

Treball de Fi de Grau

## Enginyeria en tecnologies industrials

# Millora de les propietats de peces processades per a impressió 3D

### MEMÒRIA

**Autor:** Arnau Altet i Graell  
**Director:** Xavier Ramis Juan  
**Codirector:** Osman Konuray  
**Convocatòria:** 01/2020



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Industrial de Barcelona





## Resum

Els components produïts mitjançant fabricació additiva habitualment presenten una sèrie de limitacions, derivades de la dificultat de controlar amb precisió la seva forma i resolució, així com el grau de conversió assolit i la seva distribució en les diferents regions del material. Per altre banda, les resines emprades en impressió 3D acostumen a conduir a components amb baixes propietats mecàniques que poden ser suficients pel prototipatge, però molt allunyades de les necessàries per certes aplicacions tècniques.

En aquest treball es pretén dissenyar una família de nous materials amb característiques millorades respecte a les limitacions esmentades, per a impressió 3D MIP-SL, basada en la projecció d'una màscara digital. Per tal d'aconseguir aquest objectiu es desenvoluparà un nou sistema de curat dual, basat en una mescla d'una resina acrílica comercial fotopolimeritzable a temperatura ambient, i en un sistema epoxi / anhídrid estable a baixa temperatura, i termoendurable a alta temperatura. Les formulacions contindran també un iniciador tèrmic radicalari que possibilitarà un post-tractament tèrmic per tal d'assolir una conversió completa i un màxima homogeneïtat.

Es caracteritzaran els materials, abans i després de les dues etapes de reacció mitjançant tècniques analítiques i d'anàlisi tèrmic, i els materials finals mitjançant assaigs mecànics. S'estudiarà també l'estabilitat dels materials inicials i intermedis, i la cinètica del curat dual.

# 1. Glossari

<b>HT</b>	Resina acrílica comercial SPOT HT de Spot-A Materials
<b>CE</b>	3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxyiciclohexanocarboxilat
<b>MA</b>	Anhídrid hexahidro-4-metilftàlic
<b>CEMA</b>	Sistema epoxi / anhídrid
<b>R</b>	Iniciador tèrmic radicalari comercial Luperox 531M60 d'Arkema
<b>BGD</b>	Base latent de 4-(dimetilamino)piridina tetrafenilborat
<b>DMAP</b>	Iniciador tèrmic 4-(dimetilamino)piridina
<b>ee</b>	Equivalent epoxi
<b>eA</b>	Equivalent anhídrid
<b>PI</b>	Fotoiniciador
<b>R*</b>	Radicals lliures excitats
<b>FTIR</b>	Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial d'Escombrat
<b>TGA</b>	Anàlisi Termogravimètrica
<b>TMA</b>	Anàlisi Termomecànica
<b>DMA</b>	Anàlisi Dinamomecànica
$T_g$	Temperatura de transició vítria
$T_{g0}$	Temperatura de transició vítria del sistema sense curar
$T_{g\infty}$	Temperatura de transició vítria del sistema completament curat
$T_{gint}$	Temperatura de transició vítria intermèdia després de la 1 <sup>a</sup> etapa de curat
$\Delta C_{p0}$	Increment de la capacitat calorífica a pressió constant del material sense

	curar
$\Delta C_{p\infty}$	Increment de la capacitat calorífica a pressió constant del material curat del material completament curat
<b>TTT</b>	Temps-Transformació-Temperatura
<b>W</b>	Massa
$W/W_{tot}$	Fracció màssica
$\alpha$	Conversió
$\beta$	Velocitat d'escalfament
$k$	Constant cinètica d'Arrhenius
$\frac{d\alpha}{dt}$	Velocitat de reacció
$\frac{dh}{dt}$	Flux de calor
$\Delta h_1$	Calor alliberada durant la primera etapa de curat
$\Delta h_2$	Calor alliberada durant la segona etapa de curat
$\Delta h_{tot}$	Calor total de reacció
$\Delta h_{res}$	Calor residual obtingut mitjançant un postcurat dinàmic
$\sigma$	Tensió
$E'$	Mòdul d'emmagatzament
$E''$	Mòdul de pèrdues
$\tan \delta$	Factor de pèrdues o tangent de delta
$R$	Constant de gasos ideals
$\varepsilon_{abs}$	Absortivitat
<b>C</b>	Concentració

<b>A</b>	Absorbància
<b><math>f(\alpha)</math></b>	Funció diferencial del model cinètic
<b>A</b>	Factor preexponencial o factor de freqüència
<b>E</b>	Energia d'activació
<b><math>g(\alpha)</math></b>	Funció integral del model cinètic
<b>KAS</b>	Mètode integral Kissinger-Akahira-Sunose
<b>n</b>	Ordre parcial de reacció
<b>m</b>	Ordre parcial de reacció
<b>IPN</b>	Xarxa interpenetrada de polímers

# Sumari

<b>1. GLOSSARI</b>	<b>4</b>
<b>SUMARI</b>	<b>7</b>
<b>2. PREFACI</b>	<b>11</b>
2.1. Origen del projecte .....	11
2.2. Motivació .....	11
<b>3. OBJECTIUS</b>	<b>13</b>
<b>4. INTRODUCCIÓ</b>	<b>14</b>
4.1. Classificació dels materials polímers.....	14
4.2. Diagrama TTT .....	17
4.3. Curat dual.....	18
4.4. Mecanismes de la reacció.....	19
4.4.1. Polimerització radicalària .....	19
4.4.2. Condensació epoxi / anhídrid.....	20
<b>5. MATERIALS, MÈTODES I CARACTERITZACIÓ</b>	<b>21</b>
5.1. Reactius.....	21
5.1.1. Resina acrílica Spot HT (HT) .....	21
5.1.2. Iniciador tèrmic radicalari LUPEROX 531M60 (R) .....	22
5.1.3. Sistema epoxi / anhídrid (CEMA).....	22
5.1.4. Iniciador tèrmic 4-dimetilaminopiridina (DMAP) .....	23
5.1.5. Iniciador tèrmic latent 4-dimetilaminopiridina tetrafenilborat (BGD).....	23
5.2. Preparació de les formulacions .....	24
5.3. Instrumentació .....	25
5.3.1. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) .....	25
5.3.2. Anàlisi dinamomecànica (DMA) .....	28
5.3.3. Anàlisi termogravimètrica (TGA) .....	29
5.3.4. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR).....	30
5.3.5. Forn d'aire calent .....	32
5.3.6. Transil·luminador UV .....	32
5.3.7. Anàlisi de solubilitat.....	33
5.3.8. Impressora 3D .....	34
5.3.9. Assaig de compressió .....	35
5.3.10. Microscòpia AFM .....	36
<b>6. FONAMENTS TEÒRICS</b>	<b>37</b>

6.1.	Cinètica del curat .....	37
6.1.1.	Anàlisi isoconversional integral isotèrmica .....	37
6.1.2.	Anàlisi isoconversional integral dinàmica .....	38
6.1.3.	Determinació del model cinètic .....	39
6.1.4.	Cinètica UV .....	40
<b>7.</b>	<b>PRESENTACIÓ I ANÀLISI DE RESULTATS</b> .....	<b>42</b>
7.1.	Antecedents .....	42
7.1.1.	Formulació del problema .....	42
7.1.2.	Proposta de solució .....	46
7.2.	Estudi preliminar del curat dual .....	49
7.2.1.	Curat UV isotèrmic etapa 1 .....	49
7.2.2.	Post curat dinàmic etapa 2 .....	52
7.2.3.	Curat dual FTIR isotèrmic .....	54
7.3.	Cinètica del curat dual tèrmic .....	56
7.3.1.	Estudi curat isotèrmic del Spot HT .....	57
7.3.2.	Estudi curat dinàmic de la formulació CEMA .....	59
7.3.3.	Estudi curat dual dinàmic .....	62
7.3.4.	Estudi curat dinàmic segona etapa amb fotocurat UV de la primera .....	69
7.3.5.	Estudi curat isotèrmic segona etapa amb fotocurat UV de la primera .....	71
7.4.	Caracterització tèrmica .....	76
7.5.	Anàlisi dinamomecànica .....	80
7.6.	Degradació tèrmica .....	84
7.7.	Assaig solubilitat .....	86
7.8.	Estabilitat .....	88
7.9.	Microscòpia AFM .....	91
7.10.	Propietats mecàniques .....	93
7.11.	Impressió 3D .....	94
<b>8.</b>	<b>AVALUACIÓ I IMPACTE MEDIAMBIENTAL</b> .....	<b>95</b>
<b>9.</b>	<b>AVALUACIÓ ECONÒMICA</b> .....	<b>96</b>
	<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>98</b>
	<b>AGRAÏMENTS</b> .....	<b>99</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>100</b>
<b>10.</b>	<b>LLISTA DE FIGURES</b> .....	<b>103</b>
<b>11.</b>	<b>LLISTA DE GRÀFICS</b> .....	<b>105</b>



**12. LLISTA DE TAULES** \_\_\_\_\_ **108**



## 2. Prefaci

### 2.1. Origen del projecte

El Laboratori de Termodinàmica i Físicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB desenvolupa projectes de recerca sobre la caracterització, processat i millora de nous materials termostables, en col·laboració amb investigadors de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, junt amb els que formen el grup de recerca reconegut per la Generalitat de Catalunya anomenat "Termoestables epoxídics-POLTEPO".

En els darrers anys el grup ha centrat les seves tasques de recerca en el camp del desenvolupament de nous materials termoestables per aplicacions avançades, utilitzant la química *click* i el curat dual. Entre les diverses aplicacions desenvolupades, cal destacar els materials amb memòria de forma i vitrimèrics, la manufactura additiva capa a capa i la preparació de capes dielèctriques amb alta conductivitat tèrmica. El grup forma part de l'agrupació emergent base 3D dedicat al desenvolupament, optimització i integració de diferents tecnologies de fabricació additiva per tal d'obtenir un procés híbrid multimaterial. El present treball de fi de grau es circumscriu dins d'aquesta darrera línia de recerca.

### 2.2. Motivació

Produir components mitjançant fabricació additiva es una estratègia molt versàtil i relativament simple però que presenta certs problemes, com la falta de homogeneïtat, la dificultat de controlar amb precisió la forma i la resolució del component produït, l'existència de parts del material que no estan completament reaccionades i, les baixes propietats mecàniques dels materials sinó s'utilitzen càrregues com a reforç. Amb l'objectiu d'incidir en aquests problemes i millorar les propietats finals dels materials, en aquest treball s'ha dissenyat una família de nous materials per tal de ser emprades en sistemes d' impressió 3D.



### 3. Objectius

Com ja s'ha comentat prèviament, l'objectiu principal d'aquest treball és el de dissenyar una família de nous materials per a la impressió 3D, millorant les característiques d'un material acrílic comercial de partida, anomenat Spot-HT (HT).

Per tal d'aconseguir aquest objectiu se li afegirà a la resina acrílica un sistema epoxi/anhídrid i es desenvoluparà un nou sistema de curat dual. La primera etapa consisteix en una fotopolimerització a temperatura ambient de l'HT i, la segona, una condensació epoxi/anhídrid a alta temperatura. Les formulacions contenen també un iniciador tèrmic radicalari que permet assolir el curat complet del grups acrílics durant la segona etapa del curat.

Per assolir aquest objectiu principal s'han plantejat els següents objectius concrets:

- Dur a terme una selecció adequada de reactius que garanteixi que les dues etapes del curat dual siguin seqüencials, aconseguint a més a més que els materials siguin estables abans de les dues etapes de curat.
- Preparar una família de materials amb diferent composició d'Spot HT i d'epoxi / anhídrid que presenti un rang ampli de propietats al final de les dues etapes de curat, que facin aquestes formulacions òptimes per diferents aplicacions d'interès.
- Determinar les temperatures de transició vítries inicial, final i intermèdia, així com les relaxacions dinamomecàniques dels materials intermedis i finals.
- Mesurar les entalpies de reacció de les dues etapes de curat.
- Estudiar les cinètiques dinàmica i isoterma de les dues etapes per calorimetria i espectroscòpia infraroja i optimitzar les condicions de curat.
- Imprimir provetes en una impressora 3D i determinar-ne el seu el mòdul a compressió, per tal d'establir la magnitud de la millora.

## 4. Introducció

### 4.1. Classificació dels materials polímers

Un polímer és una macromolècula, generalment orgànica, formada per unions covalents d'un gran nombre d'unitats d'idèntica estructura, anomenats monòmers. L'origen etimològic són les paraules *poly* i *meres*, “moltes” i “parts” respectivament. Els polímers formen llargues cadenes que s'uneixen entre sí mitjançant ponts d'hidrogen, forces de Van der Waals o altres interaccions electrostàtiques.

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

Segons el seu comportament mecànic, els polímers es classifiquen en plàstics, elastòmers i fibres. A partir de la resposta que ofereix un polímer plàstic quan interactua amb temperatura, aquests es poden classificar en dos grans grups: els termoplàstics i els termoestables.

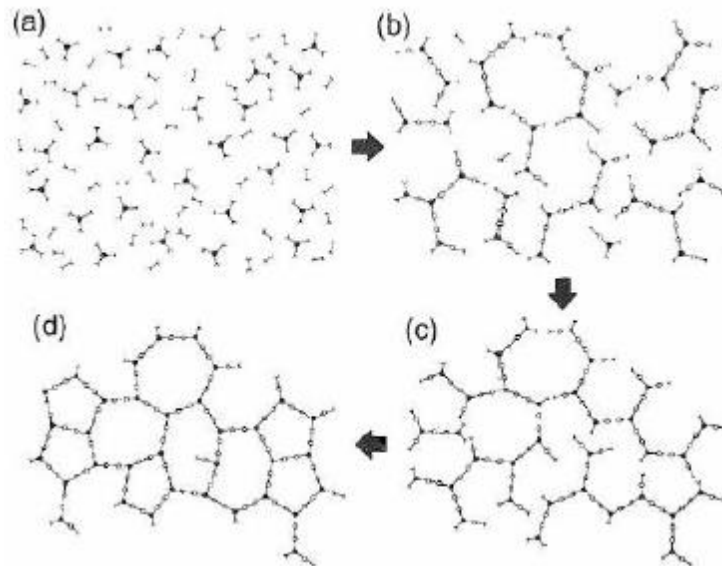
Els termoplàstics, que acostumen a ser polímers amb cadenes lineals o poc ramificades, són materials relativament rígids a temperatura ambient, que en augmentar la temperatura es tornen tous i mal·leables, retornant a un estat sòlid al refredar-se. Poden ser escalfats i modelats diverses vegades ja que mantenen les seves propietats.

En l'estat sòlid els termoplàstics poden trobar-se en estat amorf o semicristal·lí, fet que diferencia la temperatura a partir de la qual el material flueix. Un termoplàstic amorf flueix per sobre la temperatura de transició vítria, mentre que un semicristal·lí requereix superar la temperatura de fusió. Per sobre la temperatura de transició vítria i per sota del punt de fusió, les propietats físiques d'un termoplàstic varien sense un canvi de fase associat. Aquest fet és degut al debilitament de les forces de Van der Waals que uneixen les llargues cadenes d'àtoms de carboni. Quan les forces es debiliten, el material es torna mal·leable.

Els termoplàstics tenen grans aplicacions amb productes com els tèxtils o els envasos, tot i que també són molt utilitzats en les indústries marina, automobilística i aeroespacial. Alguns exemples comuns són el polietilè (PE), polipropilè (PP), policarbonat (PC) o el politereftalat d'etilè (PET).[1]

Un termoestable és un polímer que ha sofert una reticulació química irreversible, és a dir, que les seves cadenes s'han vist acoblades per enllaços covalents. Per això, presenten cadenes polimèriques amb un alt grau d'encreuament. La reticulació es produeix durant l'anomenat procés de curat, a causa d'una reacció química activada tèrmicament o mitjançant irradiació.

La *figura 1* il·lustra les diferents etapes del procés de curat. En primer lloc (a) es pot observar els monòmers inicials. Quan s'inicia la reacció (b) es produeix l'augment de les cadenes polimèriques fins que s'arriba a la gelificació (c). En aquesta etapa es produeix la coexistència d'una cadena polimèrica de pes molecular infinit ja formada amb una fase soluble sense reaccionar. Quan la part soluble ha reaccionat completament (d) és quan finalitza el procés de curat. El material gelifica quan ha reaccionat una certa quantitat de monòmers a una conversió característica del sistema,  $\alpha_{gel}$ , moment en el que el material deixa de ser processable.



**Figura 1.** Etapes del procés de curat dels materials termoestables [2]

El fenomen de gelificació no pot ser detectat per tècniques de calorimetria ja que no involucra canvis en la velocitat de reacció. Està controlat fonamentalment per la estequiometria de la formulació i per la funcionalitat dels monòmers de partida. Així doncs, per caracteritzar-lo cal emprar tècniques on es mesurin canvis en la consistència del material.[3]

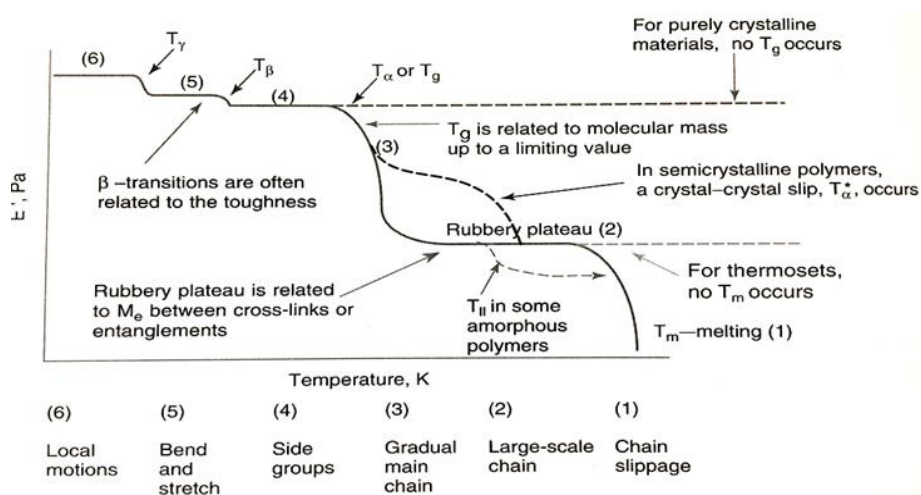
Un altre fenomen físic que es produeix durant el curat és la vitrificació, on el material passa de ser un líquid viscos o un gel elàstic, a un vidre. Aquest fenomen es produeix durant el curat quan la temperatura de transició vítria del sistema, que va augmentant, coincideix amb la temperatura del curat. La vitrificació suposa una disminució brusca de la mobilitat i de la

velocitat de reacció. Dins l'estat vítri el material pot reaccionar molt lentament, mitjançant difusió. Es pot desvitrificar els materials augmentant la seva temperatura per sobre la seva  $T_g$ .

Els termoestables poden ser modelats en el seu estat inicial, però un cop endurits només degraden amb l'efecte de la temperatura; no poden tornar al seu estat inicial. Amb la temperatura els enllaços covalents són trencats, fet que fa que el material degradi abans de fluir.

Alguns dels termoestables més comuns són les resines epoxi i fenòlica, així com els polièsters insaturats. Les seves propietats fan que les aplicacions més comunes siguin els materials utilitzats per composts, revestiments i adhesius.

