

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria Química

Control del perfil de curat durant el processat de materials termostables duals basats en mescles tiol-epoxi

MEMÒRIA

Autor: Maria Romero Casademunt
Director: Xavier Fernàndez Francos; Xavier Ramis Juan
Convocatòria: Juny 2017



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

Durant el processat de compostos termostables poden aparèixer pics de temperatura i gradients tèrmics i de conversió a causa de l'exotermicitat de la polimerització i la baixa conductivitat tèrmica del material, conduint a degradació tèrmica i tensions residuals que poden comprometre la qualitat del component processat. Les mescles tiol-epoxi amb excés de monòmer epoxi són sistemes de curat dual en els quals, utilitzant un sistema iniciador adequat, es pot frenar el procés un cop finalitzada la primera etapa de polimerització, el que permet contribuir a millorar el control tèrmic i la homogeneïtat del material durant el processat. En aquest projecte s'estudiarà la cinètica de curat d'aquests sistemes i es determinaran les propietats termofísiques relacionades amb la difusivitat tèrmica del material. Finalment es simularan matemàticament diferents escenaris de processat fent servir models de conducció-convecció 1D i es determinarà la viabilitat dels sistemes duals proposats.

Índex

Glossari.....	5
Prefaci.....	7
Origen del projecte	7
Motivació	7
Objectius.....	8
1 Introducció	9
1.1 Materials termostables.....	9
1.2 Sistemes duals	13
1.3 Processat.....	16
2 Experimental.....	20
2.1 Reactius.....	20
2.2 Preparació de formulacions	20
2.3 Preparació de mostres per anàlisi	21
2.3.1 Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).....	22
2.3.2 Densitat.....	25
2.3.3 Anàlisi termomecànica (TMA)	25
2.3.4 Conductivitat tèrmica	26
3 Anàlisi cinètica	28
3.1 Anàlisi isoconversional	28
3.2 Ajustament del model cinètic	30
3.3 Temps d'inducció.....	31
3.4 Metodologia d'anàlisi	33
4 Simulació de perfils de reacció en geometries 1-D	34
4.1 Aproximació per capa fina	36
4.2 Definició de nodes	37
4.2.1 Node amb conducció.....	37
4.2.2 Node amb convecció	38
4.2.3 Node adiabàtic.....	39
4.2.4 Substrat metàl·lic	40

4.2.5	Generació de calor.....	40
4.3	Model de propietats termofísiques.....	41
4.3.1	Densitat	41
4.3.2	Calor específica.....	41
4.3.3	Conductivitat tèrmica.....	42
4.3.4	Coeficients de convecció	43
4.3.5	Propietats termofísiques de substrat i filler	44
4.4	Condicions.....	44
4.4.1	Condicions inicials.....	44
4.4.2	Integració i control de pas	45
5	Resultats.....	47
5.1	Caracterització de materials	47
5.1.1	Anàlisi calorimètrica del procés de curat	47
5.1.2	Temperatura de transició vítria	51
5.1.3	Model $T_g - x$	53
5.1.4	Calor específica.....	53
5.1.5	Densitat	57
5.1.6	Conductivitat tèrmica.....	59
5.2	Anàlisi cinètica.....	59
5.2.1	Isoconversional	59
5.2.2	Model cinètic.....	61
5.2.3	Temps d'inducció	64
5.3	Simulació.....	65
5.3.1	Anàlisi dels paràmetres del model.....	65
5.3.2	Simulació dels escenaris de curat dual	71
6	Avaluació d'impacte ambiental.....	83
7	Avaluació econòmica.....	84
	Conclusions.....	86
	Agraïments.....	88
	Referències.....	89
	Llista de gràfics	93
	Llista de taules	95
	Llista de figures	96

Glossari

Espècies

DGEBA	Diglicidil èter de bisfenol-A
DG174	Diglicidil èter de bisfenol-A amb massa molar equivalent de 174g/moleq.
S3	Trimetilol propà tris (3-mecaptopropionat)
MI	1-metilimidazol
DG174S3-1	Mescla tiol-epoxi amb una proporció de grups reactius equimolar. "Sistema simple"
DG174S3-0,5	Mescla tiol-epoxi amb un excés de grups reactius epòxid del 50%. "Sistema dual"

Magnituds

$\frac{dx}{dt}$	Velocitat de reacció
$\frac{dh}{dt}$	Flux de calor
Δh_{total}	Calor de reacció
A	Factor preexponencial de la constant cinètica d'Arrhenius
E	Energia d'activació de la constant cinètica d'Arrhenius
t	Temps
T	Temperatura
x	Conversió
β	Velocitat d'escalfament
k	Conductivitat tèrmica
ρ	Densitat
Cp	Calor específica
h	Coefficient de convecció

Δz	Diferencial de gruix
L	Gruix
ϕ	Fracció volumètrica
w	Fracció màssica
T_g	Temperatura de transició vítria

Subíndexs

r	Pertanyent a la resina
p	Pertanyent al node "p" de la resina
ad	Pertanyent al node adiabàtic de la resina
n	Pertanyent al node convectiu (o extrem) de la resina
m	Pertanyent a la mostra
met	Pertanyent al metall (motlle)
ent	Pertanyent a l'entorn
0	Inicial (abans d'iniciar el curat)
int	Intermedi (després del primer procés de curat, vàlid pel cas dual)
∞	Totalment curat
amb	A temperatura ambient

Prefaci

Origen del projecte

El grup de recerca al Laboratori de Termodinàmica i Físicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB ha realitzat una intensa tasca de recerca en el camp dels polímers termostables durant més de 25 anys. Els últims 15 anys ha prosseguit la seva tasca en col·laboració amb el Departament de Química Analítica i Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona. Els seus projectes d'investigació han estat relacionats amb el processat i la caracterització de nous materials termostables amb propietats tèrmiques i mecàniques òptimes, a través de tècniques calorimètriques, termomecàniques, espectroscòpiques, etc.

Durant els anys, el grup de recerca ha obtingut una gran experiència a través d'alguns treballs realitzats sobre formigons de polímers, materials compostos per a aplicacions de modelatge (SMC), curat de pintures en pols, xarxes interpenetrades de polímers (IPN), resines epoxi i polièster insaturades i la utilització de polímers dendrítics per a la millora de les prestacions tèrmiques i mecàniques de polímers termostables. A més, s'ha adquirit una àmplia experiència en anàlisi cinètica de processos de curat, amb l'objectiu d'optimitzar aquest procés pel que fa a la reducció de temps i energia.

Actualment s'està desenvolupant un projecte de recerca en sistemes de curat dual, en el qual una de les possibles aplicacions que es projecten és controlar l'exotermicitat i els perfils de reacció durant el processat de components amb un cert gruix.

Motivació

Els polímers termostables es solen obtenir a partir de la reacció de monòmers, oligòmers o bé resines, activades per l'aplicació de calor o llum UV, i amb l'ajuda d'iniciadors o catalitzadors adequats. Durant el curat, la mescla líquida es transforma en una xarxa entrecreuada amb resistències tèrmica i mecànica elevades. El procés de curat en qüestió es pot dur a terme en una etapa (*A-staging*) o bé en dues (*B-staging*). El segon cas se sol utilitzar en processat complex i flexible, i amb l'objectiu d'eliminar els colls d'ampolla. No obstant, requereix un temps curt i un control de la temperatura o bé l'ús de dissolvents (que caldrà eliminar posteriorment), per evitar "sobrecurar" la mostra en la primera etapa.

Amb l'objectiu de superar aquestes limitacions sorgeix el curat dual. Aquest procés combina dues etapes de curat, essent una alternativa que permet un processat flexible sense restriccions de temps-temperatura i amb un millor control en les propietats del material en l'estat intermedi, sense la necessitat d'utilitzar dissolvents. Com a resultat de la seva aplicació es poden obtenir adhesius, recobriments multicapa, actuadors amb memòria de forma etc.

En aquest projecte es treballa un procés de curat dual concret, consistent en la reacció d'una resina epoxi i un tiol, iniciada per una amina terciària. L'estudi previ del curat d'aquest sistema mostra el conflicte que pot generar el control de l'exotermicitat en el curat d'una mostra d'un cert gruix, i que a més fa disminuir l'homogeneïtat de les mostres finals. Per aquest motiu, sorgeix la necessitat de desenvolupar una eina senzilla d'anàlisi i simulació, que permeti establir un control de l'avenç de la reacció, assegurant unes bones condicions durant el processat i en les propietats intermèdies i finals de la peça.

Objectius

A través del projecte es pretén estudiar el procés de curat de mostres tiol-epoxi, tan per sistemes simples com duals, per tal de poder establir un control durant el processat d'aquest material termostable. Per assolir-ho, es plantegen tres objectius específics:

- Desenvolupament d'una eina de simulació i anàlisi cinètica a través d'un codi *Matlab* estructurat i flexible, en el qual s'inclouin tots els models cinètics i termofísics adequats a les mostres.
- Anàlisi i simulació comparativa de sistemes simples i duals. Determinant la cinètica característica i les propietats termofísiques pròpies de cada sistema, l'anàlisi permetrà establir i comparar qualsevol característica relacionada amb el procés de curat de les mostres. D'aquesta manera, caldrà realitzar una anàlisi experimental amb les tècniques adequades per determinar les característiques inherents a cada sistema, per tal d'incorporar-les posteriorment al programa. A partir d'aquest, s'establiran els models matemàtics associats, per tal de realitzar una simulació que contempli totes les variables estudiades.
- Estudi de diferents escenaris amb algun tipus d'interès, ja sigui per determinar-ne de les seves característiques o per la seva aplicabilitat en processos de processat real. S'establirà una comparació entre els fenòmens observats en els diferents escenaris, així com entre certes característiques associades a la mostra d'estudi i es determinarà la viabilitat del sistema de curat dual proposat.

1 Introducció

1.1 Materials termostables

Actualment l'ús de materials polimèrics es pot trobar en tot tipus d'aplicacions. A més de les bones prestacions i la versatilitat d'aquesta materials, un gran avantatge que ofereixen respecte molts d'altres és el seu baix cost econòmic.

El comportament del material amb la temperatura és una de les principals característiques que diferencia dos tipus de polímers: termoplàstics i termostables. El primer té un comportament vítri per sota d'una determinada temperatura (temperatura de transició vítria, T_g) a partir de la qual es torna gomós i flueix per sobre de l'anomenada temperatura de reblaniment. En canvi, un material termostable es manté dimensionalment i mecànicament estable per sobre de la seva T_g , fins que es veu sotmès a una temperatura en què comença a degradar-se. Aquest procés implica la impossibilitat de reutilització dels termostables, a diferència dels termoplàstics, que poden portar-se d'estat vítri a fluid sense cap limitació per mitjà d'escalfaments o refredaments consecutius.

Aquest comportament és causat per l'estructura molecular que presenta el polímer. La presència d'entortolliments físics entre les seves cadenes dona un caràcter termoplàstic al polímer. Si, a més a més, les cadenes tenen la capacitat d'interaccionar químicament mitjançant enllaços covalents, el polímer té un caràcter termostable. Aquest fet s'explica per l'elevada energia que pot absorbir un enllaç químic abans de trencar-se. Així doncs, com els entrecruaments químic no es veuen afectats fins a elevades temperatures, l'estructura del polímer pràcticament no es modifica ni presenta fluència un cop estigui curat.

Una condició necessària per formar una resina termostable és la presència de monòmers amb funcionalitat més gran de dos. D'aquesta manera, es garanteix un creixement tridimensional de la xarxa, possibilitant la unió químic de les diferents branques de polímer [1].

Un cop iniciada la reacció, ja sigui per la presència d'un iniciador químic, per càrrega tèrmica o per rajos UV, la xarxa va creixent 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 a la conversió de gelificació (α_{gel}).

La **Figura 1.1** representa l'evolució del procés de curat d'una resina termostable. Primerament hi ha una barreja de dos tipus de monòmers (a), un d'ells amb tres grups reactius i l'altre amb 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 α_{gel} (c) on es pot distingir una única macromolècula i una petita part de fase soluble, que acabarà reaccionant fins completar-se el curat (d).

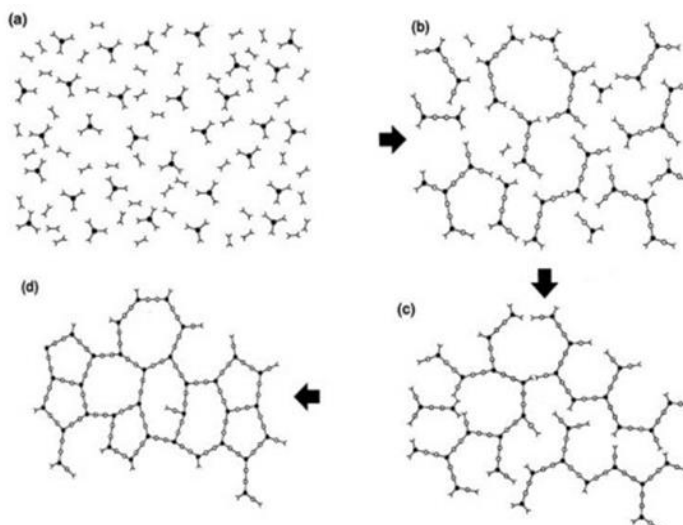


Figura 1.1. Esquematzació de l'estructura molecular durant el procés de curat d'una resina termostable [2]

El procés de gelificació és irreversible, de manera que, des del punt de vista del processat industrial, el polímer deixa de fluir i conseqüentment deixa de ser processable. La conversió α_{gel} és fixa i independent del procés de curat [1].

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 . 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.

Existeix una gran varietat de materials termostables (resines fenòliques, amino, bismaleïmides, dicianats, polièsters insaturats, poli(àcid acrílic)...) que comparteixen les característiques citades anteriorment, però presenten diferents químiques que els fan adequats per determinades aplicacions, des de recobriments, adhesius, materials aïllants, compòsits, etc., aplicats en molts àmbits diferents, des del món domèstic a components de circuits electrònics, automobilisme, aviació, nàutica, implants ortopèdics, etc.

Les resines epoxi (o epoxídiques) provenen de la polimerització de molècules que contenen més d'un grup epòxid, capaç de formar un polímer termostable per mitjà d'un procés de curat. El grup epoxi és un èter cíclic de dos carbonis, amb una tensió anular molt alta que, conjuntament amb la polaritat dels enllaços C-O, li confereixen una molt alta reactivitat amb una gran varietat de compostos. La **Figura 1.2** mostra l'òxid d'etilè (també conegut com a oxirà), l'epòxid més simple.

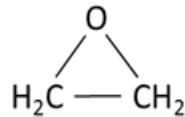


Figura 1.2. Òxid d'etilè o Oxirà

Generalment, les resines epoxi es classifiquen en dos grups principals: resines glicídiques i no-glicídiques. Les glicídiques, s'obtenen per mitjà d'una reacció de policondensació entre diols (glicidil èters), diàcids (glicidil èsters) o diamines (glicidil amines) amb epiclorhidrina. En canvi, 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 la de diglicidilèter de bisfenol-A (DGEBA). Tot i que la reacció d'obtenció de la DGEBA es duu a terme seguint un gran nombre de passos, la reacció global es mostra a la **Figura 1.3**. Com es pot observar, a partir de la reacció del bisfenol-A amb epiclorhidrina en medi bàsic és possible sintetitzar la DGEBA amb n unitats repetitives, on n depèn de la proporció molar entre els dos reactius.

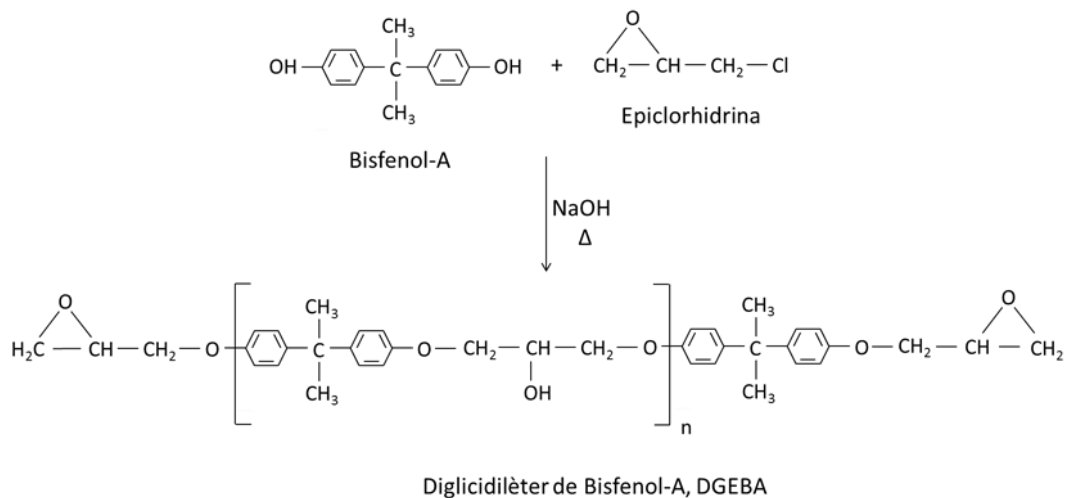


Figura 1.3. Procés de síntesi de la DGEBA

A l'augmentar n , creix el pes molecular i també la viscositat. Per tant, per a n baixes la DGEBA presenta un comportament líquid, mentre que per a n elevades la resina es troba en estat gairebé sòlid. Per altra banda també augmenta el nombre de grups hidroxil, que determinarà la reactivitat de la cadena, en ser els grups epòxid constants (concretament 2) en qualsevol cadena.

Hi ha una gran varietat de tècniques de processat per a les resines termostables. El processat per llum UV és considerada una de les tècniques més efectives de transformació ràpida d'una resina sense dissolvent en un polímer sòlid a temperatura ambient, en presència d'un fotoiniciador. Aquest realitza el paper clau, controlant la velocitat d'iniciació i la profunditat del curat. Les polimeritzacions fotoinduïdes generen una reacció en cadena que porta a la propagació d'un centre actiu (radical, catió o menys freqüentment anió) per interacció amb un monòmer. Amb aquesta tècnica, alguns monòmers poc reactius poden arribar a polimeritzar-se en qüestió de segons. Les condicions de processat (intensitat de la llum, temps d'exposició, atmosfera...) es determinen en funció de les propietats finals desitjades pel material. Les aplicacions més importants d'aquest tipus de processat es troben a la indústria del *coating*, per protegir la superfície de diversos materials, com adhesius, segelladors, recobriments i compòsits. El curat amb làser ha permès una sèrie d'aplicacions industrials, com la fotolitografia, estereolitografia i holografia [3], [4].

Moltes reaccions *click* poden ser fotoiniciades. Amb aquesta combinació, s'assoleix un control espai-temporal molt precís de les propietats d'un polímer, permetent generar xarxes polimèriques amb un comportament complex, creant polímers amb memòria de forma, possibilitat d'impressió litogràfica, etc.. Amb l'exposició selectiva a la llum UV, és possible crear un sòlid, per addició capa a capa [5]. Tot i així, per la creació de peces complexes o escala micro o nanomètrica, sovint s'han de cofabricar materials de suport, que a posterior s'han d'eliminar de la peça final. Per estalviar-ho, s'han estudiat processos de curat dual, consistents en una primera etapa termoreversible, i una segona de fixació de la xarxa. En aplicar irradiació, l'estat gomós obtingut a la primera etapa augmenta la seva T_g , i provoca la formació d'una estructura permanent. Durant l'estereolitografia capa a capa, el material no exposat es manté entrecruat, fent així de suport físic per les següents capes. Un cop finalitzat el procés, el material que no ha estat exposat es despolimeritza per efecte de la temperatura. Aquest sistema suposa un avantatge en la fabricació de dissenys molt petits o formes complexes, ja que no requereix l'ús de material de suport extra, i la difícil eliminació posterior d'aquest [5], [6].

Tot i que els materials termostables són ideals en moltes aplicacions a causa de la seva estabilitat dimensional i la seva resistència ambiental, presenten limitacions de reciclabilitat i manipulació després de la polimerització. Les CANs (xarxes covalents adaptables), incorporen enllaços covalents reversibles a la xarxa termostable, creant un material intel·ligent, capaç de respondre davant d'estímuls (deformant-se però no degradant-se). Aquests materials poden aplicar-se com a adhesius reversibles, des de microelectrònica fins a materials dentals. Tot i així, presenten l'inconvenient de mostrar fluència a llarg termini [7].

Per altra banda, els vitrímers també estan formats per cadenes d'enllaços covalents, que atorguen al material unes propietats similar a les de les CANs. En aquest cas però, en escalfar el material es produeixen unes reaccions d'intercanvi que fan disminuir la viscositat, i en arribar una certa temperatura, s'arriba a assolir un comportament de líquid viscoelàstic, permetent processar el vitrímer. Aquestes propietats els fan únics com a composts reprocessables [8].

Els materials híbrids orgànics-inorgànics combinen avantatges d'ambdós components. La metodologia sol-gel permet generar la fase inorgànica in situ, dispersant-la bé a la matriu, assolint interpenetracions fins a escala nanomètrica i sense introduir impureses al producte (com podria passar amb l'addició convencional de nanopartícules). L'ús d'organoalcoxisilans com a enllaç entre fases assegura una millora en les propietats mecàniques, un augment de la resistència tèrmica i a la flama i protecció contra la corrosió [9].

Actualment es coneixen diferents sistemes de curat dual, basats en la combinació controlada de dues reaccions capaces de generar dos estats del polímer amb propietats diferents. S'utilitzen sistemes amino-acrilat, tiol-acrilat o tiol-epoxi, basats en una primera reacció *click*, catalitzada per una base, que assoleix un estat latent del polímer. En aquest punt s'obté un material que pot ser emmagatzemat fins a l'activació de la segona etapa, permetent realitzar un canvi en les condicions a les quals està sotmès el material, donar-li una forma desitjada, etc. Després de la segona etapa, ja sigui activada per llum i la presència d'un fotoiniciador, o bé per activació tèrmica s'obté el producte final. La metodologia utilitzada és senzilla i versàtil, permetent obtenir les propietats desitjades en el producte final, a través de la selecció dels monòmers i també de l'estequiometria de les reaccions. A més, és respectuosa amb el medi ambient, en no utilitzar dissolvents que generin residus o productes volàtils [10]–[12].

1.2 Sistemes duals

Els sistemes de curat dual es basen en la combinació de dues reaccions de polimerització diferents i compatibles, que es duen a terme de manera simultània, o bé seqüencialment. El curat dual seqüencial permet obtenir materials estables després de la primera etapa de curat, amb l'opció d'aplicar un segon estímul per activar la segona etapa, després de la qual s'obté un material completament curat amb les propietats finals desitjades.

Les reaccions *click* són especialment interessants des del punt de vista de la síntesi, a causa de la seva simplicitat, eficiència, selectivitat i el fet que es duen a terme en condicions respectuoses amb el medi ambient [13], [14]. D'entre aquestes, les reaccions *click* amb tiol són d'especial interès, ja que es produeixen en condicions suaus, formant radicals o espècies aniòniques, permetent generar termostables de manera controlada utilitzant un catalitzador adequat [15].

Els termostables tiol-epoxi són interessants per a aplicacions òptiques, per la seva alta transferència i el seu ús potencial com a materials amb memòria de forma. El principal inconvenient que tenen és la seva baixa temperatura de transició vítria [16]. Aquesta es pot augmentar utilitzant monòmers epoxi de funcionalitat més alta, o tiols que permetin augmentar la reticulació, però tot i així no s'aconsegueixen canvis molt significatius.

L'ús d'un excés de grups epòxid en les formulacions tiol-epoxi pot produir una millora significativa de les propietats tèrmiques i mecàniques [17]. Tot i així, l'ús de proporcions no estequiomètriques en la reacció no té perquè portar a processos de curat dual seqüencials i controlables. Un problema molt comú és la baixa velocitat en la primera reacció, a causa de l'estabilitat de les espècies propagadores [18]. Això no passa en els sistemes de curat tiol-epoxi amb amines terciàries, que es produeix de manera ràpida fins i tot a temperatura ambient, depenent de la concentració i el tipus de catalitzador utilitzat. Per altra banda, l'homopolimerització aniònica epoxi sol produir-se a temperatures més altes [12].

La baixa basicitat d'algunes amines terciàries que es poden utilitzar per les reaccions tiol-epoxi, com l'1-metilimidazol (1MI) (pK_a de l'àcid conjugat ≈ 7), i el baix caràcter àcid del tiol ($pK_a \approx 9$), fa que sigui poc probable l'intercanvi de protons que porta a la formació de l'anió tiolat [12]. En aquest cas, el mecanisme de curat és el que es pot observar a la **Figura 1.4**. [19] [12] [20].

(a) Iniciació:

(a.1.) Atac nucleofílic de l'amina terciària a l'anell epòxid, amb l'ajuda d'un donador de protons, com per exemple un alcohol.

(a.2) Intercanvi entre el tiol i l'alcòxid, produint l'anió tiolat i una hidroxilamina.

(b) Propagació:

(b.1) L'anió tiolat propaga la reacció per atac nucleofílic a l'anell epòxid, produint un alcòxid.

(b.2) Es regenera el tiolat per intercanvi de protons entre un altre tiol i l'alcòxid, conduint a un producte de condensació amb un grup hidroxil.

(c) Regeneració:

Desplaçament nucleofílic de l'amina per part de l'anió tiolat, generant el producte de la condensació i regenerant l'iniciador.

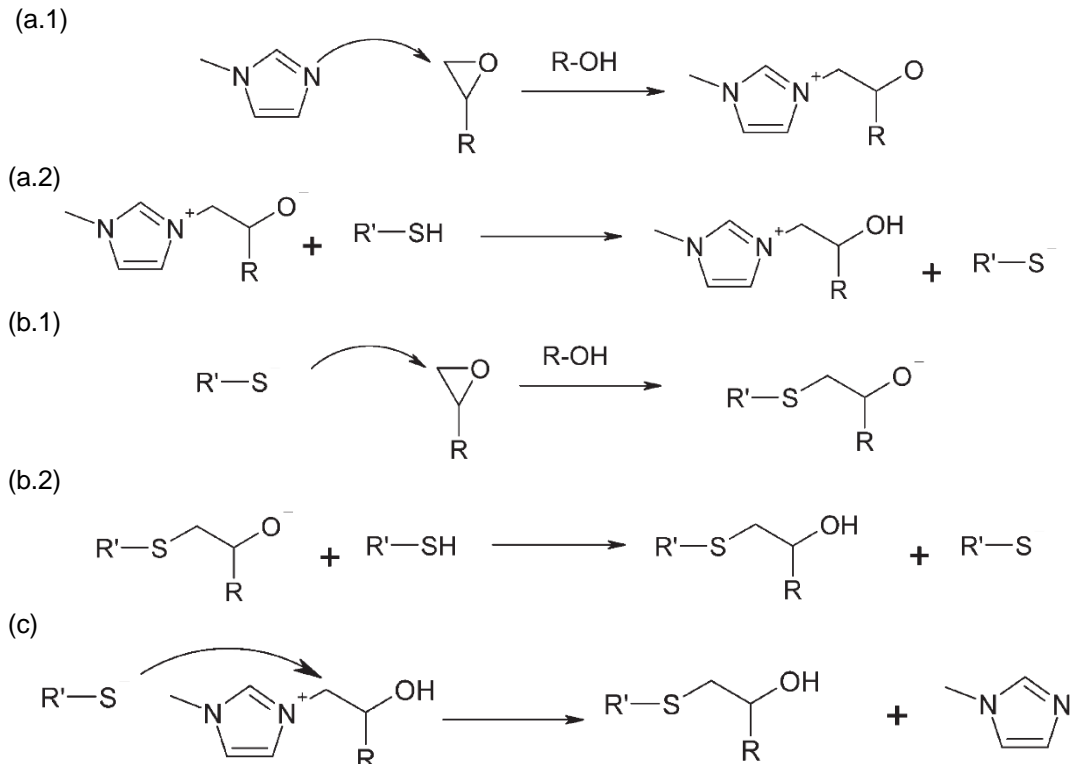


Figura 1.4. Mecanisme de la reacció de curat tiol-epoxi

Els imidazoles també actuen com a iniciadors de l'homopolimerització aniónica dels epoxi. Cal tenir en compte que la condensació tiol-epoxi lidera el procés de curat, de manera que l'homopolimerització només es produirà en excés de grups epòxid, un cop el tiol s'hagi esgotat seguint el mecanisme anterior. A més, els grups hidroxil produïts tenen un efecte catalític per l'homopolimerització de l'epoxi, permetent reduir la quantitat d'iniciador necessària per completar la reacció. En absència de grups tiol es produeix el mecanisme de la **Figura 1.5**. [12].

(a) Iniciació:

Atac nucleofílic de l'amina terciària a l'anell epòxid, amb l'ajuda d'un donador de protons.

(b) Propagació

(b.1) i (b.2) Els anions alcòxid produeixen atacs nucleofílics als anells epòxid, incorporant-lo a la cadena.

(c) Es produeix un intercanvi de protons entre l'alcòxid i l'hidroxil.

(d) Es contempen dos escenaris de terminació o regeneració.

(d.1) Eliminació de l'hidrogen beta.

(d.2) Desplaçament nucleofílic de l'imidazole.

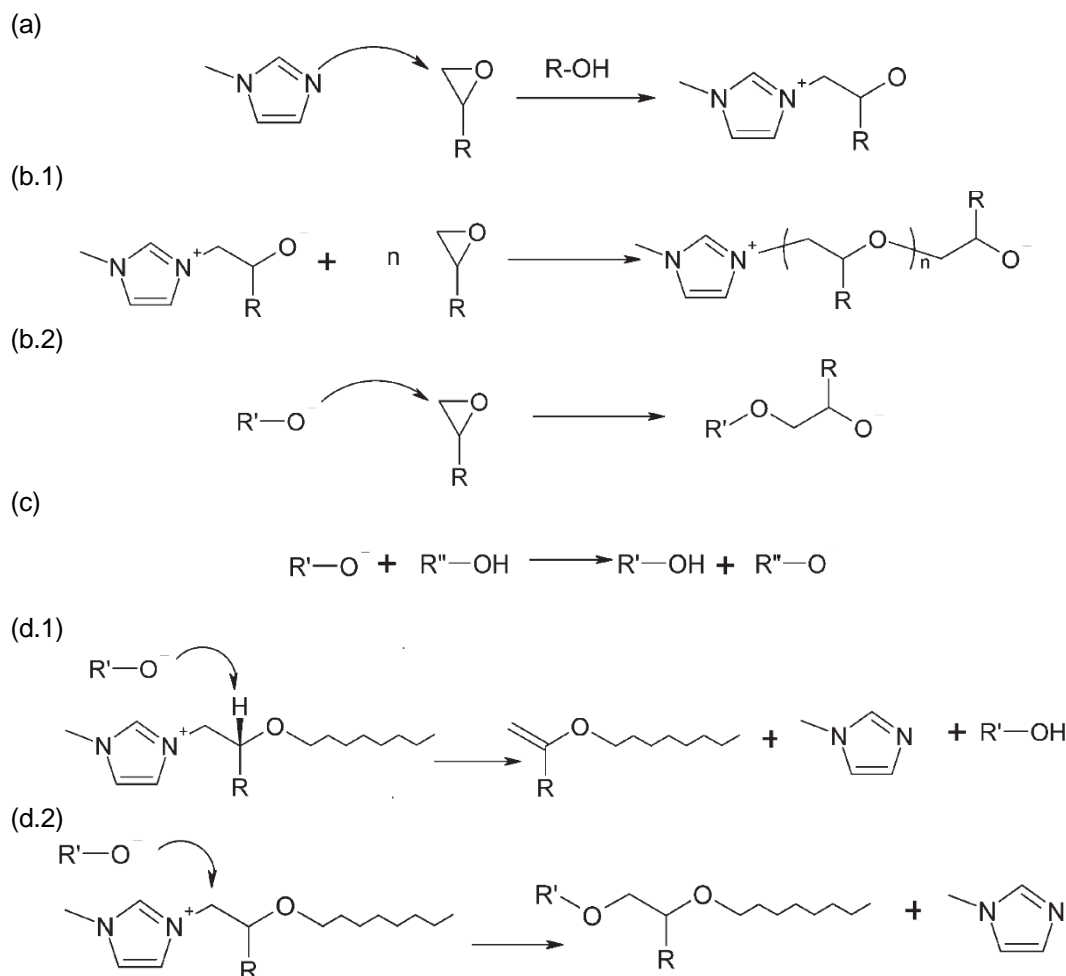


Figura 1.5. Mecanisme de la reacció d'homopolimerització de l'excés de grups epòxid

1.3 Processat

El processat de formulacions que continguin polímers termostables inclou simultàniament el desenvolupament de la xarxa estructural amb la morfologia i configuració del material final. *Casting*, *coating*, *foaming*, emmotllament, *pultrusió*, debanat de filaments... són algunes de les tècniques de processat aplicables [1].

