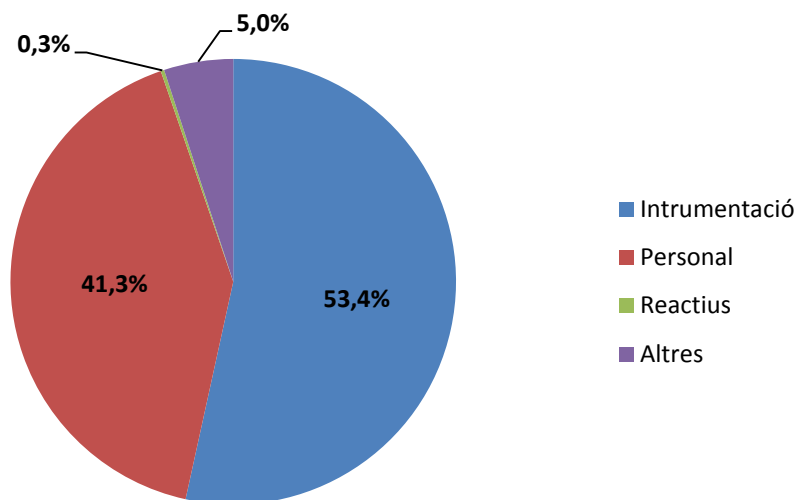


Figura 50. Desglossament de la despesa total del projecte.

Conclusions

Al llarg d'aquest projecte s'ha acomplert el principal objectiu proposat, que era la síntesi i caracterització de sistemes epoxi-anhídrid modificats amb polímers estrella. L'estudi ha inclòs l'anàlisi de les propietats tèrmiques i mecàniques de les formulacions curades així com la caracterització del procés de curat per mitjà de tècniques calorimètriques i espectroscòpiques. Finalment, per a totes les formulacions, s'han realitzat els diagrames TTT que ajuden a entendre els diferents estats en què es troba un material determinat durant el seu curat.

De la caracterització del curat i la seva cinètica s'ha vist com la inserció de SP amb grups hidroxils terminals acceleren el procés de formació de la xarxa tridimensional. Són precisament aquests grups hidroxil els que faciliten la incorporació dels SPs dins la matriu epoxi-anhídrid a través de reaccions d'esterificació i de transferència de cadena. De retruc, la incorporació de grups flexibles condueix a un augment de la conversió de gelificació i a una disminució de la $T_{g^{\infty}}$.

Finalment, s'ha vist com els materials sintetitzats presenten una millora significativa de la resistència a l'impacte degut a l'existència de separació de fases. D'entre totes les formulacions, el millor resultat s'ha obtingut afegint com a modificant el '*miktoarm*' amfifílic amb braços de poli(etilenglicol) i poli(ϵ -caprolactona) de diferent caràcter hidrofílic/hidrofòbic.

Agraïments

En primer lloc vull agrair als professors Xavier Ramis i Xavier Fernández pel seu suport al llarg de tot el projecte en tots els seus àmbits. Gràcies per haver-me donat la possibilitat de fer el PFC a Màquines i Motors Tèrmics i per la vostra paciència, predisposició i flexibilitat. Abans de deixar el laboratori, m'agradaria mostrar-li el meu agraïment a la professora Ana Cadenato, qui em va oferir l'opció d'entrar com a becari al departament fa uns anys. Tampoc em vull deixar de donar-te les gràcies a tu, Vanessa, per les moltes converses que hem tingut al laboratori i els riures que hem compartit. Gràcies a tots quatre.

Evidentment, a la meva mare i al meu pare: moltes gràcies, mil!! Gràcies per recolzar-me en TOT i per tot el que m'heu ensenyat, que això no s'aprèn enlloc més que a casa! A la iaia, perquè ets la nostra fan número 1 i no sé amb qui em barallaria si no fos per tu. Tambien a ti yaya, que acabas de dejarnos. ¡Sabes que te querré siempre y te llevaré conmigo!. Josep i Xavi, què voleu que us digui? sou uns cracks i uns referents per a mi (en tots els aspectes). Gràcies per ser-hi sempre i per no fer-me sentir excessivament el 'enano' que sóc i sempre seré! A tots vosaltres, els qui esteu aquí i els que ja no hi sou, us estimo molt, moltíssim! Gràcies per ser com sou!

No em podria perdonar no donar les gràcies a les dues persones que més han influït en la meua vida acadèmica. Mayte, Jaume, si no fos per l'interès que inculqueu als vostres alumnes amb la Química i les Matemàtiques, jo no hauria triat Enginyeria Química ni seria el freak que sóc avui. Espero que el temps no canviï la vostra manera de fer. Gràcies!