La figura 2 il·lustra les diferències en quan a comportament tèrmic entre els polímers termoplàstics i els termoestables. Els polímers tenen diferents transicions tèrmiques depenent de les activacions de nivells de mobilitat a causa de l'aparició de volum lliure.



**Figura 2.** Evolució del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura

A mesura que es produeix un augment de la temperatura s'arriba a la transició  $T_\gamma$ , on s'activen els primers nivells de mobilitat entre les cadenes, estiraments i flexions. Si es continua escalfant s'arriba a la transició  $T_\beta$  on tota la cadena lateral té suficient espai per moure's, generant-se un augment de la duresa. Quan un gran segment d'una cadena és capaç de moure's implica que el polímer ha arribat a la temperatura de transició vítria  $T_g$  i, precisament en aquest punt, les propietats del material canvien dràsticament passant d'un estat vítri a un estat gomós. Habitualment la  $T_g$  defineix l'inici o el final de les temperatures on les quals el material compleix els requisits mecànics definits pel seu ús.

Si el polímer és un termoestable, superada la temperatura  $T_g$ , el mòdul es manté constant

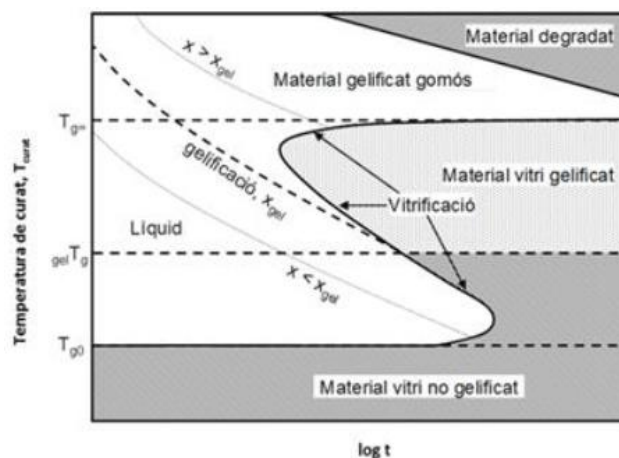


en augmentar la temperatura, fins a arribar a la degradació del material. Un cop arribat a la temperatura de degradació es produeix la ruptura total de les cadenes i la destrucció de l'estructura del polímer. En canvi, si és un termoplàstic semicristal·lí quan s'augmenta la temperatura el material flueix fins arribar a la temperatura de cristallització  $T_m$ , on els cristalls restants es fonen.

Per a tenir polímers termoplàstics o termoestables amb altes propietats mecàniques cal utilitzar-los a temperatures bastant inferiors a la  $T_g$ . Alguns exemples comuns podrien ser els adhesius o els composts estructurals. Per contra, si són utilitzats a temperatures molt superiors a la de transició vítria s'obtenen gomes. Tanmateix, hi ha algunes aplicacions que requereixen emprar el polímer a temperatures properes a la  $T_g$ , com els polímers amb memòria de forma, on la seva resposta depèn de cicles tèrmics que van per sota i per sobre la  $T_g$ , modificant la forma i alliberant-se les tensions generades.

## 4.2. Diagrama TTT

La millor manera d'il·lustrar les transformacions que pateix un material durant el procés de curat és a través dels diagrames TTT (Temps-Temperatura-Transformació). En la *figura 3* en trobem un exemple.



**Figura 3.** Diagrama TTT [4]

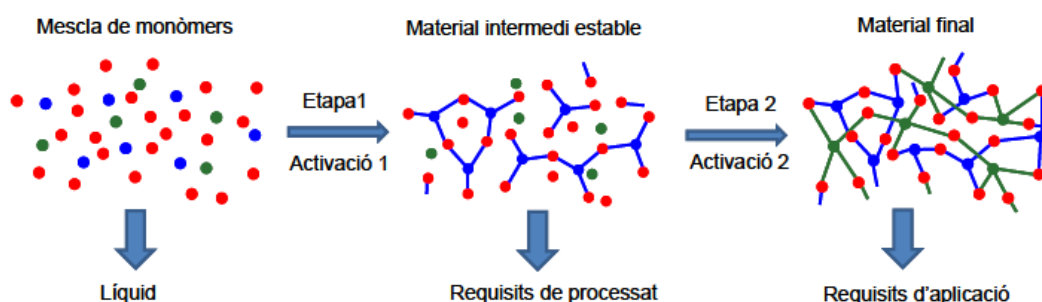
En el diagrama es distingeixen tres temperatures crítiques i quatre regions de curat:

1.  $T_{g0}$ , temperatura de transició vítria del material sense reticular.
2.  ${}_{gel}T_g$ , temperatura en la que el material gelifica i vitrifica simultàniament de forma isotèrmica.
3.  $T_{g^\infty}$ , la temperatura de transició vítria del material completament reaccionat.

- Per sota de la  $T_{go}$  les resines es troben en estat vítri i no poden reaccionar. És una temperatura per sota de la qual el material es pot emmagatzemar de forma segura.
- Entre la  $T_{go}$  i la  $_{gel}T_g$  les resines reaccionen fins que vitrifiquen, sense gelificar.
- Entre la  $_{gel}T_g$  i la  $T_{g^\infty}$  el material primer gelifica i després vitrifica.
- Per sobre de la  $T_{g^\infty}$  el material no vitrifica, trobant-se sempre en estat gomós. Per sobre d'aquesta temperatura el material cura completament.

### 4.3. Curat dual

Com ja s'ha comentat en l'apartat 4.1, el curat és el procés de formació dels materials termoestables i, si aquest procés es realitza en dues etapes, es parla de curat dual. El curat dual permet obtenir materials termoestables mitjançant dos processos de polimerització diferents, que poden tenir lloc de forma simultània o seqüencial. En referència a l'estabilitat dels materials intermedis, el control de la reacció i la processabilitat, interessa l'opció d'un procés de curat dual completament seqüencial. Així doncs, per aconseguir-ho caldrà que les dues etapes s'activin per mitjà de diferents estímuls com ara irradiació UV o calor, amb reactivitats clarament diferenciades. Un exemple de curat dual seqüencial es pot observar a la següent figura 4.



**Figura 4.** Representació esquemàtica d'un procés de curat dual seqüencial

Per a dur un curat dual seqüencial es poden combinar diferents tipus de reaccions. Una de les més comunes són les reaccions de polimerització tipus *click*, degut a la seva eficàcia, selectivitat i ortogonalitat [5]. Aquestes es poden combinar amb altres reaccions tipus *click* o amb altres reaccions de polimerització que transcorren en condicions i/o mecanismes diferents. [6,7]

L'elecció de l'estructura i composició dels monòmers permet dissenyar materials amb propietats personalitzades un cop les dues etapes de curat han estat realitzades. Amb la combinació de dos mecanismes reactius diferents es poden assolir millores en característiques inherents al mecanisme de la reacció, millorant, per exemple, la conversió a

la gelificació, homogeneïtat i contracció del material durant el curat.

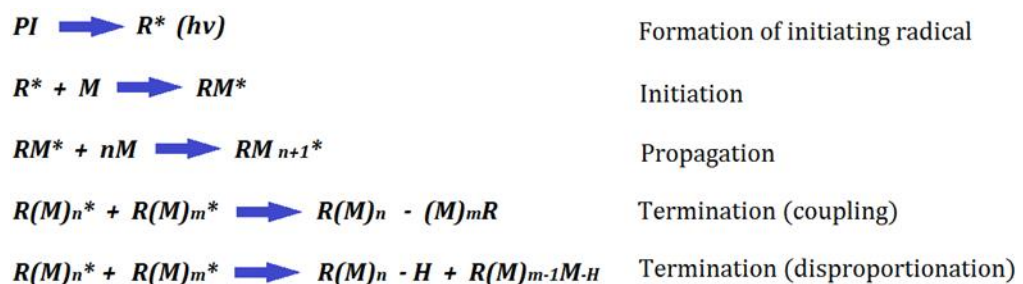
També l'ús de catalitzadors latents, activables mitjançant irradiació o temperatura permeten aconseguir seqüències de curat controlades.

En aquest projecte es proposa una nova metodologia de curat dual, consistent en dues etapes seqüencials que transcorren en diferents rangs de temperatures i mitjançant diferent mecanisme d'activació. La primera etapa, que es du a terme a temperatura ambient, consistirà en una polimerització d'una resina acrílica comercial i la segona, que té lloc a més alta temperatura, és una condensació d'un sistema epoxi-anhídrid (CEMA) activada amb un iniciador tèrmic (DMAP).

## 4.4. Mecanismes de la reacció

### 4.4.1. Polimerització radicalària

En una polimerització radicalària els fotoiniciadors (PI) afegits a la formulació absorbeixen la llum, que pot ser UV o visible, arribant a un estat electrònicament excitat. Aquest estat excitat es produeix per la promoció d'un electró a un orbital de major energia, convertint la llum absorbida en energia química en forma de radicals lliures ( $R^*$ ) o en alguns casos cations, que inicien la polimerització de monòmers. Després de la formació de l'iniciador radicalari, la reacció es propaga per l'atac d'aquesta espècie als monòmers, formant-se noves cadenas radicalàries que tornen a reaccionar amb altres monòmers o cadenes polimèriques. La propagació de les cadenes finalitza amb les anomenades reaccions de terminació, que poden ser per combinació o desproporció (*figura 5*).



**Figura 5.** Diferentes etapes d'un procés de fotopolimerització radicalari

En el procés de fotopolimerització de monòmers es genera una xarxa reticulada tridimensional. Cal tenir en compte l'efecte inhibidor que té l'oxigen en aquest procés. L'oxigen té una alta reactivitat amb espècies radicals, fet que pot inhibir fortament la polimerització i pot conduir a materials que no han reaccionat completament, especialment en les regions externes del material més exposades a l'aire. Si la polimerització es produeix

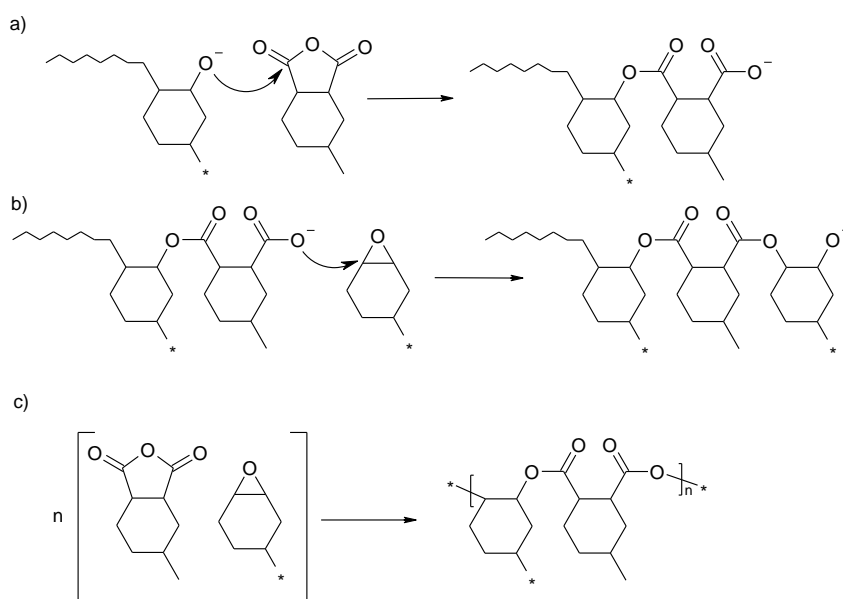
en una pel·lícula prima de material, aquest efecte encara s'accentua més [8].

#### 4.4.2. Condensació epoxi / anhídrid

El mecanisme de curat de les formulacions epoxi / anhídrid utilitzant amines terciàries com iniciador involucra una sèrie d'etapes d'iniciació, propagació, transferència de cadena i regeneració (figura 6).

Normalment s'acostuma a descriure que la iniciació és produïda per l'atac nucleofílic de l'amina terciària a l'anell epoxi, produint un anió alcòxid que ataca nucleofílicament a l'anhídrid (a), tot i que se sap que espècies donants de protons, com els grups hidroxils, també hi poden participar.

El mecanisme de propagació (b) consisteix en l'atac nucleòfil de l'anió carboxilat a un grup epòxid conduint a una copolimerització alternada epoxi/anhídrid generalitzada (c). Tot i que no es mostra a la figura, l'iniciador, en les etapes de transferència de cadena, pot regenerar-se aportant només espècies reactives al sistema [9].



**Figura 6.** Esquema condensació epoxi / anhídrid

## 5. Materials, mètodes i caracterització

### 5.1. Reactius

Com ja s'ha comentat anteriorment els reactius que constitueixen la família de materials del sistema dual estudiat són els següents:

- Resina acrílica Spot HT (HT)
- Iniciador tèrmic radicalari LUPEROX 531M60 (R)
- Sistema epoxi /anhídrid (CEMA)
- Iniciador tèrmic 4-dimetilaminopiridina (DMAP)
- Iniciador tèrmic latent 4-dimetilaminopiridina tetrafenilborat (BGD)

#### 5.1.1. Resina acrílica Spot HT (HT)

El material base usat durant el procés de curat mitjançant llum ultraviolada és el Spot-HT, proveït per l'empresa Spot-A Materials de Barcelona. La formulació consisteix en una barreja d'acrilats, de pes molecular mitja 283,4 g/C=C, amb un foto-iniciador d'absorció en les regions visible i UV de l'espectre de llum.

La formulació ha sigut dissenyada per obtenir propietats de resistència, resistència a l'impacte i d'abradió millorades respecte altres resines acríliques. La resina de Spot-A Materials també ofereix bona resistència química i a l'aigua, així com per suportar condicions de funcionament a alta temperatura, per sobre dels 100°C.

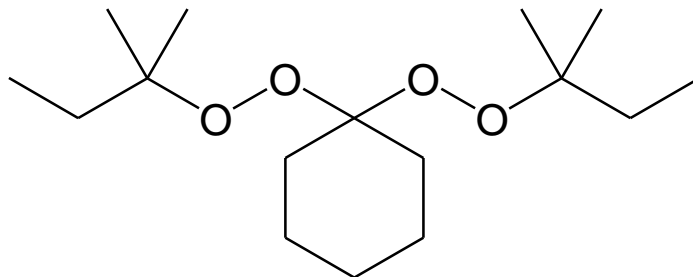
El producte original es pot conservar a temperatura ambient, sempre i quant estigui protegit de la llum visible, ja que a causa del foto-iniciador podria començar a reaccionar (*Figura 7*).



**Figura 7.** Pot 1 Kg d'Spot HT

### 5.1.2. Iniciador tèrmic radicalari LUPEROX 531M60 (R)

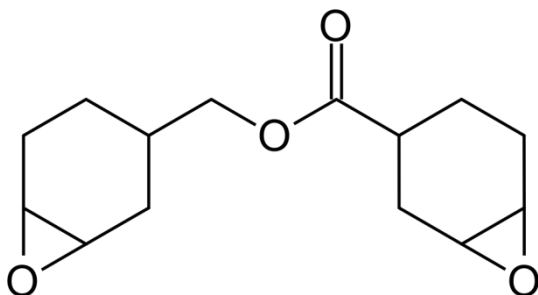
L'1,1-di(*tert*-amil peroxi)-ciclohexà en un 60% en solució (*figura 8*), és un iniciador tèrmic radicalari de tipus peròxid, de nom comercial LUPEROX 531M60 i proveït i fabricat per ARKEMA. Aquest iniciador actua amb el mecanisme habitual dels peròxids, mitjançant ruptura homolítica dels enllaços oxigen-oxigen per efecte de l'escalfament a temperatures superiors als 90 °C, formant-se radicals que inicien i propaguen la fotopolimerització dels grups acrilats.



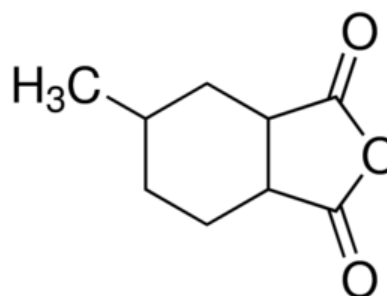
**Figura 8.** Fórmula orgànica de l'1,1-di(*tert*-amil peroxi)-ciclohexà

### 5.1.3. Sistema epoxi / anhídrid (CEMA)

El sistema epoxi /anhídrid utilitzat en aquest projecte està format per la mescla estequiomètrica de l'epòxid 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxyciclohexanocarboxilat (CE) amb l'anhídrid hexahidro-4-metilftàlic (MA) de pesos moleculars 260 g /mol (130 g/ equivalent epoxi) i 168,19 g/mol respectivament (*figures 9 i 10*).



**Figura 9.** Fórmula orgànica de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxyciclohexanocarboxilat



**Figura 10.** Fórmula orgànica del anhídrid hexahidro-4-metilftàlic

#### 5.1.4. Iniciador tèrmic 4-(dimetilamino) piridina (DMAP)

La 4-dimetilaminopiridina és un derivat de la piridina més bàsic. És un iniciador nucleòfil utilitzat sovint per a esterificacions amb anhídrids i hidroxilacions i en homopolimeritzacions de resines epoxi glicidíliques i en altres reaccions on es requereixi un nucleòfil (figura 11).

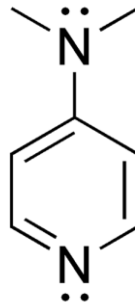


Figura 11. Fórmula orgànica de la 4-dimetilaminopiridina

#### 5.1.5. Iniciador tèrmic latent 4-dimetilaminopiridina tetrafenilborat (BGD)

Com a iniciador s'ha emprat també de forma puntual la base latent 4-(dimetilamino)piridina tetrafenilborat ( $\text{DMAP} \cdot \text{HBPh}_4$ ), anomenada BGD, que té la capacitat d'alliberar el seu component actiu, la 4-(dimetilamino)piridina, mitjançant escalfament o irradiació amb llum UV. Per comparar els dos iniciadors adequadament, s'ha emprat el doble de BGD que de DMAP, ja que només la meitat del BGD es principi actiu. Aquesta base va ser preparada prèviament al Laboratori de Termodinàmica d'acord amb la literatura [10,11].

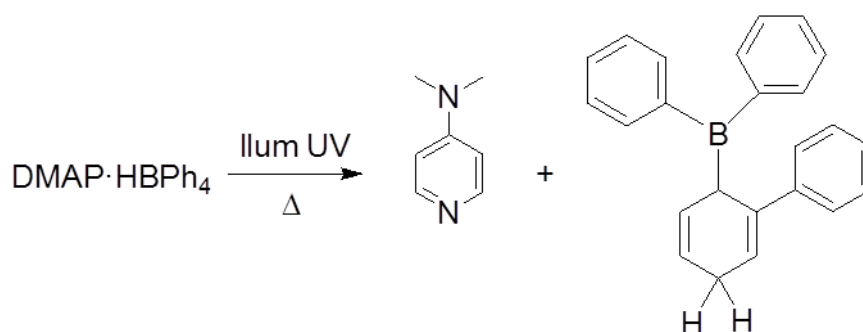


Figura 12. Descomposició de la base latent BGD

## 5.2. Preparació de les formulacions

Pel que fa a les formulacions del material, les concentracions de Spot HT i CEMA depenen de quin material de la família s'està tractant. En aquest treball s'ha formulat 3 mescles diferents variant els percentatges en massa de HT i CEMA i, obtenint les combinacions següents: HT25CEMA75, HT50CEMA50 i HT75CEMA25 on els números representen el % màssic d'HT i CEMA. A més a més s'han preparat les formulacions pures HT100 i CEMA100. Tot i que s'han estudiat totes les formulacions, per a la prova de concepte amb la impressora 3D, només s'ha utilitzat la formulació HT50CEMA50 i s'ha comparat amb la formulació HT100 pura. Pel que fa als iniciadors, el seu percentatge en massa s'ha mantingut constant a totes les formulacions, 0,25% per l' R, un 0,025% pel DMAP i un 0,5% pel BGD.