El *casting* sol utilitzar-se per realitzar encapsulats o produccions de petites dimensions. Cal tenir en compte que, per al processat de materials termostables, un cop finalitzat el procés de curat aquest és irreversible, de manera que és vital estudiar bé el procés per evitar problemes en el processat.

El revestiment o *coating* consisteix en escampar o ruixar superfícies planes, o bé superfícies més complexes utilitzant immersió líquida o llits fluiditzats.

Per a l'escumat o *foaming* es necessiten monòmers termostables que reaccionin ràpidament a la temperatura de barreja. En aquesta tècnica, la formulació es divideix en dos o més corrents que circulen independentment i reaccionen a alta velocitat quan es troben. Normalment els monòmers i comonòmers es separen, i s'afegeixen un catalitzador i agent d'expansió a un dels corrents. L'agent d'expansió s'evapora quan la calor generada per la polimerització fa augmentar la temperatura fins la seva ebullició. El procés finalitza quan es produeix la gelificació, o bé perquè s'omple el motlle per complet, si aquest és tancat.

Els processos d'emmotllat inclouen des d'emmotllament per compressió fins a *resin transfer molding* (RTM) o *resin injection molding* (RIM).

L'emmotllat per compressió inclou l'ús de preformes (per exemple fulles de fibra de vidre impregnades amb el precursor del termostable), que es col·loquen en un motlle calent. Quan es tanca el motlle, la preforma flueix per omplir-lo mentre es produeix el curat.

L'RTM consisteix en bombejar els precursors en una cavitat de motlle escalfat que conté capes de fibra ja col·locades. Es va omplint el motlle i s'impregnen les fibres.

En l'RIM, dos o més corrents de baixa viscositat es dosifiquen, barrejant-se per impacte a altes pressions en un mesclador hidràulic i injectats a la cavitat del motlle. Tot i que la reacció s'activa barrejant, el motlle s'escalfa per augmentar la velocitat de curat per al material situat al costat de la paret. En cas que s'introdueixin fibres de vidre en un dels corrents, es parla de *reinforced-reaction injection molding* (RRIM).

Els forns d'autoclau s'han adaptat per al procés de curat de laminats de capes pre-impregnades de fibres contínues (*prepregs*). El conjunt de capes pre-impregnades amb fibres orientades segons el disseny de les propietats mecàniques desitjades es cobreix per una pel·lícula porosa, teixits de purga, una pel·lícula no porosa i una placa de pressió. El conjunt s'introdueix a una cambra de buit, dins un forn autoclau. Mentre es fa el buit, s'augmenta la temperatura fins a un valor determinat i es manté durant un període predeterminat. A aquesta temperatura (suficientment alta per reduir la viscositat dels precursors però no prou alta per iniciar el curat), s'aplica pressió per unir les parts. Aquest pas provoca l'eliminació de la resina, que és absorbida pels teixits de purga, i l'increment de la fracció en volum de fibra d'un 50 a un 65 %. A continuació, es torna a augmentar la temperatura per produir el curat de la làmina.

En la pultrusió, les fibres contínues s'impregnen dels precursors i s'empenyen amb un encuny on es produeix el curat. Aquesta tècnica produeix perfils continus amb diferents formes.

El debanat de filaments també comporta la impregnació de fibres contínues i l'enrotllament de fibres al voltant d'un mandrí durant el disseny mecànic. Quan s'obté el gruix desitjat es duu a terme el curat escalfant. Aquesta tècnica és útil per produir tubs, però també es pot adaptar per produir formes més complexes mitjançant control computacional dels diferents eixos.

En qualsevol tipus de processat, cal tenir en compte els efectes que es produeixen durant el curat. D'aquesta manera, la selecció de la temperatura inicial i el control d'aquesta resulta vital per aconseguir un processat complet i amb unes propietats finals òptimes.

En el processat d'alguns components complexos i amb un cert gruix, sorgeix la problemàtica del control del procés, a causa de l'elevada generació de calor i la baixa capacitat de dissipació tèrmica dels materials. Aquests fenòmens generen perfils de reacció i temperatura heterogenis, que afecten negativament a la qualitat dels components finals. Les propietats mecàniques disminueixen a causa de l'aparició de tensions internes, especialment a partir del moment en què té lloc la gelificació i l'entrecruament progressiu condueix al desenvolupament de propietats mecàniques al material. En aquests casos també cal controlar els efectes produïts per fenòmens com la gelificació i la vitrificació etc. Per tal de determinar les condicions òptimes de processat, resulta molt útil la modelització del comportament del sistema, que condueix a la seva posterior optimització [21]. D'aquesta necessitat sorgeix, per exemple, l'aplicació d'un algoritme invers per al processament òptim de compòsits, tenint en compte les diferents condicions del procés [22].

En general, durant el curat de materials termostables, l'evolució de la temperatura T amb el temps t es pot modelar amb l'equació de calor amb generació [1], [21], [22], que en forma unidimensional en la direcció z es pot expressar segons **(1)**:

$$k \cdot \frac{d^2T}{dz^2} + \dot{q} \cdot \rho = \rho \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

En aquesta expressió intervenen tres propietats termofísiques rellevants:

- La conductivitat tèrmica del material k
- La densitat ρ
- La calor específica C_p

El terme de generació de calor \dot{q} depèn de la velocitat de reacció, i es pot expressar segons **(2)**:

$$\dot{q} = \Delta h_{reacció} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

On dx/dt és la velocitat de reacció puntual, que depèn de la conversió x local, que generalment no es veu afectada per fenòmens de difusió de les espècies actives dins del medi.

Els problemes de control tèrmic deriven del fet que els processos són molt exotèrmics i la conductivitat tèrmica dels polímers és generalment molt baixa. La presència de càrregues i reforços amb la finalitat de millorar les propietats dels materials és habitual en materials termostables, però a més també contribueix a controlar la temperatura durant el processat reduint l'exotermicitat global del sistema i, en funció de la seva conductivitat tèrmica, contribuint a millorar la dissipació de calor.

Tanmateix, la presència de disparaments tèrmics en sistemes amb un cert gruix pot ser habitual i per tant cal recórrer a diferents estratègies per a controlar la temperatura durant el processat [23].

El control dels perfils de curat pot tenir lloc mitjançant l'aplicació de programes de temperatura complexos [21], [22] per tal de garantir una bona qualitat dels components tal i com s'ha esmentat abans. En aquest sentit, el curat dual s'aprofita com a eina per millorar el control durant el processat. El disparament tèrmic de la primera etapa pot estar controlat a baixa temperatura, però tot i així permetent l'avenç de la reacció de la primera etapa de processat, sense produir activació de la segona. Per activar la segona etapa, seria necessari un augment de la temperatura, però que no es veuria com un problema, en tractar-se d'una reacció de baixa exotermicitat, sense disparament tèrmics elevats, assolint un perfil de temperatures bastant homogeni. A més, el curat dual permet dissenyar el material en l'estat intermedi [12], [24], de manera que si s'obté un material no gelificat, o bé lleugerament entrecreuat, es pot controlar la generació de tensions internes [21], que principalment només tindria lloc en la segona etapa, en condicions molt més controlades.

2 Experimental

2.1 Reactius

El diglicidil èter de bisfenol A (DGEBA), amb una massa equivalent de 172-176 g/moleq. (*Aldrich*), ha estat assecat al buit a 80 °C durant 2 hores i emmagatzemat en un dessecador abans de qualsevol ús. La codificació utilitzada per la resina és DG174, indicant les inicials i la massa per grup epòxid. També s'han utilitzat trimetilol propà tris (3-mecaptopropionat) (S3) i 1-metilimidazol (MI) de *Sigma Aldrich*.

La fórmula química dels dos reactius (DG174 i S3), i l'iniciador (1MI) es mostren a la **Figura 2.1**.

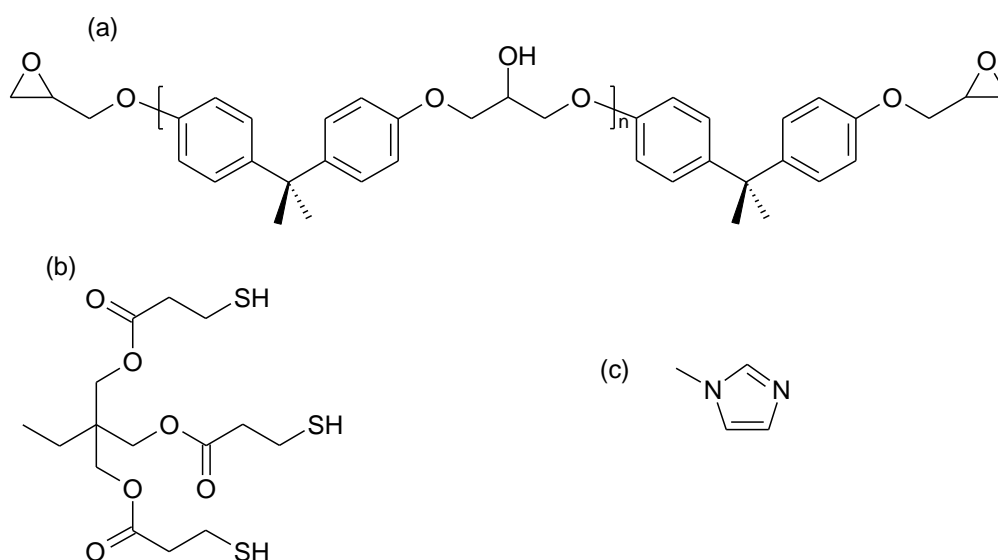


Figura 2.1. Fórmula química dels reactius: DG174 (a); S3 (b); 1MI (c)

2.2 Preparació de formulacions

S'estudien dos sistemes que contenen els monòmers presentats (DG174 i S3), catalitzat per l'1MI. D'aquesta manera, es treballa amb dues mostres, una per estudiar el sistema de curat simple i una altra pel dual. Pel que fa al sistema dual, les mostres d'estudi contenen un 50% d'excés de grups epòxid.

A la **Taula 2.1** es calculen les fraccions màssiques d'aquests per realitzar mescles amb relacions molars corresponents a les proporcions per als processos de curat simple (DG174S3-1) i dual (DG174S3-0,5), respectivament.

Taula 2.1. Fraccions massiques dels components de les mostres d'estudi

Fórmula	r	w_{DG174}	w_{S3}
DG174S3-1	1	0,5674	0,4326
DG174S3-0,5	0,5	0,7240	0,2760

Un cop preparada la mostra, es barreja amb un 1% en massa d'iniciador en ambdós casos i s'agita amb una espàtula fins assegurar que la mescla és homogènia. Per tal d'impedir l'avenç de la reacció, mentre no es realitza cap assaig, les mostres es conserven en un congelador a una temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3 Preparació de mostres per anàlisi

La formulació ja preparada amb l'iniciador s'introdueix en un motlle específic que consta d'una base amb material antiadherent, les parets del qual s'impregnen de silicona per evitar que la mostra hi quedi enganxada en el procés de curat. S'utilitza un forn de laboratori *Memmert* a una temperatura desitjada (**Figura 2.2.a.**).

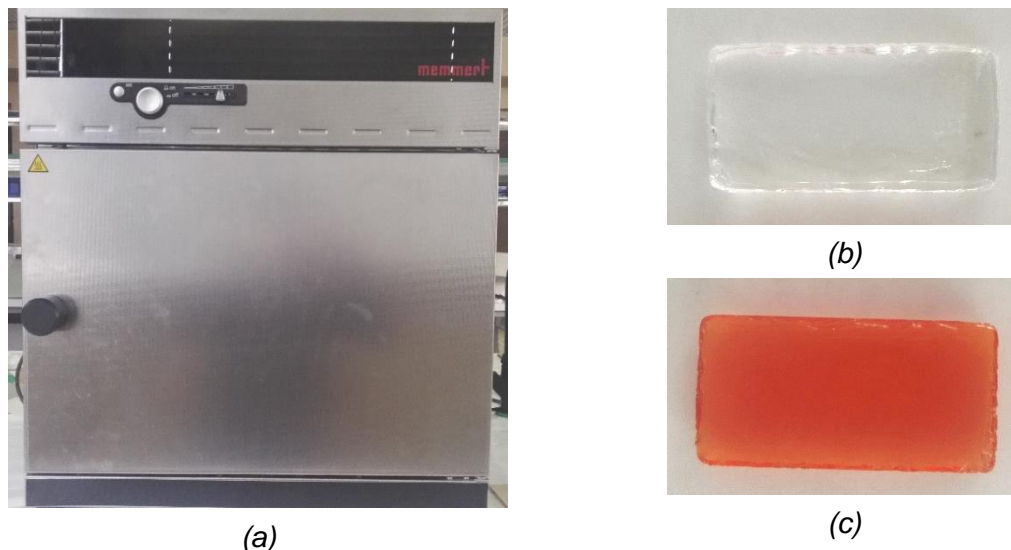


Figura 2.2. Forn Memmert (a); Mostres curades de DG174S3-1 i DG174S3-0,5 (b) i (c)

El temps i la temperatura del procés depenen del sistema i també de l'estat desitjat del material. L'objectiu del procés és aconseguir mostres curades (**Figura 2.2.b-c.**), a partir de les quals es determinen algunes propietats, com la densitat o la dilatació tèrmica.

Es realitzen una sèrie de processos experimentals per tal de caracteritzar les mostres, definir-ne les propietats en una sèrie de condicions de curat i establir un model cinètic vàlid per a la reacció.

2.3.1 Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

La calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) és una tècnica que serveix per mesurar la calor absorbida o alliberada per mostres sotmeses a diferents programes tèrmics: escalfament, refredament o a temperatura constant. La DSC és una de les tècniques més extensament utilitzades per a la caracterització tèrmica de materials polimèrics, en particular per a l'estudi dels materials termostables [2].

S'utilitza el calorímetre *Mettler Toledo* model *DSC822e* (**Figura 2.3**), que compta amb un braç robot model *TSO801RO*, i un sistema de refrigeració inert utilitzant nitrogen líquid. Per altra banda, també s'utilitza un calorímetre *Mettler Toledo* model *DSC821e* (**Figura 2.4**). Ambdós equips estan calibrats amb patrons d'indi i zinc per a la temperatura i amb indi per a la calor. Els equips s'han operat en condicions d'atmosfera controlada de nitrogen gas, amb un flux de 50 mL/min.



Figura 2.3. Mettler DSC822e



Figura 2.4. Mettler DSC821e

1) Calor de reacció i cinètica de curat

L'exotermicitat del sistema reactiu i la velocitat de reacció són dos paràmetres claus que influeixen en l'evolució de la temperatura durant el processat. Ambdós paràmetres es determinen en un mateix assaig que permet determinar la quantitat de calor alliberada i la velocitat a la qual s'allibera, per DSC.

Generalment es realitzen varis assajos: dinàmics a diferents velocitats i isotèrmics a diferents temperatures, adaptats al tipus de mostra. La massa de mostra ha estat generalment inferior a 10 mg, i s'ha disminuït a temperatures i velocitats d'escalfament més altes per tal de minimitzar el disparament tèrmic causat per l'exotermicitat i garantir temperatura controlada i homogènia [25].

En l'equació **(3)** s'assumeix que en el procés de curat la calor de reacció evoluciona proporcionalment a la conversió, de manera que la velocitat de reacció és proporcional al flux de calor [2]. Per a cada instant, es determina la conversió (x) com la variació en el flux de calor (Δh_t) respecte la calor de reacció, segons **(4)**.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)_t}{\Delta h_{total}} \quad (3)$$

$$x = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{total}} \quad (4)$$

D'aquesta manera s'extreu la conversió a cada instant i, fent-ne la derivada respecte el temps, s'obté la velocitat de reacció. Els resultats obtinguts s'usen com a dades de partida per establir els models cinètics. S'ha fet servir el software *STARe* de *Mettler* per a l'anàlisi de les corbes experimentals i l'obtenció de les corbes de conversió i velocitat. La línia base escollida per a la integració de les corbes dinàmiques ha estat del tipus línia recta. Per als experiments isotèrmics s'ha fet servir una línia base horitzontal, ajustada a l'esquerra o la dreta en funció del tipus d'experiment (primera/segona etapa de curat).

2) Temperatura de transició vítria (T_g)

La T_g dels materials sense reaccionar, completament i parcialment reaccionats s'ha determinat mitjançant una anàlisi dinàmica amb velocitat d'escalfament $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$. El valor nominal de T_g s'ha determinat com el punt mig en el salt de capacitat calorífica que té lloc durant la transició, d'acord amb els mètodes estandarditzats seguint la normativa *DIN* del software *STARe* de *Mettler*. En el mateix experiment també s'ha determinat el salt de capacitat calorífica durant la transició vítria (Δc_p).

Aquesta informació també s'ha utilitzat per establir l'evolució de la T_g durant el curat d'acord amb les expressions **(5)** i **(6)** [26]. Aquesta anàlisi s'ha aplicat al sistema simple, i de manera independent a la primera i segona etapa de curat en els sistema dual estudiat.

$$\ln T_g(x) = \frac{(1-x) \cdot \ln T_{g0} + \lambda \cdot x \cdot \ln T_{g\infty}}{(1-x) + \lambda \cdot x} \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{\Delta c_{p\infty}}{\Delta c_{p0}} \quad (6)$$

El coneixement de la T_g durant el curat és molt important per tal de garantir que el procés serà complet i fer un modelat adequat de la cinètica durant el processat [27], [28].

3) Calor específica

La calor específica (c_p) és una de les propietats termofísiques rellevants durant el processat. Per a la seva determinació es segueix el procediment indicat a les normes *DIN 51007* i *STM E-1269*. S'aplica un mateix programa tèrmic per a tres càpsules diferents: blanc (càpsula buida), referència (alúmina) i mostra:

1. Isotèrmic a 0 °C, durant 2 minuts
2. Dinàmic de 0 a 150 °C, a 10 °C/min
3. Isotèrmic a 150 °C, durant 2 minuts

Amb els resultats obtinguts a l'experiment, prenent la part dinàmica de l'assaig, es realitzen les següents operacions:

- Es resta la corba de mostra de la del blanc, així com la d'alúmina del blanc.
- Es normalitzen les corbes anteriors.
- Es divideix la corba de mostra entre la d'alúmina.
- Es pren l'interval dinàmic, eliminant els isotèrmics inicials i finals.

El resultat obtingut correspon a la relació entre la c_p de la mostra i la de referència **(7)**.

$$\frac{S_{mostra} - S_{blanc}}{S_{referència} - S_{blanc}} \cdot \frac{m_{referència}}{m_{mostra}} \quad (7)$$

En aquesta expressió, S correspon a la senyal calorimètrica, i m a la massa. A continuació, coneixent la funció de la c_p de la referència **(8)**, es calcula el seu valor a totes les temperatures registrades a l'assaig, per tal de determinar la c_p de la mostra segons **(9)**[29].

$$c_{p,referència} = -0,000004 \cdot T^2 + 0,0023 \cdot T + 0,7159 \quad (8)$$

$$c_{p,mostra} = \frac{S_{mostra} - S_{blanc}}{S_{referència} - S_{blanc}} \cdot \frac{m_{referència}}{m_{mostra}} \cdot c_{p,referència} \quad (9)$$

Es representa el resultat i s'ajusta a una funció per regressió lineal. D'aquesta manera s'obté una expressió de c_p en funció de la temperatura.

2.3.2 Densitat

La densitat (o el seu invers, el volum específic), és una altra de les propietats termofísiques relacionades amb la difusió de calor al sistema.

La determinació de la densitat de les formulacions líquides es realitza directament amb un picnòmetre amb el volum calibrat fent servir aigua destil·lada, segons la norma *ISO 1675*. Per determinar la densitat de les mostres ja reaccionades a temperatura ambient, es fa servir un mètode indirecte d'immersió, establert a la norma *ISO 1183*. Primerament es preparen dues dissolucions de bromur de potassi de densitat coneguda [30], una inferior i l'altra superior a la de la mostra. Es mesclen parts de les dues dissolucions en un vial, al qual s'introdueix la mostra curada. S'afegeixen quantitats adequades gota a gota de cadascuna de les dues dissolucions (agitant en cada addició), fins observar els següents fenòmens:

- La mostra, situada al fons de la dissolució, comença ascendir fins a flotar.
- La mostra, que sura a la part superior, comença a descendir fins a enfonsar-se.

Es calcula la mitjana de la densitat per a les dues dissolucions trobades, obtenint així el valor experimental de la densitat de la mostra a temperatura ambient.

2.3.3 Anàlisi termomecànica (TMA)

Per analitzar l'efecte tèrmic en la variació de volum de les mostres ja reaccionades, es realitzen anàlisis termomecàniques.

Les mostres que s'analitzen han estat prèviament curades al forn *Memmert* en les condicions adequades. Es comprova que el gruix de la mostra sigui homogeni, i que no presenti rugositats apreciables, de manera que les superfícies en contacte amb el suport i la sonda de mesura siguin el màxim de paral·leles possible. Per l'assaig es pren un fragment de mostra aproximadament quadrada d'uns 4mm de costat.

S'utilitza un aparell *Mettler TMA* de model *SDTA840* (**Figura 2.5**). Aquest consta d'una sonda amb el nucli de la qual mesura el desplaçament de la mostra en funció de la temperatura, el temps, i la força aplicada. En aquesta anàlisi, s'aplica una força constant de compressió, essent el desplaçament mesurat lineal a la força aplicada.

El procés es realitza en una cambra aïllada, de manera que l'atmosfera és controlada, podent efectuar així processos amb dinàmiques d'escalfament desitjades. Cada canvi en la dimensió de la mostra es transmet a través de la barra de pressió al transductor inductiu d'alta precisió (sensor LVDT). El sensor de temperatura es troba just al costat de la mostra.



Figura 2.5. Mettler TMA/SDTA840

Primerament es realitza una mesura amb el disc de sílice per tal d'ajustar l'altura del nucli de la sonda de mesura al centre del sensor de longitud. A continuació s'afegeix la mostra sobre el disc, i es repeteix la mesura, de manera que el propi aparell indica el gruix de mostra.

El gruix determinat s'introdueix al programa, i es realitza l'assaig amb la dinàmica d'escalfament en el rang de temperatures al qual es vulgui determinar la dilatació del material, amb una força de compressió de la sonda constant de 0,01N.

De l'assaig s'obté directament el percentatge de deformació lineal de la mostra respecte el gruix inicial a cada temperatura. Amb el conjunt de les dades es representa la dilatació volumètrica com la funció de regressió del cub de la deformació lineal en funció de la temperatura. La funció es corregeix de manera que s'obtingui un coeficient de dilatació igual a 1 a temperatura ambient.

2.3.4 Conductivitat tèrmica

S'ha determinat la conductivitat tèrmica de les mostres reaccionades a temperatura ambient. S'han preparat mostres amb una dimensió de 25 x 12 x 3 mm³ seguint el procediment determinat a la secció 2.3. L'anàlisi s'ha fet mitjançant un equipament *Linseis*.

El mètode Transient Hot Bridge (THB) és una millora del mètode *Hot Wire* o el *Transient Hot Strip*, contemplats a les normatives *DIN EN 993-14* i *DIN EN 993-15*, respectivament. Consisteix en una mesura transitòria, que determina paral·lelament la conductivitat i la difusivitat tèrmiques. A la **Figura 2.6** es mostra la tira conductora, que s'utilitza com a font de calor i sensor de temperatura, situada entre dos fragments de mostra. L'augment de temperatura que provoca en la mostra correspon a la capacitat de transportar calor d'aquesta.

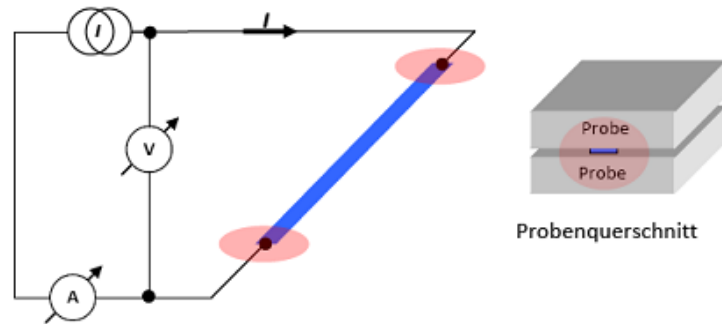


Figura 2.6. Esquema de configuració del sistema de mesura de la conductivitat tèrmica

Aquest mètode té una sèrie d'inconvenients associats. Durant la mesura, una part de la calor es perd en els conductors elèctrics, generant una distribució heterogènia de la temperatura a la tira, portant a una mesura desviada. Per altra banda, a causa de la baixa resistència elèctrica de la tira, aquesta presenta una sensibilitat bastant baixa als canvis de temperatura, donant un senyal de sortida molt feble. A més, a l'utilitzar-se una fulla de níquel molt fina (5-10 μm), mostra una sensibilitat molt alta als esforços mecànics.

Com a millora, mètode quasi-estacionari aprofita els avantatges de les tècniques estacionàries i transitòries, evitant la majoria de desavantatges que proporcionen i aconseguint uns resultats més ràpids i fiables. És una tècnica adequada per analitzar conductivitats tèrmiques d'entre 1 i 100 W/mK . Aquest mètode afegeix un altre sensor de temperatura, generant un senyal diferencial, de manera que es genera una mesura que no varia en el temps. A més, el senyal generat pràcticament no es veu afectat en condicions isoterms, adiabàtiques i de convecció homogènia. Per altra banda, no requereix un escalfador protegit, que hagi de ser ajustat i controlat en tot moment, simplificant-se significativament la mesura.

Les mesures es fan a una temperatura mitjana de 22,5 $^{\circ}\text{C}$, durant 100 s, fent circular una intensitat de corrent de 10 mA, que genera una potència d'escalfament de 50 mW. De l'assaig s'obté directament el valor de les conductivitats.

3 Anàlisi cinètica

3.1 Anàlisi isoconversional

D'acord amb la metodologia isoconversional o *model-free* [31], la cinètica d'un procés químic o físic (polimerització, cristal·lització, ...) es pot descriure, des del punt de vista fenomenològic, com el producte de dues funcions separades que depenen de la temperatura T , $k(T)$, i d'un grau de conversió fenomenològic x , $f(x)$, tal i com es mostra a l'equació **(10)**. La funció $k(T)$ és la constant cinètica i es pot expressar segons l'equació d'Arrhenius **(11)**. La funció $f(x)$ és el model cinètic diferencial i representa el mecanisme del procés reactiu o físic que té lloc. D'aquesta manera, la velocitat de la reacció pot expressar-se amb l'equació **(12)**.

$$\frac{dx}{dt} = k(T) \cdot f(x) \quad (10)$$

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (11)$$

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot f(x) \quad (12)$$

Si es coneixen els paràmetres A , E i la funció $f(x)$, el procés cinètic queda totalment caracteritzat.

D'acord amb aquesta hipòtesis, es pot definir l'energia d'activació aparent del procés, a conversió constant, a partir de l'expressió **(13)**:

$$E_x = - \left. \frac{\partial \ln \left(\frac{dx}{dt} \right)}{\partial \left(\frac{1}{RT} \right)} \right|_x \quad (13)$$

Aquesta expressió dóna lloc a la metodologia anomenada diferencial. Partint de l'equació de la velocitat de reacció **(12)**, prenent logaritmes s'obté l'equació **(14)**.

$$\ln \left(\frac{dx}{dt} \right)_{x,i} = \ln(A_x \cdot f(x)) - \frac{E_x}{R \cdot T_{x,i}} \quad (14)$$

On el subíndex x representa un grau de conversió constant, i el subíndex i un experiment d'un conjunt d'experiments, dinàmics o isotèrmics. La representació de $\ln(dx/dt)_{x,i}$ respecte $(1/R \cdot T_{x,i})$, per al mateix grau de conversió x , dóna lloc a una recta de pendent E_x i ordenada a l'origen $\ln(A_x \cdot f(x))$.

Es repeteix aquest càlcul per a tot l'interval de conversió experimental a intervals regulars petits [31] i s'obté la dependència instantània de l'energia d'activació amb el grau de conversió. El model cinètic apareix lligat al factor pre-exponencial de la constant cinètica, però la determinació del model cinètic no és necessària per a la simulació de processos [31], tal i com indica la denominació *model-free*, i la simulació de processos a partir de dades diferencials es pot realitzar per integració numèrica de l'expressió (10) fent servir els parells de dades E_x i $\ln(A_x \cdot f(x))$ [32], integració que és vàlida per a programes de temperatura arbitraris.

Existeix una altra família de mètodes isoconversionals anomenats integrals [31], [33]. Si es reorganitza l'equació cinètica diferencial (12) i s'integra a banda i banda, s'obté l'equació (15):

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot dt \quad (15)$$

On $g(x)$ és la forma integral del model cinètic. El costat dret de l'expressió es pot integrar fàcilment en condicions isotèrmiques, donant lloc a l'expressió (16). Aïllant el temps i prenent logaritmes, s'obté una equació que representa el temps en el qual s'assoleix una determinada conversió, per a una temperatura constant (17).

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot dt = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot t \quad (16)$$

$$\ln(t_{x,i}) = \ln\left(\frac{g(x)}{A_x}\right) + \frac{E_x}{R \cdot T_i} \quad (17)$$

Aplicant el principi d'isoconversionalitat, si es representa $\ln(t_{x,i})$ en funció de $1/R \cdot T_i$, per a diferents experiments isotèrmics s'obté una línia, el pendent de la qual serà E_x i l'ordenada a l'origen $\ln(g(x)/A_x)$. Cal remarcar que els paràmetres cinètics que s'obtenen mitjançant aquesta metodologia integral són diferents dels que s'obtenen per la metodologia diferencial, ja que reflecteixen l'històric del procés reactiu fins arribar al grau de conversió x , no un valor instantani [34]–[36].

Existeixen tot un conjunt de mètodes isoconversionals integrals aplicables a experiències dinàmiques, a velocitat d'escalfament constant o programes de temperatura arbitraris [31], [33]. Partint de l'equació (11), per a programes amb velocitat d'escalfament constant es realitza un canvi de variable segons (18).

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

L'equació a integrar es representa a **(19)**. S'assumeix que la temperatura mai pot ser zero. Aquesta integral no té resolució analítica, de manera que s'ha de resoldre numèricament mitjançant aproximacions de diferent tipus, donant lloc a mètodes isoconvensionals no-lineals [31] i lineals [33].

$$g(x) = \int_0^t A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot dt = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot dT \quad (19)$$

Un exemple dels mètodes lineals és el mètode de *Kissinger-Akahir-Sunose*, que fa una aproximació de la integral i suposa que $E \gg 2RT$. D'aquesta manera s'obté l'expressió **(20)**.

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{x,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_x \cdot R}{g(x) \cdot E_x}\right) - \frac{E_x}{R \cdot T_{x,i}} \quad (20)$$

Novament, si es representa $\ln(\beta_i/T_{x,i}^2)$ respecte $-1/R \cdot T_{x,i}$ per a un conjunt d'experiments a diferents velocitats d'escalfament constants s'obté com a pendent E_x i una ordenada a l'origen del qual es pot obtenir un paràmetre $\ln(g(x)/A_x)$. Ambdós paràmetres són equivalents als que s'obtenen a partir del mètode integral isotèrmic. Aquesta anàlisi lineal es pot repetir per a diferents graus de conversió i les dades obtingudes per a cada grau de conversió es poden introduir a l'expressió **(17)** per determinar el temps necessari per arribar a aquesta conversió a una certa temperatura. L'inconvenient d'aquesta metodologia és que és limitada a simulacions isotèrmiques, per tant és millor fer una anàlisi diferencial per tal de simular processos amb programes de temperatura arbitraris.

3.2 Ajustament del model cinètic

Existeixen nombroses metodologies numèriques i gràfiques per ajustar les dades cinètiques a models específics que reflecteixin en certa manera el mecanisme de reacció o el procés físic que té lloc, assumint que les funcions $k(T)$ i $f(x)$ són separables [37]–[39].

Tanmateix, en el curat de termostables és usual que els models cinètics siguin més complexos i no es compleixi aquesta relació, donant lloc a models cinètics amb més d'una constant o més complexos.

$$\frac{dx}{dt} = \sum F(x, T) \neq k(T) \cdot f(x) \quad (21)$$

Un dels models més habituals i senzills per a modelar la cinètica de reacció de sistemes termostables és el model de Kamal [27], [40]. El model cinètic de Kamal s'utilitza per determinar la reacció, segons el qual, la velocitat de reacció és funció del temps i la conversió **(21)**. Aquest model pot ajustar-se segons l'equació **(22)**, de forma bastant senzilla.

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot x^m) \cdot (1 - x)^n \quad (22)$$

Tot i així, per explicar processos més complexos, cal la incorporació de més constants, fent un model cada vegada més complet [32], [41], [42], com per exemple l'equació **(23)**, on cadascuna de les constants ve definida segons l'equació **(24)**.