Ruth, Ester, Xavi... no sé què dir-vos ni com agrair-vos tot el que heu fet per mi des que us conec. Sou de les millors persones amb les que m'he topat a la vida i no podria estar sense vosaltres. Gràcies pel vostre bon humor, en especial a tu Xavi, per totes les nostres conyes estúpides (des del "perdona tens hora?" passant pel "Ooh! Quina peena!"). Espero no perdre't perquè ets un GRAN amic i una millor persona! Menció especial a la meua "Partner": quan tornes? Deixa ja London, que necessito la meua St. Peter a Barcelona per anar a voltar i per a preguntar-te "recordes aquell dia que et vaig dir...?". No cal que t'ho digui, però... ET TROBO A FALTAR, joder!!

Maite, Diana, Laura, Dani, Alberte, Lluís i molts altres de la carrera. Sense la vostra amistat, puc assegurar-vos que els 5 anys s'haurien fet infumables. Sou la millor companyia que podria haver triat per aquest viatge!

Moltes gràcies també a tot el grup MACROM per haver-me adoptat i per fer-me sentir com un més. Gràcies Núria, Lourdes, Elsa, Cinthia (pendejaaa!), Marta, Mari i, en especial, gràcies Raquel (tú ya sabes por qué!)

Aunque podría meterte en el mismo saco que MACROM, me tomo la licencia de ponerte a parte, David. Quisiera agradecerte todo lo que has hecho por mí desde que nos conocimos allá por el 2010. En todos estos años has estado ahí día tras día, ayudándome en todo. Con poca gente me entiendo tan bien como lo hacemos tú y yo, y poca gente sabe lo que es tener a un amigo como tú cerca. Prometo mantener el nivel de paridas, intentar aprender a llevar el ritmo con la guitarra y hacer mejor mi papel de manager de Alquimia!! #Gracias

Para acabar, quisiera agradecer a unas cuantas personas que conocí en CETaqua. Al profesor Jose Luis Cortina, por pensar que podía ser un buen candidato para cubrir la vacante en la empresa. A Susana y Ramón, muchas gracias por lo bien que os habéis portado conmigo y brindarme vuestra amistad. Sois unas personas excepcionales y es un verdadero lujo teneros como amigos. Gracias también por darme el coñazo con el PFC, porque me habéis animado en todo momento a redactar y a terminarlo ASAP. ¡¡Se os quiere!! Marc, gràcies per confiar en mi pel WATMATIN i preocupar-te en aconseguir que pogués quedar-me més temps amb vosaltres. Quan vulguis ens marquem un San Sebastián-2! Moltes gràcies Laura, per les xerrades múltiples, les birres múltiples i per donar-me suport a la recta final amb els pompons! Ets un sol, ja ho saps ☺

Bibliografia

1. *Thermosetting polymers*. New York. Dekker, 2002.
2. Ramis, X. & Salla, J. M. Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **35**, 371–388 (1997).
3. Enns, J. B. & Gillham, J. K. Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets. *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 2567–2591 (1983).
4. Irfan, M. H. *Chemistry and Technology of Thermosetting Polymers in Construction Applications*. Netherlands. Springer 1998.
5. Tomalia, D. A. & Fréchet, J. M. J. Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **40**, 2719–2728 (2002).
6. Marcos, M. & Morán, M. Polímeros Dendríticos. *An. Real Soc. Esp. Quím.* **105**, 103–110 (2009).
7. Jansen, J. F. G. A., de Brabander-van den Berg, E. M. M. & Meijer, E. W. Encapsulation of Guest Molecules into a Dendritic Box. *Science* **266**, 1226–1229 (1994).
8. Demanuele, A. & Attwood, D. Dendrimer-drug interactions. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **57**, 2147–2162 (2005).
9. Boogh, L., Pettersson, B. & Månson, J.-A. E. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins. *Polymer* **40**, 2249–2261 (1999).
10. Mezzenga, R., Boogh, L. & Månson, J.-A. E. A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* **61**, 787–795 (2001).
11. Gao, C. & Yan, D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 183–275 (2004).
12. Fernández-Francos, X., Santiago, D., Ferrando, F., Ramis, X., Salla, JM., Serra, A., Sangermano, M. Network structure and thermomechanical properties of hybrid DGEBA networks cured with 1-methylimidazole and hyperbranched poly(ethyleneimine)s. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **50**, 1489–1503 (2012).
13. Fernández-Francos, X., Rybak, A., Sekula, R., Ramis, X. & Serra, A. Modification of epoxy-anhydride thermosets with a hyperbranched poly(ester amide). II. Thermal, dynamic mechanical, and dielectric properties and thermal reworkability. *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 4001–4013 (2013).
14. Foix, D., Yu, Y., Serra, A., Ramis, X. & Salla, J. M. Study on the chemical modification of epoxy/anhydride thermosets using a hydroxyl terminated hyperbranched polymer. *Eur. Polym. J.* **45**, 1454–1466 (2009).