Com ja s'ha comentat en l'apartat anterior, el sistema epoxi / anhídrid CEMA està format per CE i MA. Considerant els seus pesos moleculars i coneixent que cada grup epòxid del *3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilat* reaccionarà amb un grup anhídrid hexahidro-4-metilftàtic, s'ha establert una formulació estequiomètrica base de CEMA a partir de les qual s'han preparat les mescles HTxCEMAy. Per preparar qualsevol d'aquestes mescles s'ha preparat prèviament, quantitats superiors a les necessàries de HT amb R i de CEMA amb DMAP.

Per a obtenir la quantitat desitjada d'HT amb un 0,25% de R (HT100\_R0,25), es diposita primerament en un vas de precipitats la quantitat d'iniciador tèrmic radicalari corresponent a un 0,25% del pes total desitjat de la mescla. A continuació, s'afegeix la quantitat corresponent d'HT. En el procés de preparació s'ha començat sempre per l'iniciador ja que es component minoritari de la mescla i es més difícil de pesar amb precisió. Aquest procés de preparació s'ha intentat dur a terme el més ràpidament possible per evitar el contacte amb l'aire i la llum i així minimitzar l'entrada d'humitat i oxigen a la mescla.

Per a una correcta homogeneïtzació de la mescla, s'ha utilitzat un agitador magnètic. La mescla s'ha conservat igual que la resta de mescles en un congelador envoltada amb paper de plata per evitar efectes de temperatura i llum.

Per a la preparació del CEMA + DMAP primerament s'ha preparat la CEMA. Per fer-ho s'ha fixat una quantitat de l'epoxi CE i, a través de relacions estequiomètriques (*figura 13*), s'ha calculat la quantitat necessària de l'anhídrid MA.

$$x \text{ g CE} \frac{1 \text{ mol CE}}{260 \text{ g CE}} * \frac{2 \text{ ee}}{1 \text{ mol CE}} * \frac{1 \text{ eMA}}{1 \text{ ee}} * \frac{1 \text{ mol MA}}{1 \text{ eMA}} * \frac{168,19 \text{ g MA}}{1 \text{ mol MA}} = 1,29377x \text{ g MA}$$

**Figura 13.** Relacions estequiomètriques CE-MA.



Tot seguit s'ha introduït un 0,025% del pes desitjat de DMAP en un vas de precipitats i s'han afegit els grams corresponents de CEMA. Després de mesclar-ho amb un agitador magnètic s'ha guardat en el congelador etiquetat com a CEMA\_DMAP0,025.

Finalment només s'ha hagut de combinar el percentatge desitjat de les dues formulacions pures HT100\_R0,25 i CEMA\_DMAP0,025 per obtenir les tres mescles intermèdies, anomenades:

- HT25CEMA75\_R0,25\_DMAP0,025 (nom reduït HT25CEMA75)
- HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 (nom reduït HT50CEMA50)
- HT75CEMA25\_R0,25\_DMAP0,025 (nom reduït HT75CEMA25)

## 5.3. Instrumentació

### 5.3.1. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

La calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) és una tècnica termoanalítica en la que la diferència de calor entre una mostra i una referència és mesurada com una funció de la temperatura. Permet doncs, la detecció i mesura de processos on es produeixin absorcions o desprendiments de calor i canvis en la capacitat calorífica. Les mostres poden ser sotmeses a temperatura constant o a programes que impliquin canvis de temperatura.

Quan la mostra d'assaig pateix alguna transformació tèrmica, com el curat o una transició vítria, es registra una diferència de temperatura entre les mostres d'assaig i referència proporcional a la transició experimentada per la mostra d'assaig. Aquesta diferència es deu a que la mostra de referència és inerta al programa tèrmic.

Es poden dur a terme dos tipus d'assajos: els isotèrmics o els dinàmics. Com el nom indica, als assajos isotèrmics mantenen una sola temperatura per a tot l'assaig, mentre que als dinàmics la temperatura va augmentant segons una velocitat d'escalfament prèviament fixada. Amb el primer s'obté la corba de curat isotèrmica i amb segon les temperatures de transició vítria i la corba de curat dinàmica. A partir de les corbes de curat es poden obtenir els calors de reacció i a partir d'aquests s'estableix la cinètica de curat.

En aquest treball s'ha utilitzat dos tipus d'aparells per a dur a terme calorimetries: el DSC 3+ (*Figura 14*) i el DSC822e de Mettler-Toledo.



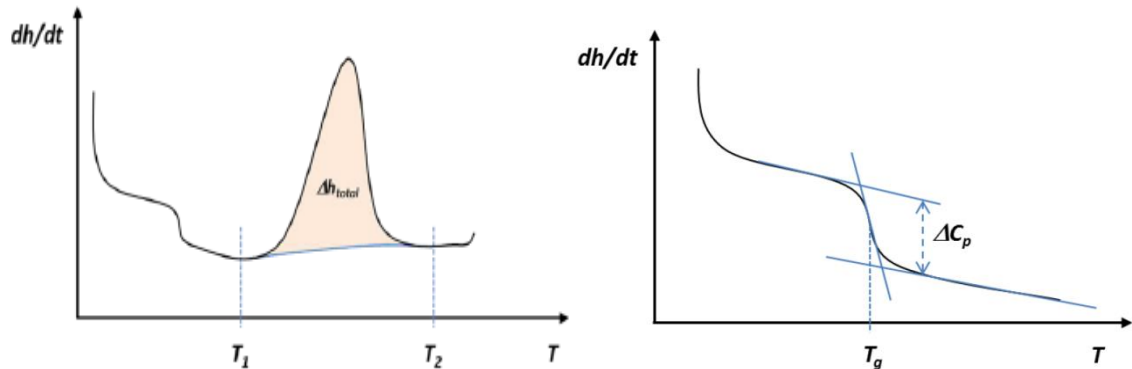
**Figura 14.** Calorímetre DSC 3+ i vista de les càpsules de referència i mostra

Ambdós calorímetres presenten una entrada de nitrogen gas, que permet mantenir una atmosfera inerta durant els assajos i evitar possibles efectes perjudicials que pugui tenir l'aire i la humitat. La diferència entre els dos equips rau en que el DSC3+ permet refredar fins a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  i, en canvi, el DSC821 està preparat per irradiar amb llum UV.

El DSC821 està equipat amb una font de llum Hamamatsu LC-5, és a dir, una làmpada de mitja pressió de Hg-Xe. Conté també guies de llum de fibra òptica per a irradiar simultàniament les mostres i la referència durant els experiments de fotocurat. Aquest darrer calorímetre s'ha utilitzat exclusivament per fer aquest tipus de curat a una temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tal com s'ha comentat, la calorimetria s'ha utilitzat per estudiar la cinètica de la reacció del material i determinar propietats tèrmiques, com ara la  $T_g$ , a través de la calor alliberada i els canvis de capacitat calorífica. En la *Figura 15a* es mostra una corba idealitzada obtinguda a través d'un DSC associat al procés de curat dinàmic. A baixa temperatura es pot observar un canvi de capacitat calorífica que ens proporciona la  $T_g$  del material no reaccionat. A més temperatura es pot observar el pic exotèrmic de curat, d'on s'obté l'entalpia de reacció integrant la senyal calorimètrica entre les temperatures inicials i finals de la reacció ( $T_1$ ,  $T_2$ ). Formulacions intermèdies o parcials curades mostrarien una calorimetria similar, obtenint la  $T_g$  associada al material intermedi i l'entalpia de la reacció associada a la segona etapa de curat o al calor residual.

Ampliant la zona inicial de la corba (*Figura 15 b*) es pot observar l'augment de capacitat calorífica  $\Delta C_p$  que pateix el material que passa d'un estat vitri a un de gomós. A partir de la corba es poden determinar els valors nominals de les  $T_g$ s dels material inicials ( $T_{g0}$ ), intermedis ( $T_{gint}$ ) i finals ( $T_{g\infty}$ ) i els valors corresponents a l'augment del  $\Delta C_p$ :  $\Delta C_{p0}$ ,  $\Delta C_{pint}$  i  $\Delta C_{p\infty}$ .



**Figura 15.** Corba idealitzada obtinguda per DSC durant un curat tèrmic i detall canvi capacitat calorífica

En aquest treball es comparen les  $T_g$ s intermèdies i finals experimentals amb les teòriques obtingudes segons l'equació de Fox (equació 1):

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

On  $x_i$  i  $T_g$ , són les fraccions màssiques i les temperatures de transició vítries dels components 1 i 2. En els materials intermedis la  $T_{g,1}$  equival a la  $T_{g0}$  i la  $T_{g,2}$  a la  $T_{gint}$ , ja que s'està analitzant la primera reacció que es produeix al material. Per contra, en els materials finals la  $T_{g,1}$  equival a la  $T_{gint}$  i la  $T_{g,2}$  a la  $T_{g\infty}$ . Les  $T_g$ s experimentals s'han obtingut a 10 K/min seguint la norma DIN 51007 inclosa en el software STARe de Mettler-Toledo

A partir dels assajos DSC cal determinar el grau de conversió  $\alpha$ , que representa la fracció d'espècies químiques que ha reaccionat en una reacció. El grau de conversió  $\alpha$  és proporcional a la calor alliberada i, la velocitat de reacció  $d\alpha/dt$ , al flux de calor alliberat  $dh/dt$ . Les Equacions 2 i 3 utilitzades pel càlcul de  $\alpha$  i  $d\alpha/dt$  tenen validesa sempre i quan el material no s'evapori.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)_t}{\Delta h_{tot}} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{tot}} \quad (3)$$

El procediment per dur a terme els assajos amb el DSC és el següent: s'introdueix la mostra a analitzar, d'un pes al voltant dels 10 mg, dins d'una càpsula d'alumini amb un petit forat a la tapa, per tal d'evacuar possibles gasos generats durant l'anàlisi. Un cop segellada la càpsula amb l'ajuda d'una premsa, s'introdueix dins del calorímetre manualment o amb l'ajuda d'un robot. Finalment, es programa l'assaig que compararà la mostra amb una altra càpsula, de referència.

En general els assaigs es fan a una velocitat d'escalfament de 10 K/min, exceptuant quan es vol estudiar la cinètica. En el cas dinàmic, els experiments es programen a les velocitats d'escalfament de 2.5, 5, 10 i 20 K/min i en el cas isotèrmics del curat de la segona etapa a les temperatures de 130, 150, 170 i 190 °C.

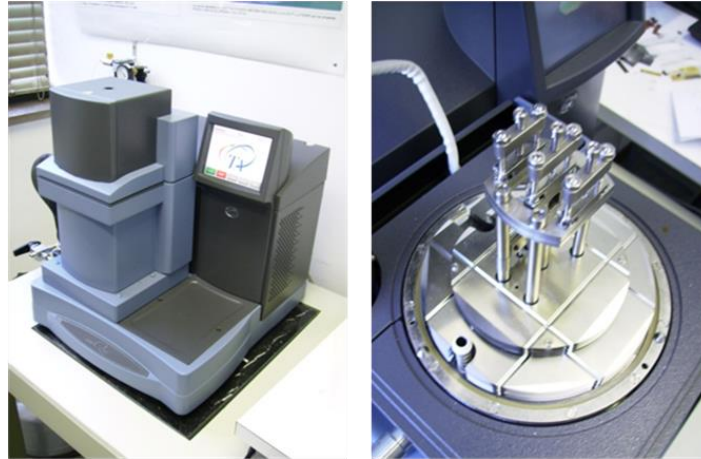
Els fotocurats s'han fet a 30 °C amb mostres d'uns 3 mg en càpsules d'alumini destapades. A cada mostra se li han realitzat dos escombrats per restar l'efecte tèrmic de la irradiació ultraviolada. La làmpada irradia durant 6 minuts la mostra a una intensitat de llum de 21 mW/cm<sup>2</sup>, calculada prenent com a referència la irradiació del grafit.

### 5.3.2. Anàlisi dinamomecànica (DMA)

L'anàlisi DMA permet mesurar la resposta dinamomecànica de materials polimèrics sotmesos a una força/deformació sinusoidal de freqüència constant o variable, durant un programa tèrmic. En els polímers es genera un desfasament ( $\delta$ ) entre la tensió i la deformació del material a causa del seu comportament viscoelàstic. A partir de  $\delta$  i de les mesures de tensió i deformació es pot estudiar propietats mecàniques i estructurals dels materials.

Els paràmetres característics que s'obtenen mitjançant el DMA són la tangent de delta ( $Tan \delta$ ), el mòdul de pèrdues ( $E''$ ) i el mòdul d'emmagatzematge ( $E'$ ). Els mòduls són paràmetres proporcionals a la part viscosa i elàstica del material, respectivament. A través dels màxims de la  $Tan \delta$  i del mòdul de pèrdues podem estimar la temperatura de transició vítria del material, ja que ambdós són proporcionals a la  $T_g$ .

En aquest projecte s'ha treballat amb un equip DMA Q800 de l'empresa TA Instruments (*Figura 16*). L'aparell subjecta i fixa la peça en un voladís amb dues mordaces, una d'elles mòbils que aplica la tensió de forma sinusoidal. Per controlar la temperatura de treball l'aparell disposa d'un forn i d'una entrada de nitrogen líquid que el permeten treballar en unes temperatures entre -150 i 600°C. A més, pot treballar amb un rang de freqüències entre 0,01 i 200 Hz oferint una resolució d'un nanòmetre [12].



**Figura 16.** Equip DMA Q800 i detall de les mordaces

### 5.3.3. Anàlisi termogravimètrica (TGA)

Una termogravimetria TGA és un equip que permet fer mesures de la variació de la massa d'un material durant un esclafament (assaig dinàmic) o durant un període de temps a certa temperatura (assaig isotèrmic) en un atmosfera inerta amb nitrogen gas. Gràcies a aquesta tècnica es pot obtenir informació sobre processos de deshidratació, descomposició, degradació i oxidació de mostres en funció del temps i la temperatura.

En aquest treball s'ha utilitzat la TGA per determinar l'estabilitat tèrmica de les formulacions preparades determinant la velocitat de degradació a través de la primera derivada de la corba TGA.

L'equip utilitzat en aquest projecte està, com els explicats en aquesta secció, ubicat al laboratori de màquines i motors tèrmics de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB). L'aparell en concret és la termobalança TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo. En la següent *figura 17* es mostra l'equip utilitzat i l'interior del forn de la termobalança.



**Figura 17.** TGA/SDTA 851e i detall de l'interior del forn de la termobalança

Les mostres per a la TGA es preparen a partir de les provetes completament curades. Es col·loquen amb l'ajut d'unes pinces aproximadament 10 mg de cada formulació en un petit gresol d'òxid de silici que es situa damunt la balança. Un cop tancat el forn es deixa establir la balança durant uns minuts i es selecciona el programa. Cada formulació ha estat sotmesa a un programa tèrmic dinàmic de 10 K/min des de 40 fins a 800 °C en atmosfera inert de nitrogen i els resultats s'han avaluat novament amb el programa STARE® de Mettler Toledo

#### **5.3.4. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR)**

L'espectrometria d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR) és la branca de l'electroscòpia que utilitza les longituds d'ona de les zones corresponents als infrarojos de l'espectre electromagnètic. S'utilitza per identificar compostos o investigar la composició d'una mostra a través dels tipus d'enllaços presents en aquesta.

L'espectrometria FTIR proporciona un espectre d'absorció, les bandes del qual estan associades a la vibració dels diferents grups funcionals de la substància analitzada. Per tant, aquesta tècnica permet identificar grups funcionals i classificar-los i, registrant l'evolució al llarg del temps de sistemes reactius, es pot establir la cinètica de la reacció i la conversió dels grups funcionals.

En aquest projecte s'ha utilitzat l'espectòmetre *FTIR Brucker Vertex 70* amb un dispositiu de reflectància atenuada i una font de llum Hamamatsu LC-5 (làmpada de mitja pressió de Hg-Xe) per si cal irradiar amb llum UV la mostra (*Figura 18*):

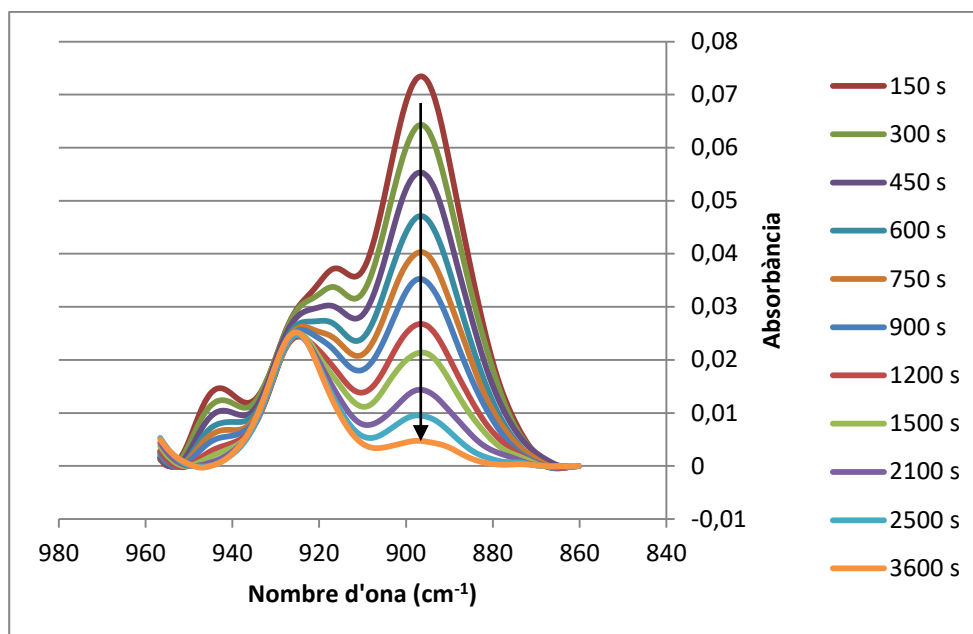


**Figura18.** Espectòmetre Bruker Vertex70

El grau de conversió es determina a partir de la disminució del pic d'absorció d'un grup funcional determinat amb l'*equació 4*, tal com es mostra a modus d'exemple per la banda a  $810\text{ cm}^{-1}$  característica del grup acrilat.

$$\chi = 1 - \frac{\frac{A_t^{810}}{A_t^{1730}}}{\frac{A_0^{810}}{A_0^{1730}}} \quad (4)$$

on  $A_0$  i  $A_t$  són les àrees del pics d'absorció inicial i a cada instant  $t$ , respectivament, normalitzades per una banda de referència a  $1730\text{ cm}^{-1}$  associat al grup ester. El seguiment del curat de les formulacions estudiades es pot fer de forma equivalent al mostrat en l'*equació 4*, amb les bandes a  $810$ ,  $1400$  o  $1636\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  de l'acrilat, a  $1862\text{-}1785\text{ cm}^{-1}$  de l'anhídrid o a  $894\text{ cm}^{-1}$  de l'epòxid. En la *figura 19* s'observa l'evolució de les bandes d'una formulació estequiomètrica amb HT i CEMA en la regió de vibració del grup epòxid durant el curat a  $180\text{ °C}$  en el FTIR. Aquest curat representa la segona etapa després de la primera etapa a  $30\text{ °C}$  amb llum UV. Es pot observar com el curat es quasi complet tal com es comentarà en la discussió de resultats.