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_1' \cdot x^{m_1}) \cdot (1 - x)^{n_1} + \sum_{i=2}^n k_i \cdot x^{m_i} \cdot (1 - x)^{n_i} \quad (23)$$

$$k_i = e^{\left(\ln A_i - \frac{E_i}{R \cdot T}\right)} \quad (24)$$

Generalment l'ajustament dels diferents paràmetres A_i , E_i , m_i , i n_i es realitza mitjançant mètodes de regressió no lineal de múltiples variables sobre les corbes $dx/dt - x$ o $x - t$ (per integració numèrica de l'expressió **(17)**).

Un avantatge de les metodologies basades en model cinètic respecte la metodologia isoconversional és la possibilitat de tenir en compte altres consideracions com l'efecte de la vitrificació en la cinètica [27], [42].

3.3 Temps d'inducció

La presència d'agents inhibidors al sistema fa que el temps d'inici del curat sigui significatiu, ja que la generació d'espècies actives que puguin propagar la polimerització es veu retardada. Segons quina sigui la temperatura del sistema, aquest temps varia, reduint-se significativament per a temperatures altes [43]. Aquest fenomen és habitual, no només en sistemes radicalaris [21], [43], sinó també en sistemes de tipus epoxi amb catalitzadors latents [32] o amb un inici lent de reacció [12], [20], entre altres.

L'existència d'aquest fenomen fa necessària la definició d'un mètode de detecció de l'inici de la reacció que es pugui expressar en forma de model. Aquesta definició també pot contribuir a millorar l'ajustament de les corbes $x - t$ degut a la incertesa en la determinació de la velocitat a l'inici de la reacció i, per tant, realitzar simulacions de processos de reacció acurades.

Es proposa una metodologia [32] basada en la isoconversional integral [31], implícita en els mètodes habitualment utilitzats per determinar el temps d'inducció [21], [43].

Es defineix el temps d'inducció a partir del temps necessari per arribar a un grau de conversió x_{ind} suficientment baix però mesurable, i a partir del qual la informació cinètica en forma de model o dades isoconversionals sigui prou fiable. Per a aquest grau de conversió (x_{ind}) es pot definir la integral segons l'expressió integral del mètode isoconversional **(25)**.

$$\frac{g(x_{ind})}{A_{ind}} = \int_0^t e^{-\frac{E_{ind}}{RT}} \cdot dt \quad (25)$$

Es pot fer servir aquesta expressió directament, o bé utilitzar les formes integrals isotèrmica **(17)** i dinàmica **(20)** anteriors.

Si es fan servir només dades isotèrmiques o dinàmiques, es poden determinar els paràmetres E_{ind} i $\ln(g(x_{ind})/A_{ind})$ de manera molt fàcil per regressió lineal. Si es combinen experiments isotèrmics i dinàmics es pot fer servir un ajustament simultani, però fent servir un procediment de regressió no lineal múltiple. Amb aquests paràmetres es pot definir el període d'inducció per a un programa de temperatura arbitrari com **(26)**:

$$\int_0^t e^{-\frac{E_{ind}}{RT}} \cdot dt \leq \frac{g(x_{ind})}{A_{ind}} \quad (26)$$

Mentre es compleix aquesta condició, que s'avalua per integració numèrica, es poden aproximar la conversió i la velocitat inicials com **(27)**:

$$x \approx x_{ind} \cdot \frac{\int_0^t e^{-\frac{E_{ind}}{RT}} \cdot dt}{\frac{g(x_{ind})}{A_{ind}}} \quad \frac{dx}{dt} \approx x_{ind} \cdot \frac{e^{-\frac{E_{ind}}{RT}}}{\frac{g(x_{ind})}{A_{ind}}} \quad (27)$$

Aquesta expressió és vàlida si s'assumeix que inicialment la velocitat de reacció depèn del grau de conversió, és a dir $dx \propto dt$. Un cop passa el període d'inducció i s'assoleix $x = x_{ind}$, el procés de curat ve determinat per la integració numèrica de les dades isoconversionals diferencials o el model cinètic si s'escau, obtingudes i considerades vàlides per a $x \geq x_{ind}$.

3.4 Metodologia d'anàlisi

En aquest projecte es combinaran les diferents anàlisis explicades anteriorment. Primerament, cal fer un tractament adequat de les dades experimentals:

- Integració de la senyal calorimètrica fent servir la línia base adient i obtenció de les corbes $x - t$ i $dx/dt - t$ (o $x - T$ i $dx/dt - T$ en el cas d'experiments dinàmics) mitjançant el software *STARe*.
- Interpolació de les dades cinètiques per tal d'obtenir t , dx/dt i T per conversions x espaiades regularment amb $\Delta x=0,01$, al rang de conversió 0,01-0,99.

Amb aquestes dades experimentals, la metodologia que es farà servir per obtenir els paràmetres cinètics serà la següent:

- Aplicació del mètode isoconversional diferencial al conjunt d'experiments dinàmics i isotèrmics per tal d'obtenir la dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió.
- Determinació del model cinètic de múltiples constants mitjançant un mètode de regressió no-lineal multi-variable per tal d'obtenir els paràmetres A_i , E_i , m_i , i n_i al rang de conversions 0,01-0,99. Les dades isoconversionals s'utilitzen per a l'estimació inicial de A_i i E_i . La funció objectiu que es defineix és la **(28)**:

$$\sum_i \sum_{x=0,01}^{x=0,99} \left| \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{e,x,i} - \left(\frac{dx}{dt}\right)_{m,x,i}}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{e,x,i}} \right| \quad (28)$$

On $(dx/dt)_m$ representa el valor calculat pel model de la velocitat de reacció i $(dx/dt)_e$ és el valor experimental, i s'avaluen al mateix grau de conversió per a tot el rang de conversions i per a tots els experiments.

- Càlcul dels paràmetres d'inducció E_{ind} i $\ln(g(x_{ind})/A_{ind})$ mitjançant regressió no lineal multi-variable amb una conversió d'inducció $x_{ind} = 0,01$.
- Integració numèrica de les corbes $x - t$ fent servir els paràmetres d'inducció i el model cinètic per tal de verificar la bondat dels paràmetres cinètics obtinguts.

4 Simulació de perfils de reacció en geometries 1-D

En un procés de curat, a més de la reacció en sí, hi intervenen fenòmens relacionats amb la transferència de calor, ja sigui entre diferents punts de la pròpia mostra que està reaccionant, o entre aquesta i els elements que l'envolten.

Considerant un cas d'estudi de flux de transferència de calor unidireccional a través d'un gruix de mostra, es determinen les equacions que representen els fenòmens que es produeixen en diferents punts característics del sistema.

L'equació constitutiva que s'utilitza habitualment en simulació 1-D de processos reactius de materials termostables és la **(29)** o la **(30)** [1], [21], [22], [44]:

$$\frac{d}{dz} \left(k \cdot \frac{dT}{dz} \right) + \dot{q} \cdot \rho_r = \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (29)$$

$$k \cdot \frac{d^2T}{dz^2} + \dot{q} \cdot \rho_r = \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (30)$$

On el flux de calor es defineix per **(31)**:

$$\dot{q} = \Delta h_{reacció} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (31)$$

Cal notar que ρ_r correspon a la densitat aparent de la resina reactiva, la responsable de la generació de calor, per diferenciar-la de la densitat global del sistema i altres propietats globals (sense subíndex), que depenen de la contribució de la resina i d'altres elements que el componen, com ara reforços o càrregues.

Les condicions de contorn que s'acostumen a utilitzar per a la simulació (**Figura 4.1**) són:

- Adiabaticitat al centre del component, si hi ha simetria.
- Convecció amb un entorn, que pot ser un motlle sotmès a un programa tèrmic o l'interior d'un forn o autoclau on es duu a terme el processat.

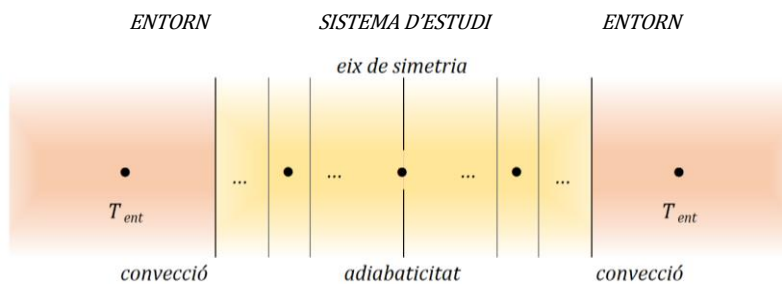


Figura 4.1. Esquema il·lustratiu de la simulació de perfils 1-D amb les condicions de contorn considerades

La discretització del sistema per diferències finites en nodes amb un gruix Δz implica la modificació de l'equació constitutiva de manera adient per a cadascun dels elements finits tenint en compte si es tracta de nodes interiors o amb condicions de contorn adiabàtiques o convectives. El conjunt d'equacions en diferències es pot integrar fent servir diferents metodologies, però s'escull un senzill mètode d'integració explícit. Per a la definició dels nodes i la metodologia d'integració s'ha adaptat la metodologia explicada a la bibliografia bàsica de transferència de calor [45], tenint en compte els requisits per a l'estabilitat del mètode d'integració explícit.

En l'estudi de les diferents expressions que apareixeran resulta útil definir dos nombres adimensionals: el nombre de Biot i el de Fourier. Aquests es defineixen per les equacions (32) i (33), respectivament. Tal i com s'observa, el Biot relaciona les resistències a la convecció i conducció, mentre que el Fourier dóna una idea de la relació entre la conductivitat i la capacitat calorífica de la substància.

$$Bi = \frac{h \cdot \Delta z}{k} \quad (32)$$

$$Fo = \frac{k \cdot \Delta t}{\rho \cdot Cp \cdot \Delta z^2} \quad (33)$$

La simulació es fa mitjançant el software *Matlab*. Es crea un programa que permeti analitzar el processat unidimensional d'una mostra, a partir d'una sèrie de propietats i cinètica conegudes. Al model s'incorporen els resultats dels paràmetres cinètics trobats, així com el conjunt de propietats experimentals determinades per les mostres. El programa incorpora totes les expressions necessàries per a la integració, el model cinètic i les propietats termofísiques, i la possibilitat de simular diferents escenaris: curat simple/dual, diferents condicions d'escalfament/refredament per convecció des de l'entorn, presència d'un motlle metàl·lic (obert o tancat), de gruix i propietats conegudes. Amb la simulació, es pretén obtenir el perfil de temperatures i conversions en qualsevol punt del sistema i per cada instant. Amb aquestes dades, s'analitza l'efecte que poden tenir diferents condicions, com la presència de *filler*, el tipus de motlle, el programa tèrmic, el gruix de la mostra, etc.

El desenvolupament de les diferents expressions per a cada node, el modelat de propietats termofísiques, condicions inicials i de contorn, condicions d'integració i escenaris simulats apareix detallat a continuació. El codi MATLAB i una explicació del funcionament del programa s'incorporen a l'**Annex** d'aquesta memòria.

4.1 Aproximació per capa fina

Aquest model és el més senzill de tots, en considerar la simplificació de resistència negligible. Aquest cas és aplicable quan $Bi < 0,1$. Tal i com s'ha pogut comprovar numèricament, en estudiar un gruix de mostra prou petit i en les típiques condicions d'estudi, es podria arribar a considerar una simulació de fins a 1 mm de gruix. En el cas que la mostra contingui un *filler* que fa augmentar-ne la conductivitat, seria vàlida la simulació de gruixos més grans. En qualsevol dels casos, la relació entre la conductivitat i el coeficient de convecció determinarà els màxims gruixos de mostra i substrat que es poden simular.

En aquest cas doncs, es considera el conjunt d'estudi com un sol punt que comparteix les mateixes característiques. L'equació representativa ha de combinar les propietats fisicoquímiques de la mostra i del substrat present, tal i com es mostra a l'equació (34). D'aquesta manera, es vol simular una situació amb simetria, com la que s'observa a la **Figura 4.2**.

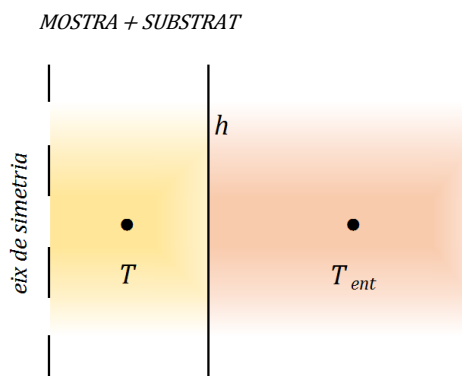


Figura 4.2. Esquema il·lustratiu de simulació per capa fina

$$(\rho \cdot c_p \cdot L)_{mig} = \rho_m \cdot c_{p,m} \cdot L_m + \rho_{met} \cdot c_{p,met} \cdot L_{met} \quad (34)$$

En aquest cas senzill, els únics fenòmens de transferència de calor observats són la convecció i la generació de calor produïda per la reacció de la mostra, obtenint l'equació de transferència de calor (35), la integració de la qual genera el perfil temporal de l'equació (36):

$$h \cdot (T_{ent} - T) + \dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot L_m = (\rho \cdot c_p \cdot L)_{mig} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (35)$$

$$T^{i+1} = \frac{h \cdot \Delta t}{(\rho \cdot c_p \cdot L)_{mig}} \cdot T_{ent} + \left(1 - \frac{h \cdot \Delta t}{(\rho \cdot c_p \cdot L)_{mig}}\right) \cdot T^i + \frac{\dot{q} \cdot \Delta t \cdot \rho_r \cdot \phi_r \cdot L_m}{(\rho \cdot c_p \cdot L)_{mig}} \quad (36)$$

4.2 Definició de nodes

En el curat d'una mostra de gruix L , aquesta es divideix hipotèticament en una sèrie de nodes, cadascun en equilibri de transferència de calor amb els nodes veïns. S'identifiquen tres tipus de punts d'estudi, generant així tres escenaris de transferència de calor diferents.

4.2.1 Node amb conducció

Es parteix d'una equació **(37)**, que representa la conducció de calor unidireccional a través d'un cos. Aquesta també contempla un terme de generació de calor, en aquest cas a causa de la reacció exotèrmica que s'està produint. Suposant k constant, l'equació es pot representar segons l'expressió **(38)**.

$$\frac{d}{dz} \left(k \cdot \frac{dT}{dz} \right) + \dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r = \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (37)$$

$$k \cdot \frac{d^2T}{dz^2} + \dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r = \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (38)$$

Els nodes (p) on només hi ha conducció es defineixen amb un gruix Δz i la seva temperatura T_p ,

corresponent al centre del node. Els respectius termes de l'equació anterior, poden representar-se com **(39)** i **(40)**:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \cong \rho \cdot c_p \cdot \frac{T_p^{i+1} - T_p^i}{\Delta t} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} k \cdot \frac{d^2T}{dz^2} &\cong \frac{d \left(k \cdot \frac{dT}{dz} \right)}{dz} \cong \frac{k \cdot (T_{p+1}^i - T_p^i)}{\Delta z} - \frac{k \cdot (T_p^i - T_{p-1}^i)}{\Delta z} \\ &= \frac{k \cdot (T_{p+1}^i + T_{p-1}^i - 2T_p^i)}{\Delta z^2} \end{aligned} \quad (40)$$

D'aquesta manera, l'equació per als punts amb conducció serà la **(41)**. Aïllant T_p^{i+1} , es defineix el perfil de temperatura a un node p en l'instant següent, a partir de la informació de l'instant actual **(42)**. Considerant el nombre de Biot, l'equació es pot expressar segons **(43)**.

$$\frac{k \cdot (T_{p+1}^i + T_{p-1}^i - 2T_p^i)}{\Delta z^2} + \dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r = \rho \cdot c_p \cdot \frac{T_p^{i+1} - T_p^i}{\Delta t} \quad (41)$$

$$T_p^{i+1} = \frac{k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2} \cdot (T_{p+1}^i + T_{p-1}^i) + \left(1 - \frac{2 \cdot k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2}\right) \cdot T_p^i + \frac{\dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p} \quad (42)$$

$$T_p^{i+1} = Fo \cdot (T_{p+1}^i + T_{p-1}^i) + (1 - 2 \cdot Fo) \cdot T_p^i + \frac{\dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p} \quad (43)$$

La definició d'aquesta equació implica que l'espai entre les temperatures nodals sempre ha de ser sempre Δz , per tal que els gradients de temperatura estiguin ben calculats. Això s'ha de tenir en compte en les següents definicions.

4.2.2 Node amb convecció

Pel que fa als punts (n) en els qual el cos està en contacte amb l'entorn, l'equació es defineix de manera diferent **(44)**, ja que el punt d'estudi transfereix per conducció cap a un costat, i per convecció cap a l'altre. Es defineix un node (n) amb un gruix igual a Δz i una temperatura T_n corresponent al centre del node. Novament, s'aproximen els termes diferencials respectivament segons **(45)** i **(46)**.

$$-k \cdot \frac{dT}{dz} + h \cdot (T_{ent}^i - T_n^i) + \dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot dz = \rho \cdot c_p \cdot dz \cdot \frac{dT}{dt} \quad (44)$$

$$\rho \cdot c_p \cdot \Delta z \cdot \frac{dT}{dt} \cong \rho \cdot c_p \cdot dz \cdot \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} \quad (45)$$

$$k \cdot \frac{dT}{dz} \cong k \cdot \frac{T_n^i - T_{n-1}^i}{\Delta z} \quad (46)$$

D'aquesta manera, l'equació per al punt en contacte amb l'entorn serà la **(47)**, i T_p^{i+1} s'expressarà segons **(48)**, o bé segons **(49)** si es consideren els nombres adimensionals de Biot i Fourier.

$$-k \cdot \frac{T_n^i - T_{n-1}^i}{\Delta z} + h \cdot (T_{ent}^i - T_n^i) + \dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta z = \rho \cdot c_p \cdot \Delta z \cdot \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} \quad (47)$$

$$T_n^{i+1} = \frac{k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2} \cdot T_{n-1}^i + \left(1 - \frac{k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2} - \frac{h \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z}\right) \cdot T_n^i + \frac{h \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z} \cdot T_{ent}^i + \frac{\dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p} \quad (48)$$

$$T_n^{i+1} = Fo \cdot T_{n-1}^i + (1 - Fo - Bi \cdot Fo) \cdot T_n^i + Bi \cdot Fo \cdot T_{ent}^i + \frac{\dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p} \quad (49)$$

Deixant de banda la inclusió del terme de generació de calor, aquesta expressió difereix en un factor de 2 en els coeficients de Fo i $Bi \cdot Fo$ respecte les mostrades a la referència [45], degut a què en aquest cas s'ha definit el node amb gruix Δz i temperatura central, en comptes de gruix $\Delta z/2$ i temperatura superficial. En qualsevol dels casos, els gradients tèrmics són coherents amb els dels nodes amb conducció.

4.2.3 Node adiabàtic

Finalment es considera l'estudi d'un punt adiabàtic, el qual està en situació d'equilibri de transferència de calor, fent que el flux net a través seu sigui zero. Aquest punt es considera al centre de la mostra, en un hipotètic eix de simetria, que rep les mateixes condicions tan per un costat com per l'altre. Es defineix un node (ad) amb un gruix $\Delta z/2$ i una temperatura T_{ad} corresponent a la superfície adiabàtica del node. Aquesta situació s'expressa a l'equació (50).

$$-k \cdot \frac{dT}{dz} + \dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \frac{dz}{2} = \rho \cdot c_p \cdot \frac{dz}{2} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (50)$$

Realitzant les mateixes aproximacions que pel cas amb convecció, s'obté l'equació per a un node adiabàtic (51), així com el perfil de T_{ad}^{i+1} segons (52) o bé (53), considerant el nombre adimensional de Fourier.

$$-2 \cdot k \cdot \frac{T_{ad}^i - T_{ad+1}^i}{\Delta z} + \dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta z = \rho \cdot c_p \cdot \Delta z \cdot \frac{T_{ad}^{i+1} - T_{ad}^i}{\Delta t} \quad (51)$$

$$T_{ad}^{i+1} = 2 \cdot \frac{k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2} \cdot T_{ad+1}^i + \left(1 - 2 \cdot \frac{k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2}\right) \cdot T_{ad}^i + \frac{\dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p} \quad (52)$$

$$T_{ad}^{i+1} = 2 \cdot Fo \cdot T_{ad+1}^i + (1 - 2 \cdot Fo) \cdot T_{ad}^i + \frac{\dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p} \quad (53)$$

Aquesta expressió, deixant de banda el terme de generació de calor, és idèntica a la corresponent als nodes adiabàtics que es fa a [45], ja que es defineix de la mateixa manera. Aquesta definició també fa que els gradients tèrmics siguin coherents amb els nodes veïns, ja que la diferència entre la posició de la temperatura del node adiabàtic i la posició de la temperatura d'un node de conducció veí segueix sent igual a Δz .

4.2.4 Substrat metàl·lic

S'ha considerat la presència d'un substrat metàl·lic (motlle) entre la resina i l'entorn. Com que la conductivitat del substrat és molt més gran que la de la resina, aquest substrat no s'ha discretitzat, analitzant-se com un sol node. És un cas molt senzill on no hi ha generació de calor. Hi ha convecció amb l'entorn i transferència de calor amb la resina, modelitzada a partir d'un coeficient de convecció. Les equacions representatives són la **(54)** i la **(55)**:

$$h_{met-ent} \cdot (T_{ent} - T_{met}) + h_{m-met} \cdot (T_n - T_{met}) = (\rho \cdot c_p \cdot L)_{met} \cdot \frac{dT_{met}}{dt} \quad (54)$$

$$T_{met}^{i+1} = (h_{met-ent} \cdot T_{ent} + h_{m-met} \cdot T_n^i) \cdot \frac{\Delta t}{(\rho \cdot c_p \cdot L)_{met}} + \left(1 - \frac{h_{met-ent} + h_{m-met}}{(\rho \cdot c_p \cdot L)_{met}} \cdot \Delta t\right) \cdot T_{met}^i \quad (55)$$

4.2.5 Generació de calor

En totes les equacions anteriors s'ha considerat un terme de generació de calor **(56)**, que, com ja s'ha dit, és produït per l'entalpia de la reacció de curat que es duu a terme. En aquest terme es fa referència a la densitat aparent de la resina que està reaccionant, és a dir al producte de la densitat de la resina per la fracció volumètrica que ocupa aquesta en la mostra.

$$\dot{q} \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta z \quad (56)$$

És per això que aquest terme s'expressa amb l'equació **(57)**, on el flux de calor no és res més que la variació d'entalpia en un instant, per la velocitat de la reacció en aquell mateix instant.

$$\dot{q} = \Delta h_r \cdot \frac{dx}{dt} \quad (57)$$

Com ja es pot deduir, aquests termes s'analitzen i determinen paral·lelament segons l'anàlisi cinètica explicada, la velocitat de la qual correspon al model cinètic de la forma **(22)** o **(23)**, i l'entalpia de la reacció s'extreu com a dada experimental a partir d'anàlisis que s'expliquen a l'apartat experimental.

Durant el període d'inducció, la velocitat de reacció s'aproxima tenint en compte la conversió segons l'equació **(27)**. Segons aquesta, la velocitat de reacció serà la variació de la conversió entre dos instants, tal com s'indica a l'equació **(58)**.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_{ind,i} - x_{ind,i-1}}{\Delta t} \quad (58)$$

4.3 Model de propietats termofísiques

A continuació es mostren models matemàtics per les principals propietats de les mostres que afecten durant el seu processat.

4.3.1 Densitat

Experimentalment es poden determinar uns valors de densitat de les mostres a temperatura ambient, així com unes funcions de dilatació d'aquestes amb la temperatura. Així s'extreu una equació per determinar la densitat de cada estat de la resina en funció de la temperatura.

Sabent la conversió, es defineix la densitat de la resina segons les equacions **(59)** i **(60)**. Finalment, es determina la densitat de la mostra amb una fracció en volum de *filler* de densitat coneguda, segons una llei de mesclades general **(61)**. Les equacions es troben a la **Taula 4.1**.

Taula 4.1. Densitat de la resina en un instant de la reacció

<i>DG174S3-1</i>	$\rho_r^i = \rho_{r,0}^i \cdot (1 - x_r^i) + \rho_{r,\infty}^i \cdot x_r^i$	(59)
<i>DG174S3-0,5</i>	$\rho_r^i = \rho_{r,0}^i \cdot (1 - x_r^i) + \rho_{r,int}^i \cdot x_r^i \cdot (1 - y_r^i) + \rho_{r,\infty}^i \cdot y_r^i$	(60)
<i>Mostra</i>	$\rho_m^i = \rho_r^i \cdot \phi_r^i + \rho_f \cdot (1 - \phi_r^i)$	(61)

4.3.2 Calor específica

Les funcions experimentals de partida tenen la forma $c_{p,r}(T) = a + bT$, i permeten determinar la calor específica de la resina en els seus diferents estats. Amb aquest es calcula la calor específica de la resina en l'estat d'avenç de la reacció que correspongui, segons **(62)** i **(63)**. Finalment es determina la calor específica de la mostra **(64)** amb una certa fracció de *filler*, mitjançant una llei de mesclades. Les equacions es troben a la **Taula 4.2**.

Taula 4.2. Calor específica de la resina en un instant de la reacció

DG174S3-1	$c_{p,r}^i = c_{p,r,0}^i \cdot (1 - x_r^i) + c_{p,r,\infty}^i \cdot x_r^i$	(62)
DG174S3-0,5	$c_{p,r}^i = c_{p,r,0}^i \cdot (1 - x_r^i) + c_{p,r,int}^i \cdot x_r^i \cdot (1 - y_r^i) + c_{p,r,\infty}^i \cdot y_r^i$	(63)
Mostra	$c_{p,m}^i = c_{p,r}^i \cdot w_r^i + c_{p,f} \cdot (1 - w_r^i)$	(64)

On w_r^i és la fracció màssica de resina a la mostra, calculada segons l'equació (65).

$$w_r^i = \frac{\phi_r \cdot \rho_r^i}{\phi_r \cdot \rho_r^i + \phi_f \cdot \rho_f} \quad (65)$$

4.3.3 Conductivitat tèrmica

Experimentalment es pot obtenir el valor de la conductivitat tèrmica per a les mostres curades. A partir d'aquests valors, s'assumirà que la conductivitat es manté constant, tant per les mostres líquides com curades.

Per determinar la conductivitat tèrmica de les mostres amb càrregues o reforços, s'han aplicat dos possibles models. El de *Lewis Nielsen* [46] consisteix en un model empíric que ha demostrat donar resultats prou acurats per a fraccions en volum de *filler* fins a 0,4. Permet cobrir partícules amb moltes formes i disposicions diferents. En aquest cas, s'ha utilitzat en partícules esfèriques disposades a l'atzar amb les equacions (66), (67) i (68).

$$k_m = \frac{1 + A \cdot B \cdot \phi_f}{1 - B \cdot \psi \cdot \phi_f} \quad (66)$$

$$B = \frac{\frac{k_f}{k_r} - 1}{\frac{k_f}{k_r} + A} \quad (67)$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{f,m\grave{a}x}}{\phi_{f,m\grave{a}x}^2} \right) \cdot \phi_f \quad (68)$$

On $\phi_{f,m\grave{a}x}$ és la màxima fracció volumètrica de *filler*, que en aquest cas val 0,637 i A és el coeficient de forma per les partícules de *filler*, que val 1,5.

Per altra banda el model a aplicar per a fibres [47], [48], permet determinar la conductivitat a través del gruix de mostra en un rang de fraccions en volum de *filler* més ampli, segons **(69)**.

$$k_m = k_r \cdot \frac{(1 + \phi_f) \cdot k_f + (1 - \phi_f) \cdot k_r}{(1 - \phi_f) \cdot k_f + (1 + \phi_f) \cdot k_r} \quad (69)$$

4.3.4 Coeficients de convecció

Per als nodes amb condicions de contorn convectives o de contacte, cal especificar el càlcul dels coeficients que hi intervenen. Pel que fa als nodes amb convecció, es distingeixen dos possibles casos: contacte entre cossos i entre un cos i l'entorn.

En la convecció per contacte, es contempla un coeficient de convecció mitjà que té en compte els diferencials de gruix i les conductivitats dels dos medis respectivament. En la simulació es troba el cas corresponent al contacte entre la mostra i el metall del motlle, el coeficient de convecció equivalent dels quals es trobaria segons l'equació **(70)**.

$$h_{m-met} = \left(\frac{\Delta z/2}{k_m} + \frac{L_{met}/2}{k_{met}} \right)^{-1} \quad (70)$$

En aquest cas, el metall pot estar en contacte amb un entorn convectiu (forn, autoclau) o bé representar un motlle amb un programa tèrmic específic. Se suposa que la resistència interna a l'interior del metall és menyspreable i no es discretitza el seu gruix.

En la convecció amb l'entorn, es contempla un coeficient de convecció mitjà que té en compte els diferencials de gruix, la conductivitat d'un medi i el coeficient de convecció de l'entorn. En la simulació hi ha dos casos d'aquests, corresponent al contacte entre la mostra i l'entorn **(71)**, o bé el metall i l'entorn **(72)**.

$$h_{m-ent} = \left(\frac{\Delta z/2}{k_m} + \frac{1}{h} \right)^{-1} \quad (71)$$

$$h_{met-ent} = \left(\frac{L_{met}/2}{k_{met}} + \frac{1}{h} \right)^{-1} \quad (72)$$

Cal destacar que no es farà un modelat del coeficient de convecció exterior, pel qual s'utilitzaran valors típics en situacions de convecció natural i forçada.

4.3.5 Propietats termofísiques de substrat i filler

Les propietats termofísiques del substrat metàl·lic i el *filler* que s'utilitzaran en totes les simulacions apareixen a la **Taula 4.3**. Com a substrat s'ha escollit alumini [30] i com a *filler* fibra de vidre [47], [48]. Se suposarà que, en les temperatures de simulació, els seus valors romanen constants.

Taula 4.3. Propietats termofísiques de substrat i filler

	Densitat (kg/m^3)	Calor específica ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$)	Conductivitat ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)
Alumini	2700	900	237
Fibra de vidre	2200	700	0,9

4.4 Condicions

Qualsevol simulació amb el programa inicia amb un conjunt de dades de partida, relacionades amb les característiques físiques del sistema (gruix de la mostra, fracció de *filler* que conté...). El conjunt exacte de dades necessàries ve determinat per l'escenari de simulació.

Per la simulació numèrica, cal tenir en compte una sèrie de condicionants, tant de naturalesa físico-química, com matemàtica.

4.4.1 Condicions inicials

Primerament cal establir dues variables, que conduiran a uns passos de resolució concrets a cada punt del programa:

(a) Tipus de sistema:

- Sistema de curat simple (amb la mateixa proporció de grups reactius tiol i epòxid. Aquesta simulació inclou els paràmetres del model cinètic corresponents, determinats experimentalment.
- Sistema de curat dual (amb una proporció de grups reactius epòxid doble que els de tiol). Aquesta simulació inclou els paràmetres dels models cinètics de les dues reaccions que es duen a terme, i que s'han determinat experimentalment. Per altra banda, té en compte la separació observada en la seqüència de les dues reaccions, de manera que la segona no inicia fins que pràcticament s'ha assolit la conversió total en la primera.

- (b) Tipus d'escenari: Es plantegen quatre possibilitats d'escenari, amb l'objectiu de poder simular diferents casos de curat amb diferent aplicabilitat real.

Abans de procedir a la integració cal establir un estat inicial de tots els punts del sistema. Si no s'indica el contrari, s'iniciarà a una temperatura homogènia (per exemple, temperatura ambient) i a una conversió nul·la (és a dir, considerant que la reacció no ha iniciat). A partir d'aquestes condicions es podran calcular les propietats i procedir a la integració.

4.4.2 Integració i control de pas

Per procedir a la integració, cal establir uns condicionants que assegurin la qualitat dels resultats i que suposin un cost computacional acceptable pel programa. Es segueix un procediment que consta de dues comprovacions per assegurar les condicions d'estabilitat.

Es defineix un control de pas matemàtic que assegurí l'estabilitat del sistema en cada instant d'integració. Aquest consisteix en assegurar que el terme que multiplica a T_p^i sigui més gran o igual que zero [45]. D'aquí s'obtenen tres condicions d'estabilitat, recollides a la **Taula 4.4**.