15. Sangermano, M., Malucelli, G., Bongiovanni, R., Priola, A., Hadern, A. & Rehnber, N. Hyperbranched polymers in cationic photopolymerization of epoxy systems. *Polym. Eng. Sci.* **43**, 1460–1465 (2003).
16. Flores, M., Fernández-Francos, X., Ramis, X. & Serra, A. Novel epoxy-anhydride thermosets modified with a hyperbranched polyester as toughness enhancer. I. Kinetics study. *Thermochim. Acta* **544**, 17–26 (2012).
17. Voit, B. I. Hyperbranched polymers: a chance and a challenge. *Comptes Rendus Chim.* **6**, 821–832 (2003).
18. Jikei, M. & Kakimoto, M. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1233–1285 (2001).
19. Malmström, E. & Hult, A. Hyperbranched Polymers: A review. *Polym. Rev.* **37**, 555–579 (1997).
20. Yates, C. R. & Hayes, W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers. *Eur. Polym. J.* **40**, 1257–1281 (2004).
21. Bhagath, G., Prasanna, K. & Chandu, B. Star Polymers: an overview. *Int. J. Biol. Pharm. Res.* **4**, 76–79 (2013).
22. Aloorkar, N., Kulkarni, A., Patil, R. & Ingale, D. Star Polymers: An overview. *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.* **5**, 1675–1684 (2012).
23. Quirk, R. P., Yoo, T. & Lee, B. Anionic Synthesis of Heteroarm, Star-Branched Polymers. Scope and Limitations. *J. Macromol. Sci. Part A* **31**, 911–926 (1994).
24. *Blockcopolymers, polyelectrolytes, biodegradation*. Netherlands. Springer, 1998.
25. Altintas, O., Yankul, B., Hizal, G. & Tunca, U. A3-type star polymers via click chemistry. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **44**, 6458–6465 (2006).
26. Altintas, O., Hizal, G. & Tunca, U. ABC-type hetero-arm star terpolymers through ‘Click’ chemistry. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **44**, 5699–5707 (2006).
27. Whittaker, M. R., Urbani, C. N. & Monteiro, M. J. Synthesis of 3-Miktoarm Stars and 1st Generation Mikto Dendritic Copolymers by ‘Living’ Radical Polymerization and ‘Click’ Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11360–11361 (2006).
28. Gao, H., Ohno, S. & Matyjaszewski, K. Low Polydispersity Star Polymers via Cross-Linking Macromonomers by ATRP. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15111–15113 (2006).
29. Gao, H. & Matyjaszewski, K. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 317–350 (2009).
30. Gao, H., Miasnikova, A. & Matyjaszewski, K. Effect of Cross-Linker Reactivity on Experimental Gel Points during ATRcP of Monomer and Cross-Linker. *Macromolecules* **41**, 7843–7849 (2008).