**Figura 19.** Evolució bandes entre 860 i 960  $\text{cm}^{-1}$

### 5.3.5. Forn d'aire calent

Un forn d'aire calent de convenció natural de la marca Memmert (*Figura 20*) s'ha utilitzat per preparar provetes completament curades de les diferents formulacions, tal com s'explicarà en el següent apartat, i per realitzar el post-curat de peces després de ser impreses en 3D. El forn és programable i es poden fer assajos isotèrmics però també dinàmics si es fixa la temperatura inicial i la variació de temperatura per unitat de temps.



**Figura 20.** Forn d'aire calent Memmert

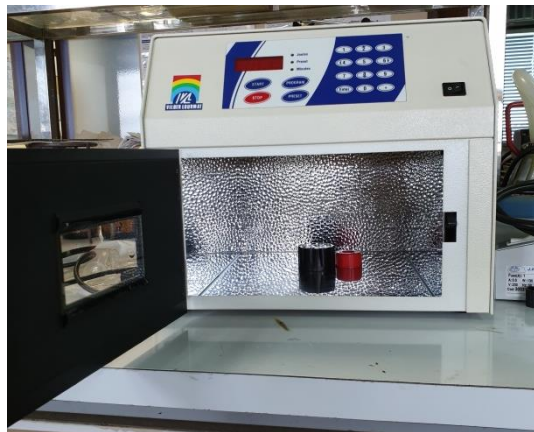
### 5.3.6. Transil·luminador UV

Les mostres curades per UV (només primera etapa) i completament curades (primera més segona etapa) per a l'anàlisi DSC, FTIR, DMA i proves de solubilitat es van preparar en un motlle rectangular prismàtic (ca. 50 x 12 x 1,5  $\text{mm}^3$ ) fabricat amb tefló i vidre. La primera



etapa amb irradiació UV es va realitzar en un Transil·luminador Bio-Link BLX de la marca VilberLourmat equipat amb llums de 365 nm amb una intensitat lumínica de 4 mW / cm<sup>2</sup> (figura 21).

Les mostres van ser irradiades per les dues cares durant un període de temps suficient per assegurar la conversió uniforme i màxima en tot el seu gruix. El procediment utilitzat s'ha basat en col·locar els motlles del dispositiu i irradiar cada cara a 0,023 J/cm<sup>2</sup>, 0,046 J/cm<sup>2</sup>, 0,115 J/cm<sup>2</sup>, 0,23 J/cm<sup>2</sup> i, finalment amb 0,46 J/cm<sup>2</sup>, obtenint així mostres irradiades amb un total de 0,874 J/cm<sup>2</sup>. La segona etapa de curat es va realitzar en el forn de convecció natural Memmert mostrat en l'apartat anterior. Per a assegurar una conversió completa el curat es va realitzar primer a 180 °C durant dues hores seguides i, a continuació, a 250 °C durant 30 minuts.



**Figura 21.** Transil·luminador UV Bio-Link BLX de VilberLourmat

### 5.3.7. Anàlisi de solubilitat

L'anàlisi de solubilitat és un altre mètode per determinar el nivell de polimerització del material després de cada etapa de curat, i per comprovar si les dues xarxes estan unides entre elles. Aquesta anàlisi s'ha realitzat als materials intermedis i finals. S'utilitza el diclorometà com a dissolvent ja que és un dels dissolvents que presenta un rati de solubilitat més alt amb les diferents formulacions de material utilitzades en aquest treball.

Un cop passades unes 20 hores amb diclorometà a 39,6°C, *Figura 22a*, la mostra sòlida es posa en un forn connectat a una bomba de buit a 100°C per extreure la possible humitat i dissolvent atrapat en l'interior de la mostra (*Figura 22b*). Cada 30 minuts es pesa la mostra fins que la diferència de pesos consecutius no supera l'1%. El pes final és el de la mostra després de l'assaig.

Així doncs, la fracció de pes perdut respecte el pes de la mostra original serà aquella que s'haurà dissolt en el diclorometà i que per tant no estava completament reaccionada o

enllaça a la xarxa. Després d'aquest assaig es pot fer una anàlisi FTIR per identificar els components de la part no solubilitzada i que per tant formava part de la xarxa termoestable.

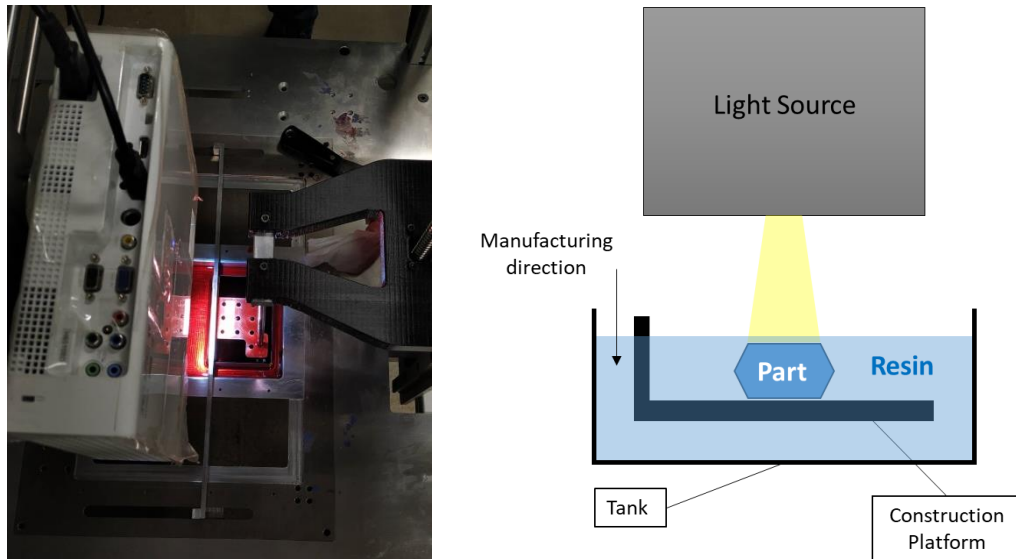


**Figura22.** (a) Sistema de escalfat i condensat del diclorometà amb la mostra de solut.  
(b): Forn amb bomba de buit

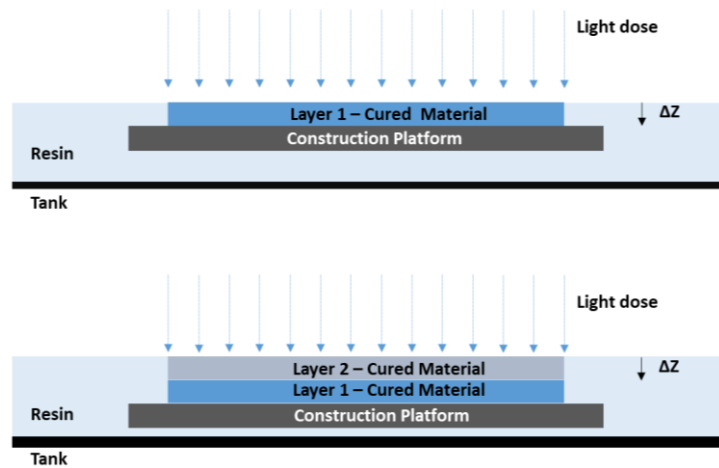
### 5.3.8. Impressora 3D

L'equip d'impressió 3D utilitzat en aquest treball és del tipus MIP-SL, és a dir de projecció d'una màscara digital. Va ser fabricat per la fundació CIM juntament amb el Departament de Resistència de Materials de la Universitat Politècnica de Catalunya [13].

El sistema d'impressió consisteix en anar curant capa a capa el material amb llum visible. Aquest material líquid està dipositat en un tanc i una plataforma mòbil va introduint la peça dins del tanc deixant la capa de material líquid que es vol curar a sobre de les capes ja curades (figures 23 a,b i figura 24).



**Figura 23.** a) Imatge impressora en funcionament i b) Esquema de la impressora

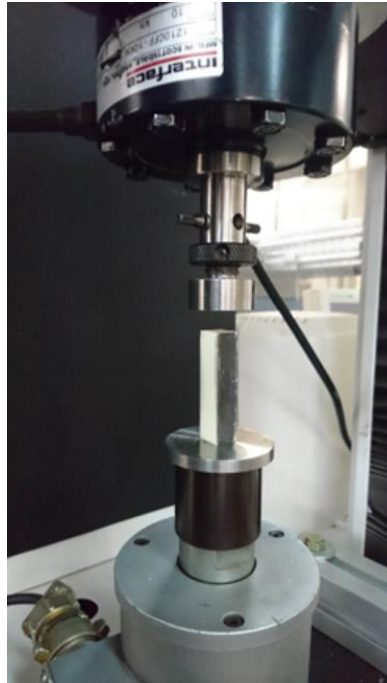


**Figura 24.** Detall de la impressió capa a capa

### 5.3.9. Assaig de compressió

S'han realitzat assajos de compressió d'algunes formulacions estudiades amb provetes de dimensions 12,7 x 12,7 x 50,8 mm seguint la normativa ASTM D685-15 amb l'aparell de compressió Instron 3366. Aquests assajos s'han dut a terme amb control per desplaçament, és a dir amb una velocitat controlada constant que, en aquest treball, ha sigut de 2,6 mm/min.

Hi ha tres opcions per a determinar la finalització d'un assaig de compressió de control de desplaçament: que s'arribi a la ruptura de la proveta, al seu col·lapse (vinclament) o a la capacitat màxima de la màquina que, en aquest assaig és de 10 kN (Figura 25).



**Figura 25.** Imatge màquina de compressió Instron 3366 abans assaig

### 5.3.10. Microscòpia AFM

La morfologia dels diferents materials finals ha estat analitzada per mitjançant una microscòpia de força atòmica (AFM). S'ha utilitzat en mode de contacte intermitent (TM-AFM) un microscopi de sonda de rastreig (SPM), més concretament un *NanoScope IIIa Multimode* de Digital Instruments (*figura 26*).

L'aparell utilitza una micropalanca de 125  $\mu\text{m}$  amb una sonda de silicó de radi nominal de curvatura de 5-10 nm. S'ha tallat les provetes mitjançant l'ultra micròtom *Leica Ultracut R* equipat amb una fulla de diamant [14].



**Figura 26.** Microscopi de sonda de rastreig TM-AFM NanoScope IIIa Multimode de Digital Instruments.

## 6. Fonaments teòrics

### 6.1. Cinètica del curat

La cinètica d'una reacció química és l'estudi de la velocitat en què els reactius es transformen en productes depenent la temperatura, la pressió i el grau de conversió  $\alpha$ . Així doncs, per intentar controlar i preveure el comportament del material formulat en aquest treball, s'han determinat els paràmetres cinètics en condicions dinàmiques i/o isotèrmiques de les dues etapes de curat i del curat dual. En general, llevat de la primera etapa de fotocurat, s'ha emprat una metodologia isoconversional que permet establir la cinètica sense necessitat de conèixer el mecanisme de reacció. Per tal de conèixer el triplet cinètic complet, energia d'activació, factor de freqüència i model cinètic, s'ha fixat que la condensació epoxi-anhídrid, segueix un mecanisme autocatalític amb  $n+m=2$ , on  $n$  i  $m$  són els ordres parcials de reacció, d'acord amb el que està habitualment acceptat a la literatura [15,16].

La metodologia isoconversional es basa en el supòsit de que la velocitat de la reacció es pot expressar en dues funcions separades que depenen del grau de conversió  $\alpha$  i de la temperatura, suposant una pressió fixada.

En primer lloc cal obtenir l'equació bàsica de la velocitat, *equació 5*, on es relaciona la velocitat de reacció  $d\alpha/dt$  amb la funció  $f(\alpha)$ .

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) \quad (5)$$

En general s'accepta que la constant de velocitat segueix l'equació d'Arrhenius (*equació 6*).

$$k = A * e^{\frac{-E}{RT}} \quad (6)$$

on  $k$  és la constant de velocitat, que depèn de la temperatura,  $E$  l'energia d'activació,  $A$  el factor de freqüència o factor pre-exponencial i  $R$  la constant dels gasos que en unitats del sistema internacional val 8,314 J/mol·k.

#### 6.1.1. Anàlisi isoconversional integral isotèrmica

L'objectiu de l'anàlisi isoconversional és obtenir una relació entre el temps i la temperatura i, obtenir els paràmetres cinètics corresponents.

En primer lloc, s'integra l'equació 5 en condicions isotèrmiques i es defineix com a  $g(\alpha)$  la funció integral del grau de conversió (equació 7).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k dt \longrightarrow g(\alpha) = k t \quad (7)$$

Substituint l'equació 6 en la darrera equació definida i aplicant el logaritme neperià a ambdós costats de l'equació obtenim l'equació buscada equació 8:

$$\ln(t) = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{A}\right] + \frac{E}{RT} \quad (8)$$

La representació lineal del logaritme del temps respecte  $1/T$  permet determinar per a cada grau de conversió, l'energia d'activació  $E$  i el paràmetre cinètic  $\ln[g(\alpha)/A]$ , a partir del pendent i la ordenada en l'origen de la representació lineal anterior. Si es coneix el model de reacció,  $g(\alpha)$ , es pot determinar també el factor de freqüència  $A$ .

### 6.1.2. Anàlisi isoconversional integral dinàmica

Per a determinar les equacions d'aquesta anàlisi (equació 9), cal començar substituint l'expressió de la  $K$  (equació 6) en l'equació 5.

$$\frac{da}{dt} = A * f(\alpha) * e^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

Com que s'està realitzant un estudi dinàmic, cal conèixer la relació entre temps i temperatura (velocitat d'escalfament  $\beta$ ) que ve determinada per la següent equació:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (10)$$

Substituint l'equació 10 en l'equació 9, reordenant i integrant en condicions dinàmiques s'obté l'equació 11, anomenada integral de temperatura.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (11)$$

A partir de l'aproximació de Coats-Redfern [17] i considerant que  $2RT / E$  és molt més petit que 1, es resol la integral de la temperatura de l'equació 11 i s'obtenen l'equació de Coats-Redfern (equació 12) i, reagrupant els termes, s'obté la de Kissinger-Akahira-Sunose (equació 13):

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

$$\ln \left[ \frac{\beta}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{g(\alpha)E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

A través de l'equació KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) es determinaran els paràmetres cinètics dinàmics dels diferents curats estudiats. Així doncs, la representació lineal de  $\ln(\beta/T^2)$  respecte  $1/T$  ens permet obtenir a través del pendent de la regressió  $-E/R$  l'energia d'activació  $E$  per a cada grau de conversió. L'ordenada a l'origen és el valor de  $\ln[AR/g(\alpha)E]$ .

Considerant que el curat segueix la mateixa cinètica en condicions isotèrmiques i en dinàmiques es poden obtenir els paràmetres isotèrmics de l'equació 8 a partir dels paràmetres no-isotèrmics de l'equació 13 i simular el curat isotèrmic. En aquest treball els paràmetres dinàmics de la segona etapa de curat s'han utilitzat per fixar les condicions isotèrmiques de curat de la segona etapa amb les que s'han preparat les mostres.

Novament, si es coneix el model cinètic  $g(\alpha)$  i els paràmetres dinàmics  $\ln[AR/g(\alpha)E]$  i  $E$ , es pot determinar el factor de freqüència  $A$  isoconversional, en condicions dinàmiques.

En aquest treball s'ha emprat la metodologia dinàmica i/o isotèrmica, en funció de la facilitat de separar les dues etapes de curat i de la possibilitat de detectar la calor completa de reacció. Tot i que la metodologia isotèrmica es considera en general més precisa, en curats isotèrmics a molt altes o baixes temperatura, on es difícil detectar completament la calor de reacció, la metodologia dinàmica pot ser més precisa.

### 6.1.3. Determinació del model cinètic

Tal com ja s'ha comentat, en aquest treball s'ha pressuposat que la condensació epoxi-anhídrid segueix un mecanisme de tipus autocatalític. En general es diu que una reacció química és autocatalítica si almenys un dels productes de la reacció actua com a catalitzador, augmentant la velocitat de reacció i fent la màxima velocitat de reacció no tingui lloc a l'inici quan més espècies hi ha al medi de reacció. També està accepta que la pròpia calor alliberada per la reacció pot actuar com a catalitzador. Per a reaccions autocatalítiques les funcions d'  $f(\alpha)$  i  $g(\alpha)$  prenen els següents valors (equacions 14 i 15):

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (14)$$

$$g(\alpha) = 1/(n-1) * ((1 - \alpha)/\alpha)^{1-n} \quad (15)$$

Els paràmetres  $n$  i  $m$  de les *equacions 14* i *15* són els ordres parcials de la reacció i el terme  $\alpha^m$  representa el comportament autocatalític del procés. Per polimeritzacions epoxi-anhídrid, s'accepta que l'ordre total de la reacció ( $m+n$ ) té un valor numèric de 2 [15,16].

Per a determinar els ordres parcials de la reacció s'empra un model iteratiu fixant l'ordre global amb un valor de 2. Així doncs el model queda definit per dues variables independents:  $\alpha$  i un dels dos ordres de reacció,  $n$  o  $m$ . En aquest treball s'ha utilitzat  $n$ .

Un cop fixat l'ordre global es reescriu l'*equació 12* o la *13* en l'*equació 16*:

$$\ln \left[ \frac{\beta \cdot g(\alpha)}{T_\alpha^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{E} \right] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (16)$$

Es substitueix el valor de  $g(\alpha)$  i cada parell de valors  $\alpha$ - $T$ , a l'*equació 15* i a les diferents velocitats d'escalfament en l'*equació 16* respectivament. Si es fa una regressió lineal, s'obté l'energia d'activació i el factor de freqüència, a partir del pendent i l'ordinada en l'origen respectivament.

S'accepta com a valors correctes de  $n$ ,  $m$  i, en conseqüència d' $E$  i  $A$ , els que donen millor regressió en l'*equació 16* i una  $E$  similar a l'obtinguda de forma isoconversional. L'energia d'activació isoconversional es considera la verdadera, ja que ha sigut obtinguda sense necessitat de presuposar cap model cinètic.

Seguint una metodologia similar a l'exposada, es pot determinar els ordres de reacció  $E$  i  $A$  en condicions isotèrmiques, reordenant l'*equació 8*:

$$\ln \left( \frac{t}{g(\alpha)} \right) = \ln \left[ \frac{1}{A} \right] + \frac{E}{RT} \quad (17)$$

Un cop determinats els valors d'  $E$  i  $A$  amb mètodes isotèrmics i dinàmics es pot determinar el valor de la constant  $k$  a través de l'*equació 6*, per a qualsevol temperatura. Així doncs es pot comparar les diferents velocitats de reacció dels curats estudiats i avaluar-ne la seva potencialitat com a sistemes duals.