Taula 4.4. Condicions d'estabilitat de les equacions

	Punts amb conducció	Punt amb convecció	Punt adiabàtic
Terme condicionant a l'equació	$1 - \frac{2 \cdot k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2}$	$1 - \frac{k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2} - \frac{h \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z}$	$1 - \frac{2 \cdot k \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2}$
$Fo_{m\grave{a}x}$	0,5	$\frac{1}{1 + Bi}$	0,5
$\Delta t_{mat,m\grave{a}x}$	$\frac{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2}{2 \cdot k}$ (73)	$\frac{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2}{k + h \cdot \Delta z}$ (74)	$\frac{\rho \cdot c_p \cdot \Delta z^2}{2 \cdot k}$ (75)

S'ha de considerar també l'estabilitat del node corresponent al substrat metàl·lic (76), que dóna la restricció (77):

$$1 - \frac{h_{met-ent} + h_{m-met}}{(\rho \cdot c_p \cdot L)_{met}} \cdot \Delta t \quad (76)$$

$$\Delta t_{met,max} = \frac{(\rho \cdot c_p \cdot L)_{met}}{h_{met-ent} + h_{m-met}} \quad (77)$$

En qualsevol escenari de simulació, s'escollirà la condició més restrictiva, de manera que s'asseguri l'estabilitat dels tres càlculs en cada instant de la integració. Comparant els resultats de la **Taula 4.4**, s'estableix que el cas més restrictiu dependrà del valor del coeficient de convecció. Per valors de h inferiors a $k/\Delta z$ ($Bi < 1$) el Fourier més restrictiu serà el de conducció, mentre que per valors de h superiors a k/dz ($Bi > 1$) el valor amb convecció serà més restrictiu.

Es determina un màxim pas de temps per l'estudi de la cinètica de la reacció (en cas que aquesta hagi començat). Partint d'un màxim diferencial de conversió, establert com a paràmetre d'entrada (per exemple $\Delta x_{màx} = 0,0001$) s'obté el màxim diferencial de temps per la reacció segons l'equació **(78)**, on $\frac{dx}{dt}$ correspon a la velocitat de reacció d'un punt en un instant.

$$\Delta t_{r,max} = \frac{\Delta x_{màx}}{\frac{dx}{dt}} \quad (78)$$

Aquest valor es calcula per a tots els nodes reactius, i en cada cas s'aplica l'equació **(79)**, que estableix que el Δt serà el mínim entre **(73)**, **(74)**, **(75)** (segons l'escenari) i **(78)**, al qual s'aplica un factor de seguretat (f_s).

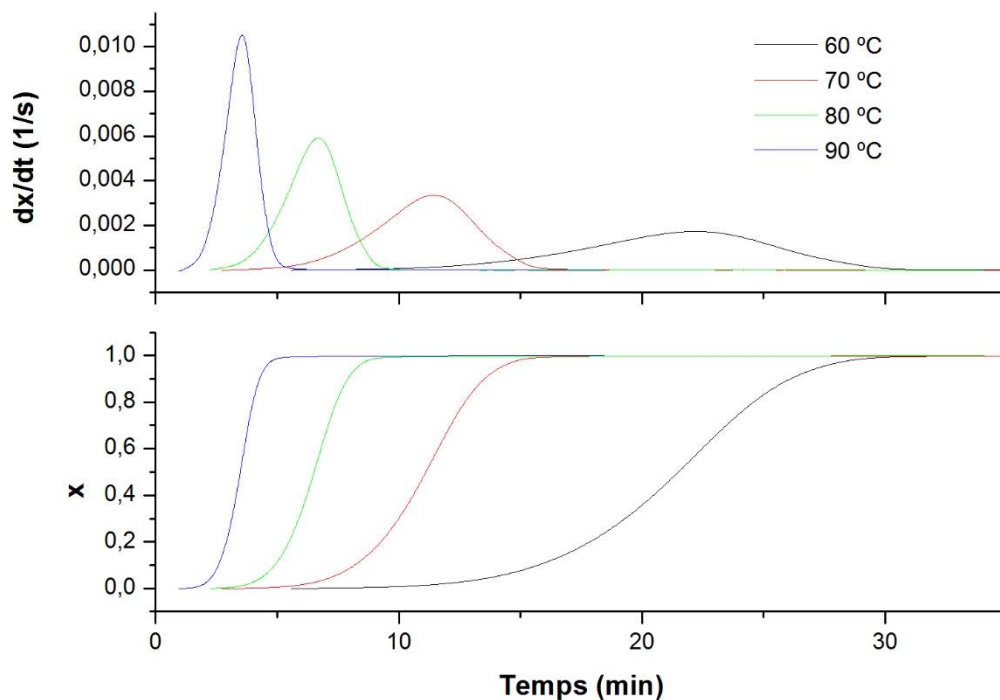
$$\Delta t = \min \left(\Delta t_{r,max}, \frac{\Delta t_{mat,max}}{f_s} \right) \quad (79)$$

5 Resultats

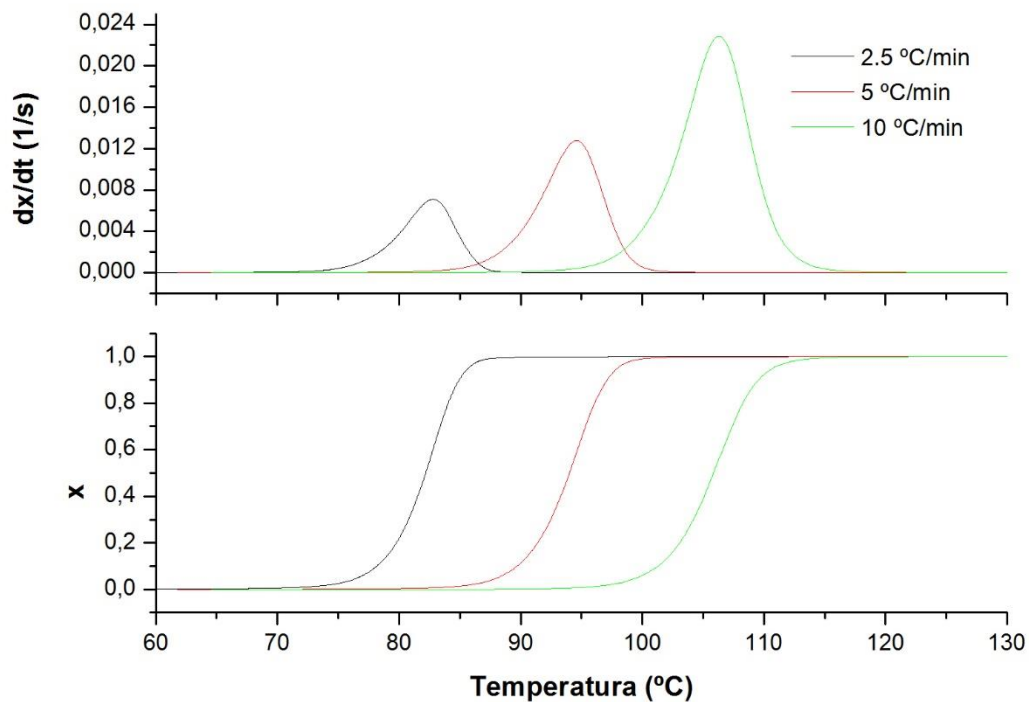
5.1 Caracterització de materials

5.1.1 Anàlisi calorimètrica del procés de curat

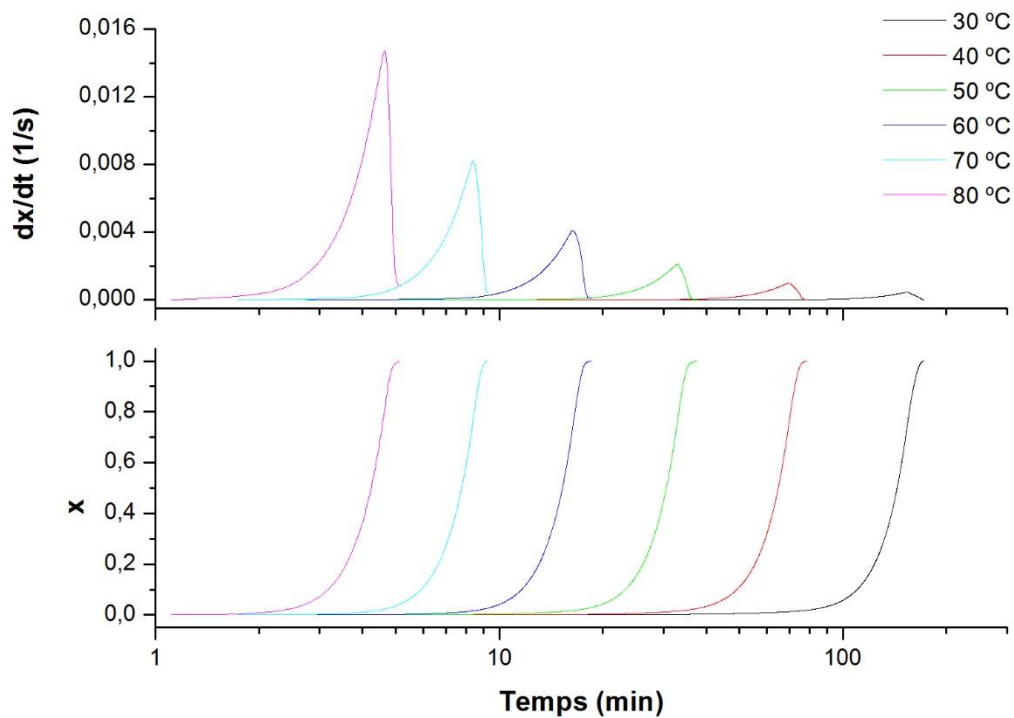
Al **Gràfic 5.1** i al **Gràfic 5.2** s'observen les corbes corresponents al curat isotèrmic i dinàmic del sistema estequiomètric. L'augment de temperatura fa que els processos siguin més ràpids, mentre que l'augment de la velocitat d'escalfament els desplaça a temperatures més altes, fent-los més ràpids. La forma es correspon molt bé amb les corbes típiques que s'han obtingut en sistemes semblants [20], [49], mostrant el comportament autocatalític causat per la iniciació lenta de la reacció i l'efecte catalític dels grups hidroxil formats durant la reacció. Al **Gràfic 5.3** i al **Gràfic 5.4** apareixen les corbes de curat corresponents als assajos isotèrmics i dinàmics, respectivament, del primer procés del sistema dual. En aquest cas la forma dels pics és molt més asimètrica per la caiguda brusca en la velocitat de reacció un cop exhaurits els grups tiol [12]. Al **Gràfic 5.5** i al **Gràfic 5.6** es mostren les dades del segon procés del sistema dual, i comparant-les amb les del primer procés (per exemple, a 80 °C), es veu que les velocitats són significativament més lentes. Això fa que aquest sistema dual presenti un control cinètic de la seqüència de curat i possibilita la separació d'ambdós processos de manera controlada [12].



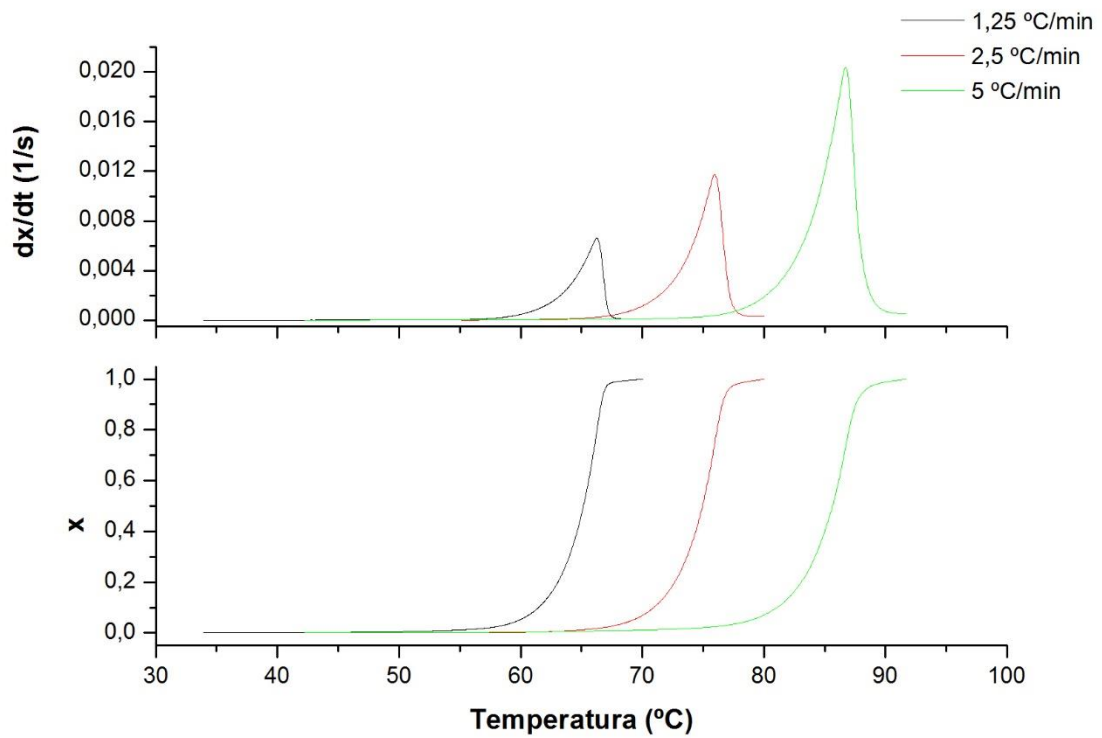
Gràfic 5.1. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de les experiències isotèrmiques del sistema simple



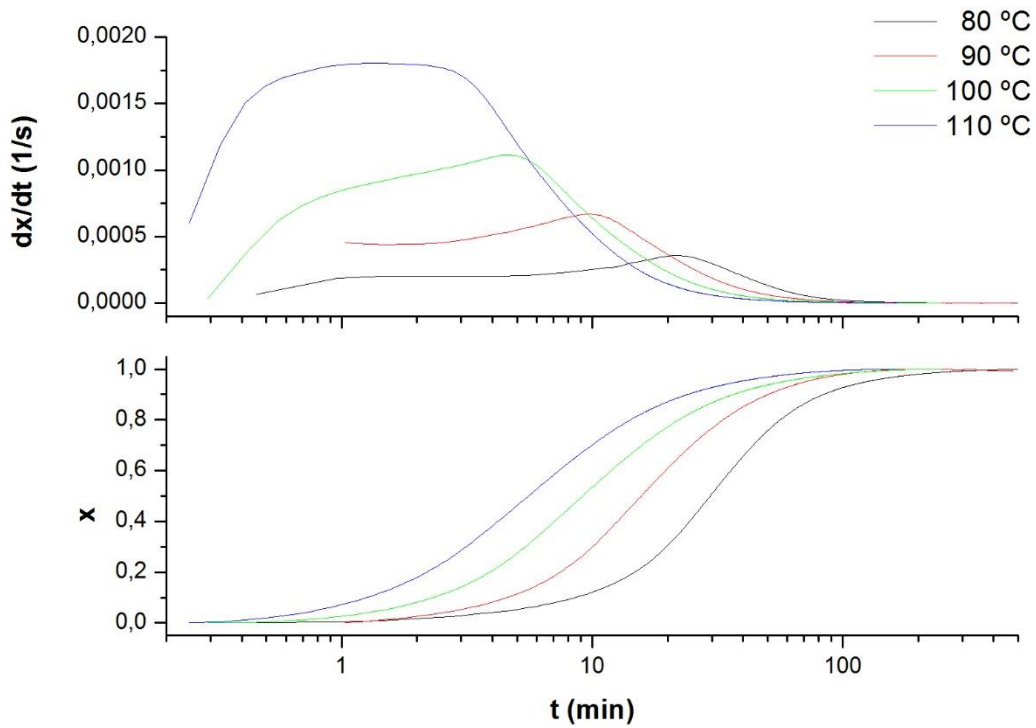
Gràfic 5.2. Corbes $dx/dt - T$ i $x - T$ de les experiències dinàmiques del sistema simple



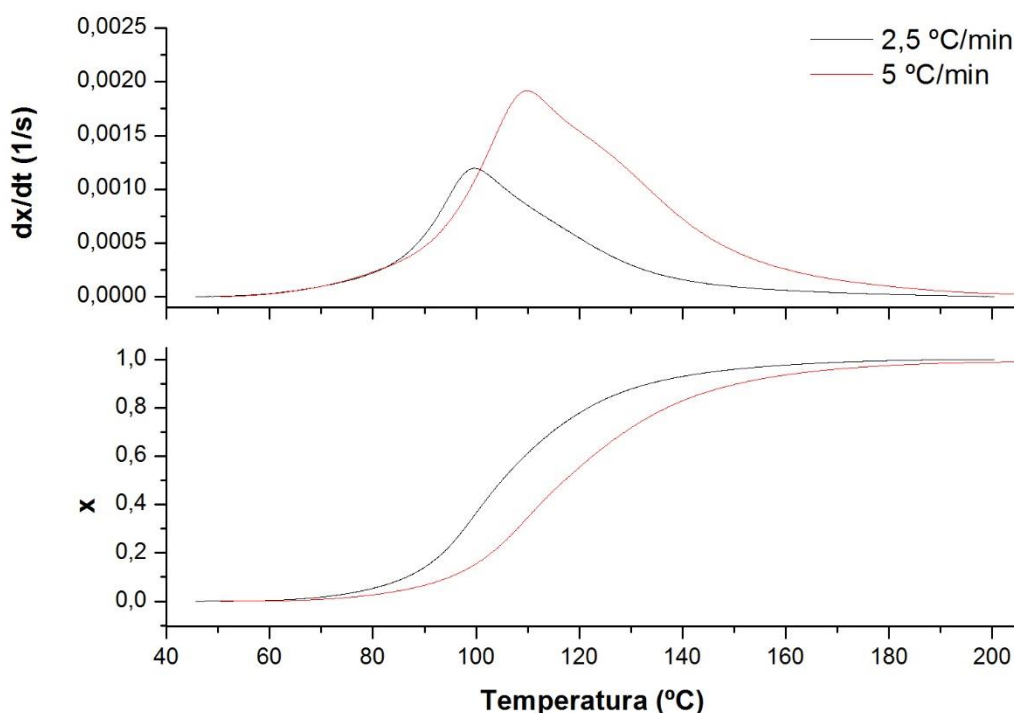
Gràfic 5.3. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de les experiències isotèrmiques de la primera etapa del sistema dual



Gràfic 5.4. Corbes $dx/dt - T$ i $x - T$ de les experiències dinàmiques de la primera etapa del sistema dual



Gràfic 5.5. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de les experiències isotèrmiques de la segona etapa del sistema dual



Gràfic 5.6. Corbes $dx/dt - T$ i $x - T$ de les experiències dinàmiques de la segona etapa del sistema dual

Mitjançant les dades obtingudes en les diferents anàlisis DSC, es calcula la mitjana de les diferents entalpies de reacció obtingudes per integració de la corba. Es dona el resultat per a un nivell de confiança del 95% en cada cas. A la **Taula 5.1** es mostren els resultats per a cada procés de curat en Joules per gram i també en quilo Joules per mol equivalent d'epoxi.

Taula 5.1. Calor experimental de reacció amb un nivell de confiança del 95%

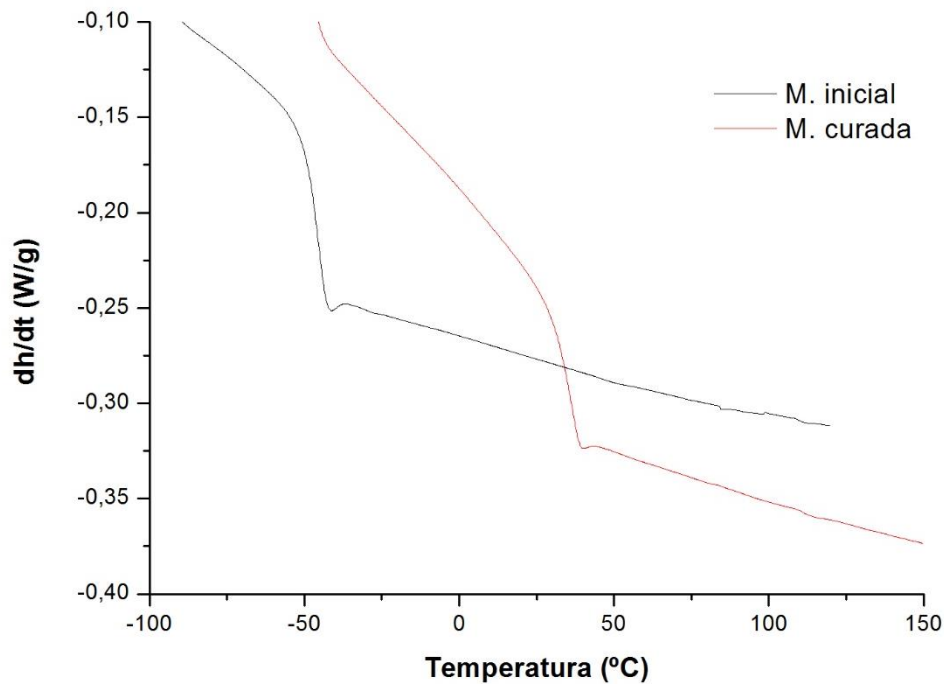
	<i>Sistema simple</i>	<i>Dual 1a etapa</i>	<i>Dual 2a etapa</i>
$\Delta h_{total} \left(\frac{J}{g} \right)$	$418,67 \pm 1,68$	$278,68 \pm 2,48$	$193,04 \pm 5,34$
$\Delta h_{total} \left(\frac{kJ}{eq. epoxi} \right)$	$128,39 \pm 0,52$	$133,95 \pm 1,19$	$92,78 \pm 2,57$

S'observa que la calor de reacció en els dos casos es troba per sobre dels 400 J/g. Els valors en kJ per equivalent de grup epoxi per al sistema simple i la primera etapa del sistema dual són al voltant de 130, d'acord amb els resultats publicats [12], [49]. També es determina que la calor alliberada al segon procés del sistema dual, uns 100 kJ/mol, correspon a la reacció pràcticament completa de l'excés de grups epoxi [12], [28], [50].

El fet que la primera etapa del sistema dual tingui un pic de reacció molt més ràpid confirma la hipòtesi de la necessitat de controlar la temperatura sobretot en la primera etapa del procés de curat, per tal d'assegurar les bones condicions del material. A partir d'aquí, la segona etapa s'activa a unes temperatures més elevades, però avança de manera més lenta i controlada.

5.1.2 Temperatura de transició vítria

Per DSC s'obtenen les corbes que es mostren al **Gràfic 5.7** i al **Gràfic 5.8**. Tal i com s'ha indicat, a través de la metodologia *DIN* poden obtenir-se les T_g de totes les etapes de curat dels materials, reflectides a la **Taula 5.2** i a la **Taula 5.3**. Així mateix, es determina la variació de c_p detectada en cada salt, que s'utilitzarà posteriorment per establir els models $T_g - x$.

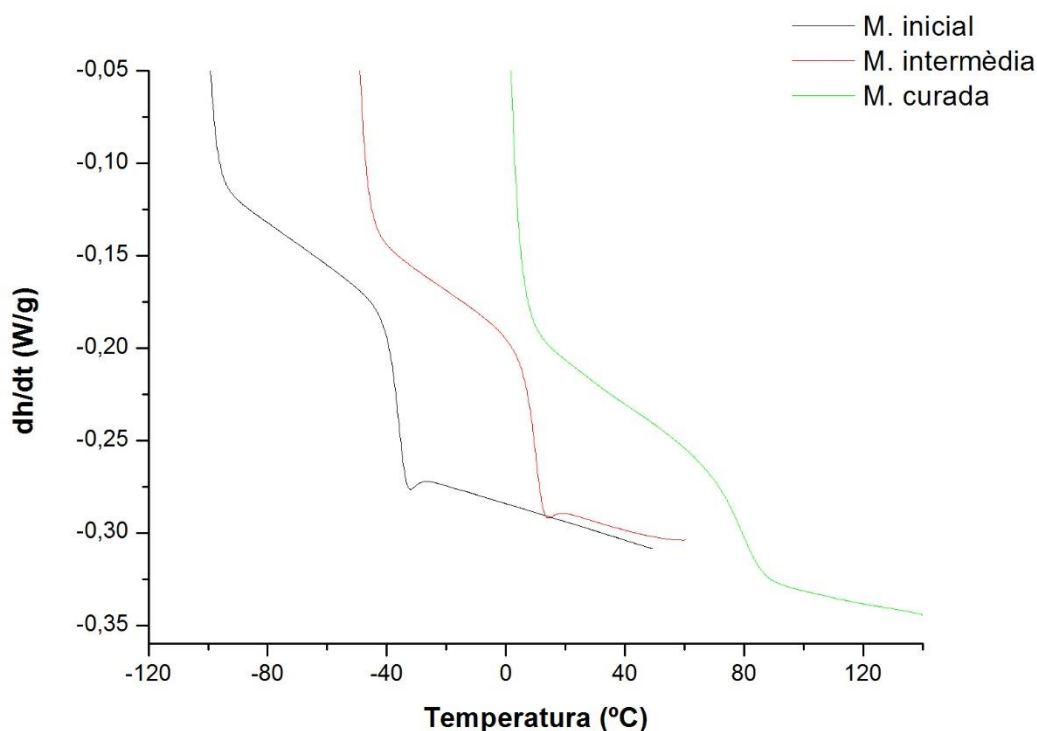


Gràfic 5.7. Determinació de la T_g del sistema simple abans i després del curat

Taula 5.2. T_g experimental de les mostres per al sistema simple

	Mostra inicial	Mostra curada
T_g (°C)	-46,5	34,3
Δc_p (J/g · K)	0,56	0,45

Pel que fa al sistema de curat simple, la **Taula 5.2** mostra que la T_g de la mostra inicial és bastant baixa, motiu pel qual es pot garantir que la mostra està en un estat inicial fluid a temperatura ambient. En canvi, després de realitzar el curat, s'obté una T_g de 34,3 °C, de manera que a temperatura ambient es té una mostra vitrificada. El valor de T_g està d'acord amb els obtinguts anteriorment [49]. La disminució en el valor de Δc_p indica una disminució en la mobilitat del material degut a l'entrecruament [26], [51].



Gràfic 5.8. Determinació de la T_g del sistema dual en les tres etapes de curat

Taula 5.3. T_g experimental de les mostres per al sistema dual

	Mostra inicial	Mostra intermèdia	Mostra curada
T_g (°C)	-36,6	9,5	78,9
Δc_p (J/g · K)	0,55	0,55	0,41

A la **Taula 5.3** es mostren els valors corresponents al sistema dual, i cal destacar la T_g intermitja i final, de 9,5 i 78,9 °C respectivament, d'acord amb els valors publicats a la literatura [12]. Aquests valors posen de manifest la diferència entre les propietats del material intermedi i el final, que en certes aplicacions pot ser de molta utilitat [10], [24].

El fet que el valor de Δc_p no canviï entre la mostra inicial i la mostra intermèdia pot estar relacionat amb el fet que la mostra intermèdia està encara en estat líquid, sense entrecreuar-se [24]. El valor de Δc_p del material final indica la pèrdua de mobilitat causada per a l'entrecreuament, amb un valor també inferior al del sistema simple, fenomen que es troba generalment vinculat a un augment de l'entrecreuament i de la T_g .

5.1.3 Model $T_g - x$

En el cas del programa de simulació, es parteix de la hipòtesi que en tot moment la temperatura del sistema és superior a la T_g corresponent, d'aquesta manera s'ha assegurat que tots els models ajustats per sobre d'aquesta temperatura són vàlids. Per comprovar-ho, a partir dels paràmetres T_g i Δc_p experimentals, s'ajusta la funció $T_g - x$, tal i com s'observa a la **Taula 5.4**.

En el cas del sistema dual, s'apliquen dues equacions de reacció independents segons l'estat d'avenç del curat. S'aplicaria la primera fins que comenci la segona etapa de curat, moment en el qual es passaria a aplicar la segona.

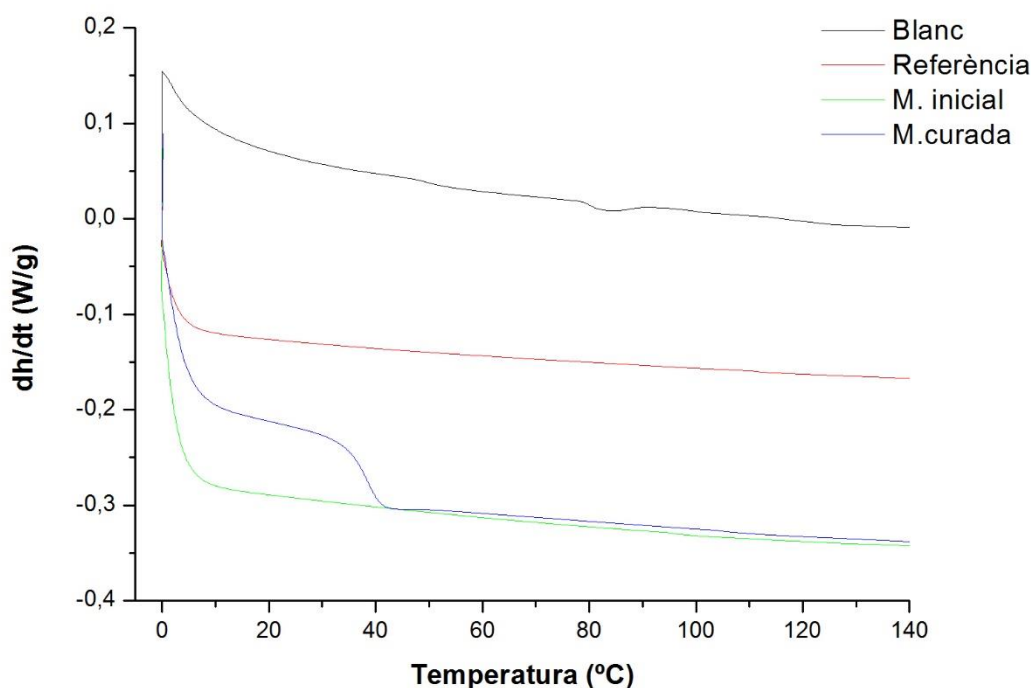
Taula 5.4. Funcions $T_g - x$ pels sistemes simple i dual

<i>Simple</i>	$\ln T_g(x) = \frac{(1-x) \cdot \ln 226,7 + \frac{0,45}{0,56} \cdot x \cdot \ln 307,5}{(1-x) + \frac{0,45}{0,56} \cdot x}$
<i>Primera reacció dual</i>	$\ln T_g(x) = \frac{(1-x) \cdot \ln 236,5 + \frac{0,55}{0,55} \cdot x \cdot \ln 282,7}{(1-x) + \frac{0,55}{0,55} x}$
<i>Segona reacció dual</i>	$\ln T_g(x) = \frac{(1-x) \cdot \ln 282,7 + \frac{0,41}{0,55} \cdot x \cdot \ln 351,5}{(1-x) + \frac{0,41}{0,55} x}$

5.1.4 Calor específica

Al **Gràfic 5.9** i al **Gràfic 5.11** es veuen les corbes obtingudes per DSC segons el model *DIN 51007* i *STM E-1269* per determinar la calor específica. A partir dels senyals, s'estableixen els models d'ajust per cada cas, tal i com es mostra a la **Taula 5.5** i a la **Taula 5.6**.

Per tal d'observar gràficament la idoneïtat dels ajustos, al **Gràfic 5.10** i al **Gràfic 5.12** es pot observar la tendència obtinguda experimentalment i la de l'ajust.