31. Polanowski, P., Jeszka, J. K. & Matyjaszewski, K. Synthesis of star polymers by 'core-first' one-pot method via ATRP: Monte Carlo simulations. *Polymer* **55**, 2552–2561 (2014).
32. *Thermal characterization of polymeric materials*. New York. Academic Press, 1981.
33. Fernández-Francos, X., Cook, W. D., Salla, J. M., Serra, À. & Ramis, X. 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**, 1401–1410 (2009).
34. Nielsen, L. E. Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **3**, 69–103 (1969).
35. Matejka, L., Durek, K., Chabanne, P. & Pascault, J. P. Cationic polymerization of diglycidyl ether of Bisphenol A. II. theory. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **35**, 651–663 (1997).
36. Mauri, A. N., Galego, N., Riccardi, C. C. & Williams, R. J. J. Kinetic Model for Gelation in the Diepoxide–Cyclic Anhydride Copolymerization Initiated by Tertiary Amines. *Macromolecules* **30**, 1616–1620 (1997).
37. Fernández-Francos, Wayne, C., Salla, J.M., Serra, A. & Ramis, X. Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1,6-dioxaspiro[4,4]nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines. Part IV. Effect of hydroxyl groups on initiation and curing kinetics. *Polymer* **51**, 26–34 (2010).
38. Ooi, S. K., Cook, W. D., Simon, G. P. & Such, C. H. DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents. *Polymer* **41**, 3639–3649 (2000).
39. Roșu, D., Cașcaval, C. ., Mustață, F. & Ciobanu, C. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochim. Acta* **383**, 119–127 (2002).
40. Ramis, X., Cadenato, A., Morancho, J. . & Salla, J. . Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC. *Polymer* **44**, 2067–2079 (2003).
41. Ramis, X., Salla, J. M., Mas, C., Mantecón, A. & Serra, A. Kinetic study by FTIR, TMA, and DSC of the curing of a mixture of DGEBA resin and γ -butyrolactone catalyzed by ytterbium triflate. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 381–393 (2004).
42. Coats, A. W. & Redfern, J. P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature* **201**, 68–69 (1964).
43. Montserrat, S., Andreu, G., Cortés, P., Calventus, Y., Colomer, P. Hutchins, J.M. & Mülek, J. Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. I. Influence on the cure kinetics. *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 1663–1674 (1996).
44. Xu, J., Holst, M., Wenzel, M. & Alig, I. Calorimetric studies on an anhydride-cured epoxy resin from diglycidyl ether of bisphenol-A and diglycidyl ether of poly(propylene glycol). I. Onset of diffusion control during isothermal polymerization. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **46**, 2155–2165 (2008).

45. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Amsterdam. Elsevier, 1998.
46. Fernández-Francos, X., Rybak, A., Sekula, R., Ramis, X. & Serra, A. Modification of epoxy-anhydride thermosets using a hyperbranched poly(ester-amide): I. Kinetic study. *Polym. Int.* n/a–n/a (2012). doi:10.1002/pi.4259
47. Morell, M., Fernández-Francos, X. & Ramis, X. New epoxy thermosets modified with hyperbranched poly(ester-amide) of different molecular weight. *Eur. Polym. J.* **46**, 1498–1509 (2010).
48. Dusek, K., Lunak, S. & Matejka, L. Gelation in the curing of epoxy resins with anhydrides. *Polym. Bull.* **7**, 145–152 (1982).
49. Fernández-Francos, X., Ramis, X. & Serra, À. From curing kinetics to network structure: A novel approach to the modeling of the network buildup of epoxy-anhydride thermosets. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **52**, 61–75 (2014).

Índex de Figures

Figura 1. Esquematzació del procés de curat d'una resina termostable	10
Figura 2. Diagrama TTT d'un sistema termostable.	12
Figura 3. Òxid d'etilè o Oxirà.	12
Figura 4. Procés de síntesi de la DGEBA.	13
Figura 5. Estructura de polímers dendrítics: (a) dendrímer, (b) polímer hiperramificat.	14
Figura 6. Estructura d'un HBP amb unitats lineals (L), dendrítiques (D), terminals (T) i grup focal (A).	15
Figura 7. Estructures dels SPs. (a) i (b) homoarms amb braços copolimèrics i homopolimèrics, respectivament; (c) i (d) miktoarms amb diferent grau de reactivitat.	16
Figura 8. Vies de síntesi dels SP. (a) Mètode 'arm-first' amb nucli previ (superior) o format in situ (inferior); (b) Mètode 'core-first'.	17
Figura 9. Estructura BDMA.	19
Figura 10. Estructura idealitzada del SP-PEGPCL.	20
Figura 11. Corba teòrica obtinguda per mitjà de DSC durant el curat dinàmic.	25
Figura 12. Corba teòrica de la T_g . També es mostra el càlcul de ΔC_p .	26
Figura 13. Corbes teòriques L-T i dL/dT-T obtingudes amb el TMA. S'assenyalen els coeficients α_g i α_r .	27
Figura 14. Corba teòrica del procés de gelificació. Càlcul de α_{gel} .	28
Figura 15. Corba teòrica de TGA. Pèrdua de massa (superior) i velocitat de degradació (inferior).	29
Figura 16. Corba teòrica obtinguda amb el DMTA. Es mostra la relaxació- α , la T_g i els E' en estat vitri i relaxat.	31
Figura 17. Corba σ - ϵ teòrica obtinguda amb el DMTA. Càlcul d' E .	32
Figura 18. Mecanismes d'iniciació. (a) Atac a anell epoxi i (b) atac a grup anhídrid.	37
Figura 19. Copolimerització alternada epoxi-anhídrid.	38
Figura 20. Reacció de terminació i regeneració de l'amina terciària.	39
Figura 21. Corbes $d\alpha/dt$ vs T a quatre velocitats d'escalfament.	41
Figura 22. Corba teòrica T_g - α .	46
Figura 23. Mètode de càlcul de la corba T_g -t a partir d'experiències dinàmiques.	48
Figura 24. Metodologia per a calcular corbes isoconversionals de curat i degradació.	49
Figura 25. Flux de calor alliberat durant el curat per a la formulació 10%SP-PEG a totes les β .	51
Figura 26. Corbes α -T per a la formulació 10%SP-PEG a totes les β .	52
Figura 27. Comparativa de les corbes α -T per a totes les formulacions a $\beta = 5$ °C/min.	53
Figura 28. Representació de l' E_g en funció de α .	54
Figura 29. Ajust del model cinètic de degradació per a la formulació 5%SP-PEG (T en K).	55
Figura 30. Seguiment de la reacció de curat amb FTIR a 130°C (formulació Neta).	57
Figura 31. Comparació de les dades obtingudes amb el DSC i amb el FTIR a 120°C (formulació Neta).	57