#### 6.1.4. Cinètica UV

Donada l'escassa dependència de la cinètica de fotopolimerització amb la temperatura, és a dir, que l'energia d'activació té valors propers a zero, la cinètica de la primera etapa de curat activada mitjançant irradiació UV no s'analitzarà mitjançant anàlisis isoconversional.

Concretament, la primera etapa de curat UV s'analitzarà assumint que la fotopolimerització segueix un model de primer ordre, que la mostra s'irradia contínuament i que s'assoleix un estat pseudo-estacionari en quan a la concentració d'indicador i reaccions de terminació



bimolecular (*equació 18*) [18]

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \cdot \left(\frac{\phi_i \cdot I_a}{k_t}\right)^{1/2} \cdot M \quad (18)$$

on  $k_p$  i  $k_t$  son les constant de propagació i terminació respectivament,  $M$  la concentració de monòmer (acrilat) i,  $\phi_i \cdot I_a$ , expressa la velocitat d'iniciació en forma del rendiment de la fotòlisis ( $\phi_i$ ) i de la intensitat de radiació absorbida ( $I_a$ ). L'equació anterior degudament reordenada es pot escriure en funció del grau de conversió i el temps isotèrmic de reacció com a *l'equació 18*:

$$\ln(1 - \alpha) = -k \cdot t \quad (19)$$

on  $k$  es la constant aparent de primer ordre que val:

$$k = k_p \cdot \left(\frac{\phi_i \cdot I_a}{k_t}\right)^{1/2} \quad (20)$$

Segons *l'equació 19*, la representació lineal del logaritme neperià de  $(1-\alpha)$  en front al temps isotèrmic de reacció permet obtenir, a partir del pendent d'aquesta representació, la constant aparent  $k$  [18,19].

## 7. Presentació i anàlisi de resultats

### 7.1. Antecedents

En aquest apartat s'intenta posar en context els estudis previs realitzats abans de decidir combinar la resina acrílica amb un sistema epoxi anhídrid i els iniciadors tèrmic i radicalari de les dues etapes de curat.

#### 7.1.1. Formulació del problema

En estudis previs, es va analitzar el procés de polimerització d'una resina acrílica i les propietats que oferia. Es va observar que la reacció no es completava ja que les bandes d'acrilats no desapareixien completament. A més, si la polimerització es realitzava irradiant llum ultraviolada o visible utilitzant sistemes d'impressió 3D capa a capa, les peces resultants no tenien propietats mecàniques constants en el seu volum. [20]

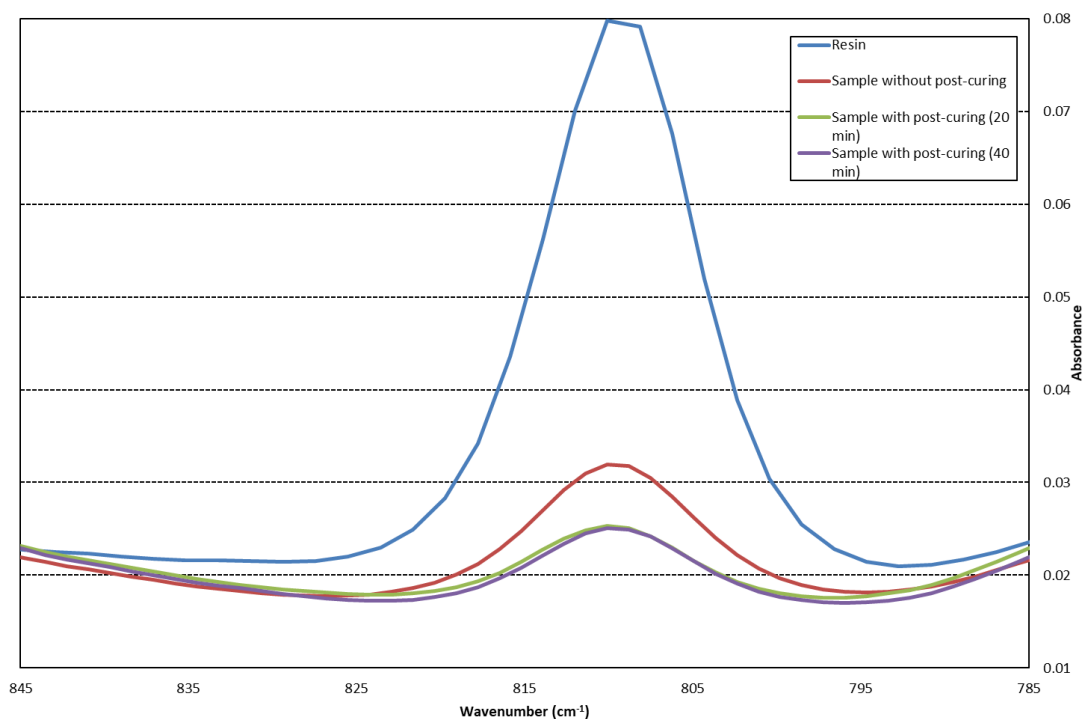
En un treball anterior es va incidir en aquests problemes a través d'un sistema dual format per una formulació acrílica comercial on se li afegia una resina epoxi cicloalifàtica, que podia reaccionar catiònicament en una segona etapa tèrmica. En aquest treball es va aconseguir parcialment els objectius, assolint-se curats complets i propietats mecàniques finals més elevades. [21]

Vistos els problemes esmentats i els antecedents existent es va determinar l'objectiu principal d'aquest projecte: la preparació de formulacions que, a través d'un curat dual, permetin assolir una millora de les propietats mecàniques, grau de conversió i homogeneïtat que la que ofereix la resina acrílica comercial SPOT HT un cop fotopolimeritzada.

Tot seguit es mostra de forma més detallada alguns dels antecedents esmentats. En el *gràfic 1* es mostra l'evolució de la banda d'absorció del grup acrilat a  $810\text{ cm}^{-1}$ , quan una formulació pura d'SPOT HT impresa en 3D és sotmesa a un postcurat en un forn UV. Es pot observar com el material està parcialment curat al sortir de la impressora i com el curat avança fortament després del postcurats, però sense assolir un curat total. Aquest resultats mostren que una estratègia basada en tornar a irradiar després de la impressió suposa una millora important, però no és suficient perquè s'assoleixi el curat complet i les màximes propietats.

En la *Taula 1* es mostren els graus de conversió dels sistemes mostrats en el *Gràfic 1* i determinats amb l'*equació 4*. També es mostren algunes propietats tèrmiques i mecàniques del mateix sistema. Novament, es pot observar com el fotocurat de la resina en la impressora és insuficient ja que la conversió només arriba al 77% i, per tant, les propietats

mecàniques a temperatura ambient i la  $T_g$  són baixes. Realitzar un postcurat UV de 20 minuts permet millorar significativament, tot i que seguir irradiant ja no suposa una millora substancial [20]. Cal esmentar que els resultats mostrats corresponen a una resina acrílica pura. Això vol dir que en cas de treballar en formulacions carregades, el problema s'incrementaria ja que la irradiació UV del postcurat quedaria molt atenuada, sent difícil que les parts interiors del material poguessin incrementar el seu grau de curat



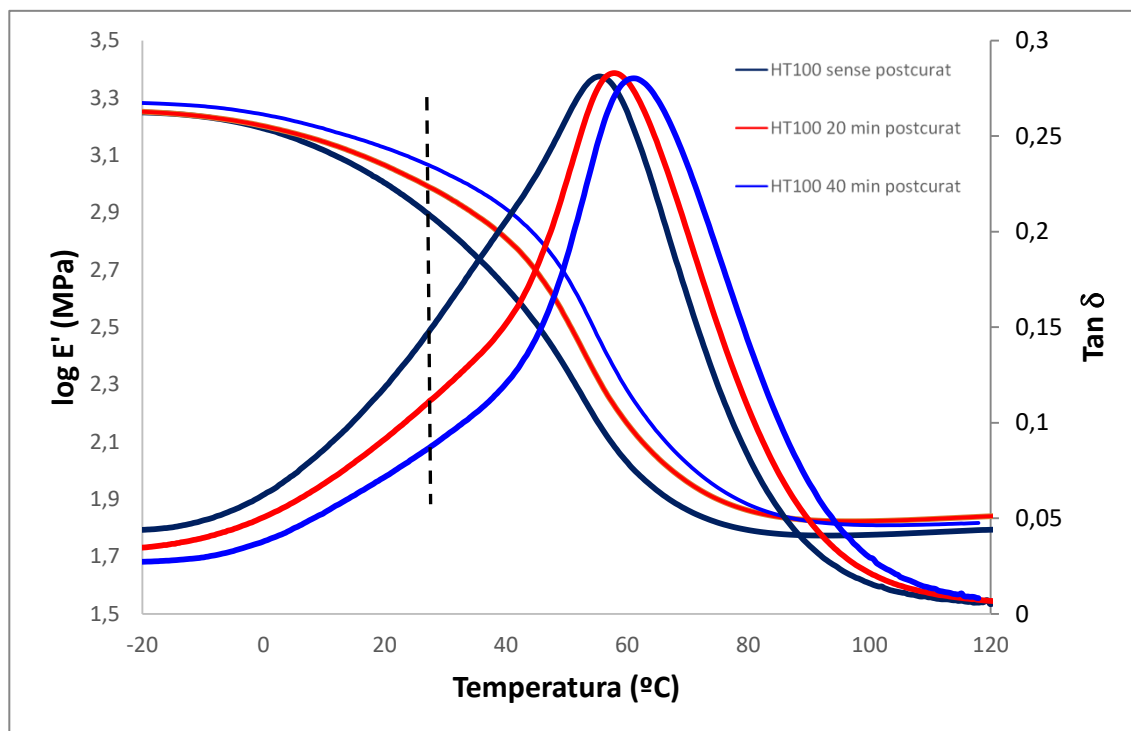
**Gràfic 1.** Detall de la banda d'absorció de  $810\text{ cm}^{-1}$  de la resina Spot HT curada en una impressió 3D i postcurada en un forn UV a diferents temps.

**Taula 1.** Propietats mecàniques, conversió i temperatura de transició vítria de la resina Spot HT curada en una impressora 3D i postcurada en un forn UV a diferents temps

Temps postcurat (min)	Mòdul elàstic (MPa)	Força de tracció (MPa)	Elongació (%)	Grau de conversió	$T_g$
0	501	14.6	9.35	0.77	52
20	882	21.09	6.63	0.89	57
40	999	21.02	3.44	0.89	59

En el gràfic 2 es mostra la relaxació mecànica determinada per DMA de les formulacions

mostrades en la *Taula 1*. Es pot observar com les temperatures de transició vítries (màxim de  $\tan \delta$ ) i el mòdul d'emmagatzemament ( $E'$ ) de les tres provetes augmenta amb el temps de postcurat. També es pot observar com a temperatura ambient ( $T_{amb}= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , línia discontinua negra) la resina acrílica sense postcurar es troba molt relaxada, presentant un mòdul clarament més baix que els dels sistemes postcurats. Aquest resultat suggereix que augmentar la  $T_g$  de les formulacions és una estratègia adequada que permetria que a temperatura ambient els materials estiguessin completament vitrificats. Així presentarien unes propietats mecàniques elevades que els farien òptims per múltiples aplicacions.



**Gràfic 2.** Propietats dinamomecàniques de Spot HT curada en una impressora 3D i postcurada en un forn UV diferents temps

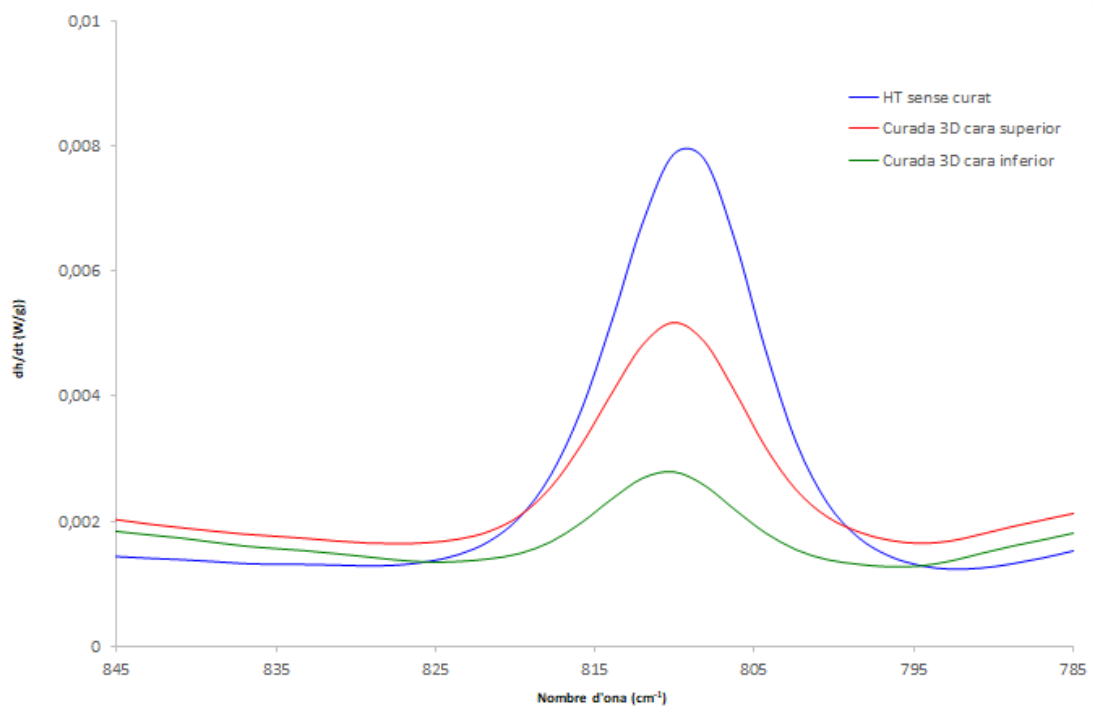
Pel que fa a la homogeneïtat també es va detectar que en les peces fetes per fabricació additiva per capes les propietats canviaven en funció de la posició en l'eix Z d'impressió. Aquesta no homogeneïtat és deguda a que quan les capes de material superiors són irradiades, aquesta llum també és absorbida parcialment per les capes inferiors de la peça. Aquestes doncs són exposades més temps a llum UV i tenen millors propietats mecàniques (*taula 2 i gràfic 3*).

Les dades de la *taula 2* s'han obtingut preparant una estalactita de Spot HT en la impressora, que després s'ha tallat capa a capa, per tal determinar per FTIR el seu grau de conversió.  $z=0$  mm representa la cara externa, ja que no s'ha tallat res i  $z=0,9$  mm la cara més interna on ja s'han rebaixat 0,9 mm. En el *gràfic 3* es compara el pic d'absorció del grup acrilat d'una formulació líquida amb la de la cara inferior i superior d'una proveta de 1 mm de

gruix impresa en 3D. Es pot observar clarament com la cara superior està molt menys reaccionada que l'inferior, però també que la cara inferior no està completament polimeritzada, tot i haver rebut més llum.

**Taula 2.** Grau de conversió de Spot HT imprès en 3D en funció de la profunditat en la proveta

z (mm)	Grau de conversió
0	0,45
0,1	0,59
0,26	0,77
0,34	0,74
0,43	0,76
0,54	0,78
0,9	0,8

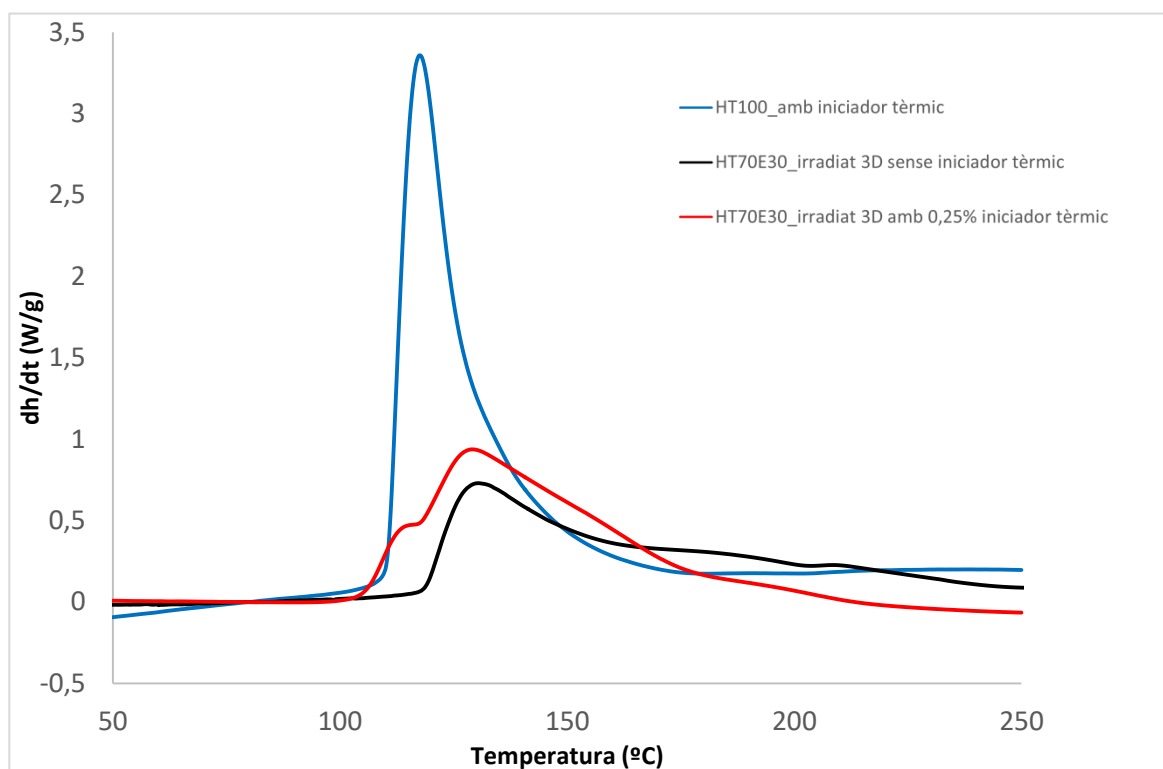


**Gràfic 3.** Comparació bandes FTIR del grup acrílic de la capa superior i inferior del sistema Spot HT imprès en 3D

### 7.1.2. Proposta de solució

Determinades les dues característiques a millorar, propietats mecàniques i homogeneïtat, es va decidir afegir-hi a la resina acrílica una segona etapa de curat per tal d'augmentar la temperatura de transició vítria i el mòdul elàstic. També es va afegir l'iniciador radicalari explicat en l'*apartat 4.4.1* per ajudar a la correcta finalització del fotocurat durant l'escalfament que té lloc durant la segona etapa de curat [21].