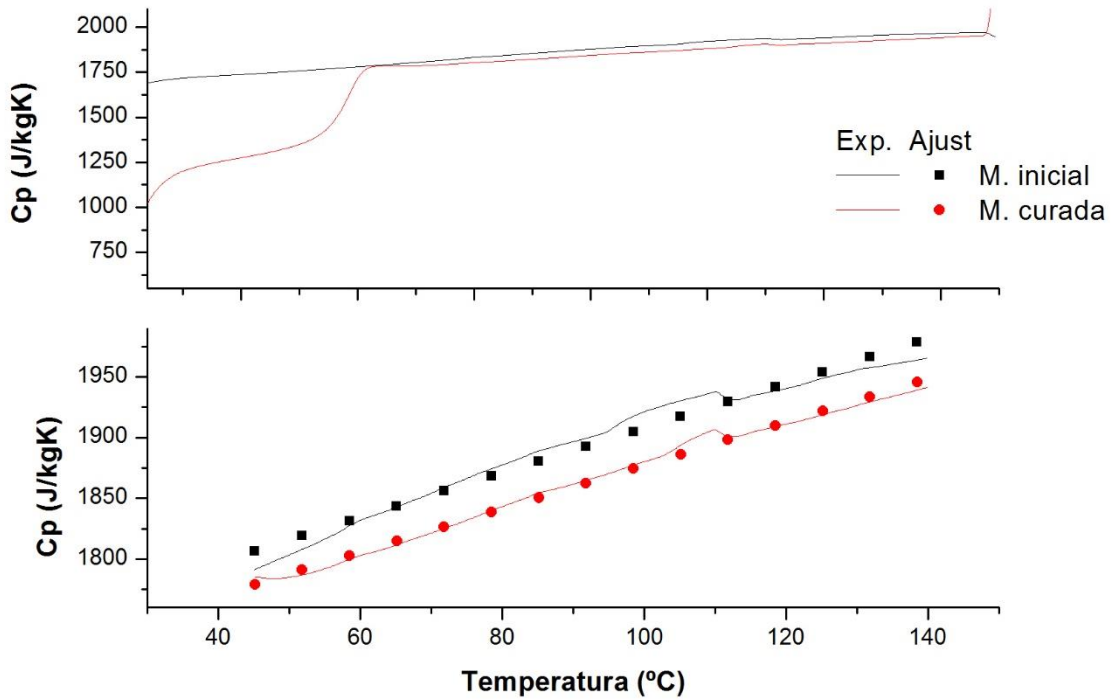


Gràfic 5.9. Corbes obtingudes per DSC per la determinació de la c_p del sistema simple en les dues etapes de curat

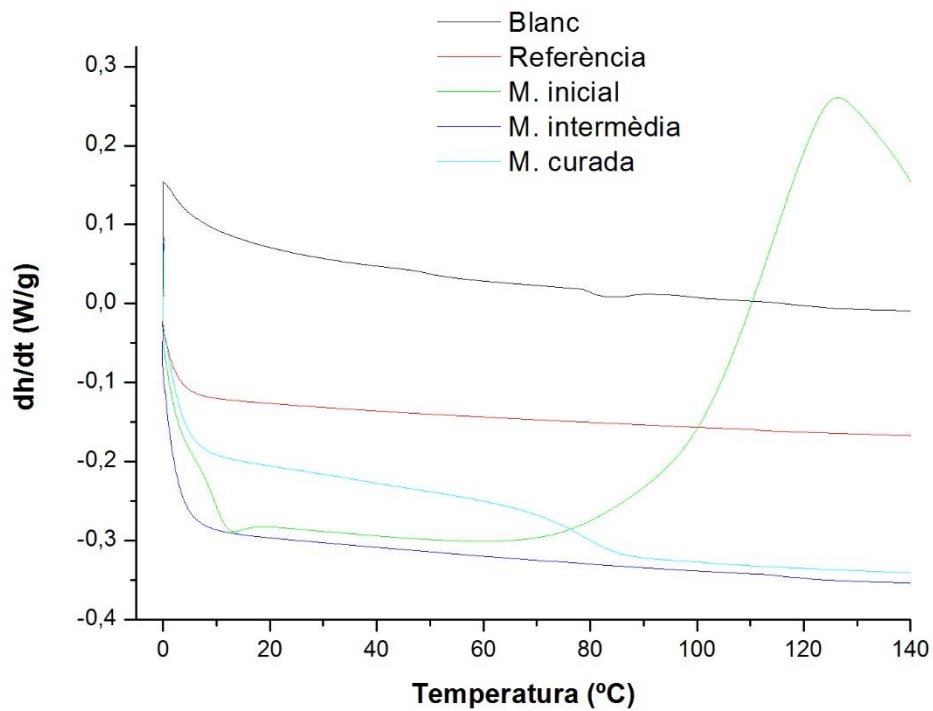
Taula 5.5. c_p experimental de les mostres per al sistema simple

	Equació	Vàlid per a T	R^2
Mostra inicial	$c_p(T) = 1,8401 \cdot T + 1723,8186$	$(45 - 140)^\circ\text{C}$	0,9722
Mostra curada	$c_p(T) = 1,7807 \cdot T + 1698,7325$	$(45 - 140)^\circ\text{C}$	0,9931

En el sistema simple s'ajusten dos trams de recta corresponents a la mostra inicial i curada. S'estableix un interval de validesa prou ampli per poder ser utilitzat en les temperatures de simulació posteriorment, i que al mateix temps sigui prou fidel als valors experimentals. Per al sistema inicial, es considerarà que la tendència és extrapolable a temperatures més baixes. Per a la mostra curada, se suposarà que el material durant el curat es trobarà a temperatura superior a la T_g . Per tant, es podran utilitzar amb seguretat ambdues expressions de la **Taula 5.5**.



Gràfic 5.10. Determinació de la c_p del sistema simple abans i després del curat

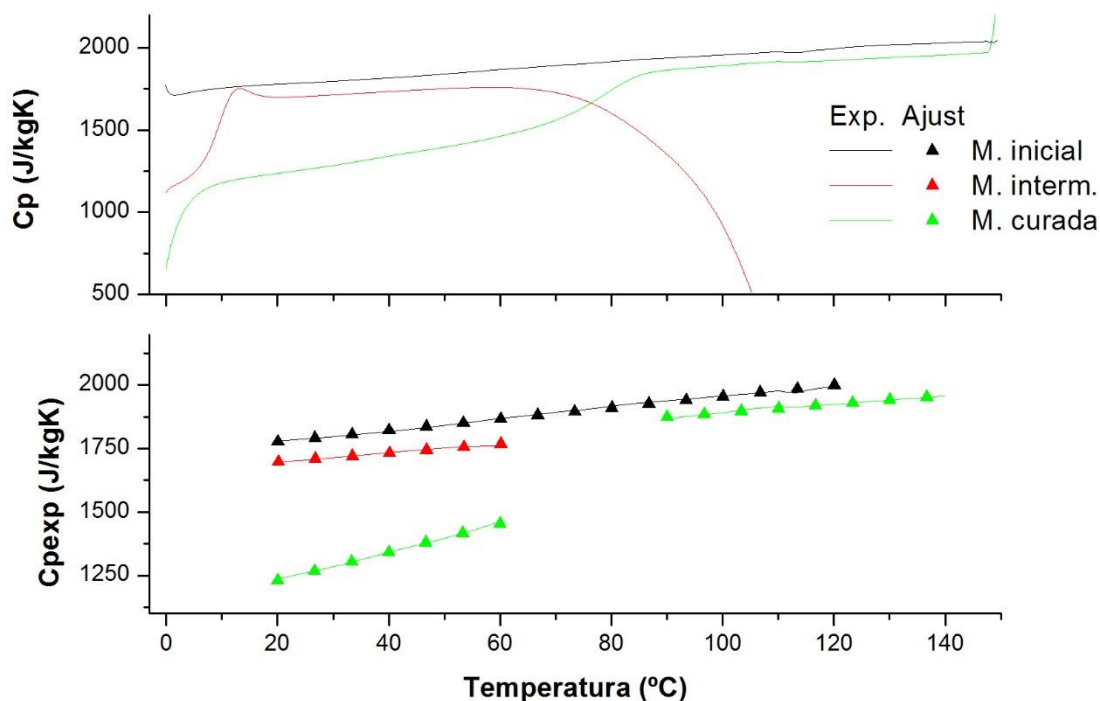


Gràfic 5.11. Corbes obtingudes per DSC per la determinació de la c_p del sistema dual en les tres etapes de curat

Taula 5.6. c_p experimental de les mostres per al sistema dual

	Equació	Vàlid per a T	R ²
Mostra inicial	$c_p(T) = 2,2367 \cdot T + 1731,9953$	(20 – 120)°C	0,9950
Mostra intermèdia	$c_p(T) = 1,7565 \cdot T + 1662,1772$	(20 – 60)°C	0,9912
Mostra curada	$c_p(T) = 5,5985 \cdot T + 1118,4820$	(20 – 78,93)°C	0,9985
	$c_p(T) = 1,6761 \cdot T + 1723,8406$	(78,93 – 140)°C	0,9783

En el cas del sistema dual, es realitza un ajust tenint en compte les mateixes idees que en el cas simple. Per les mostres inicial i intermèdia es considera que el material sempre es trobarà a una temperatura per damunt de la seva T_g (veure **Taula 5.3**). Tanmateix, en el cas de la mostra curada, es planteja la possibilitat de tenir la mostra per sota de T_g en algun moment, per això es defineixen dos trams de recta vàlids per sota i per sobre de T_g , amb un salt de c_p entre ambdós, lògicament, causat pel fenomen de vitrificació/desvitrificació.



Gràfic 5.12. Determinació de la c_p del sistema dual en els tres estats del curat

5.1.5 Densitat

De les experiències per picnometria i flotació, s'obtenen les densitats de les mostres en els seus diferents estats de curat que s'observen a la **Taula 5.7**.

Taula 5.7. Densitat experimental de les mostres a temperatura ambient

	Simple		Dual		
	Inicial	Curada	Inicial	Intermèdia	Curada
$\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	1194,3	1244,9	1183,1	1202,0	1221,3

Pel que fa als coeficients d'expansió de les mostres curades en funció de la temperatura (°C), s'obtenen a partir de les dades de l'anàlisi termomecànica, els ajustos per regressió lineal dels quals es mostren a la **Taula 5.8**.

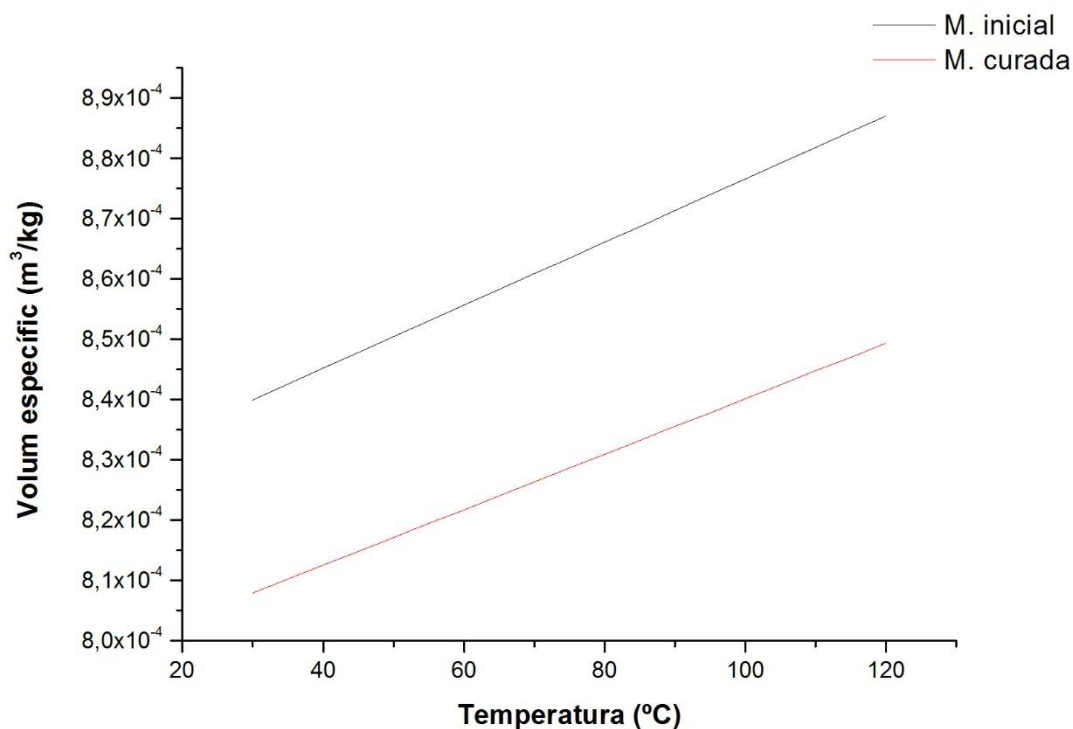
Taula 5.8. Coeficient experimental d'expansió de les mostres en funció de la temperatura

	Equació	Vàlid per a T	R ²
Simple	$\left(\frac{V}{V_0} \right)_{\infty} = 0,000573 \cdot T + 0,988537$	(30 – 120)°C	0,997007
Dual	$\left(\frac{V}{V_0} \right)_{\infty} = 3,309 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 6,755 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,000$	(30 – 85)°C	0,9998374
	$\left(\frac{V}{V_0} \right)_{\infty} = 0,000514 \cdot T + 0,974777$	(85 – 150)°C	0,999964

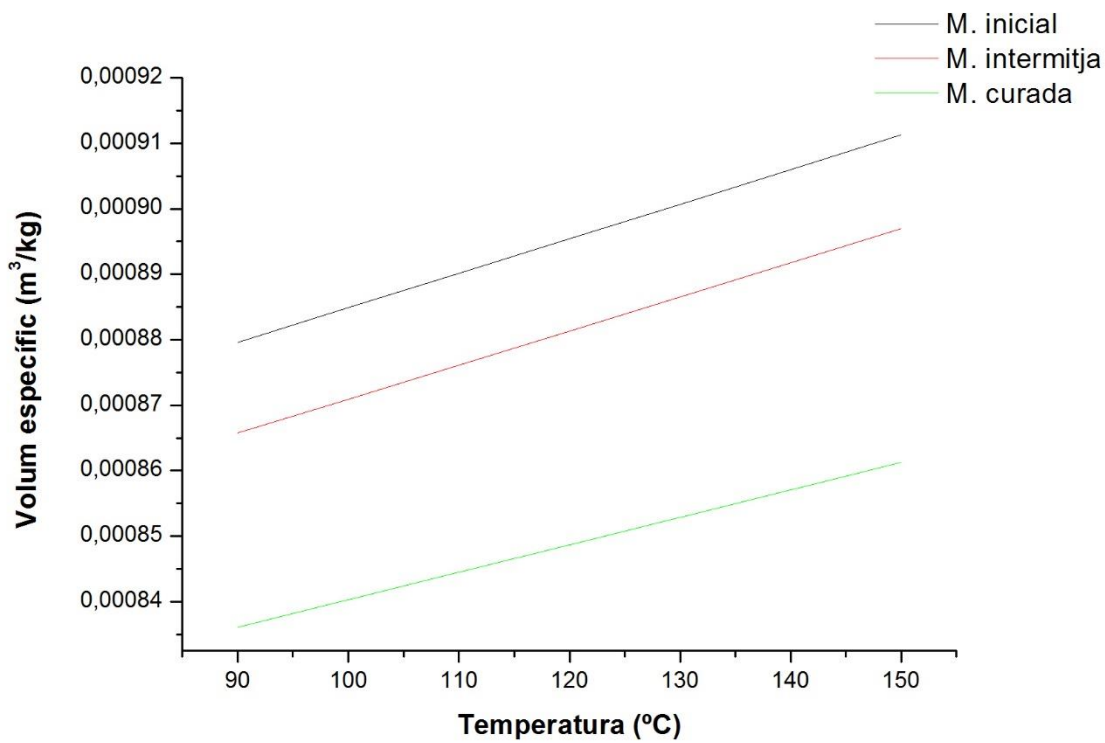
Pel que fa a les mostres líquides (inicials o després del primer curat), es pren una equació **(80)** de dilatació volumètrica vàlida per a polímers no entrecruats per damunt de la seva T_g [52].

$$V_0(T) = V_{0,T_0} \cdot (1 + 0,625 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_0)) \quad (80)$$

Combinant les dades de densitat i coeficient de dilatació volumètric corresponents en cada cas, es determina el volum específic (o bé la densitat) de cada tipus de mostra en funció de la temperatura, tal i com es mostra al **Gràfic 5.13** i al **Gràfic 5.14**.



Gràfic 5.13. Determinació del v_{esp} del sistema simple abans i després del curat



Gràfic 5.14. Determinació del v_{esp} del sistema dual en els tres estats del curat

S'ha calculat la contracció química durant el curat de la mostra estequiomètrica com $1 - V_{\infty}/V_0$ per temperatures entre 30 i 120 °C (a les quals es troba la mostra en el procés), obtenint-se valors d'entre un 3,8 i un 4,25 %. El mateix càlcul s'ha aplicat per separat a les dues etapes del procés dual i també al curat global a temperatures entre 90 i 150 °C. S'han determinat contraccions d'entre un 5 i un 5,5 % total, dels quals l'1,5% correspon a la primera etapa i del 3,4 al 4 % a la segona. En tots els casos, les contraccions calculades es troben dins els valors típics per resines epoxi [53].

5.1.6 Conductivitat tèrmica

A la **Taula 5.9** es mostren els resultats de la conductivitat mitjana de cada sistema completament curat, havent realitzat quatre mesures en cada cas.

Taula 5.9. Conductivitat tèrmica de les mostres curades per als sistemes simple i dual

	<i>Sistema simple</i>	<i>Sistema dual</i>
<i>k mitjana (W/m · K)</i>	<i>0,199647</i>	<i>0,185743</i>

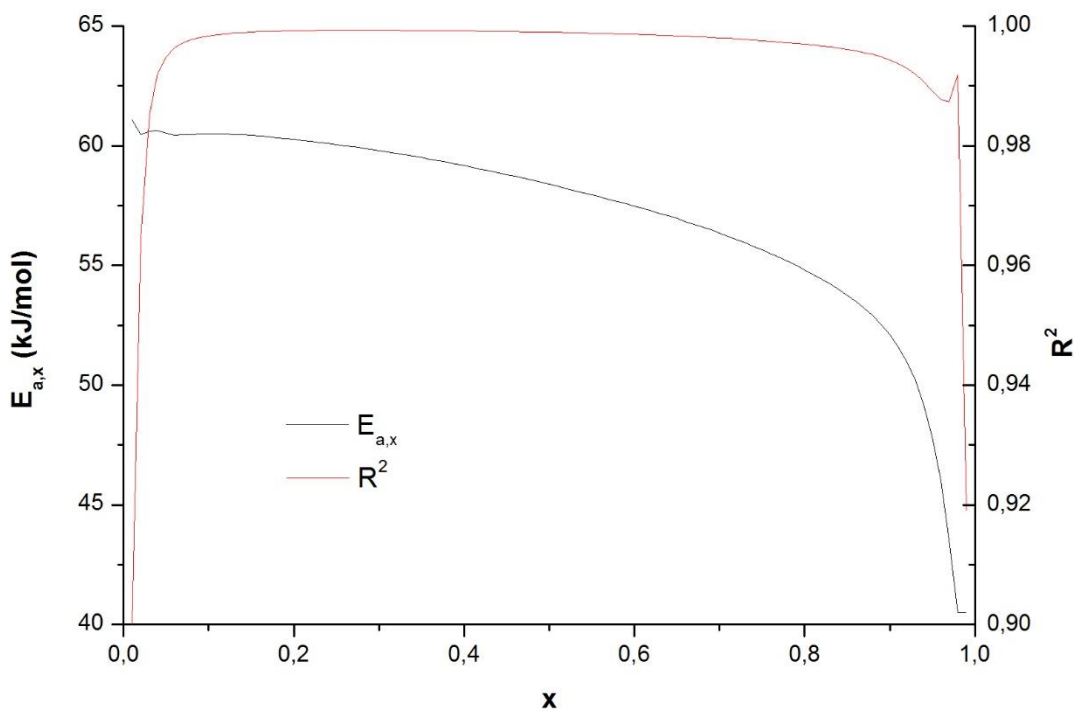
Donat que no s'han pogut fer mesures dels sistemes líquids ni del sistema dual parcialment curat, i tampoc s'han realitzat mesures a diferents temperatures, s'assumeix que la conductivitat és constant en totes les fases d'un mateix sistema.

5.2 Anàlisi cinètica

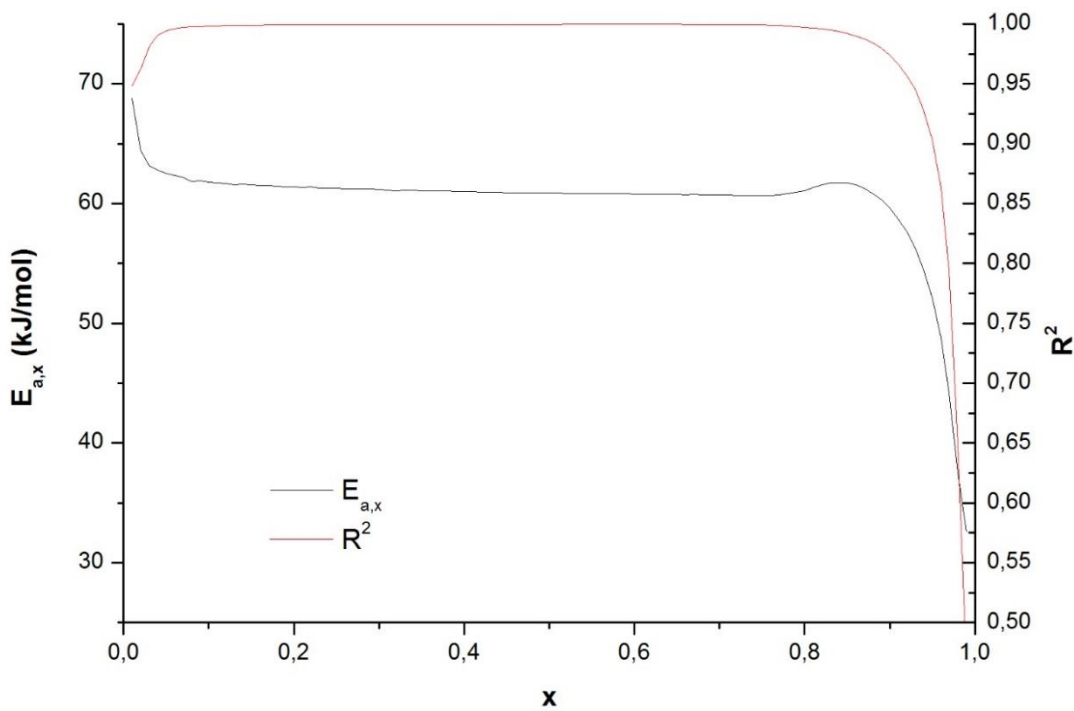
5.2.1 Isoconversional

A partir dels resultats de tots els experiments, pel mètode isoconversional diferencial, s'ajusta un valor d'energia d'activació aparent en funció de la conversió. També s'ha calculat el coeficient R^2 de l'ajust en relació amb els valors experimentals. Al **Gràfic 5.15**, al **Gràfic 5.16** i al **Gràfic 5.17** s'observen els resultats dels sistemes simple i duals respectivament.

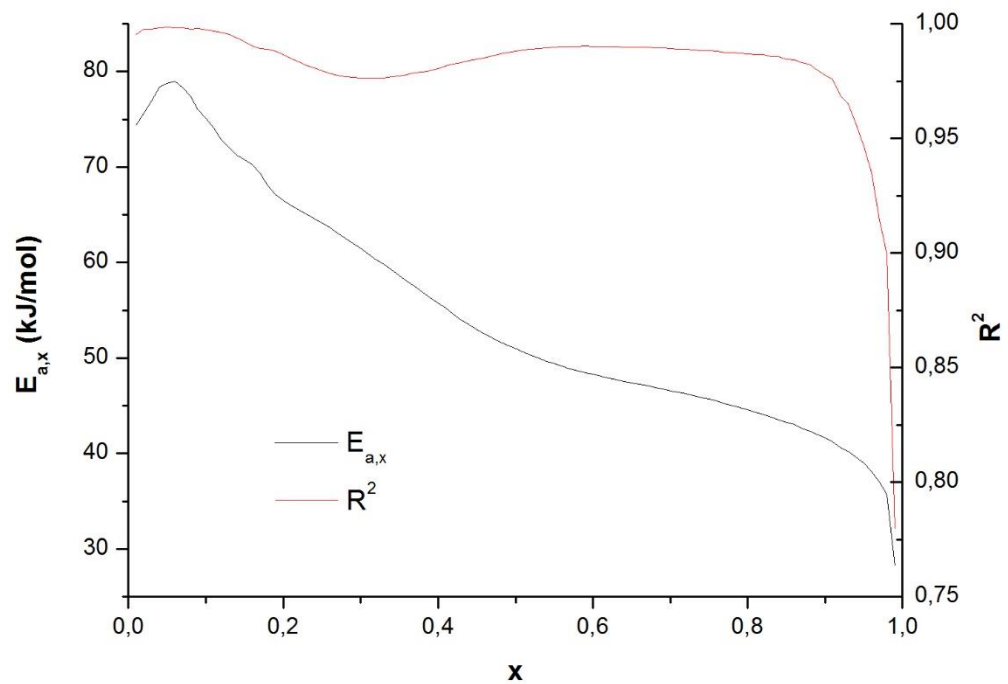
En tots els casos s'observa que l'error més significatiu de l'ajust es troba en els extrems de la reacció. En el sistema simple, tant a l'inici com al final i en les dues etapes del dual al final del curat.



Gràfic 5.15. $E_{a,x} - x$ de la reacció de curat del sistema simple i qualitat de l'ajust representat pel coeficient R^2



Gràfic 5.16. $E_{a,x} - x$ de la primera etapa de curat del sistema dual i qualitat de l'ajust representat pel coeficient R^2



Gràfic 5.17. $E_{a,x}$ – x de la segona etapa de curat del sistema dual i qualitat de l'ajust representat pel coeficient R^2

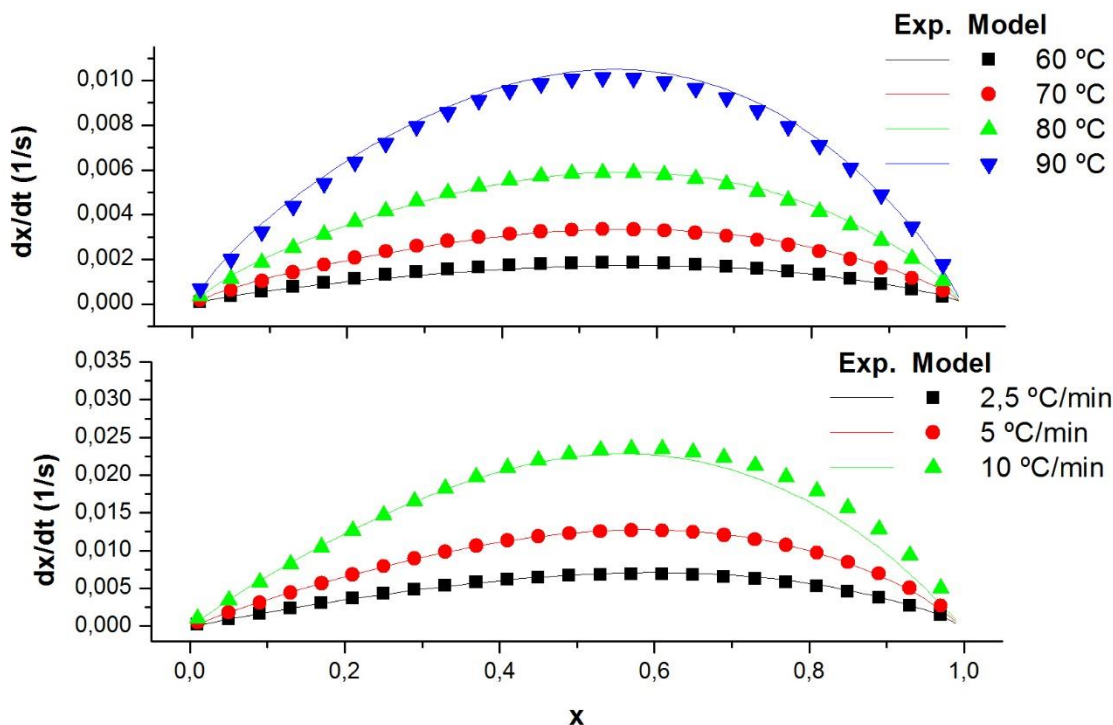
Els valors de les energies d'activació pel sistema simple i el sistema dual són semblants, de l'ordre de 60 kJ/mol, d'acord amb els resultats previs que s'han trobat a la literatura [12], [49], tot i que amb lleugeres discrepàncies en les parts inicial i final del procés, potser degudes a l'avaluació de les dades experimentals, per exemple per la determinació de la línia base. Respecte el segon procés, el comportament també és semblant al trobat a la literatura [12], amb discrepàncies en la regió final, possiblement per les mateixes incerteses experimentals.

5.2.2 Model cinètic

Tal com s'ha explicat anteriorment, es busca l'ajust adequat de model cinètic, en base a l'equació de Kamal simple **(22)** o amb components addicionals **(23)**. Pel sistema de curat simple s'ha vist que l'expressió més simple era suficient per a descriure el procés. A la **Taula 5.10** s'observen els paràmetres obtinguts en optimitzar la funció objectiu error al mínim, pel mètode de regressió no lineal. Al **Gràfic 5.18** es mostra la comparació entre els valors experimentals i el model d'ajust obtingut.

Taula 5.10. Paràmetres del model cinètic del procés de curat simple

	E (J/mol)	$\ln(A)$ (s^{-1})	m	n	Error (%)
1	87286	20,924	0,999	0,846	5,68
1'	56558	15,365			



Gràfic 5.18. Comparació experimental-model de la cinètica de curat del sistema simple

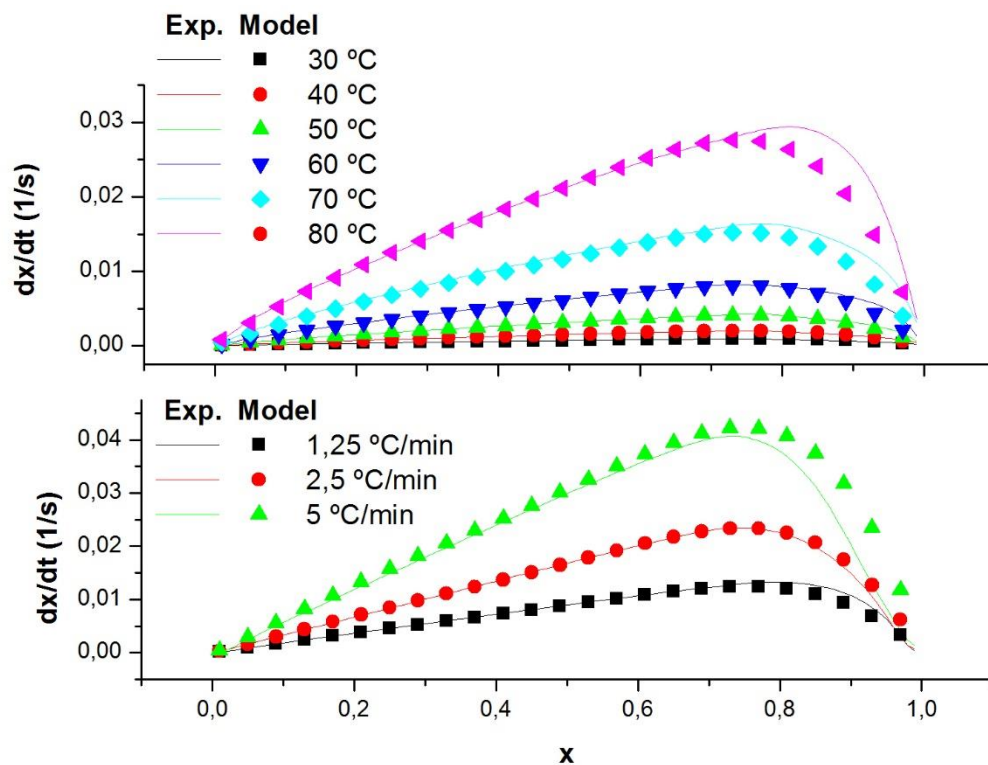
Pel que fa al curat dual, al tractar-se d'un procés més complex, tal i com s'ha comentat, és necessari afegir una sèrie de constants al model de Kamal per aconseguir una expressió més adequada. En el cas de la primera etapa, s'ha utilitzat una equació de la forma (81)(82), i en la segona, una de la forma (82). A la Taula 5.10, Taula 5.11[54][54], Taula 5.12, es mostren els paràmetres cinètics obtinguts, així com l'error percentual. Al Gràfic 5.19 i al Gràfic 5.20 s'observa la comparació entre els valors numèrics experimentals i ajustats.