Figura 32. Seguiment de la cinètica per FTIR a 120°C, 130°C i 140°C. _____	58
Figura 33. T_g 's obtingudes a 10 °C/min per a la família SP-PEGPCL. _____	59
Figura 34. Corbes T_g - α de totes les formulacions trobades a partir de les dades de la Taula 5. _____	60
Figura 35. Resultats dels experiments dinàmics al TMA per a la formulació Neta. _____	61
Figura 36. Estudi de T_g utilitzant el TMA. Resultats de la formulació Neta. _____	62
Figura 37. Determinació de α_{gel} per mitjà del TMA (formulació 10%SP-PEG). _____	63
Figura 38. E' (verd) i $\tan \delta$ (blau) per a les formulacions de SP-PEGPCL a $T > T_{ambient}$. _____	64
Figura 39. $\tan \delta$ per a les formulacions de SP-PEGPCL a $T \ll T_{ambient}$. _____	66
Figura 40. Determinació del mòdul de Young (E) per a les formulacions amb SP-PEGPCL. _____	67
Figura 41. Resultats de la TGA a totes les β per a la formulació 5%SP-PEG. _____	68
Figura 42. Efecte de la quantitat de SP afegit en l'estabilitat tèrmica ($\beta = 10$ °C/min). _____	69
Figura 43. Efecte del tipus de SP (5%) en l'estabilitat tèrmica ($\beta = 10$ °C/min). _____	69
Figura 44. $T_{màx}$ de degradació a totes les β per a la formulació 5%SP-PEG. _____	70
Figura 45. Ajust del model cinètic de degradació per a la formulació 10%SP-PEG (T en K). _____	71
Figura 46. Diagrama TTT experimental per a la formulació Neta. _____	73
Figura 47. Valors de resistència a l'impacte obtinguts experimentalment. _____	74
Figura 48. Imatges obtingudes a 500x per mitjà del SEM: (a) Formulació Neta, (b) 10%SP-PEGPCL, i (c) 10%SP-PEG. _____	76
Figura 49. Imatges obtingudes a 20.000x per mitjà del SEM: (a) Formulació Neta, (b) 10%SP-PEGPCL, i (c) 10%SP-PEG. _____	76
Figura 50. Desglossament de la despesa total del projecte. _____	80

Índex de Taules

Taula 1. Resum de les característiques dels modificants. _____	20
Taula 2. Notació i composició de les formulacions Neta i modificades en percentatge en pes (W_v , %) i en equivalents per gram de mescla. _____	23
Taula 3. Calors alliberats durant el curat i Temperatura de màxim flux. _____	52
Taula 4. Resum paràmetres del model cinètic de curat per a totes les formulacions. E_{iso} , E_{model} en [kJ/mol], $k_{150^{\circ}C}$ en [min^{-1}] _____	56
Taula 5. Dades calorimètriques de les formulacions. _____	60
Taula 6. Resultats del TMA per a totes les formulacions. _____	62
Taula 7. Recull de α_{gel} i T_{gel} per a totes les formulacions. _____	64
Taula 8. Resultats del DTMA per a totes les formulacions. _____	65
Taula 9. Resum de les $T_{màx}$ degradació. _____	70
Taula 10. Resum paràmetres del model cinètic de degradació per a totes les formulacions. _____	71
Taula 11. Resultats de les densitats de les mostres i de la concentració de punts d'entrecreuament. _____	72
Taula 12. Detall de despeses d'instrumentació. _____	79
Taula 13. Detall de despeses de reactius. _____	79
Taula 14. Detall de despeses de personal. _____	79