Com antecedents, el grup de recerca va afegir aquest iniciador a un sistema on la segona etapa de curat era l'homopolimerització catiònica d'una resina epoxi. La formulació estudiada contenia un 70% en pes de HT i un 30% de resina epoxi cicloalifàtica (HT70E30). [21]

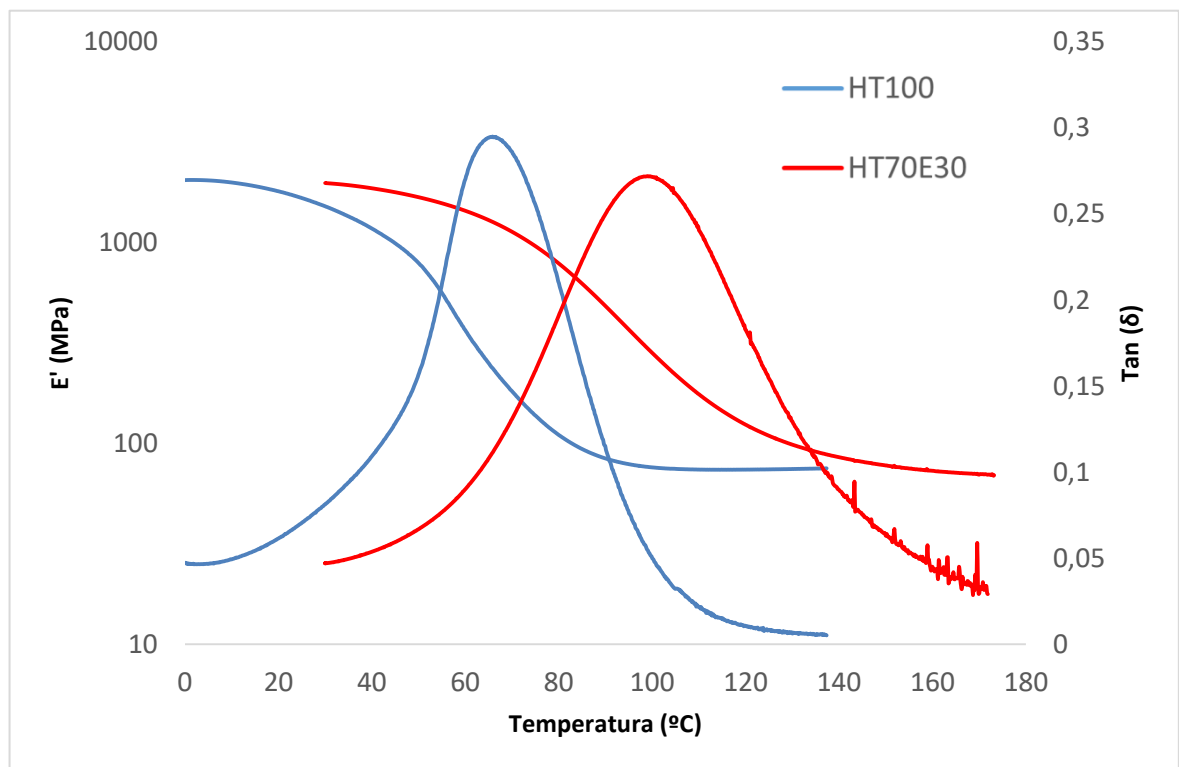


**Gràfic 4.** Calorimetria DSC del curat d'HT i del sistema HT- Epoxi amb i sense iniciador radicalari

En el *gràfic 4* es comparen les dues etapes de curat: la reacció de l'HT tèrmicament induïda per l'iniciador radicalari afegit i la reacció del sistema epoxi després de fer el curat de l'HT amb llum visible en la màquina d'impressió 3D. Es pot observar com l'HT (corba blava) pot polimeritzar tèrmicament en un rang raonable de temperatures i com el sistema dual amb iniciador radicalari (corba vermella) presenta un pic de postcurat, associat, pel rang de temperatures on apareix, al curat dels grups acrilats que no han reaccionat durant la impressió. Aquest pic evidentment no apareix en el sistema dual sense iniciador radicalari (corba negra) on només s'observa la segona etapa de curat associada a la polimerització

dels grups epòxids.

En referència a la millora de propietats mecàniques, en el *gràfic 5* es mostren les corbes DMA de les formulacions HT100 i HT70E30 ambdues irradiades i la formulació HT70E30 postcurada a alta temperatura perquè tingui lloc la segona etapa de curat. S'observa un clar desplaçament de les corbes del sistema HT-epoxi a alta temperatura respecte a les corbes la resina original. Així doncs es produeix un augment de la  $T_g$  i del mòdul del material en afegir la resina epoxi i l'iniciador radicalari a la formulació HT. El fet d'augmentar la  $T_g$  implica que a temperatura ambient el material encara no ha començat a relaxar i presenta un mòdul elevat de material vítri.



**Gràfic 5.** Determinació propietats mecàniques amb DMA dels sistemes HT i HT70E30

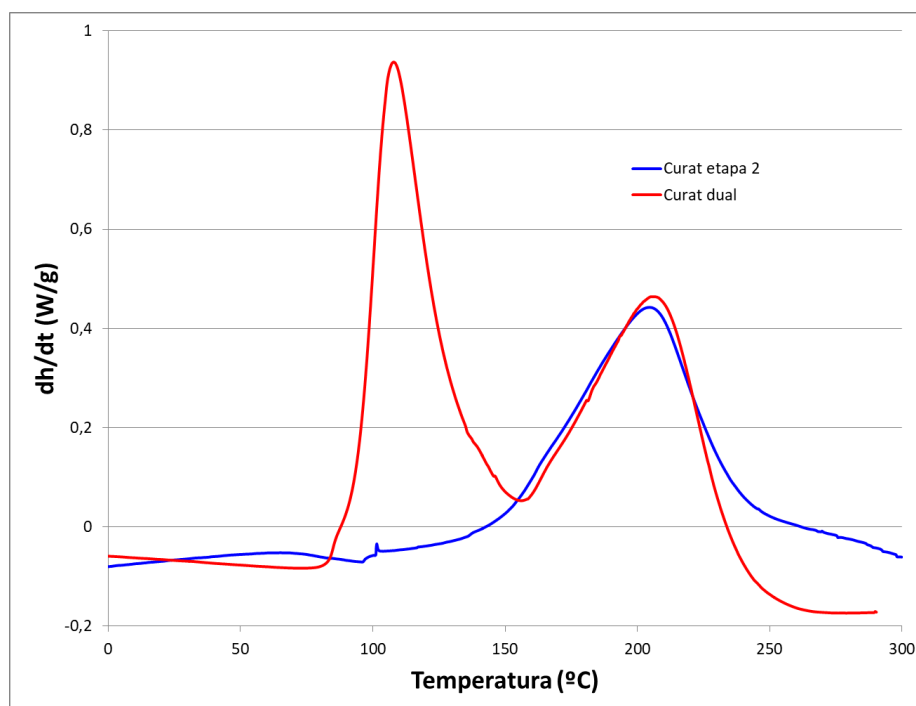
Fins aquí s'ha exposat els antecedents existents en la millora de resines acríliques utilitzades en sistemes de impressió 3D mitjançant la tecnologia del curat dual. D'acord amb tot l'exposat en aquest projecte es va decidir desenvolupar una família de nous materials duals per impressió 3D basats en mesclades d'acrilats comercials i sistemes epoxi/anhídrid afegint també un iniciador radicalari tèrmic radicalari per garantir el curat complet dels grups acrilats.

Com a prova de concepte primer de tot es va curar tèrmicament una formulació HT50CEMA50 dinàmicament en el calorímetre i es va comparar amb el postcurat dinàmic de la mateixa formulació prèviament irradiada amb llum UV (primera etapa de curat

completada) (veure *gràfic 6*). Es pot observar un primer pic exotèrmic associat al curat radicalari tèrmic dels grups acrilats i un segon pic a més alta temperatura associat a la condensació epoxi/anhídrid. La identificació de cada procés es pot fer sense problemes per comparació amb els curats purs del sistema HT100 i CEMA100 (figura no mostrada) i pels antecedents existents a la literatura [21,23].

El *gràfic 6* mostra clarament la naturalesa dual del procés, posada de manifest en el fet de que en un postcurat dinàmic apareix la segona etapa de curat en la mateixa posició i, amb una magnitud similar, de quan es fa el curat dinàmic dual. Aquest resultat és indicatiu que durant la primera etapa de curat UV no reacciona res de la segona etapa.

El *gràfic 6*, evidencia també que durant la realització de la segona etapa de curat a alta temperatura, els acrilats que no hagin reaccionat durant la impressió, ho faran gràcies al iniciador tèrmic radicalari afegit. També es pot observar clarament com, en cas de no disposar-se de sistema d'impressió 3D, el curat dual es pot dur a terme en una estufa convencional mitjançant un curat seqüencial. Aquest curat consistiria en la primera etapa de polimerització dels acrilats a temperatura moderada seguit d'una segona etapa epoxi/anhídrid a temperatura més alta.



**Gràfic 6.** Fluxos de calor a 10°C/min del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 complet o amb primera etapa fotocurada.



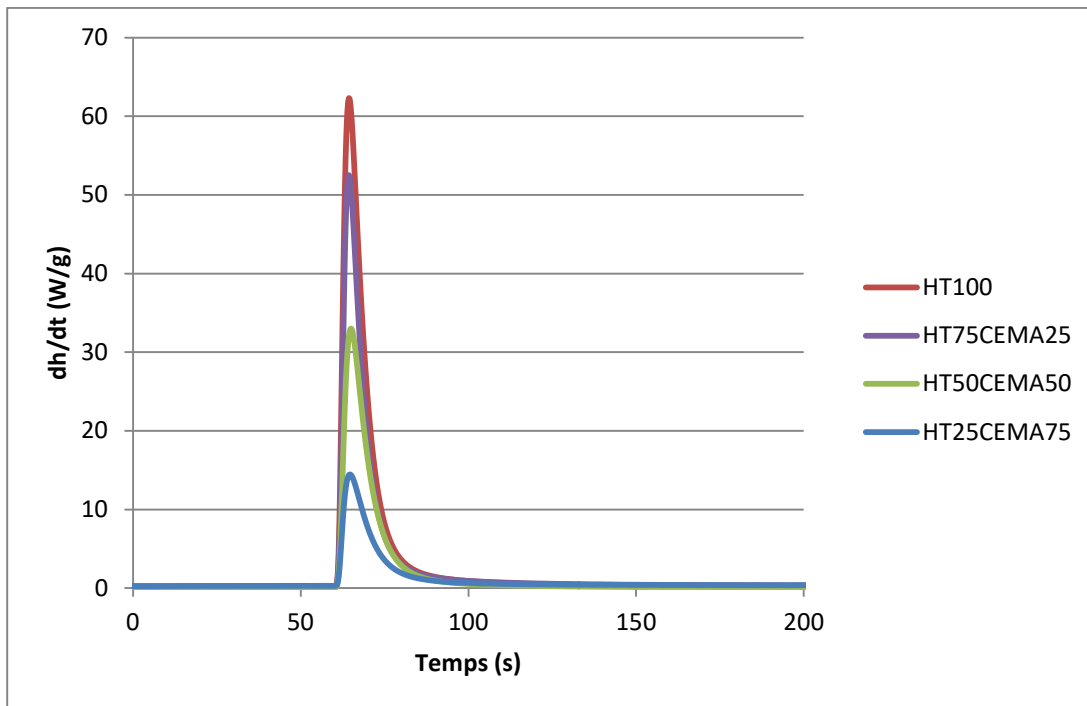
## 7.2. Estudi preliminar del curat dual

Com ja s'ha explicat anteriorment i amb l'objectiu de millorar les propietats esmentades, s'ha decidit afegir a l'Spot HT un iniciador tèrmic radicalari (R) i combinar-ho amb un sistema epoxi-anhídrid (CEMA) amb un iniciador tèrmic (DMAP).

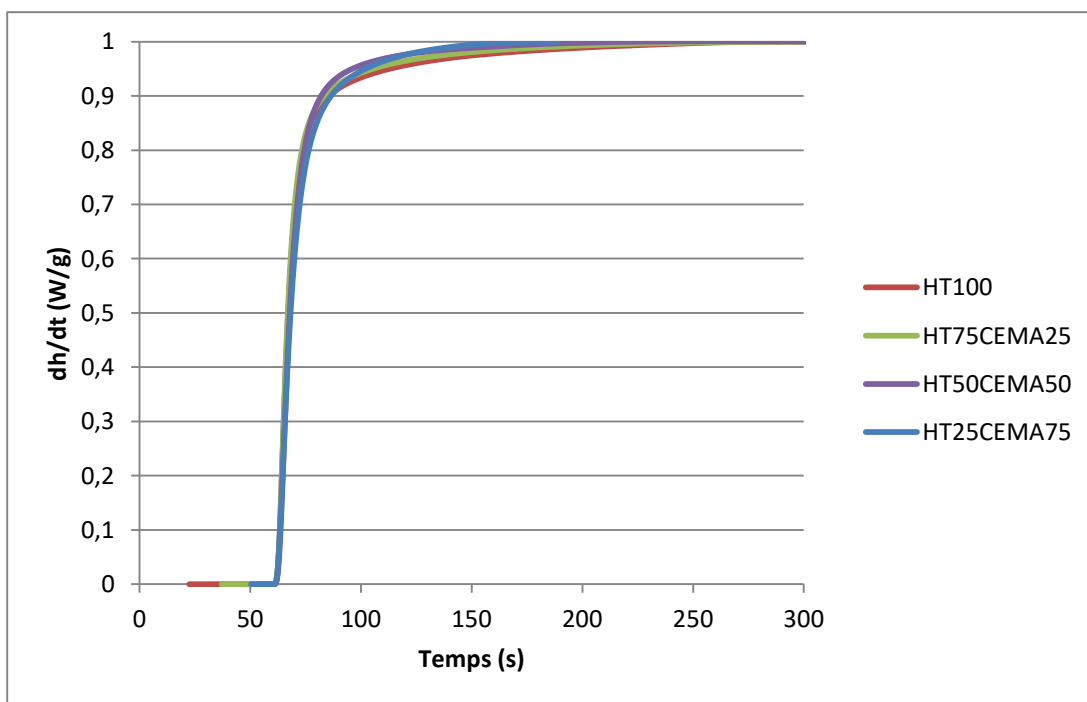
Per a poder conèixer amb profunditat les dues reaccions que es produeixen en el sistema dual s'ha realitzat l'anàlisi de la cinètica de curat d'una família de nous materials on s'ha variat la composició d'acrilats respecte a epoxi/anhídrid. En aquest estudi preliminar s'ha estudiat la cinètica de curat de la primera etapa UV i de la segona etapa tèrmica tant per DSC com per FTIR. En següents apartats s'estudiarà amb detall la cinètica de curat tèrmica de les dues etapes de curat.

### 7.2.1. Curat UV isotèrmic etapa 1

Primerament s'ha realitzat el curat isotèrmic a 30 °C (primera etapa) amb radiació UV de la família de materials amb l'iniciador radicalari tèrmic, per tal de reproduir la impressió 3D. El curat s'ha dut a terme en el fotocalorímetre DSC821 de Mettler-Toledo, que permet irradiar amb llum UV. Els *gràfics 7 i 8* mostren que el fotocurat és una reacció molt ràpida, pràcticament instantània. Com es mostrarà posteriorment a partir de les dades del calor de reacció i per FTIR, també s'observa que la conversió de totes les formulacions és completa. Apareix una disminució percentual de la calor alliberada per la reacció en disminuir el percentatge d'HT, coherent amb la reducció del nombre de grups acrilats que poden reaccionar durant l'irradiació. Tot i que no es mostra en els gràfics, el fet de posar o no l'iniciador radicalari no modifica el curat fet en el fotoDSC, que sempre es completa. Aquest resultat és l'esperat, ja que aquest iniciador no actua fins alta temperatura però contrasta fortament amb el que passa quan s'imprimeix en 3D, on per més que s'irradi sempre queden grups acrilats sense reaccionar. La raó d'aquestes diferències rau en el fet que en el fotoDSC la mostra es molt més prima i la radiació que rep el material és molt més intensa.



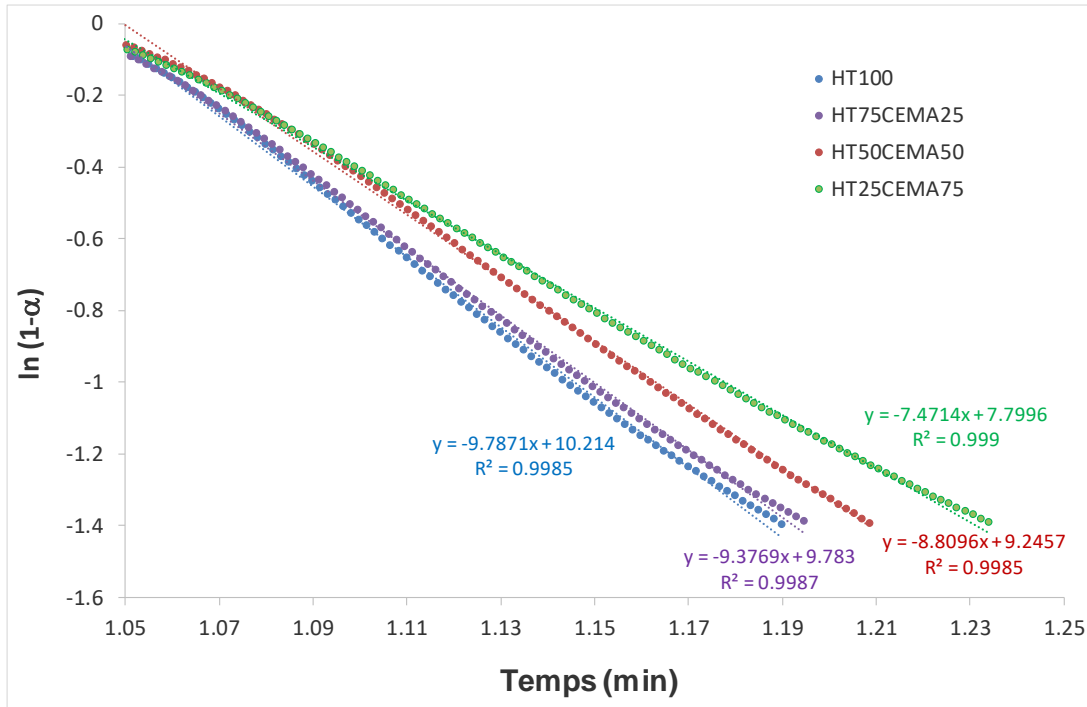
**Gràfic 7.** Flux de calor isotèrmic de la família de materials  $HT_xCEMA_y$



**Gràfic 8.** Conversió isotèrmica de la família de materials  $HT_xCEMA_y$

Per a establir la cinètica de la primera etapa curat, donat que aquesta es quasi independent de la temperatura, s'ha determinar la constant de *velocitat*  $k$  a 30°C, suposant un mecanisme de reacció de primer ordre. La constant  $k$  (taula 3) canviada de signe es determina a partir del pendent de la representació lineal del  $\ln(1-\alpha)$ , en funció del temps

isotèrmic de reacció per a cada formulació (gràfic 9) [18,19]. En aquest gràfic es mostra els bons coeficients de regressió obtinguts, fet que posa de manifest la bondat de la metodologia emprada



**Gràfic 9.** Evolució logarítmica d'  $\ln(1-\alpha)$  d'una reacció isotèrmica a 30°C

**Taula 3.** Constants de velocitat  $k$  família de materials

	HT100	HT75CEMA25	HT50CEMA50	HT25CEMA75
<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	9,7871	9,3769	8,8096	7,4714

La *taula 3* mostra com les constants de velocitat de les diferents formulacions són del mateix ordre, produint-se una petita disminució d'aquestes a mesura que la proporció d'HT disminueix. El motiu d'aquest alentiment és l'efecte dilutiu que exerceix la CEMA, que dificulta que els radicals que es propaguen trobin grups acrilats per reaccionar.