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_1' \cdot x^{m_1}) \cdot (1 - x)^{n_1} + k_2 \cdot x^{m_2} \cdot (1 - x)^{n_2} \tag{81}$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_1' \cdot x^{m_1}) \cdot (1 - x)^{n_1} + k_2 \cdot x^{m_2} \cdot (1 - x)^{n_2} + (k_3 \cdot x^{m_3}) \cdot (1 - x)^{n_3} \tag{82}$$

Taula 5.11. Paràmetres del model cinètic de la primera fase de curat de la DG174S3-0,5

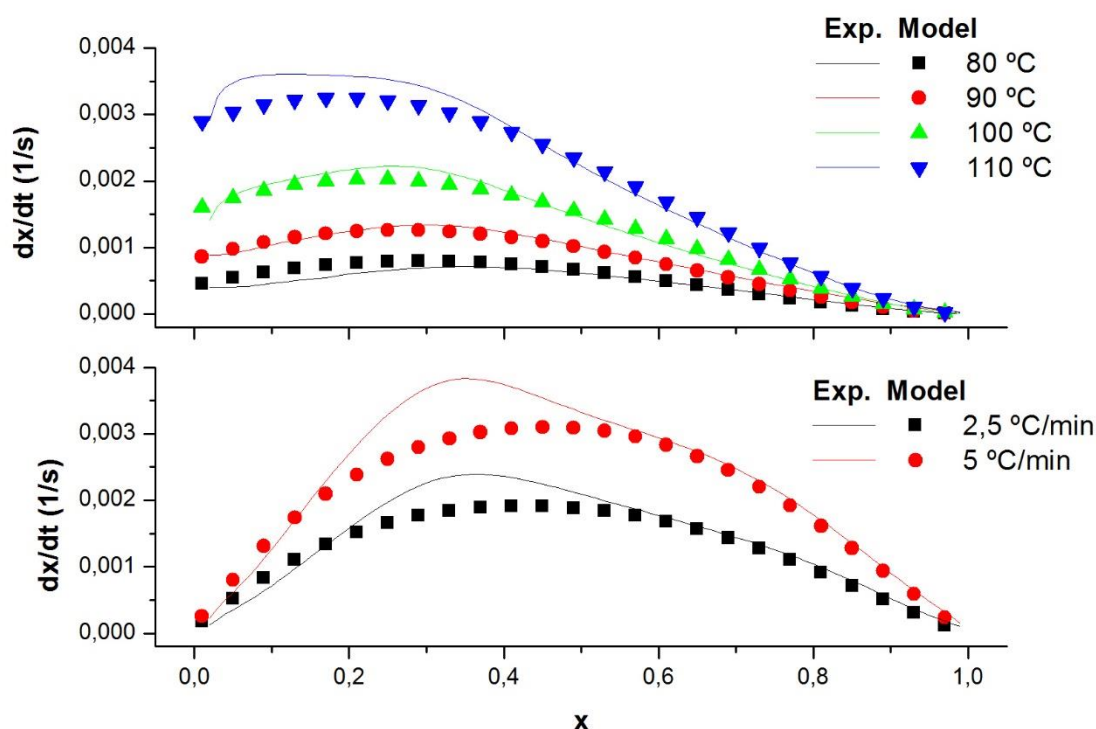
	E (J/mol)	$\ln(A)$ (s^{-1})	m	n	Error (%)
1	78403	18,613	1,048	1,013	6,62
1'	61335	18,202			
2	59384	18,751	4,524	1,036	



Gràfic 5.19. Comparació experimental-model de la cinètica de la primera etapa de curat del sistema dual

Taula 5.12. Paràmetres del model cinètic de la segona fase de curat de la DG174S3-0,5

	E (J/mol)	$\ln(A)$ (s^{-1})	m	n	Error (%)
1	81641	19,969	1,328	3,845	6,61
1'	63591	16,599			
2	41900	8,780	1,683	1,683	
3	58345	10,411	1,322	5,212	



Gràfic 5.20. Comparació experimental-model de la cinètica de la segona etapa de curat del sistema dual

En general s'observa una fidelitat bastant bona entre els model i les experiències, tenint en compte que s'han combinat dades isotèrmiques amb diferencials en tots els casos i els possibles errors en l'avaluació de les dades experimentals. L'error relatiu obtingut és en tots els casos al voltant del 6 %, un error comparable a l'obtingut en altres sistemes però suficient com per a reproduir de manera adequada el procés de curat [27], de manera que es pot dir que el model és prou adequat.

5.2.3 Temps d'inducció

Pel mètode d'ajust no lineal explicat, s'obtenen els paràmetres pel model del temps d'inducció que es mostren a la **Taula 5.13**. Aquest model s'obté combinant totes les dades isotèrmiques i dinàmiques, en el cas del sistema simple, i les del primer procés en el cas del dual. En cada cas es busca minimitzar la funció objectiu, consistent en la discrepància relativa entre els valors de temps/temperatura d'inducció calculats i l'experimental. Donades les característiques de la reacció tiol-epoxi i la forma de les corbes de curat mostrades anteriorment, aquest model d'inducció només s'aplica per al sistema simple i per al primer procés del sistema dual.

Taula 5.13. Paràmetres per la determinació del temps d'inducció

	$E \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\ln \left(\frac{g}{A} \right) (min)$	Error (%)
Simple	62,44	-20,09	2,46
Dual	60,88	-20,01	1,01

5.3 Simulació

5.3.1 Anàlisi dels paràmetres del model

En primer lloc es farà un estudi dels diferents paràmetres característics que afecten a la fiabilitat dels càlculs realitzats amb el model: el gruix o nombre dels nodes utilitzats en la discretització per diferències finites, i les condicions d'estabilitat i precisió del mètode d'integració. A més, es comprovarà que el model de càlcul prediu el comportament que es pot esperar quan s'avalua l'efecte de paràmetres clau en el control tèrmic del procés reactiu, com el gruix total de la mostra, la utilització de càrregues o reforços, o la temperatura inicial del procés.

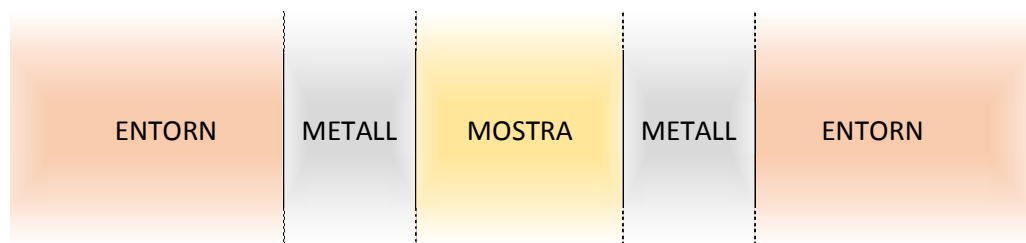


Figura 5.1. Esquema il·lustratiu del sistema de curat en un motlle simètric

Amb aquest objectiu s'analitzarà el sistema de curat simple, en una configuració de processat com la mostrada a la **Figura 5.1**, on la mostra està limitada a ambdós costats per un substrat metàl·lic, i es troba en un entorn convectiu. Al presentar simetria, es simularà la meitat del sistema. La mostra es discretitza en un nombre conegut de nodes. A més dels nodes de la mostra, també s'estudia el node metàl·lic, com es pot veure a la **Figura 5.2**. Cal remarcar que el node metàl·lic no es discretitza ja que s'assumeix que la conductivitat del metall que actua de substrat és molt més gran que la de la resina i el seu gruix no és suficientment gran, si més no des d'un punt de vista comparatiu. Les equacions integrades per les temperatures en un instant es mostren al codi del programa a l'**Annex**.

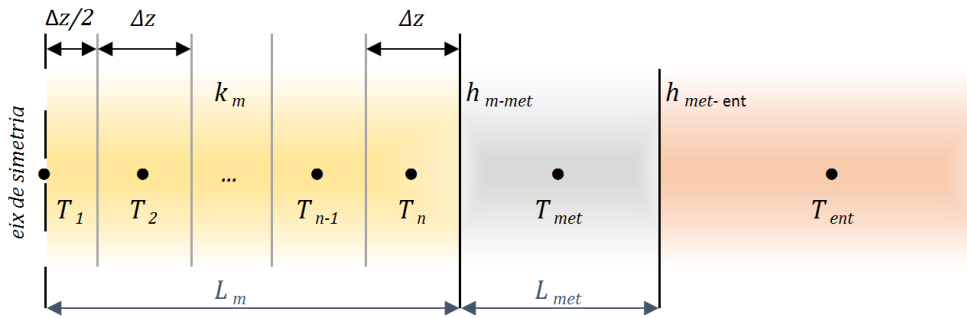
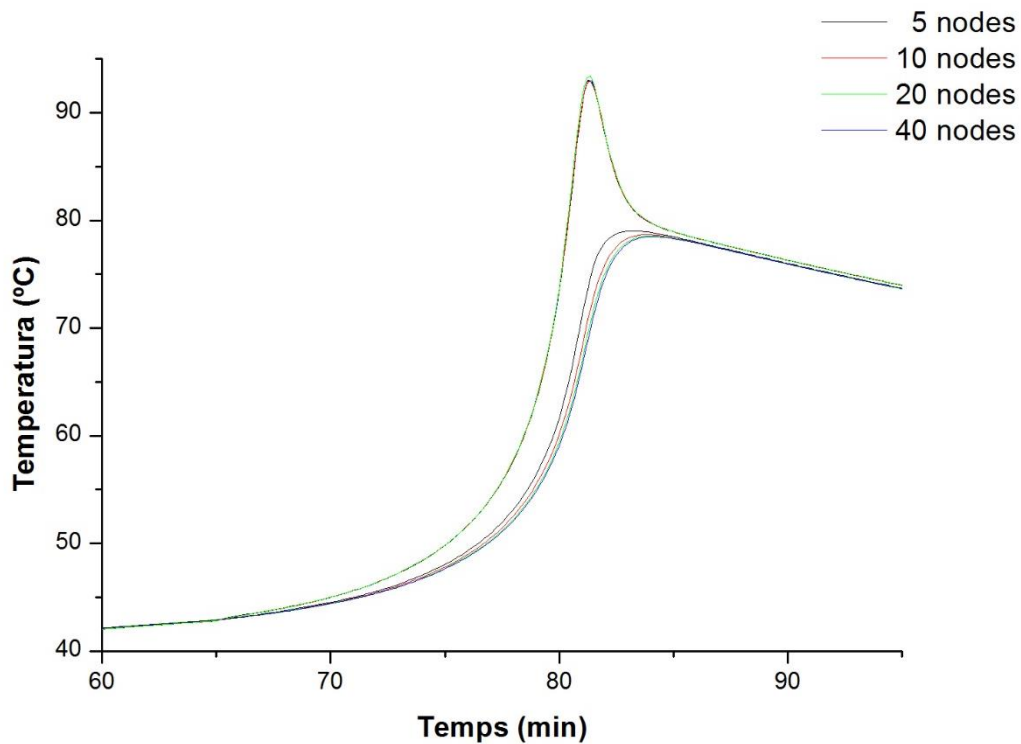


Figura 5.2. Esquema il·lustratiu de la simulació de curat en motlle simètric

Es pren com a cas base l'estudi del curat simple d'un gruix de mostra de 8 mm amb una fracció de *filler* del 40% en volum, que s'assumeix que és fibra de vidre [47], [48], situada en un motlle d'alumini[30] de 10 mm a banda i banda. Al presentar simetria, es simula la meitat del sistema. El coeficient de convecció de l'entorn és de 10 W/m²K, i el sistema, que està inicialment a 25 °C, se sotmet a 50 °C de manera continuada. La condició de Fourier més restrictiu la dicta el node convectiu, en obtenir $h_{met-ent} < k/dz$, al qual s'aplica un factor de seguretat $f_s = 4$, i a més s'estableix una condició de control del disparament tèrmic per reacció de $\Delta x_{m\grave{a}x} = 0,0001$. Es vol determinar la sensibilitat de la simulació al nombre de nodes, de manera que es realitzen simulacions amb 5, 10, 20 i 40 nodes, tal i com s'observa al **Gràfic 5.21**. Es mostren els dos nodes més representatius: l'adiabàtic i el convectiu.

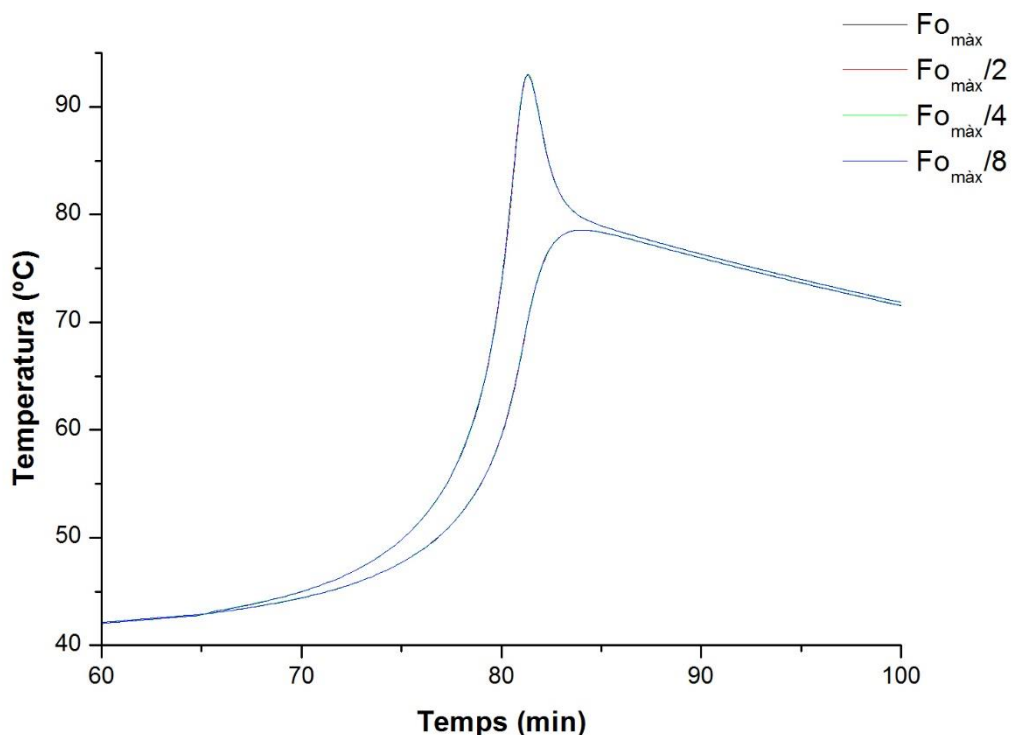


Gràfic 5.21. Comparació de la sensibilitat de la simulació al nombre de nodes

Pel que fa a la simulació del node adiabàtic, s'observa que els resultats de la simulació coincideixen. Per altra banda, hi ha una petita discrepància en el node convectiu, lleugerament més significativa en el cas de 5 nodes, que desplaça el pic exotèrmic, degut a la definició del node en contacte amb el metall, on la temperatura no correspon a la superfície de la interfície mostra-metall sinó una mica més a l'interior de la mostra, amb una distància creixent a mida que augmenta el gruix de node. Pel que fa a la simulació de 10, 20 i 40 nodes, la diferència és poc significativa, de manera que, tenint en compte el cost computacional de la simulació de 40 nodes, es descarta aquesta simulació. D'aquesta manera, s'estableix un gruix de node adequat al voltant de 0,2 i 0,4 mm.

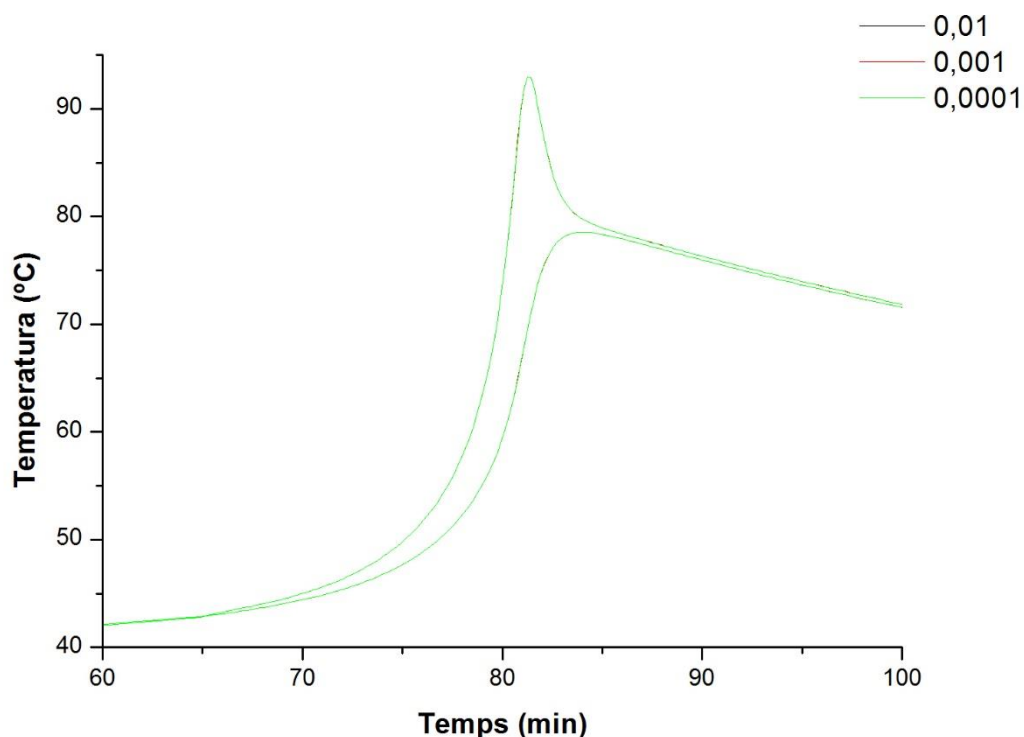
A continuació es vol avaluar l'efecte dels dos condicionants principals en el control de la integració del programa: el màxim Fourier i el màxim diferencial de conversió permesos.

En el cas base, s'ha utilitzat com a condicionant el màxim Fourier obtingut entre un factor de seguretat de 4. A continuació s'avaluarà per a un factor de seguretat d'1, 2 i 8 i es compararan els tres casos amb el cas base. L'escenari d'estudi serà el mateix que en els casos anteriors, per a un gruix de mostra de 8 mm, discretitzada en un total de 20 nodes.



Gràfic 5.22. Comparació de la sensibilitat de la simulació al màxim Fourier permesos

Tal i com s'observa, no es poden apreciar diferències en els resultats de la simulació per a diferents restriccions del Fourier. Per tant, és possible que aquest no sigui un factor crític, garantida l'estabilitat de la simulació, i que altres factors siguin més determinants, com per exemple el control del disparament tèrmic per reacció, que en el cas base s'ha establert amb un diferencial de conversió $\Delta x_{m\grave{a}x} = 0,0001$. Per comprovar la sensibilitat del resultat a aquest condicionant, s'estudiaran també els valors $\Delta x_{m\grave{a}x} = 0,001$ i $\Delta x_{m\grave{a}x} = 0,01$.

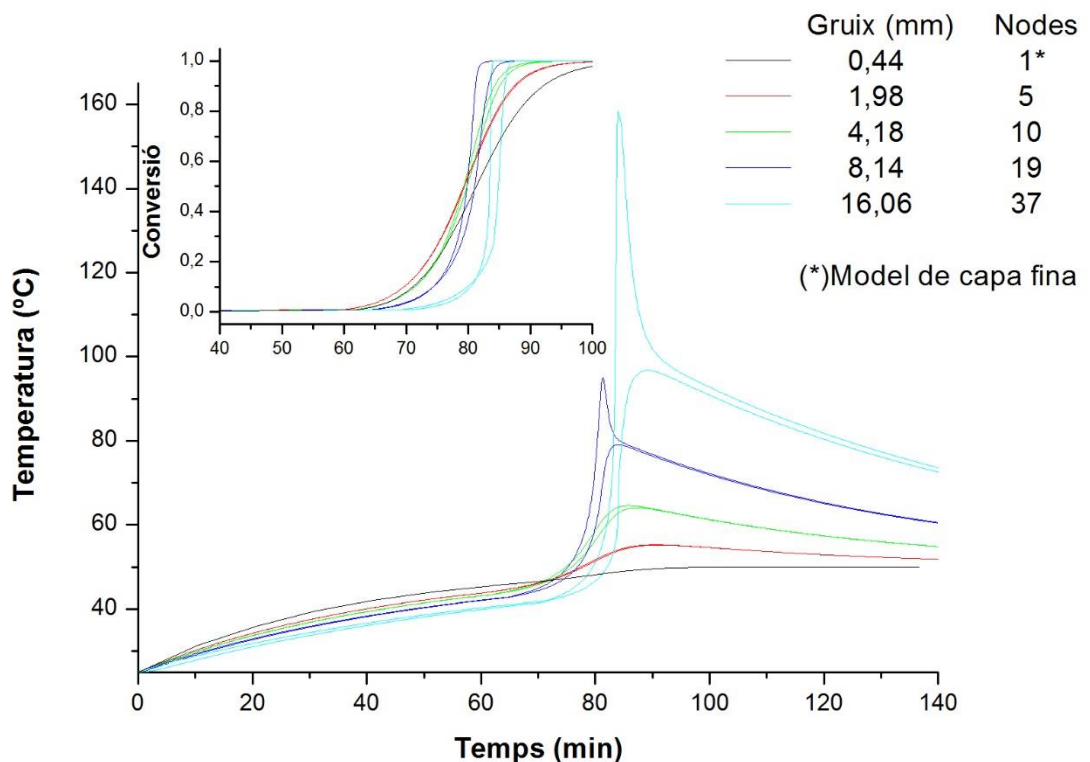


Gràfic 5.23. Comparació de la sensibilitat de la simulació a la màxima variació temporal de la conversió permesa

Igual que en el cas del Fourier, el diferencial de conversió màxim entre dos instants consecutius no ofereix un canvi en els resultats de la simulació per als valors plantejats.

Així doncs, buscant un compromís entre la precisió dels resultats i el cost computacional que comporten, s'estableix que amb uns condicionants de la meitat del Fourier màxim i un màxim diferencial de conversió de $\Delta x_{m\grave{a}x} = 0,001$, els resultats obtinguts compleixen les premisses establertes. Tot i que els resultats suggereixen que les condicions d'integració podrien ser menys restrictives i per tant es podria reduir encara més el cost computacional, s'ha optat per una opció una mica més conservadora que la òptima.

A continuació s'estudia l'efecte del gruix de mostra en el disparament tèrmic, i per això es determinen les variables temperatura i conversió per a diferents gruixos de mostra. Per tal d'obtenir resultats amb un mateix nivell de precisió, s'estableix un gruix de node fixe de 0,22 mm, de manera que s'aniran augmentant els nodes per estudiar diferents gruixos. En cas de treballar amb un sol node, cal considerar un escenari diferent. Aquest parteix de la base que la capa d'estudi és prou fina com per simplificar-se en un sol node d'estudi. Igual que en el cas anterior, hi ha simetria, de manera que es simula la meitat del sistema. Les equacions integrades per les temperatures en un instant es mostren al codi del programa a l'**Annex**.

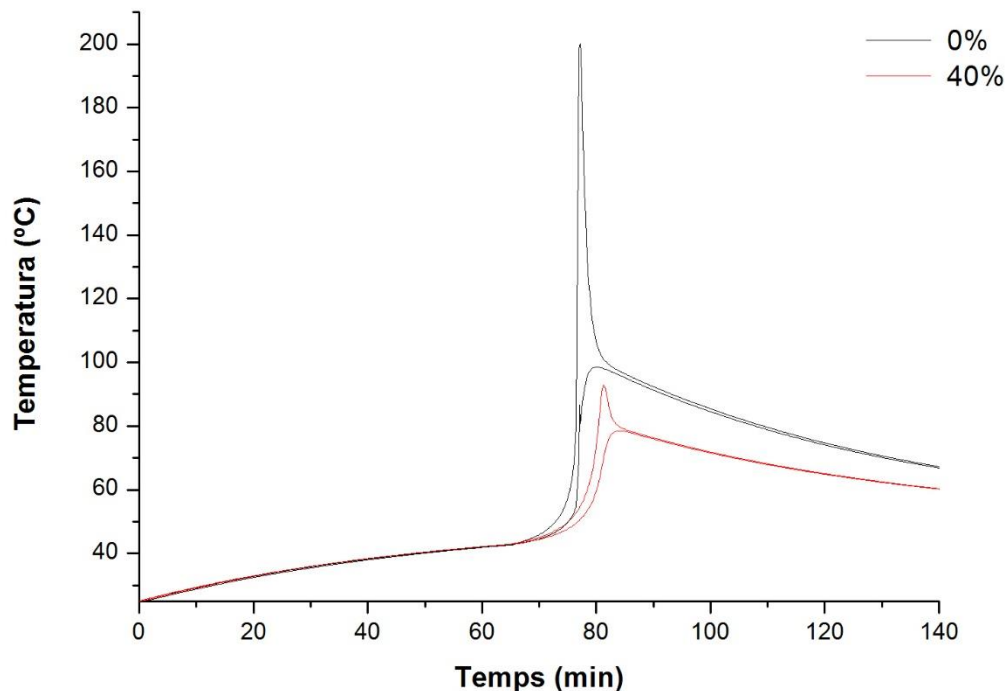


Gràfic 5.24. Comparació de la sensibilitat de la simulació per diferents gruixos de mostra

Al **Gràfic 5.24** s'observa el clar efecte del gruix en la temperatura de curat de la mostra. Tenint en compte que la temperatura de l'entorn és constant i de 50 °C, l'evolució de totes les mostres a les quals s'ha aplicat el mateix model de simulació és molt similar des dels 25 °C inicials fins assolir una temperatura al voltant dels 50 °C. Es pot observar com escalfar una mostra cada vegada més gruixuda costa més. Un cop s'inicia la reacció, es produeixen els salts tèrmics generats per la reacció exotèrmica, que creixen significativament en augmentar el gruix de mostra. De la mateixa manera, la dissipació d'aquesta energia acumulada tardarà més estona per a una mostra més gruixuda.

Cal comentar que l'evolució de la mostra de capa fina és lleugerament diferent, tenint en compte que s'escalfa de manera més ràpida que les altres. De la mateixa manera, la reacció es produeix abans, i amb un pic molt petit. Es pot dir que la mostra pràcticament no sobrepassa mai els 50 °C de temperatura.

L'efecte de la presència de *filler* també genera diferents característiques en el procés de curat. Prenent els condicionants indicats anteriorment i un gruix de mostra de 8 mm discretitzada en 20 nodes, es simularan mostres amb un contingut de *filler* de 0 i 40 % en volum.



Gràfic 5.25. Comparació de la sensibilitat de la simulació a la fracció de filler de la mostra

El **Gràfic 5.25** il·lustra l'efecte dissipatiu que atorga la presència de *filler* a la mostra, sobretot en aquells casos en els quals l'acumulació de calor és significativa (gruixos de mostra grans). A la mostra sense *filler* l'escalfament inicial del node central és lleugerament més lent i per això la reacció s'iniciaria abans al node superficial, però la mala dissipació tèrmica fa que la temperatura al node central s'incrementi cada vegada més ràpid fins a produir un disparament fins al voltant dels 200 °C, en contrast amb el node superficial, que pot dissipar la calor generada directament al substrat metàl·lic. Això dóna lloc a un gradient tèrmic entre els nodes central i superficial de més de 100 °C. En canvi, amb un 40 % de *filler*, el mateix fenomen es reproduïx però amb una temperatura màxima al node central que no arriba als 100 °C i un gradient tèrmic que no supera els 20 °C.

5.3.2 Simulació dels escenaris de curat dual

Un cop estudiats i determinats els paràmetres que intervenen en el procés de simulació del sistema de curat i la sensibilitat del sistema en diferents condicions del sistema simple, es volen escenificar situacions en les quals es duu a terme la reacció dual de manera controlada, amb un perfil de reacció el màxim d'homogeni possible durant la segona etapa de reacció. Cal tenir en compte que la primera etapa és més exotèrmica que la segona (**Taula 5.1**) i presenta una velocitat molt més ràpida (apartat **5.1.1**), per tant s'examinen les condicions de processat per controlar l'alliberament de calor i fer que no s'activi prematurament la segona etapa en cap punt del sistema. Per altra banda, el sistema dual presenta la particularitat que no està gelificat al final de la primera etapa [24]. Per tant, si el sistema és homogeni al final de la primera etapa i la reacció és més lenta i controlable durant la segona, és possible tenir perfils de reacció molt homogenis, on la generació de tensions internes es minimitzi i així produir materials compostos amb més qualitat.

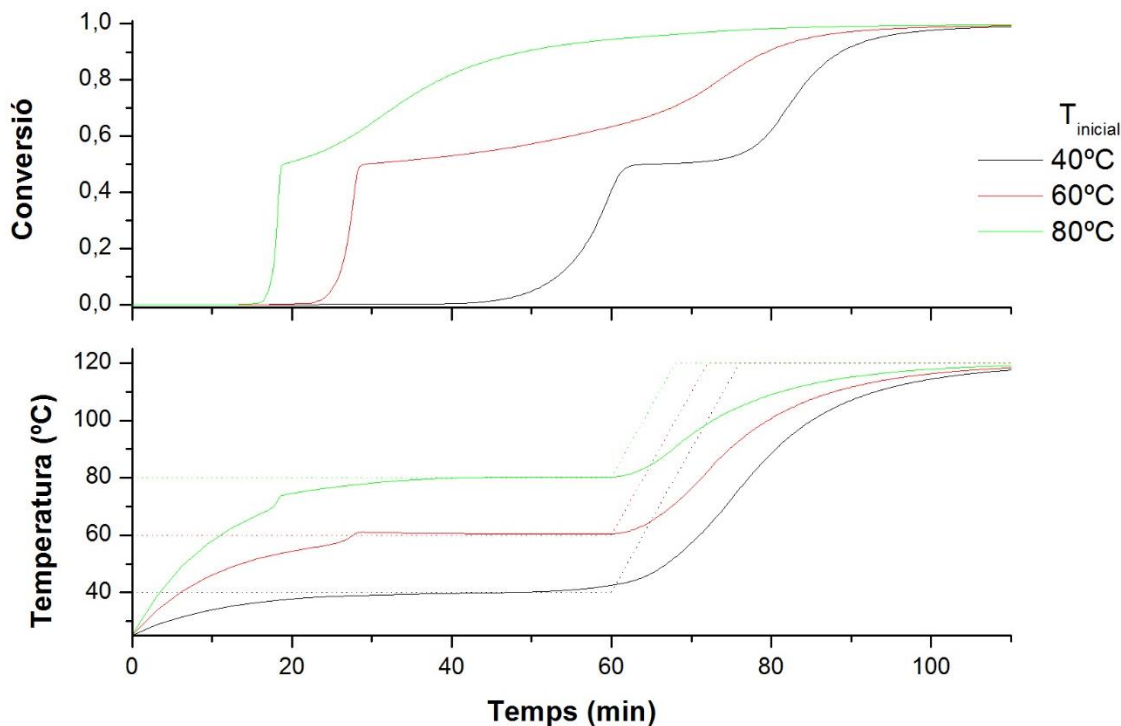
1) Simulació de capa fina

Es simula un gruix de mostra sense *filler* de 200 μm , dins un motlle tancat d'alumini de 3 mm de gruix. Aquest cas doncs, es simula utilitzant l'escenari de capa fina, segons el qual la mostra i el motlle es representen per un únic node. Per tal d'estudiar la sensibilitat del sistema al programa de curat s'apliquen tres programes de temperatura:

- 1 hora a 40 °C + escalfament fins a 120 °C a 5 °C/min + 1 hora a 120 °C
- 1 hora a 60 °C + escalfament fins a 120 °C a 5 °C/min + 1 hora a 120 °C
- 1 hora a 80 °C + escalfament fins a 120 °C a 5 °C/min + 1 hora a 120 °C

Les mostres s'introdueixen a 25 °C i es considera un coeficient de convecció de l'entorn de 10 $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$. Aquest escenari seria adequat per simular el processat de components fins, per exemple per a plaques de circuit imprès. Al **Gràfic 5.26** es mostren els resultats de conversió i temperatura. Les línies discontinües mostren el programa tèrmic aplicat des de l'entorn.

Tal i com es pot comprovar, l'inici de la reacció es produeix més ràpidament sota una temperatura més elevada. Per altra banda, al tractar una capa prou fina, s'evita l'acumulació d'energia en la reacció i s'afavoreix la seva dissipació, obtenint així un pic exotèrmic poc considerable en els tres casos. Pel que fa al control de les etapes de la reacció doncs, en no produir-se cap disparament tèrmic, que pugui activar el segon procés, ambdós queden definits i separats. Així doncs, es confirma que el control del procés de curat per materials de capa fina no resulta crític.



Gràfic 5.26. Simulació del curat dual d'una capa fina segons diferents programes tèrmics

2) Simulació de capa gruixuda

Aquest cas pot servir per reproduir una situació de preparació de mostres per la seva caracterització. Es simula una mostra sense *filler* de 2 mm de gruix sobre un substrat d'alumini de 10 mm.

Es presenta un escenari d'estudi asimètric, ja que en aquest cas la mostra es troba en contacte amb el motlle per un costat, i amb l'entorn per l'altre. Les condicions a l'entorn són les mateixes que pel programa anterior. Al tenir una capa significativament gruixuda, s'utilitza la discretització de la mostra en 10 nodes, obtenint així un gruix de 0,2 mm per node, com s'esquematitza a la **Figura 5.3**. Les equacions integrades per les temperatures en un instant es mostren al codi del programa a l'**Annex**.

Igual que per la capa fina, s'apliquen els tres programes tèrmics per observar l'evolució del sistema al **Gràfic 5.27**. Es representa l'evolució dels dos nodes extrems de la mostra (un en contacte amb l'entorn i l'altre amb el substrat).

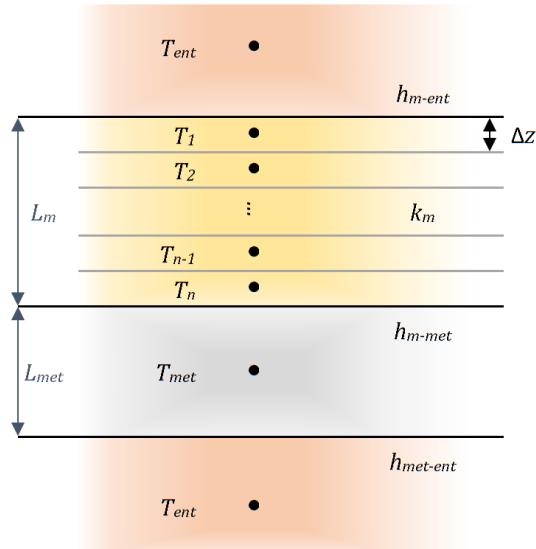
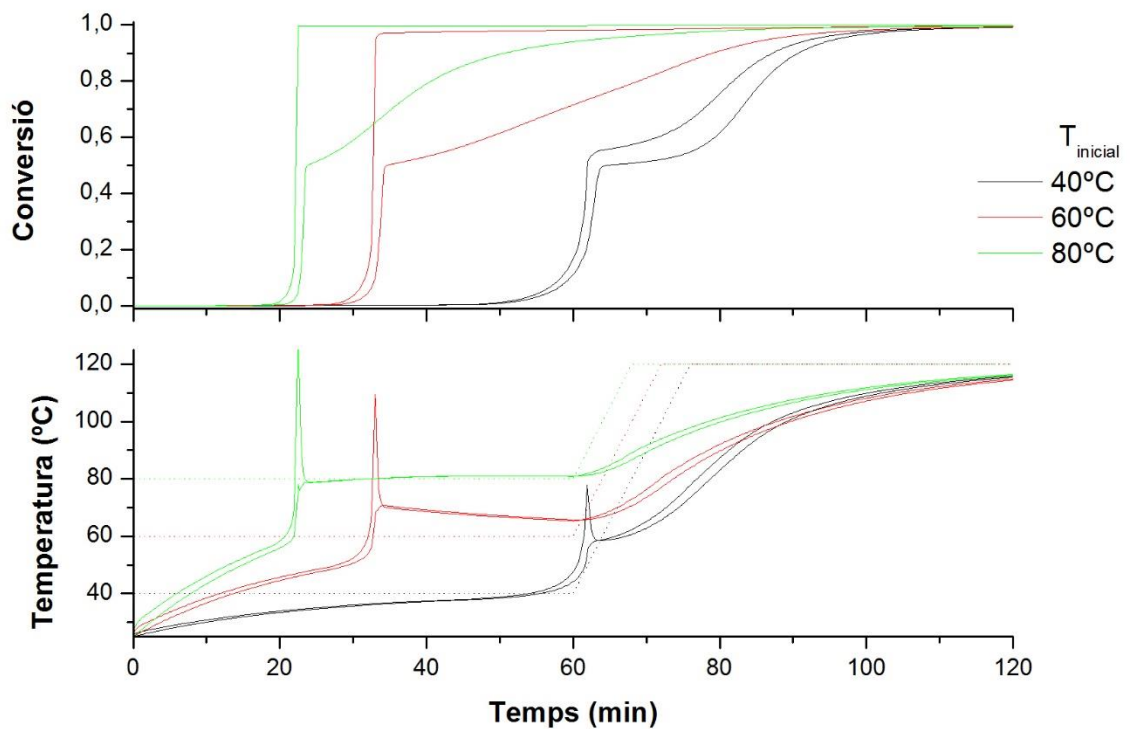


Figura 5.3. Esquema il·lustratiu de la simulació de curat d'una mostra en contacte amb un substrat i l'entorn

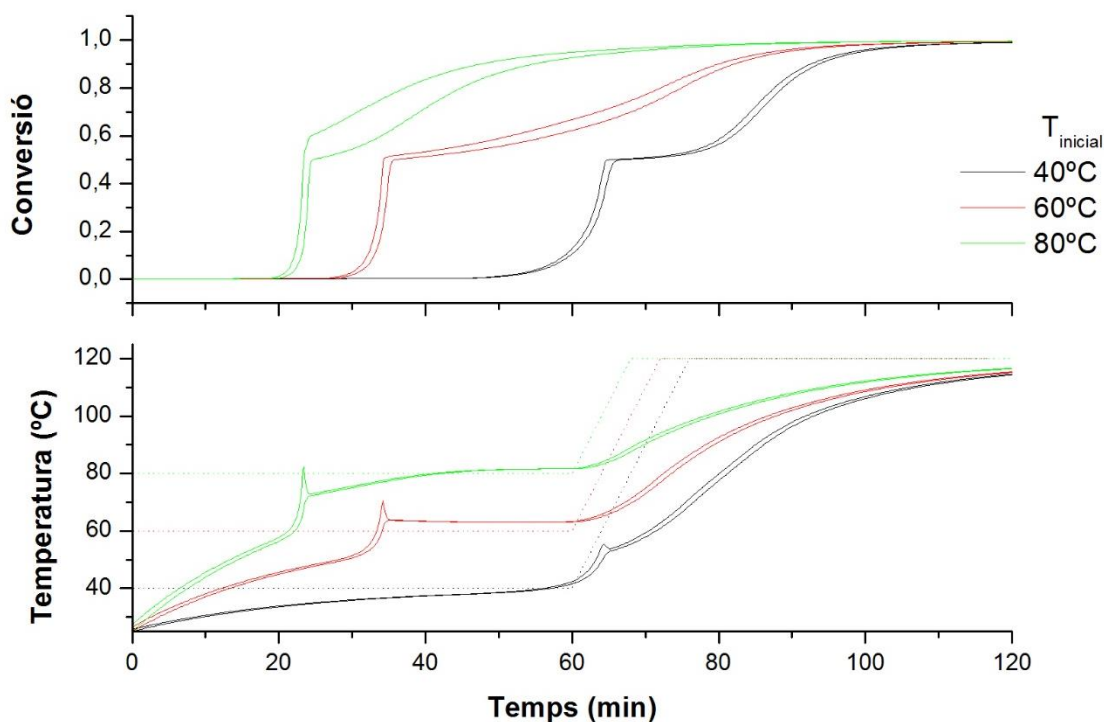


Gràfic 5.27. Simulació del curat dual d'una capa gruixuda per diferents programes tèrmics

L'efecte del programa en l'inici de la reacció és bastant similar que en el primer cas. En aquest però, el disparament tèrmic és significatiu, i molt més si s'augmenta la temperatura. Per un curat inicial de 40 °C es té un disparament tèrmic d'uns 20 °C, mentre que per a 60 i 80 °C, el salt arriba a ser de 35 i 45 °C, respectivament.

Aquest fet és d'especial preocupació, ja que en els dos darrers casos, el pic tèrmic provoca l'inici de la segona reacció en els nodes que estan a més temperatura, generant així una distribució heterogènia de comportament dins la pròpia mostra que pot originar-hi desperfectes, a banda d'impedir la possibilitat d'aturar el procés entre les dues reaccions de curat. Per tant, per a la preparació de mostres cal tenir present que la temperatura de l'entorn ha de ser moderada per controlar l'etapa inicial. Cal dir també que si el coeficient de convecció amb l'entorn fos més alt (convecció forçada amb aire circulant per l'interior del forn), el control tèrmic seria millor, ja que es dissiparia molt més fàcilment la calor generada cap a l'exterior i per tant es podrien produir mostres en un estat intermig controlat amb certa facilitat.

Amb l'objectiu de trobar solució a la situació plantejada, s'introdueix un 40% de *filler* a la mostra, tenint així una mostra del mateix gruix, però en la qual realment hi ha només un 60% de la formulació tiol-epoxi. A l'introduir el *filler* en forma de fibra, es pretén augmentar les propietats dissipatives de la mostra i al mateix temps reduir la quantitat de calor en fer-ho també la quantitat de mostra reactiva. Al **Gràfic 5.28** es mostren els resultats.



Gràfic 5.28. Simulació del curat dual d'una capa gruixuda amb un 40% de filler per diferents programes tèrmics

Tal i com és d'esperar, la introducció del *filler* fa disminuir significativament el pic exotèrmic, fent que el sistema evolucioni de manera més suau i evitant l'activació immediata de la segona etapa de reacció. D'aquesta manera s'estableix que la introducció de *filler* a la mostra porta a un procés molt més controlat a temperatures a les quals no ho seria si no hi hagués *filler*.

3) Processat compostit

Es simula una mostra de diferents gruixos amb un contingut de *filler* en forma de fibra del 40 % en volum, dins un motlle tancat d'alumini de 10 mm de gruix. S'apliquen uns programes tèrmics similars als del cas anterior, però retallant els trams isotèrmics en augmentar la temperatura:

- 1 hora a 40 °C + escalfament fins a 120 °C a 5 °C/min + 1 hora a 120 °C
- 45 minuts a 60 °C + escalfament fins a 120 °C a 5 °C/min + 45 minuts a 120 °C
- 30 minuts a 80 °C + escalfament fins a 120 °C a 5 °C/min + 30 minuts a 120 °C

La simulació s'aproxima a una situació de processat d'un compostit. Per aquest motiu es considera un coeficient de convecció a l'entorn de 1500 W/m²K, ja que es simula l'efecte d'un fluid tèrmic en contacte amb el substrat, tal i com es representa a la **Figura 5.4**. En aquesta es mostra l'escenari de simulació corresponent a la meitat del sistema, ja que és simètric. La resta de condicions són iguals que en els casos anteriors.

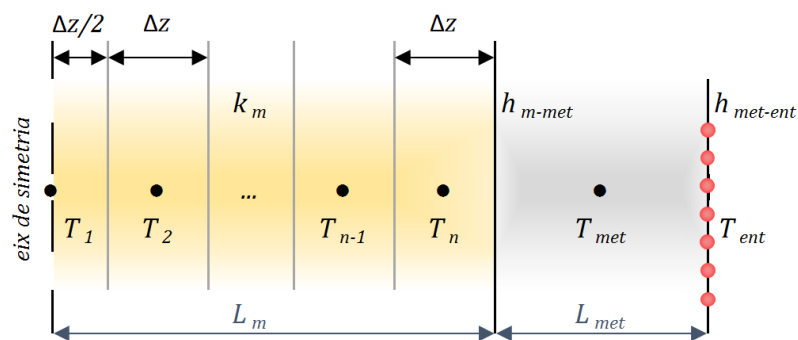
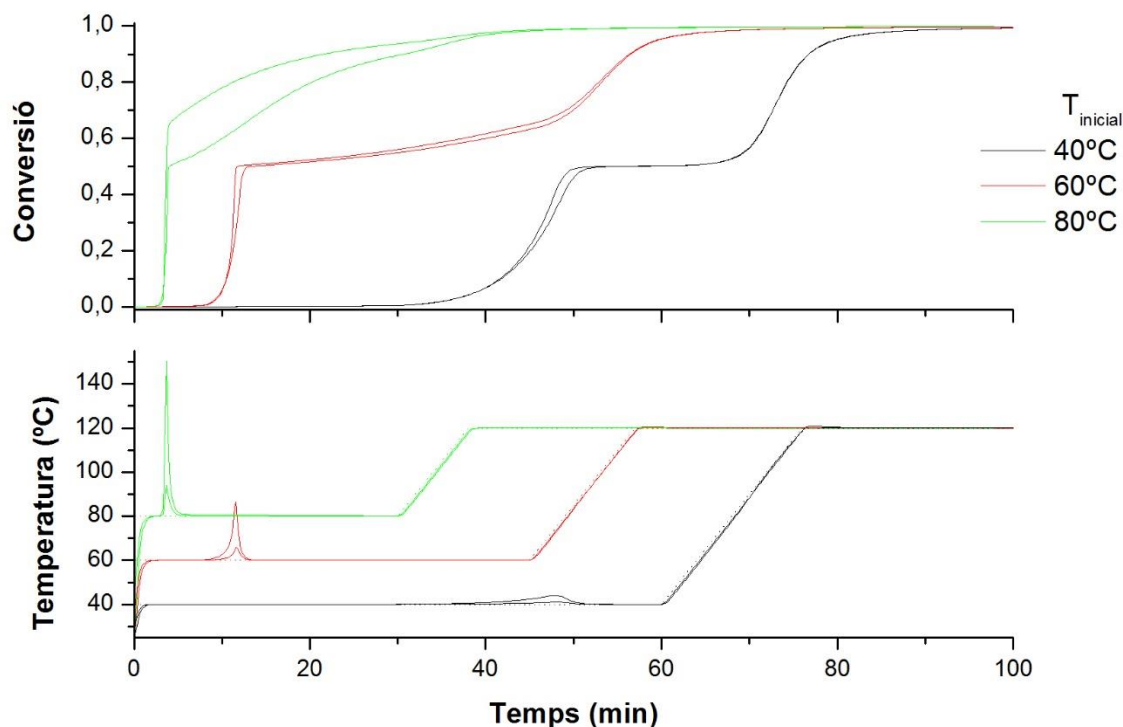


Figura 5.4. Esquema il·lustratiu de la simulació amb un motlle en contacte amb un fluid tèrmic

Per tal de determinar l'efecte del gruix de mostra, es defineix un gruix de node constant de la mateixa manera que s'ha fet en el sistema simple. A partir d'aquest, augmentant el nombre de nodes, es simulen gruixos d'uns 4, 8, 12 i 24 mm. Es realitzen les simulacions per cada mostra, per tal de determinar fins a quin punt la reacció pot ser controlable. Els resultats es mostren al **Gràfic 5.29**, al **Gràfic 5.30** i al **Gràfic 5.32**, on en cada cas es representen el node adiabàtic i el node en contacte amb el substrat.

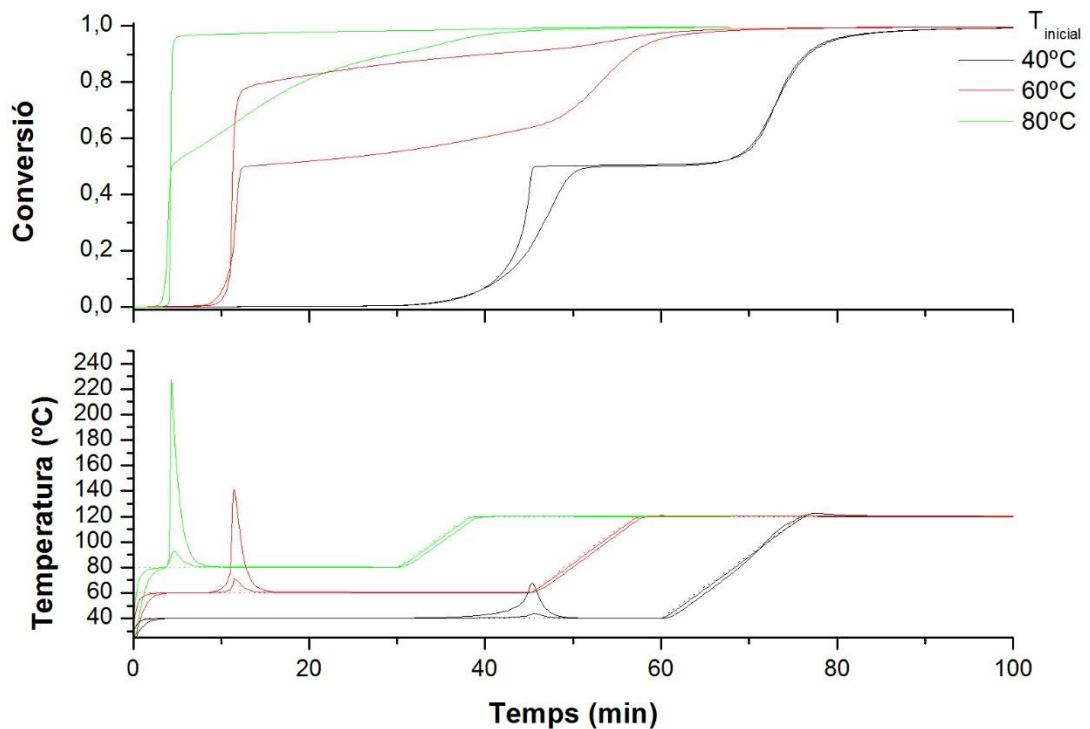
Pel cas de la mostra més fina, concretament de 4,18 mm de gruix, l'avenç de les etapes de curat resulta totalment controlable a temperatures de 40 i 60 °C. Quan es realitza el primer curat a 80 °C però, el pic de reacció generat en el node adiabàtic resulta molt significatiu, arribant als 150 °C i provocant l'activació de la segona reacció.

Així doncs, per una mostra d'uns 4 mm de gruix en les condicions indicades, el curat a 60 °C pot resultar molt adequat, en provocar un pic de reacció d'uns 20 °C que no altera l'estat del sistema i al mateix temps fa que la reacció s'iniciï al cap d'uns 10 minuts, molt abans del que ho faria a 40 °C. Com que el perfil de curat durant la segona etapa és molt homogeni, les tensions internes generades serien mínimes.



Gràfic 5.29. Simulació del curat dual d'un compost d'uns 4 mm de gruix a diferents temperatures

Pel que fa al compost de 8,14 mm de gruix s'observa el mateix efecte, però en aquest cas al realitzar el curat a 60 °C ja no es pot considerar un procés controlable, en activar-se immediatament la segona reacció en una part de la mostra. El pic de reacció produït arriba quasi a 80 °C, sobrepasant així els 120 °C, temperatura a la qual la segona etapa queda activada. El mateix fenomen, però de manera molt més brusca, es produeix en el cas de 80 °C. Així doncs, el curat d'aquesta mostra més gruixuda en les condicions d'estudi seria controlable a una temperatura de 40 °C per la primera etapa, amb un curat molt homogeni en la segona etapa i per tant amb una generació de tensions mínima.



Gràfic 5.30. Simulació del curat dual d'un compost d'uns 8 mm de gruix a diferents temperatures

A partir d'aquests resultats, es pretén dissenyar un programa de processat adequat per una mostra d'aquest gruix, assegurant en tot moment un control de la temperatura. Fent una modificació del programa tèrmic es busca retallar el temps d'inici de la reacció, de manera que s'iniciarà el programa amb un escalfament fins a una temperatura de processat segura, i es procedirà amb un refredament fins a 40 °C per evitar que l'exotermicitat de la primera reacció descontrolï la temperatura. A continuació es farà un escalfament a 5 °C/min fins als 120 °C, temperatura a la qual ha de finalitzar la segona etapa del processat. D'aquesta manera, el procés serà més ràpid, però sense deixar de ser controlat. En base als resultats obtinguts en el cas anterior, es fan proves amb temperatures de pic del programa d'entre 60 i 80 °C, seguint l'esquema que es mostra a la **Figura 5.5**.

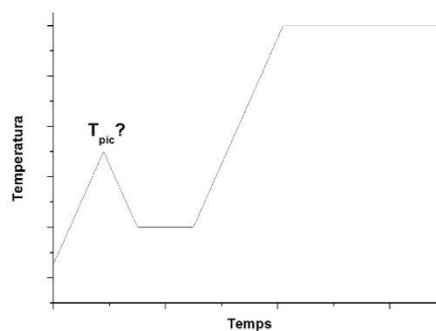
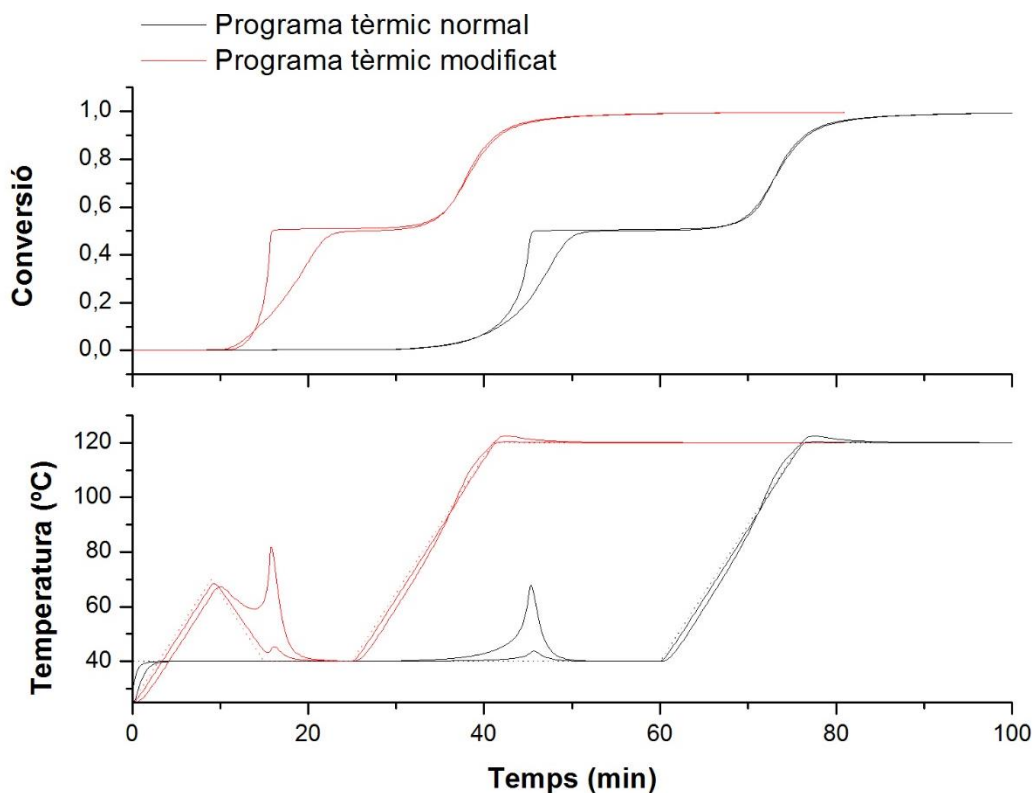


Figura 5.5. Esquema del programa tèrmic optimitzat

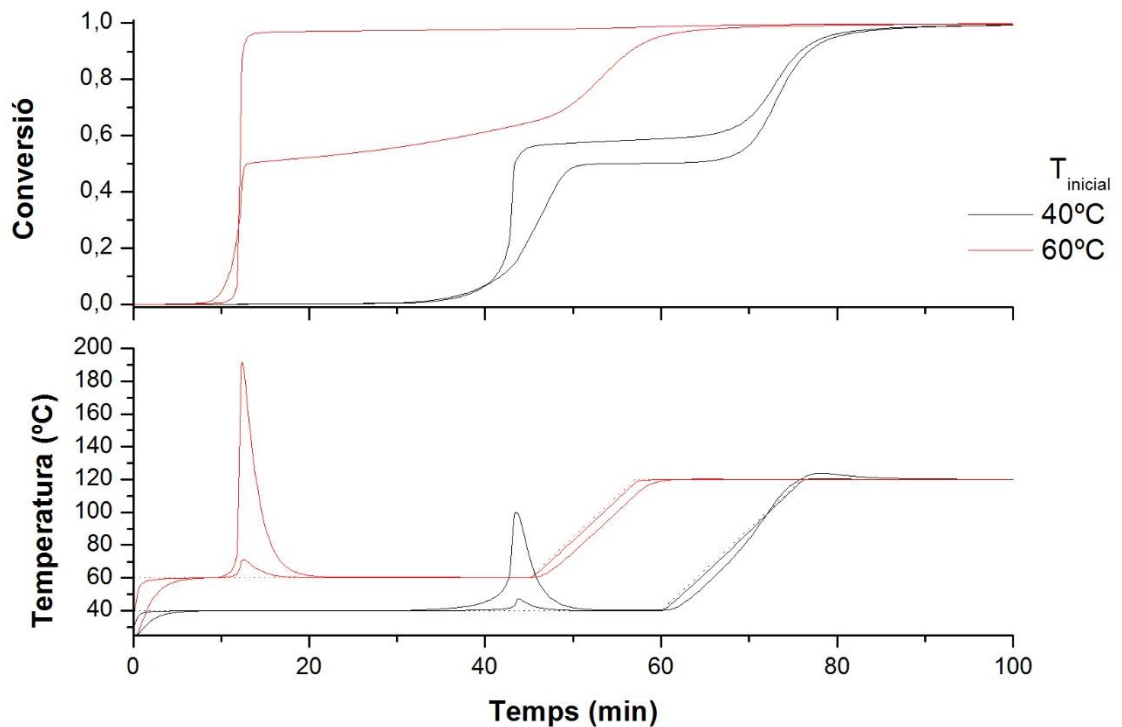
Finalment, s'estableix que la temperatura de pic més acurada és de 70 °C, obtenint així el programa tèrmic:

1. Escalfament de 25 °C a 70 °C a 5 °C/min
2. Refredament de 70 °C a 40 °C a 5 °C/min
3. Manteniment a 40 °C durant 10 minuts
4. Escalfament de 40 °C a 120 °C a 5 °C/min
5. Manteniment a 120 °C fins el final del procés (20-30 minuts)

Al **Gràfic 5.31** es mostra la comparativa de resultats aplicant el programa tèrmic inicial i modificat, de manera es pot observar com s'avança significativament l'inici de la reacció i es retalla el temps total de processat a menys d'una hora sense posar en compromís l'estat de la peça pel que fa al seu perfil de temperatures i la identificació clara de les dues etapes de reacció.



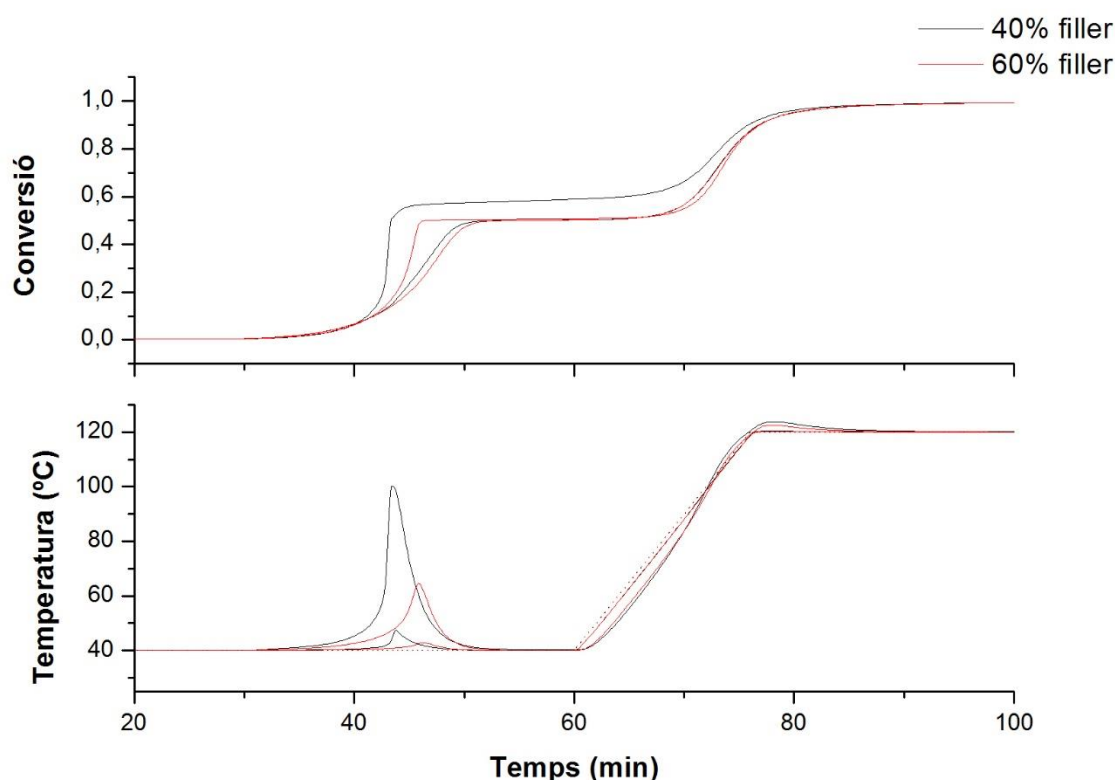
Gràfic 5.31. Comparació del curat dual de mostres de 8 mm per a dos programes tèrmics diferents



Gràfic 5.32. Simulació del curat dual d'un compost d'uns 12 mm de gruix a diferents temperatures

Per a la mostra de 12,10 mm només s'han estudiat el curat a 40 i 60 °C, tenint en compte que el segon cas el control entre les dues etapes de reacció resulta impossible per al node adiabàtic. A 40 °C, tot i no haver-hi un pic de reacció tant gran, ho és prou per observar una discrepància significativa en l'avenç de la reacció dels dos nodes extrems, això és degut a que en el node adiabàtic s'activa la segona reacció automàticament, de manera que es té una conversió superior a 0,5, mentre que al node convectiu queda controlada al 0,5.

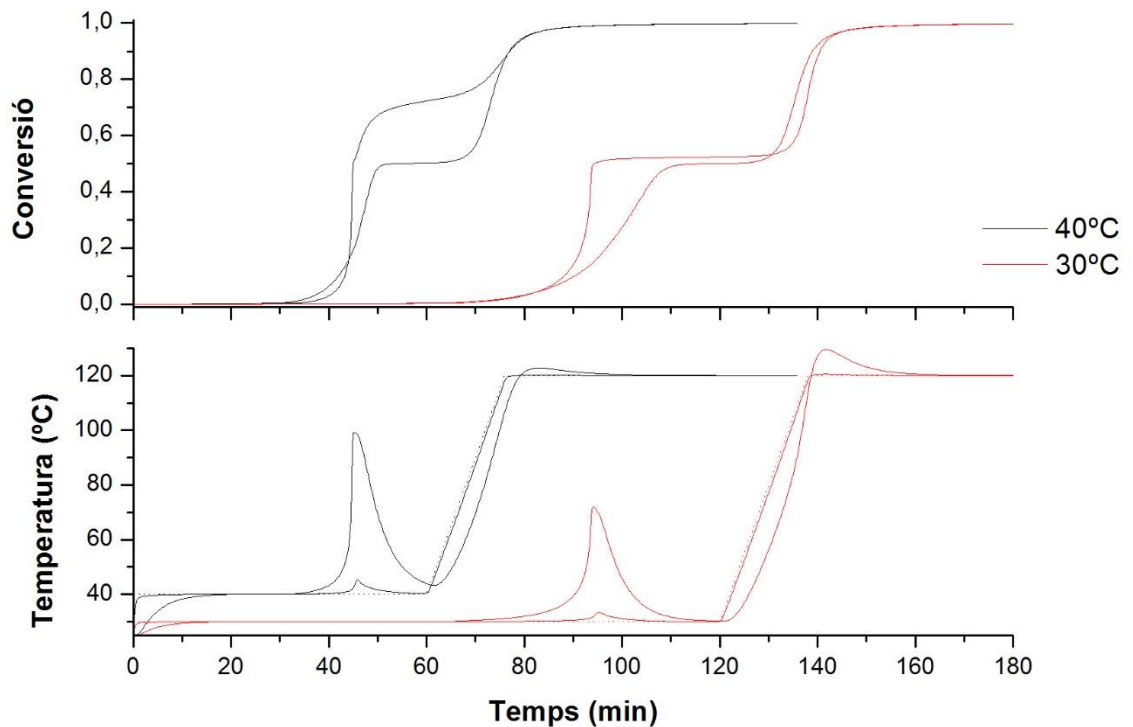
En aquest cas doncs, es pretén aconseguir controlar la reacció afegint la quantitat de *filler* de la mostra. Tal i com s'ha comprovat per la informació del producte HexFlow® RTM 6 (resina dissenyada per aplicació en un procés RTM), aquest tipus de resines poden utilitzar-se amb un contingut de fibra elevat obtenint unes propietats òptimes. Al **Gràfic 5.33** es mostra la comparativa entre el cas anterior (40% de *filler*) i el modificat (60% de *filler*) per a un mateix programa tèrmic. Clarament s'observa que el procés queda controlat, obtenint-se un perfil molt més homogeni sobretot en la transició de les dues etapes, i reduint-se de manera significativa el pic exotèrmic a la meitat.



Gràfic 5.33. Comparació del curat dual de mostres de 12 mm amb un 40% i un 60% de filler

A continuació, es vol determinar la possibilitat de controlar el processat d'un compòsit de 24 mm de gruix. En base als resultats obtinguts pel de 12 mm, es parteix ja d'una mostra amb un contingut de filler del 60%, a la qual s'aplica el programa tèrmic des de 40 °C. Al **Gràfic 5.34** s'observa que l'efecte del gruix no queda compensat per la presència de *filler*, es vol evitar l'acumulació de calor, en aquest cas aplicant un programa tèrmic més suau.

Així doncs, s'utilitza una temperatura d'inici de 30 °C, fet que obliga a augmentar el temps de manteniment d'aquesta a unes 2 hores, augmentant el temps total de processat. Tot i així, s'assoleix el control de l'avenç de la reacció, permetent una simulació que indica la controlabilitat del processat d'una mostra d'un gruix prou elevat com poden ser 24 mm [23].