Aquest efecte possiblement no es tant fort com seria d'esperar ja que si bé la dilució disminueix la concentració d'iniciador i radicals, també afavoreix la penetració de la llum podent incrementar la radiació absorbida i la fotòlisi de l'iniciador [24,25].

### 7.2.2. Post curat dinàmic etapa 2

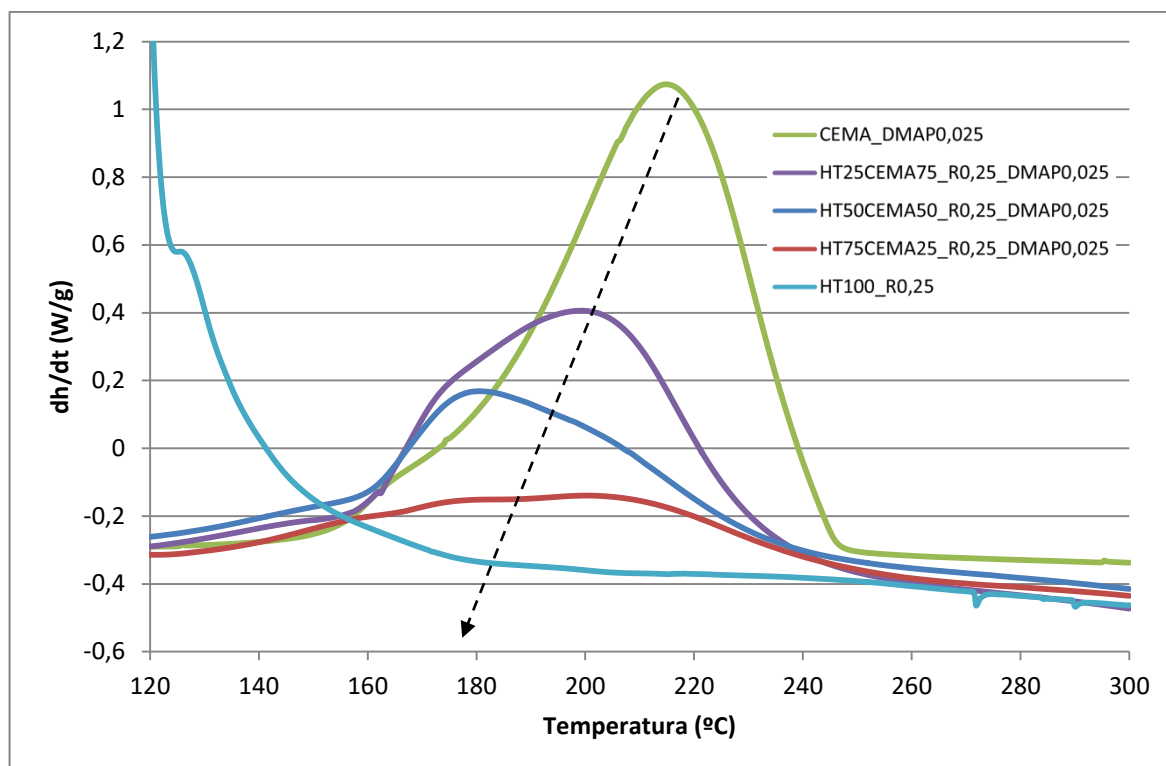
Per a estudiar la segona etapa del sistema es realitzaran per a cadascuna de les formulacions de la família de materials una anàlisi cinètica dinàmica a velocitats d'escalfament de 2.5, 5, 10 i 20 K/min, després d'haver realitzat la primera etapa de curat mitjançant radiació UV. Totes les formulacions estudiades contenen l'iniciador radicalari tèrmic i l'amina terciària DMAP.

Tot i que no es mostren els resultats aquí, s'ha observat per totes les formulacions com el curat ha estat complet durant la primera etapa, sense que s'hagi iniciat la segona. S'observa també una disminució de la calor alliberada en augmentar el contingut d'HT a la formulació proporcional a aquest contingut, d'acord amb la menor quantitat de grups epòxid i anhídrid que poden reaccionar (*gràfic 10*).

El *gràfic 10* mostra a modus de comparació i a la velocitat de 10 K/min la segona etapa de curat després de haver fet la primera etapa UV per tota la família de materials estudiats. Es pot observar com la segona etapa de curat no és pràcticament instantània com la primera i que no s'inicia fins a temperatures superiors als 120-140 °C. Això, juntament amb la diferent activació de les dues etapes, és la clau de que el sistema utilitzat sigui perfectament dual i seqüencial.

També s'observa un discret desplaçament dels pics exotèrmics cap a temperatures més baixes quan el percentatge de CEMA és menor. Probablement el motiu és que malgrat ja hi ha la xarxa d'acrilat formada, que aparentment podria dificultar la segona etapa, com la quantitat de DMAP és constant respecte al pes total de mostra, en disminuir el percentatge de CEMA augmenta la quantitat de DMAP per grup reactiu en la segona etapa. Tot i que les variacions són petites entre formulacions, sembla que la velocitat de reacció de la segona etapa varia en funció de l'augment de la concentració de DMAP per grup epòxid i les restriccions imposades per la xarxa d'acrilat formada quan s'augmenta el contingut d'HT.

Malgrat no es mostra en el *gràfic 10*, s'observa clarament com la formulació HT100 pot curar per efecte de l'iniciador radicalari tèrmic en un rang de temperatures molt inferior al de la segona etapa de curat. Així es garanteix una bona seqüencialitat en cas de que el curat es faci exclusivament mitjançant activació tèrmica.



**Gràfic 10:** Flux de calor de la família de materials  $HT_xCEMA_y$

En la *taula 4* es mostren les constants cinètiques determinades per la família de materials a 30 °C. S'ha seleccionat aquesta temperatura tot i estar molt allunyada del rang experimental de treball per permetre la comparació amb la primera etapa de curat activada amb llum UV.

S'observa com les constants de velocitat són del mateix ordre en totes formulacions i com augmenten lleugerament en disminuir el contingut de CEMA, d'acord l'observat al *gràfic 10*. Si es comparen constants amb la primera etapa UV, les de la segona etapa són cinc ordres de magnitud més baixes (veure *taula 3*). La diferent activació del procés és la responsable d'aquest comportament i garanteix la preparació de materials perfectament seqüencials amb l'activació de les dues etapes de curat a voluntat, la primera mitjançant irradiació i la segona per escalfament.

**Taula 4.** Constants de velocitat  $k$  a 30°C de la família de materials  $HT_xCEMA_y$

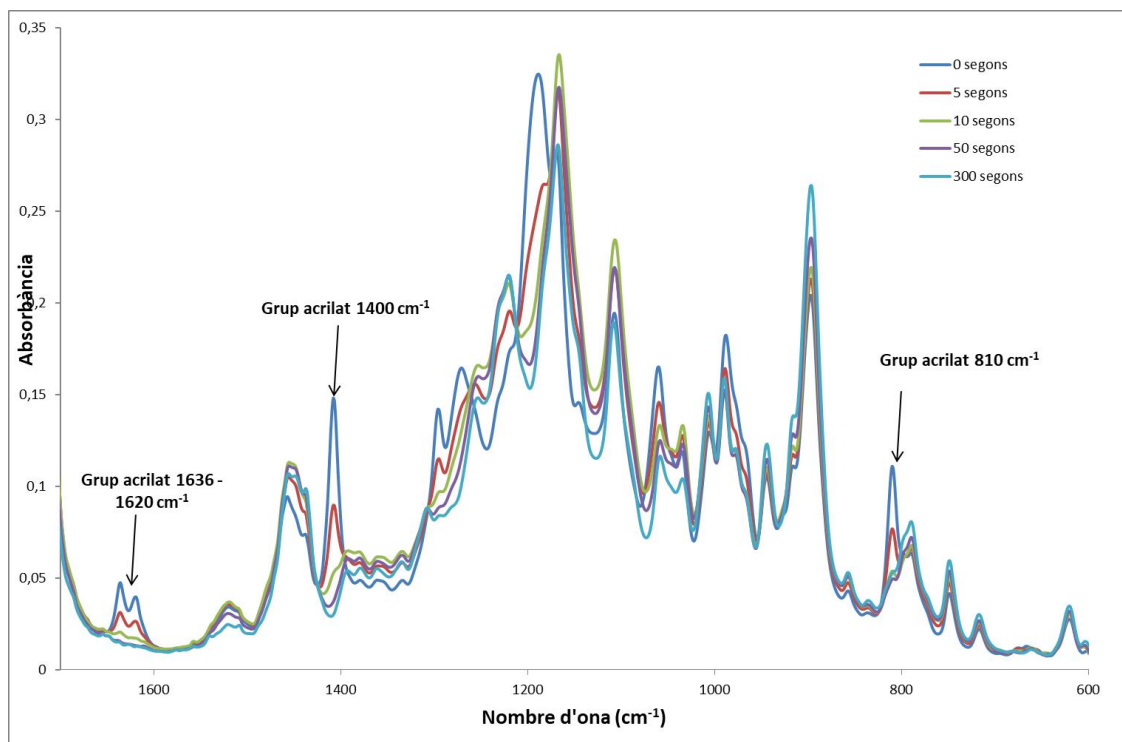
	CEMA100	HT25CEMA75	HT50CEMA50	HT75CEMA25
$\ln k_{30^\circ\text{C}}$	-10,4	-10	-9,9	-9,6

### 7.2.3. Curat dual FTIR isotèrmic

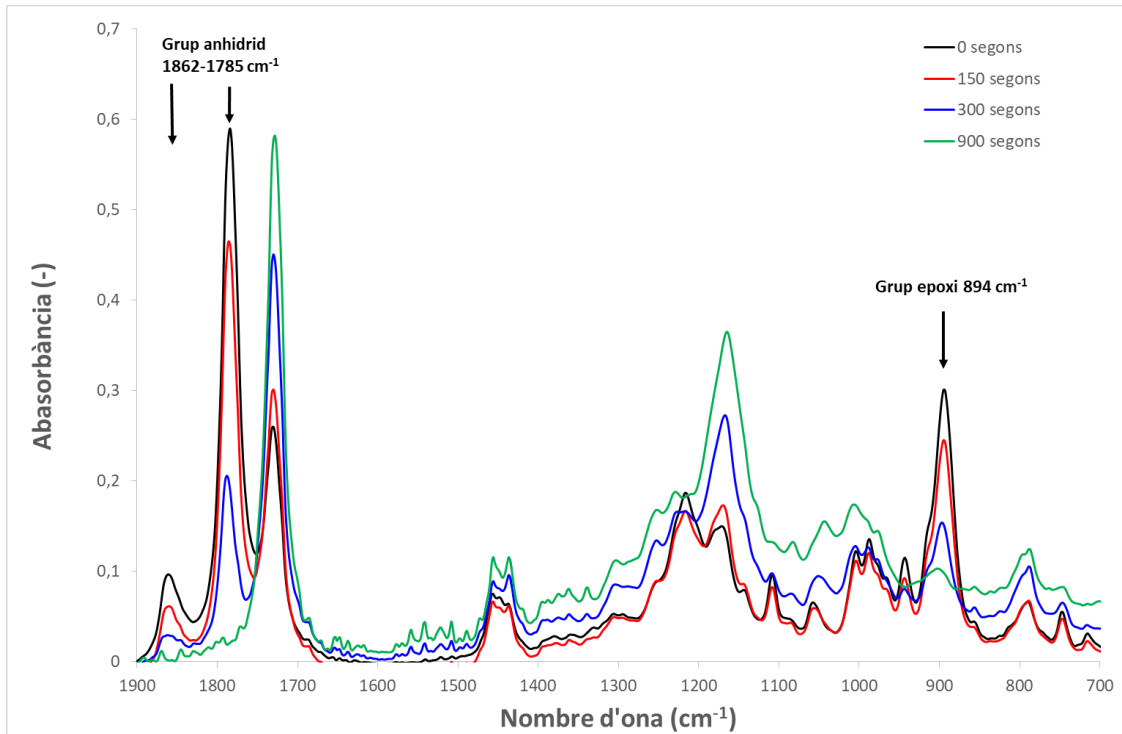
A través d'una espectrometria FTIR s'ha establert l'evolució de les bandes d'absorció dels diferents grups funcionals implicats en el curat: el grup acrílic en la primera etapa i els grups epoxi i anhídrid en la segona.

Per a una formulació HT50CEMA50 que conté els iniciadors radicalari tèrmic i DMAP, s'ha realitzat primerament un curat amb radiació UV a la temperatura de 30°C i, a continuació, el post-curat corresponent a la segona etapa a una temperatura de 170 °C.

Per tal d'assegurar una bona quantificació de l'absorbància, un cop finalitzada la primera etapa, s'ha tret la mostra, s'ha escalfat la superfície de l'ATR fins 170 °C i s'ha fet un *background*, abans de col·locar de nou la mostra i continuar amb la segona etapa. En els gràfics 11 i 12 es mostren per a la primera i segona etapa respectivament, l'evolució de les bandes d'absorció durant el curat.



**Gràfic 11.** Seguiment per FTIR primera etapa de curat UV a 30°C. Formulació HT50CEMA50



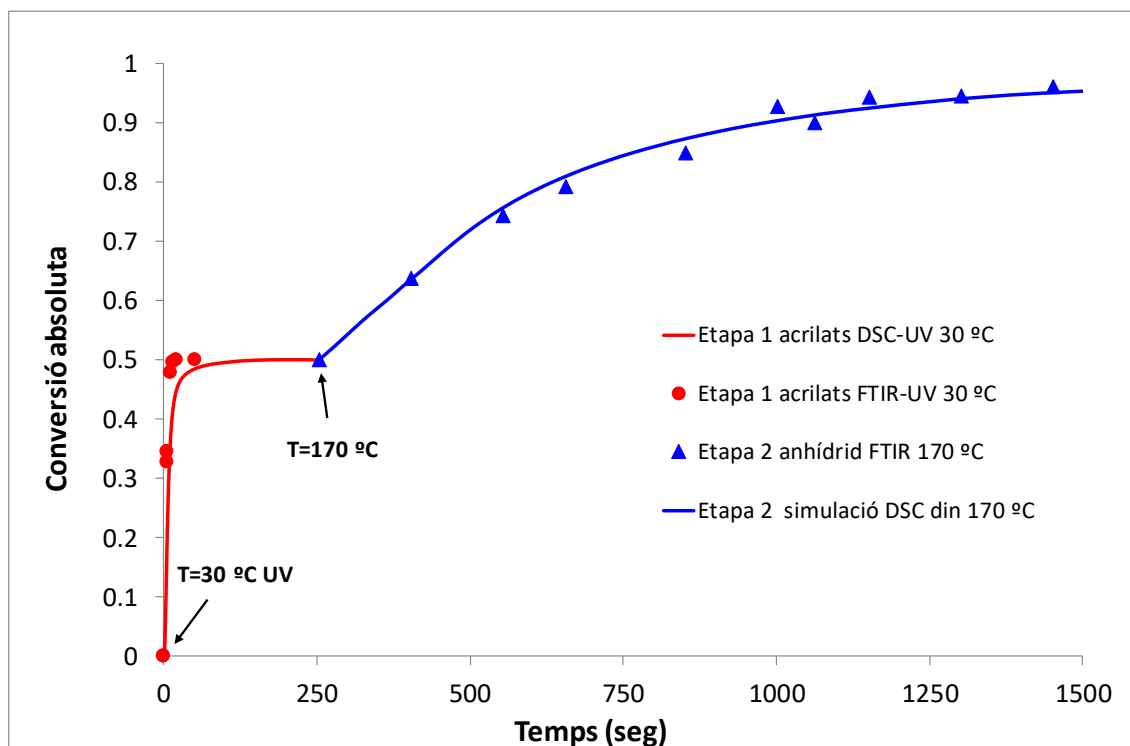
**Gràfic 12.** Seguiment per FTIR segona etapa de curat tèrmic a 170°C. Formulació HT50CEMA50

En els dos gràfics esmentats es veu la forta disminució dels pics d'absorció per als grups acrilat, anhídrid i epoxi fins quasi la seva completa desaparició, indicativa, un cop més, que la conversió del nou sistema HTxCEMAy és total.

En el *gràfic 13* es mostra les conversions absolutes de la formulació dual HT50CEMA50 obtingudes per FTIR, per integració de les bandes d'absorbància característiques, tal com s'explica en la secció experimental. Les conversions de la primera etapa inclou el càlcul utilitzant les bandes d'acrilat a 1636-1620, 1400 i 810 cm<sup>-1</sup>, que donen valors pràcticament idèntics, i les de la segona la de banda d'anhídrid a 1862-1785 cm<sup>-1</sup>. La banda del grup epòxid a 894 cm<sup>-1</sup>, tot i ser més difícil d'integrar, condueix a conversions similars que la banda d'anhídrid (resultat no mostrat). Les conversions absolutes s'han calculat a partir de les relatives  $\alpha$ , com  $0,5 \cdot \alpha$  a la primera etapa i com  $0,5 + 0,5 \cdot \alpha$  a la segona.

Tal com s'ha dit, el *gràfic 13* mostra com les dues etapes de curat són completes i la naturalesa dual i seqüencial del curat. Es pot observar com els resultats obtinguts durant la primera etapa de curat al DSC i per FTIR, tot i no ser exactes són similars i per tant la informació obtinguda per ambdues tècniques pot considerar-se equivalent. En aquest gràfic s'ha inclòs també la simulació de la segona etapa de curat utilitzant els paràmetres cinètics, que es mostraran posteriorment en l'apartat 7.3.4. Aquests paràmetres han estat determinats dinàmicament per a la segona etapa de curat després de la primera etapa UV. La bondat de la simulació avala la metodologia cinètica emprada i obre la porta a fixar les

condicions de curat per a la preparació de mostres, utilitzant dades cinètiques obtingudes dinàmicament amb només 4 experiments als DSC.



Gràfic 13. Conversions experimentals i simulades amb DSC i FTIR de la formulació HT50CEMA50

### 7.3. Cinètica del curat dual tèrmic

En aquest apartat s'estudiarà amb detall la cinètica de curat tèrmica (sense irradiació UV) de les formulacions HTxCEMAy amb Luperox 531M60 (R) i amb DMAP com a iniciadors tèrmics de la primera i segona etapa, respectivament. Es farà aquest anàlisi per explorar la viabilitat d'aquestes formulacions com a sistemes de curat dual tèrmic seqüencial i establir en quin rang de temperatures i durant quan de temps s'haurien de realitzar les dues etapes de curat. L'estudi també permet establir si l'estratègia de realitzar una segona etapa de curat tèrmica, garanteix el curat complet dels grup acrilats després de la impressió 3D.