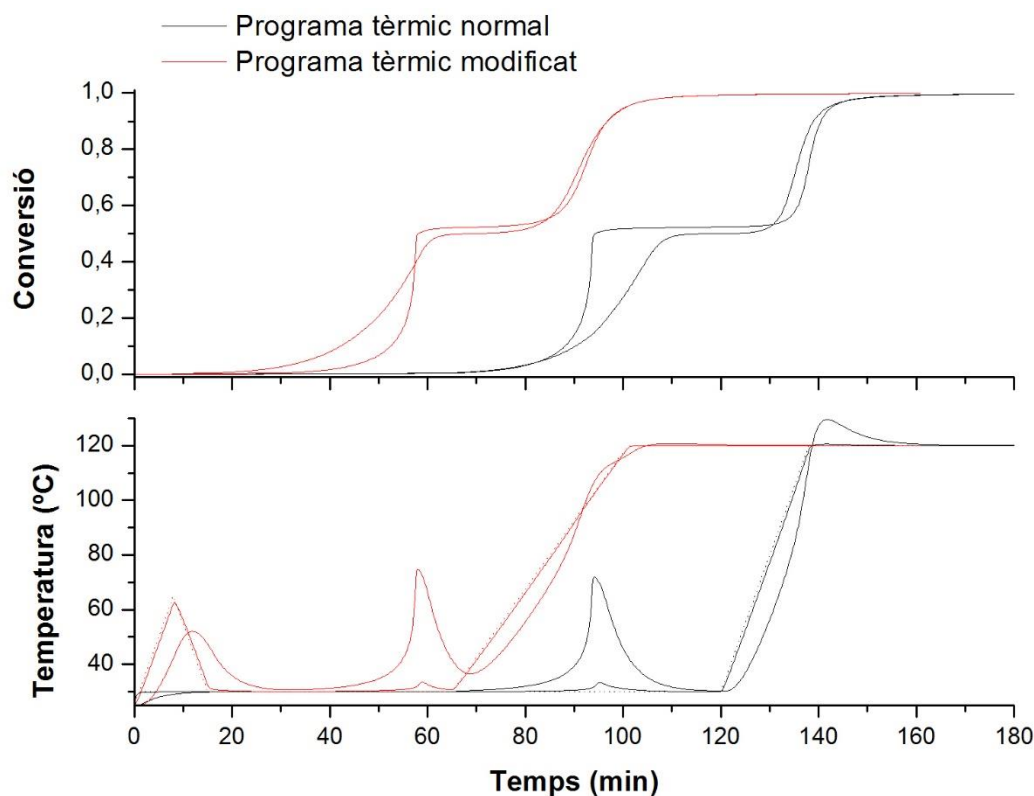


Gràfic 5.34. Simulació del curat dual d'un compost d'uns 24 mm de gruix a diferents temperatures

Igual que en els casos anteriors, es busca l'optimització del procés a través de dos objectius: reduir el temps total de curat i mantenir o augmentar el control de les dues etapes. D'aquesta manera, s'estudia un programa tèrmic similar a l'aplicat per al gruix de 8 mm de mostra, per tal d'aconseguir retallar el període d'inducció. En aquest cas, una temperatura de pic adequada pot ser de 65 °C. Per altra banda, per tal de reduir l'heterogeneïtat en el perfil de curat d'aquesta mostra al produir l'escalfament fins a 120 °C per realitzar la segona etapa, s'aplicarà una velocitat d'escalfament més lenta, afavorint així la transferència de calor entre nodes i obtenint un perfil més homogeni. En aquest cas es té el programa tèrmic següent:

1. Escalfament de 25 °C a 65 °C a 5 °C/min
2. Refredament de 65 °C a 30 °C a 5 °C/min
3. Manteniment a 30 °C durant 50 minuts
4. Escalfament de 30 °C a 120 °C a 2,5 °C/min
5. Manteniment a 120 °C fins el final del procés (uns 20 minuts)

Al **Gràfic 5.35** es mostra la comparativa, aplicant el curat anterior a 30 °C i amb el programa tèrmic modificat. Tal i com s'observa, les dues etapes del procés segueixen estant definides i amb un pic de reacció molt similar, però en iniciar-se abans la reacció l'evolució queda accelerada amb el programa tèrmic modificat, reduint el temps de curat més de 40 minuts.



Gràfic 5.35. Comparació del curat dual de mostres de 24 mm per a dos programes tèrmics diferents

Els resultats mostren que és possible definir programes de curat controlats i seqüencials pel sistema dual proposat en el processat de compostos amb un gruix considerable. El fet que hi hagi un disparament tèrmic i un curat heterogeni a la primera etapa no és un problema, sempre i quan s'arribi a un estat intermedi homogeni, ja que el material no gelifica i no es generen tensions internes. Es poden aconseguir perfils de curat molt homogenis a la segona etapa, que és on té lloc la gelificació i el material comença a desenvolupar propietats mecàniques, minimitzant la formació de tensions internes i obtenint compostos de millor qualitat.

En totes les simulacions s'ha comprovat que la T_g del material, calculada amb les expressions de 5.1.3, és prou inferior a la temperatura del material en tot el processat, podent considerar negligible un hipotètic efecte de vitrificació. Per tant, els models utilitzats poden considerar-se perfectament vàlids. En un sistema diferent, on les propietats del material poguessin canviar de manera significativa, caldria modificar convenientment els models cinètic i de propietats.

Tot i que les propietats finals del material estudiat no són òptimes, es podrien millorar amb la utilització de monòmers amb més funcionalitat o més rígids [16], [24]. A més, es podria variar la composició de la formulació per tal de reduir la contribució tèrmica de la primera etapa i fer més controlable la reacció. A partir d'aquests resultats, caldria aplicar algun algorisme d'optimització [22], [23] per definir programes de curat òptims que permetessin millorar-los encara més, en especial per mostres de cert gruix.

6 Avaluació d'impacte ambiental

Durant tot el projecte s'han tingut en compte els aspectes mediambientals, tal i com s'estableix a les directives de l'escola per a la realització del Treball de Fi de Grau i seguint el concepte de sostenibilitat que regula qualsevol projecte.

Pel que fa a la part experimental del projecte, durant tot l'estudi es té molt en compte el dipòsit adequat de tot el material utilitzat, per tal de ser portat a plantes de tractament adequades en les condicions que estableix la normativa corresponent.

Com ja s'ha comentat, un clar avantatge que presenta el processat dual en comparació amb el *B-staging* és que no requereix l'ús de dissolvents. A més, no es generen components volàtils o fragments solubles. Aquestes característiques han suposat un impacte positiu pel que fa a la generació de residus.

Finalment, cal destacar que al tractar-se d'un projecte realitzat en gran part per simulació matemàtica, la generació de residus de laboratori s'ha minimitzat, limitant-se només als necessaris per la determinació de les propietats termofísiques de les mostres i de la cinètica de les reaccions. En tots els casos s'ha pogut fer una simulació prèvia al procés de curat al forn, per tal d'establir les condicions òptimes de curat de les mostres, permetent assegurar obtenir-les en les condicions desitjades en tots els casos.

Tenint en compte que els components utilitzats no són reciclables, en qualsevol de les preparacions experimentals, s'han fet els càlculs per determinar les quantitats exactes de formulació de les mostres, reduint al màxim la generació de residus. Així mateix, totes les formulacions s'han guardat en condicions adequades que assegurassin el seu bon estat.

7 Avaluació econòmica

El cost total del projecte consta de la despesa en materials i instrumentació, assajos realitzats, i també el cost humà, en forma d'hores treballades pels seus integrants.

Pel que fa al cost material, es tenen en compte els productes utilitzats, com es mostra a la **Taula 7.1**.

Taula 7.1. Cost dels materials del projecte

<i>Producte</i>	<i>Quantitat (g)</i>	<i>Preu unitari (€/g)</i>	<i>Preu total (€)</i>
<i>DGEBA</i>	<i>26,8</i>	<i>0,226</i>	<i>6,06</i>
<i>S3</i>	<i>17,2</i>	<i>0,347</i>	<i>5,97</i>
<i>1MI</i>	<i>0,16</i>	<i>0,456</i>	<i>0,07</i>
<i>Bromur de potassi</i>	<i>158,2</i>	<i>0,144</i>	<i>22,78</i>
<i>TOTAL</i>			<i>34,88</i>

Es realitzen una sèrie d'assajos per a les formulacions preparades, el desglossament dels costos dels quals es mostra a la **Taula 7.2**.

Taula 7.2. Cost dels assajos realitzats

<i>Test</i>	<i>Quantitat d'assajos</i>	<i>Preu unitari (€/assaig)</i>	<i>Preu total (€)</i>
<i>DSC</i>	<i>42</i>	<i>50</i>	<i>2100</i>
<i>TMA</i>	<i>5</i>	<i>50</i>	<i>250</i>
<i>Conductivitat</i>	<i>2</i>	<i>50</i>	<i>100</i>
<i>TOTAL</i>			<i>2450</i>

Finalment, a la **Taula 7.3** s'observen els costos de personal, tenint en compte que en el projecte hi participen dos directors i un investigador tècnic.

Taula 7.3. Costos de personal

	<i>Preu unitari (€/h)</i>	<i>Dedicació (h)</i>	<i>Preu total (€)</i>
<i>Investigador tècnic</i>	<i>10</i>	<i>600</i>	<i>6000</i>
<i>Director 1</i>	<i>25</i>	<i>60</i>	<i>1500</i>
<i>Director 2</i>	<i>25</i>	<i>60</i>	<i>1500</i>
<i>TOTAL</i>			<i>9000</i>

Tenint en compte els costos en material, assajos i personal, el cost total del projecte és de 11484,88 €.

Conclusions

En aquest treball s'han combinat tècniques experimentals i analítiques per tal d'elaborar un programa de simulació capaç d'analitzar l'evolució d'un sistema de curat tiol-epoxi simple o bé dual (amb un 50 % d'excés de grups epoxi). Entre els procediments experimentals s'han realitzat assajos per DSC, TMA, THB i flotació. Aquestes tècniques han permès determinar per una banda propietats termofísiques (temperatura de transició vítria, calor específica, conductivitat tèrmica, dilatació tèrmica i densitat), i per altra banda paràmetres relacionats amb la reacció química, com la calor de reacció i les constants dels models cinètics.

Les determinacions s'ha realitzat en les diferent etapes de curat. Aquest s'ha fet dins un motlle en un forn a la temperatura adequada. Amb tota la informació obtinguda s'han pogut determinar els models matemàtics corresponents a cadascuna d'aquestes variables en funció del grau d'avenç de la reacció, combinant ajustos per regressió amb models bibliogràfics. El coneixement exhaustiu del comportament del sistema ha permès l'aplicació de models adequats, prevenint fenòmens com l'autocatàlisi del sistema o el període d'inducció.

Per establir la interacció entre els diferents punts del sistema s'han desenvolupat unes equacions de transferència de calor que tinguessin en compte els diferents fenòmens existents: generació (per l'exotermicitat de la reacció), conducció entre punts de la mostra i convecció amb l'entorn i/o convecció equivalent entre mostra i substrat.

S'ha estructurat un programa que parteix d'una sèrie de paràmetres d'entrada, basats en la caracterització del tipus de sistema (simple o dual, proporció de filler, gruix de mostra, escenari de simulació etc.), a partir del qual es calculen les primeres propietats necessàries per determinar quins seran els condicionants per a realitzar la integració temporal. En cada escenari s'han aplicat les equacions i simplificacions necessàries (resistència interna negligible, node adiabàtic, simetria etc.). Un cop establert aquests condicionants, s'ha realitzat la integració, en la qual es caracteritza cada punt d'estudi del sistema en un instant (propietats termofísiques, estat d'avenç de la reacció i temperatura).

Per aconseguir un model prou robust s'han analitzat els condicionants de la integració, establint unes condicions òptimes que permetessin la seva resolució per part del programa amb un cost computacional assolible, assegurant uns resultats prou precisos i fiables. En aquest sentit, s'han combinat restriccions numèriques amb d'altres fenomenològiques.

Pel que fa al sistema dual, s'han simulat diferents escenaris d'interès, amb utilitat potencial ja sigui per aplicació directa en processat de materials o en preparació de mostres per la seva caracterització. S'ha comprovat l'augment de la dificultat per controlar les etapes del procés en incrementar el gruix de mostra i la temperatura a la que es sotmet. D'entre totes les opcions, s'han seleccionat tres escenaris d'interès: capa fina, capa gruixuda i processat d'un compost.

Per els dos primers casos, s'ha simulat un gruix de mostra situat dins un motlle metàl·lic simètric. S'ha establert que per capes fines de mostra (uns 200 μm), no resulta un problema la temperatura de processat i la dissipació de la calor és prou bona per no necessitar la introducció de *filler* a la mostra. Per altra banda, s'ha comprovat que per capes més gruixudes (a partir de mil·límetres), la introducció de *filler* suavitza molt la situació, permetent la controlabilitat de gruixos que no serien controlables sense la presència d'aquest. El pic de reacció exotèrmic arriba a ser crític per a certs gruixos i temperatures, de manera que és necessari adequar el programa tèrmic al gruix de mostra que es processa.

El processat de compòsits s'ha simulat com un escenari en el qual es té una mostra damunt un substrat, el qual està a un contacte amb un fluid tèrmic (simulat amb un coeficient de convecció elevat). En aquest cas doncs, s'aconsegueix establir el control del processat de mostres significativament gruixudes (fins a uns 24 mm), amb un contingut de *filler* del 60 %, adequat per al sistema d'estudi. De la mateixa manera que en el cas anterior, cal reduir el programa tèrmic en augmentar el gruix de mostra si es vol aconseguir controlar les dues etapes de reacció.

Finalment, s'ha estudiat la possibilitat d'optimitzar el temps de curat a partir d'un programa tèrmic més específic, incloent un escalfament inicial amb l'objectiu de reduir el període d'inducció de la primera reacció, seguit d'un refredament fins a una temperatura segura per evitar que el disparament tèrmic accioni la segona reacció.

Els resultats mostren com és possible arribar a definir programes de curat controlats i seqüencials pel sistema dual proposat, en escenaris que representen el processat de compostos amb un gruix considerable. En totes les simulacions realitzades s'ha comprovat la validesa de negligir l'efecte de la vitrificació en els models de les propietats termofísiques i cinètica. El fet que hi hagi un disparament tèrmic i un curat no homogeni a la primera etapa no és un problema, sempre i quan s'arribi a un estat intermedi homogeni i estable. A la segona etapa el procés és molt més controlable i homogeni, i això és especialment important ja que és on té lloc la gelificació i on el material comença a desenvolupar propietats mecàniques, fa possible minimitzar la formació de tensions internes i per tant que els compostos obtinguts siguin de millor qualitat.

Com a projecció futura es planteja l'ús de mètodes d'integració més versàtils, així com la optimització del programa de simulació per fer-ne més fàcil la seva aplicabilitat. Es pretén integrar aquest programa en un sistema d'optimització que permeti determinar programes de curat òptims subjectes a restriccions de qualitat, o avaluar el compromís entre qualitat i economia (temps), donades una sèrie de limitacions imposades, com pugui ser el gruix de mostra desitjat.

Agraïments

En primer lloc, vull agrair als meus directors Xavier Fernàndez Francos i Xavier Ramis Juan l'oportunitat d'haver pogut realitzar aquest projecte. Gràcies per la gran quantitat de coneixements, les ganes, la dedicació, el rigor i la professionalitat que m'han transmès i que m'ha fet entusiasmar desenvolupant i aprenent amb aquest treball dia a dia.

També vull donar les gràcies a la resta de professionals del departament de Màquines i Motors Tèrmics per haver-me fet sentir tan còmode les hores que he passat al seu departament.

Pel seu suport durant la realització d'aquest treball, però sobretot per haver-los tingut com a companys, haver-me format acadèmicament i també com a persona al seu costat i endur-me un grup d'amics fantàstic després d'aquests quatre anys, vull donar les gràcies a la Clàudia, en Ferran, en Guillem, la Laura, en Marc, la Maria, en Xavi, la Ying, i també a tots els companys del Grau en Enginyeria Química, els quals considero la meva segona família.

Finalment vull mostrar el meu agraïment a la meva família, que participen i m'animen dia a dia en la meva formació, sempre donant-me els millors consells. Gràcies per haver-ho fet també durant la realització d'aquest projecte.

Referències

- [1] J.-P. Pascault, *Thermosetting polymers*. New York [etc.]: Marcel Dekker, 2002.
- [2] E. A. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials*, 2nd ed. San Diego [etc.]: Academic Press, 1997.
- [3] C. Decker, "Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, no. 18, pp. 1067–1093, 2002.
- [4] M. Sangermano, N. Razza, and J. V. Crivello, "Cationic UV-Curing: Technology and Applications," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, no. 7, pp. 775–793, 2014.
- [5] G. J. Berg, T. Gong, C. R. Fenoli, and C. N. Bowman, "A Dual-Cure, Solid-State Photoresist Combining a Thermoreversible Diels–Alder Network and a Chain Growth Acrylate Network," *Macromolecules*, vol. 47, no. 10, pp. 3473–3482, May 2014.
- [6] C. Esposito Corcione, A. Greco, and A. Maffezzoli, "Photopolymerization kinetics of an epoxy-based resin for stereolithography," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no. 6, pp. 3484–3491, 2004.
- [7] C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adzima, and C. N. Bowman, "Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers," *Macromolecules*, vol. 43, no. 6, pp. 2643–2653, Mar. 2010.
- [8] W. Denissen, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, "Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity," *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 30–38, 2016.
- [9] A. Serra, X. Ramis, and X. Fernández-Francos, "Epoxy Sol-Gel Hybrid Thermosets," *Coatings*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [10] D. P. Nair *et al.*, "Two-Stage Reactive Polymer Network Forming Systems," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1502–1510, 2012.
- [11] G. Gonzalez, X. Fernandez-Francos, A. Serra, M. Sangermano, and X. Ramis, "Environmentally-friendly processing of thermosets by two-stage sequential aza-Michael addition and free-radical polymerization of amine-acrylate mixtures," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 39, pp. 6987–6997, 2015.
- [12] X. Fernandez-Francos, A.-O. Konuray, A. Belmonte, S. la Flor, A. Serra, and X. Ramis, "Sequential curing of off-stoichiometric thiol-epoxy thermosets with a custom-tailored structure," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 12, pp. 2280–2290, 2016.
- [13] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 40, no. 11, pp. 2004–2021, 2001.
- [14] J. E. Moses and A. D. Moorhouse, "The growing applications of click chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 8, pp. 1249–1262, 2007.
- [15] C. E. Hoyle, A. B. Lowe, and C. N. Bowman, "Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 4, pp. 1355–1387, 2010.
- [16] D. Guzmán, X. Ramis, X. Fernández-Francos, and A. Serra, "Enhancement in the Glass Transition Temperature in Latent Thiol-Epoxy Click Cured Thermosets," *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 680–694, 2015.

- [17] C. L. Sherman, R. C. Zeigler, N. E. Verghese, and M. J. Marks, "Structure–property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 5, pp. 1164–1172, 2008.
- [18] X. Fernández-Francos, J. M. Salla, A. Mantecón, À. Serra, and X. Ramis, "Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1,6-dioxaspiro[4,4]nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines. I. Study of the reaction and kinetic analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 4, pp. 2304–2315, 2008.
- [19] J. A. Carioscia, J. W. Stansbury, and C. N. Bowman, "Evaluation and control of thiol–ene/thiol–epoxy hybrid networks," *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 6, pp. 1526–1532, 2007.
- [20] R. M. Loureiro, T. C. Amarelo, S. P. Abuin, E. R. Soulé, and R. J. J. Williams, "Kinetics of the epoxy–thiol click reaction initiated by a tertiary amine: Calorimetric study using monofunctional components," *Thermochim. Acta*, vol. 616, pp. 79–86, 2015.
- [21] E. Ruiz and F. Trochu, "Numerical analysis of cure temperature and internal stresses in thin and thick RTM parts," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 6, pp. 806–826, 2005.
- [22] J.-L. Bailleul, V. Sobotka, D. Delaunay, and Y. Jarny, "Inverse algorithm for optimal processing of composite materials," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 34, no. 8, pp. 695–708, 2003.
- [23] G. Struzziero and A. A. Skordos, "Multi-objective optimisation of the cure of thick components," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 93, pp. 126–136, 2017.
- [24] A. Belmonte, X. Fernández-Francos, À. Serra, and S. De la Flor, "Phenomenological characterization of sequential dual-curing of off-stoichiometric 'thiol-epoxy' systems: Towards applicability," *Mater. Des.*, vol. 113, pp. 116–127, 2017.
- [25] J. López-Beceiro, S. A. Fontenot, C. Gracia-Fernández, R. Artiaga, and R. Chartoff, "A logistic kinetic model for isothermal and nonisothermal cure reactions of thermosetting polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 17, pp. 8428–8436, 2014.
- [26] R. A. Venditti and J. K. Gillham, "A relationship between the glass transition temperature (T_g) and fractional conversion for thermosetting systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 64, no. 1, pp. 3–14, 1997.
- [27] D. Santiago, X. Fernández-Francos, X. Ramis, J. M. Salla, and M. Sangermano, "Comparative curing kinetics and thermal–mechanical properties of DGEBA thermosets cured with a hyperbranched poly(ethyleneimine) and an aliphatic triamine," *Thermochim. Acta*, vol. 526, no. 1, pp. 9–21, 2011.
- [28] A. Belmonte, F. Däbritz, X. Ramis, A. Serra, B. Voit, and X. Fernández-Francos, "Cure kinetics modeling and thermomechanical properties of cycloaliphatic epoxy-anhydride thermosets modified with hyperstar polymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 52, no. 18, pp. 1227–1242, Sep. 2014.
- [29] K. N. Marsh and International Union of Pure and Applied Chemistry., *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*. Blackwell Scientific Publications, 1987.
- [30] W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 53rd ed. CRC Press, 1973.

- [31] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 18, pp. 1515–1532, Sep. 2006.
- [32] A. O. Konuray, X. Fernández-Francos, and X. Ramis, "Latent curing of epoxy-thiol thermosets," *Polymer (Guildf.)*, vol. 116, pp. 191–203, 2017.
- [33] M. . Starink, "The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods," *Thermochim. Acta*, vol. 404, no. 1, pp. 163–176, 2003.
- [34] X. Fernandez, X. Ramis, and J. M. Salla, "Cationic copolymerization of cycloaliphatic epoxy resin with an spirobis lactone with lanthanum triflate as initiator: Kinetics of the curing process," *Thermochim. Acta*, vol. 438, no. 1, pp. 144–154, 2005.
- [35] S. Vyazovkin, "Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy," *J. Comput. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 178–183, 2001.
- [36] S. Vyazovkin, "Some confusion concerning integral isoconversional methods that may result from the paper by Budrugaec and Segal 'Some Methodological Problems Concerning Nonisothermal Kinetic Analysis of Heterogeneous Solid–Gas Reactions,'" *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 34, no. 7, pp. 418–420, 2002.
- [37] F. J. Gotor, J. M. Criado, J. Malek, and N. Koga, "Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 46, pp. 10777–10782, Nov. 2000.
- [38] P. Budrugaec, E. Segal, L. . Pérez-Maqueda, and J. . Criado, "The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 84, no. 2, pp. 311–320, 2004.
- [39] A. Cadenato, J. M. Morancho, X. Fernández-Francos, J. M. Salla, and X. Ramis, "Comparative kinetic study of the non-isothermal thermal curing of bis-GMA/TEGDMA systems," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 89, no. 1, pp. 233–244, Jul. 2007.
- [40] K. Jin, W. H. Heath, and J. M. Torkelson, "Kinetics of multifunctional thiol-epoxy click reactions studied by differential scanning calorimetry: Effects of catalysis and functionality," *Polymer (Guildf.)*, vol. 81, pp. 70–78, 2015.
- [41] P. I. Karkanis and I. K. Partridge, "Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. I. Cure kinetics modeling," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 7, pp. 1419–1431, 2000.
- [42] H.-J. Flammersheim and J. R. Opfermann, "Investigation of Epoxide Curing Reactions by Differential Scanning Calorimetry – Formal Kinetic Evaluation," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 286, no. 3, pp. 143–150, 2001.
- [43] J. M. Salla and X. Ramis, "Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 6, pp. 835–851, 1996.
- [44] T. A. Gorovaya and V. N. Korotkov, "Quick cure of thermosetting composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 27, no. 10, pp. 953–960, Jan. 1996.
- [45] F. P. (Frank P. Incropera and D. P. DeWitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*, 4th ed. New York [etc.]: Wiley, 2002.

- [46] R. Pal, "On the Lewis–Nielsen model for thermal/electrical conductivity of composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 5, pp. 718–726, May 2008.
- [47] D. P. H. Hasselman, K. Y. Donaldson, and J. R. Thomas, "Effective Thermal Conductivity of Uniaxial Composite with Cylindrically Orthotropic Carbon Fibers and Interfacial Thermal Barrier," *J. Compos. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 637–644, Jun. 1993.
- [48] "The effective thermal conductivity of composites reinforced by coated cylindrically orthotropic fibers," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 6, pp. 2878–2884, Mar. 1990.
- [49] D. Guzmán, X. Ramis, X. Fernández-Francos, and A. Serra, "New catalysts for diglycidyl ether of bisphenol A curing based on thiol–epoxy click reaction," *Eur. Polym. J.*, vol. 59, pp. 377–386, 2014.
- [50] S. K. Ooi, W. D. Cook, G. P. Simon, and C. H. Such, "DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 10, pp. 3639–3649, 2000.
- [51] A. Hale, C. W. Macosko, and H. E. Bair, "Glass transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers," *Macromolecules*, vol. 24, no. 9, pp. 2610–2621, Apr. 1991.
- [52] D. W. van Krevelen, *Properties of polymers : their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier, 1997.
- [53] M. Holst, K. Schänzlin, M. Wenzel, J. Xu, D. Lellinger, and I. Alig, "Time-resolved method for the measurement of volume changes during polymerization," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 17, pp. 2314–2325, 2005.
- [54] M. Shen, Y. Cui, J. He, and Y. Zhang, "Thermal conductivity model of filled polymer composites," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 18, no. 5, p. 623, 2011.

Llista de gràfics

Gràfic 5.1. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de les experiències isotèrmiques del sistema simple	47
Gràfic 5.2. Corbes $dx/dt - T$ i $x - T$ de les experiències dinàmiques del sistema simple	48
Gràfic 5.3. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de les experiències isotèrmiques de la primera etapa del sistema dual	48
Gràfic 5.4. Corbes $dx/dt - T$ i $x - T$ de les experiències dinàmiques de la primera etapa del sistema dual	49
Gràfic 5.5. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de les experiències isotèrmiques de la segona etapa del sistema dual	49
Gràfic 5.6. Corbes $dx/dt - T$ i $x - T$ de les experiències dinàmiques de la segona etapa del sistema dual	50
Gràfic 5.7. Determinació de la Tg del sistema simple abans i després del curat.....	51
Gràfic 5.8. Determinació de la Tg del sistema dual en les tres etapes de curat	52
Gràfic 5.9. Corbes obtingudes per DSC per la determinació de la cp del sistema simple en les dues etapes de curat.....	54
Gràfic 5.10. Determinació de la cp del sistema simple abans i després del curat	55
Gràfic 5.11. Corbes obtingudes per DSC per la determinació de la cp del sistema dual en les tres etapes de curat.....	55
Gràfic 5.12. Determinació de la cp del sistema dual en els tres estats del curat	56
Gràfic 5.13. Determinació del v_{esp} del sistema simple abans i després del curat.....	58
Gràfic 5.14. Determinació del v_{esp} del sistema dual en els tres estats del curat.....	58
Gràfic 5.15. $E_{a,x} - x$ de la reacció de curat del sistema simple i qualitat de l'ajust representat pel coeficient R^2	60
Gràfic 5.16. $E_{a,x} - x$ de la primera etapa de curat del sistema dual i qualitat de l'ajust representat pel coeficient R^2	60
Gràfic 5.17. $E_{a,x} - x$ de la segona etapa de curat del sistema dual i qualitat de l'ajust representat pel coeficient R^2	61
Gràfic 5.18. Comparació experimental-model de la cinètica de curat del sistema simple.....	62
Gràfic 5.19. Comparació experimental-model de la cinètica de la primera etapa de curat del sistema dual	63
Gràfic 5.20. Comparació experimental-model de la cinètica de la segona etapa de curat del sistema dual	64

Gràfic 5.21. Comparació de la sensibilitat de la simulació al nombre de nodes	66
Gràfic 5.22. Comparació de la sensibilitat de la simulació al màxim Fourier permès	67
Gràfic 5.23. Comparació de la sensibilitat de la simulació a la màxima variació temporal de la conversió permesa.....	68
Gràfic 5.24. Comparació de la sensibilitat de la simulació per diferents gruixos de mostra..	69
Gràfic 5.25. Comparació de la sensibilitat de la simulació a la fracció de filler de la mostra.	70
Gràfic 5.26. Simulació del curat dual d'una capa fina segons diferents programes tèrmics .	72
Gràfic 5.27. Simulació del curat dual d'una capa gruixuda per diferents programes tèrmics	73
Gràfic 5.28. Simulació del curat dual d'una capa gruixuda amb un 40% de filler per diferents programes tèrmics	74
Gràfic 5.29. Simulació del curat dual d'un compòsit d'uns 4 mm de gruix a diferents temperatures.....	76
Gràfic 5.30. Simulació del curat dual d'un compòsit d'uns 8 mm de gruix a diferents temperatures.....	77
Gràfic 5.31. Comparació del curat dual de mostres de 8 mm per a dos programes tèrmics diferents	78
Gràfic 5.32. Simulació del curat dual d'un compòsit d'uns 12 mm de gruix a diferents temperatures.....	79
Gràfic 5.33. Comparació del curat dual de mostres de 12 mm amb un 40% i un 60% de filler	80
Gràfic 5.34. Simulació del curat dual d'un compòsit d'uns 24 mm de gruix a diferents temperatures.....	81
Gràfic 5.35. Comparació del curat dual de mostres de 24 mm per a dos programes tèrmics diferents	82

Llista de taules

Taula 2.1. Fraccions màssiques dels components de les mostres d'estudi.....	21
Taula 4.1. Densitat de la resina en un instant de la reacció.....	41
Taula 4.2. Calor específica de la resina en un instant de la reacció	42
Taula 4.3. Propietats termofísiques de substrat i filler	44
Taula 4.4. Condicions d'estabilitat de les equacions	45
Taula 5.1. Calor experimental de reacció amb un nivell de confiança del 95%.....	50
Taula 5.2. T_g experimental de les mostres per al sistema simple	51
Taula 5.3. T_g experimental de les mostres per al sistema dual.....	52
Taula 5.4. Funcions $T_g - x$ pels sistemes simple i dual.....	53
Taula 5.5. c_p experimental de les mostres per al sistema simple.....	54
Taula 5.6. c_p experimental de les mostres per al sistema dual	56
Taula 5.7. Densitat experimental de les mostres a temperatura ambient.....	57
Taula 5.8. Coeficient experimental d'expansió de les mostres en funció de la temperatura. 57	
Taula 5.9. Conductivitat tèrmica de les mostres curades per als sistemes simple i dual	59
Taula 5.10. Paràmetres del model cinètic del procés de curat simple	62
Taula 5.11. Paràmetres del model cinètic de la primera fase de curat de la DG174S3-0,5..	63
Taula 5.12. Paràmetres del model cinètic de la segona fase de curat de la DG174S3-0,5..	63
Taula 5.13. Paràmetres per la determinació del temps d'inducció	65
Taula 7.1. Cost dels materials del projecte.....	84
Taula 7.2. Cost dels assajos realitzats	84
Taula 7.3. Costos de personal.....	85

Lista de figures

Figura 1.1. Esquematzació de l'estructura molecular durant el procés de curat d'una resina termostable [2]	10
Figura 1.2. Òxid d'etilè o Oxirà	11
Figura 1.3. Procés de síntesi de la DGEBA.....	11
Figura 1.4. Mecanisme de la reacció de curat tiol-epoxi.....	15
Figura 1.5. Mecanisme de la reacció d'homopolimerització de l'excés de grups epòxid	16
Figura 2.1. Fórmula química dels reactius: DG174 (a); S3 (b); 1MI (c)	20
Figura 2.2. Forn Memmert (a); Mostres curades de DG174S3-1 i DG174S3-0,5 (b) i (c)	21
Figura 2.3. Mettler DSC822e.....	22
Figura 2.4. Mettler DSC821e.....	22
Figura 2.5. Mettler TMA/SDTA840	26
Figura 2.6. Esquema de configuració del sistema de mesura de la conductivitat tèrmica	27
Figura 4.1. Esquema il·lustratiu de la simulació de perfils 1-D amb les condicions de contorn considerades.....	34
Figura 4.2. Esquema il·lustratiu de simulació per capa fina.....	36
Figura 5.1. Esquema il·lustratiu del sistema de curat en un motlle simètric	65
Figura 5.2. Esquema il·lustratiu de la simulació de curat en motlle simètric.....	66
Figura 5.3. Esquema il·lustratiu de la simulació de curat d'una mostra en contacte amb un substrat i l'entorn	73
Figura 5.4. Esquema il·lustratiu de la simulació amb un motlle en contacte amb un fluid tèrmic	75
Figura 5.5. Esquema del programa tèrmic optimitzat	77