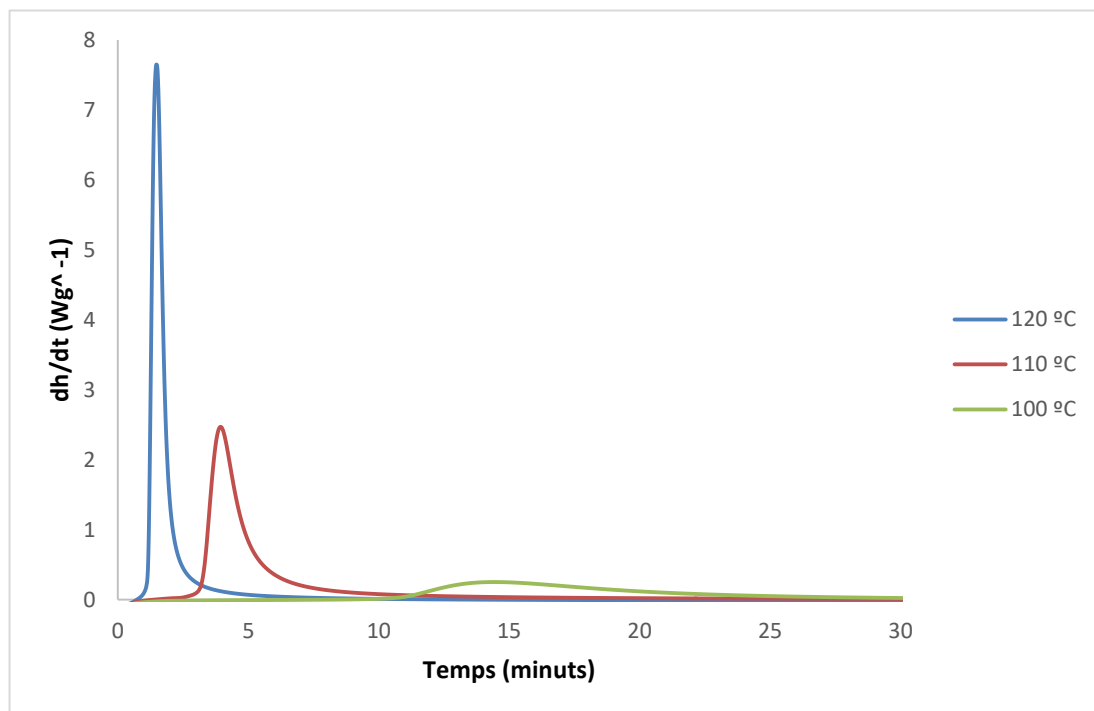
Primer s'estudiarà el curat de les formulacions pures H100 (isotèrmic) i CEMA100 (dinàmic), després les dues etapes del sistema dual dinàmic HT50CEMA50 i finalment la segona etapa d'aquest mateix sistema s'estudiarà després de la primera etapa UV isotèrmica i dinàmicament. Es compararan també les diferents metodologies utilitzades per la segona etapa de curat. Detalls de les metodologies utilitzades junt amb els fonaments teòrics han sigut explicats en l'apartat 6.



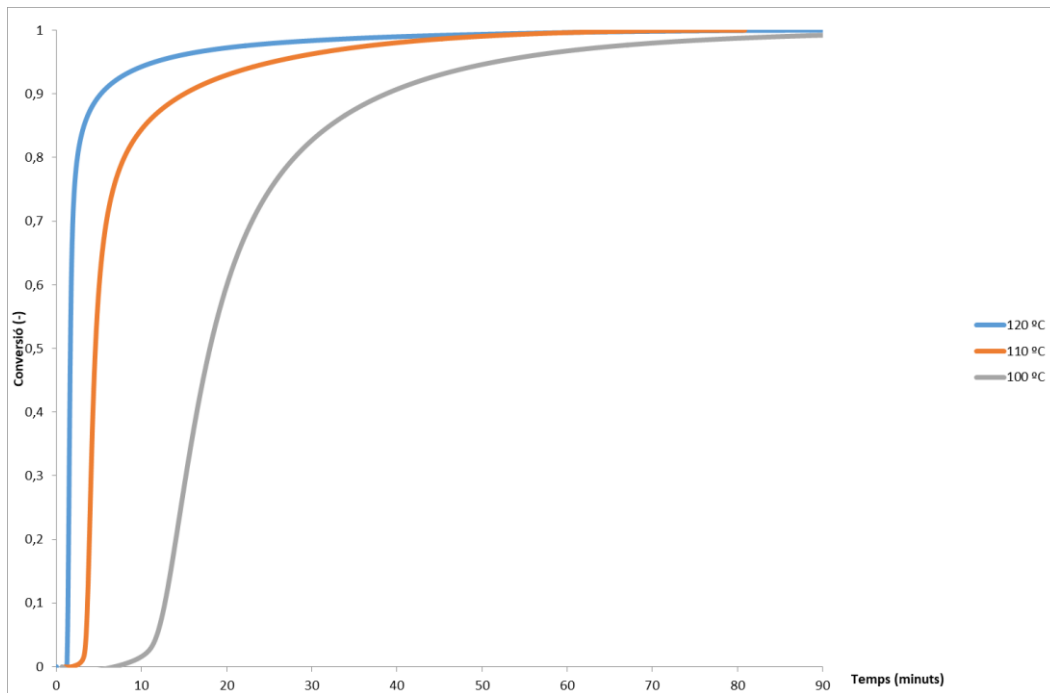
### 7.3.1. Estudi curat isotèrmic del Spot HT

Per a realitzar l'anàlisi isoconversional integral isotèrmica de la primera etapa s'ha dut a terme el curat de 3 mostres d'HT amb Luperox 531M60 a les temperatures 100, 110 i 120°C. La selecció de temperatures s'ha fet temptativament d'acord amb la inspecció de la corba calorimètrica de curat a 10 K/min. Temperatures més altes i més baixes han sigut explorades, però no han sigut utilitzades en l'anàlisi cinètic ja que no s'obtenia la calor total de reacció. En el primer cas (temperatures superiors a 120 °C) part de la calor es perd durant l'estabilització de l'equip i, en el segon cas (temperatures inferiors a 100 °C), la calor s'allibera molt lentament i queda per sota la sensibilitat el DSC.

Els gràfics 14 i 15 mostren les corbes flux de calor-temperatura i conversió-temperatura obtingudes pel sistema estudiat. Es pot observar com hi ha un canvi molt bruscat de velocitat de reacció en canviar la temperatura, la qual cosa suggereix que l'activació del iniciador radicalari tèrmic i el subseqüent curat requereix d'una temperatura mínima basal perquè tingui lloc en un temps raonable. Aquest resultat està d'acord amb el mecanisme d'iniciació d'aquest sistema que té lloc mitjançant el trencament homolític de l'enllaç peròxid de l'iniciador, formant els primers radicals que després propagaran la polimerització. Conseqüentment, si es modifica el tipus l'iniciador radicalari utilitzat es pot controlar fàcilment les temperatures a la quals pot tenir lloc la primera etapa de curat tèrmica.



Gràfic 14. Flux de calor de la formulació HT100\_R0,25



**Gràfic 15.** Conversió dinàmica de HT100\_R0,25

En les *taules 5, 6* es mostren els paràmetres cinètics obtinguts. Es pot observar la bona correlació dels ajustaments i com l'energia d'activació i el factor de freqüència són relativament constants al llarg del curat. Aquest fet permet que un únic model cinètic pugui descriure adequadament tota l'etapa de curat, tal com s'ha considerat en la modelització autocatalítica realitzada (*taula 6*).

**Taula 5.** Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmica del sistema HT100\_R0,25

$\alpha$	E [kJ/mol]	$\ln [g(\alpha)/A]$ [min]	r	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]
0,1	137	-41,78	0,9975	42,76
0,2	140	-42,45	0,9967	43,62
0,3	142	-43,15	0,996	44,44
0,4	144	-43,76	0,9955	45,15
0,5	147	-44,43	0,9954	45,91
0,6	149	-45,22	0,9963	46,8

<b>0,7</b>	152	-45,81	0,9983	47,48
<b>0,8</b>	148	-44,53	1	46,33
<b>0,9</b>	122	-35,75	0,9977	37,73

En quan al model cinètic que descriu el curat, es pot observar com l'autocatalític ajusta molt bé i dona uns valors de  $E$  i  $A$  similars als obtinguts de forma isoconversional a la *taula 5*. Aquests valors es consideren correctes ja que no requereixen conèixer el model per ser determinats. El valor relativament elevat de  $m$  obtingut indica que la reacció s'autoaccelera durant el curat, cosa que no succeeix amb el curat UV que segueix un mecanisme d'ordre  $n$  on la màxima velocitat de reacció té lloc a l'inici del procés.

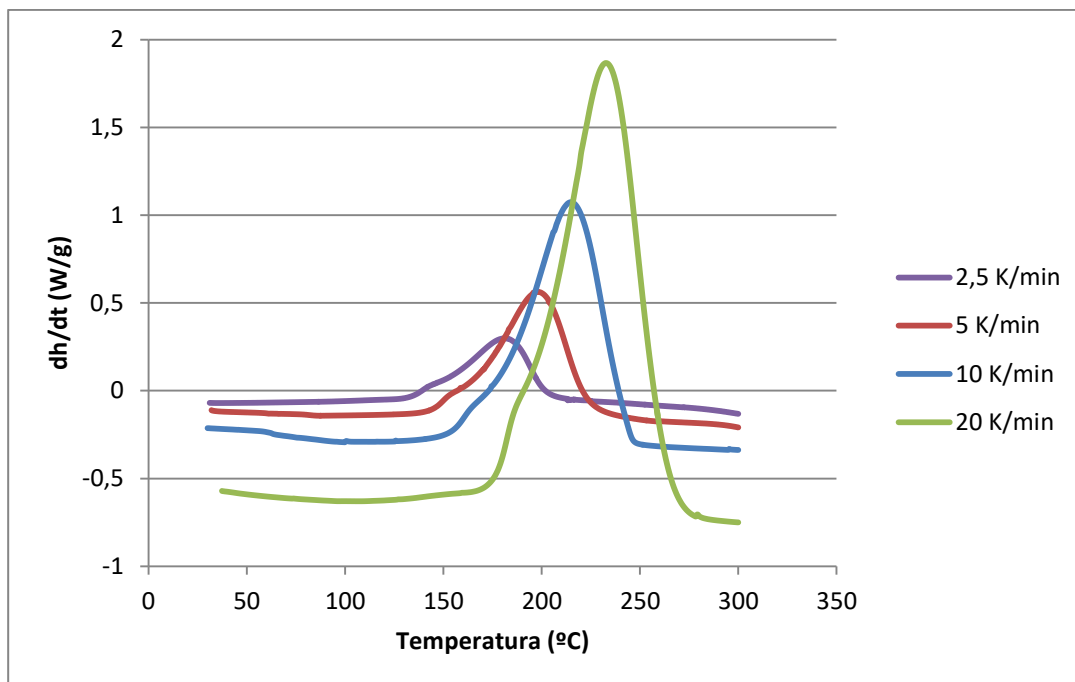
**Taula 6.** Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de HT100\_R0,25

<b>n</b>	<b>m</b>	<b>E [kJ/mol]</b>	<b>ln A [min<sup>-1</sup>]</b>	<b>r</b>	<b>ln k<sub>150°C</sub></b>
<b>1,2266</b>	0,7734	145	45,47	0,9905	4

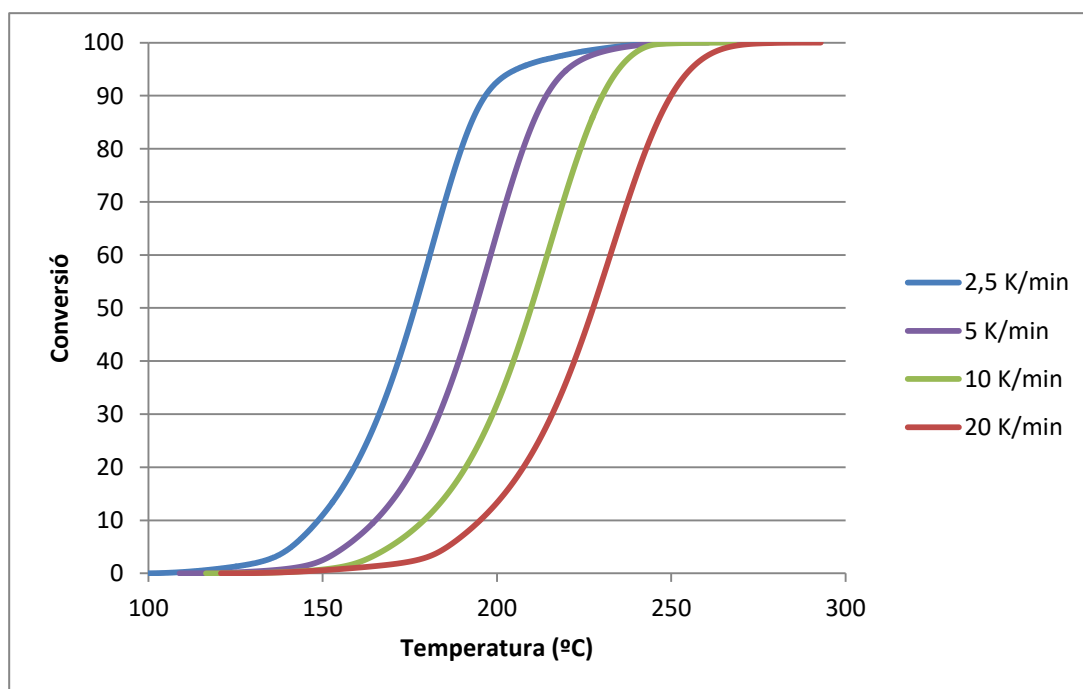
### 7.3.2. Estudi curat dinàmic de la formulació CEMA

Un cop coneguda la reacció del curat del nostre material de partida (Spot HT), cal realitzar una anàlisi cinètica del material afegit CEMA pur amb DMAP, per a poder conèixer com reacciona l'epòxid amb l'anhídrid i establir si es possible les condicions òptimes de curat.

Per a realitzar l'anàlisi dinàmica es realitza el curat a les següents velocitats d'escalfament: 2.5, 5, 10 i 20 K/min. En el *Gràfic 16* es mostren els resultats corresponents a l'evolució del flux de calor  $dh/dt$  en funció de la temperatura, i en el *Gràfic 17* la conversió de la reacció en funció de la temperatura.



Gràfic 16. Flux de calor de CEMA100\_DMAP0,025



Gràfic 17. Conversió dinàmica de CEMA100\_DMAP0,025

Com és habitual en aquesta metodologia les corbes es desplacen a altes temperatures en augmentar la velocitat d'escalfament. Això vol dir que a altes velocitats la reacció comença a temperatures més elevades a causa de que el material ha passat menys temps des de que s'ha iniciat l'escalfament. Tanmateix, quan s'inicia la reacció aquesta té lloc a més velocitat ja que la temperatura és superior.

Els gràfics 16 i 17 mostren com el curat de CEMA té lloc a temperatures clarament més altes que el curat tèrmic d'Spot HT (veure gràfic 6). Aquest fet desitjat permetrà poder diferenciar clarament les dues reaccions i que el curat tèrmic pugui ser seqüencial. A més a més i, com era d'esperar, les corbes tenen el mateix perfil desplaçant-se cap a la dreta en augmentar-se la velocitat d'escalfament. Tot i que no es mostren els resultats, les quatre velocitats el curat alliberen el calor de reacció esperada per a una conversió total.

En el cas de velocitat d'escalfament de 2,5 K/min, no és fins a uns 140 – 150 °C que comencem a veure un important increment del flux de calor alliberat per la reacció. Amb una velocitat d'escalfament estàndard, 10 K/min, el pic exotèrmic es produeix poc després dels 200 °C. Veiem doncs, que preparar el material a temperatura ambient és totalment segur ja que en cap moment començarà a polimeritzar. Tanmateix, cal vigilar perquè l'humitat de l'aire podria afectar a les seves propietats.

Tot i que no s'ha fet un estudi exhaustiu, si cal esmentar que s'ha vist que les mostres de CEMA són molt higroscòpiques i que quan absorbeixen humitat de l'aire part de l'anhídrid s'hidrolitza donant grups àcid carboxílic. Si bé aquests grups també poden reaccionar amb els grups epòxids, ho fan de forma diferent que l'anhídrid, conduint a materials potencialment menys entrecreuats. Si és possible, quan es treballi amb CEMA cal evitar que aquest entri amb contacte amb ambients humits.

A partir de les corbes calorimètriques mostrades en els gràfics 16 i 17 i, de les equacions desenvolupades en l'apartat 6, s'ha obtingut els paràmetres cinètics dinàmics i a partir d'aquests els isotèrmics per a diferents graus de conversió. Aquests paràmetres es mostren a continuació a la Taula 7:

**Taula 7.** Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica del sistema CEMA100\_DMAP0,025

$\alpha$	E [kJ/mol]	$\ln [AR/g(\alpha) \cdot E]$ [min <sup>-1</sup> ]	$\ln [g(\alpha)/A]$ [min]	r	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]
0,1	67	7,84	-16,83	0,9972	16,49
0,2	67	7,38	-16,38	0,9973	16,43
0,3	68	7,2	-16,2	0,9979	16,52
0,4	68	7,1	-16,11	0,9984	16,64
0,5	69	7,03	-16,05	0,9987	16,77
0,6	69	6,97	-15,99	0,999	16,91

<b>0,7</b>	70	6,91	-15,94	0,9991	17,07
<b>0,8</b>	70	6,86	-15,9	0,9991	17,29
<b>0,9</b>	72	7,08	-16,15	0,9991	17,94

En la *taula 7* es pot observar de nou les bones correlacions obtingudes i com tots els paràmetres cinètics es mantenen força constants al llarg del curat, indicant-nos que el mecanisme de la reacció és invariant durant tot el procés. Per aquest motiu és possible determinar un model cinètic únic que descriu completament el curat.

Finalment, amb les dades de les quatre velocitats d'escalfament s'ha determinat el model cinètic. Els paràmetres obtinguts es mostren a la *taula 8*:

**Taula 8.** Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de CEMA100\_DMAP0,025

n	m	E [kJ/mol]	ln A [min <sup>-1</sup> ]	r	ln k <sub>150°C</sub>
1,4837	0,5163	68	16,75	0,9907	-2,578

Amb les dades de la *taula 8* podem observar com novament la correlació és molt propera a 1 i els paràmetres cinètics  $E$  i  $A$  són similars als isoconversionals.

Comparant els dos sistemes estudiats HT100 (*taula 6*) i CEMA100 (*taula 8*), s'observen uns valors del  $\ln k_{150°C}$  de 4 i de -2,578, respectivament. Aïllant la  $k$  podem comparar les velocitats de les dues etapes i, com ja s'havia comentat, el curat tèrmic de la resina acrílica és molt més ràpid que el curat tèrmic del sistema epoxi-anhídrid. Així doncs podem assegurar que el nostre sistema curat tèrmicament també serà dual i que es podrà obtenir un producte intermedi estable.

$$k_{HT} \gg k_{CEMA} \Rightarrow 54.59 \gg 0,076$$

La comparació de les energies d'activació de les dues etapes de curat no permet establir quin sistema es més reactiu per l'efecte de compensació entre l'energia d'activació i el factor de freqüència [26]. Així doncs, per a comparar cal analitzar les constants de velocitat  $k$ .

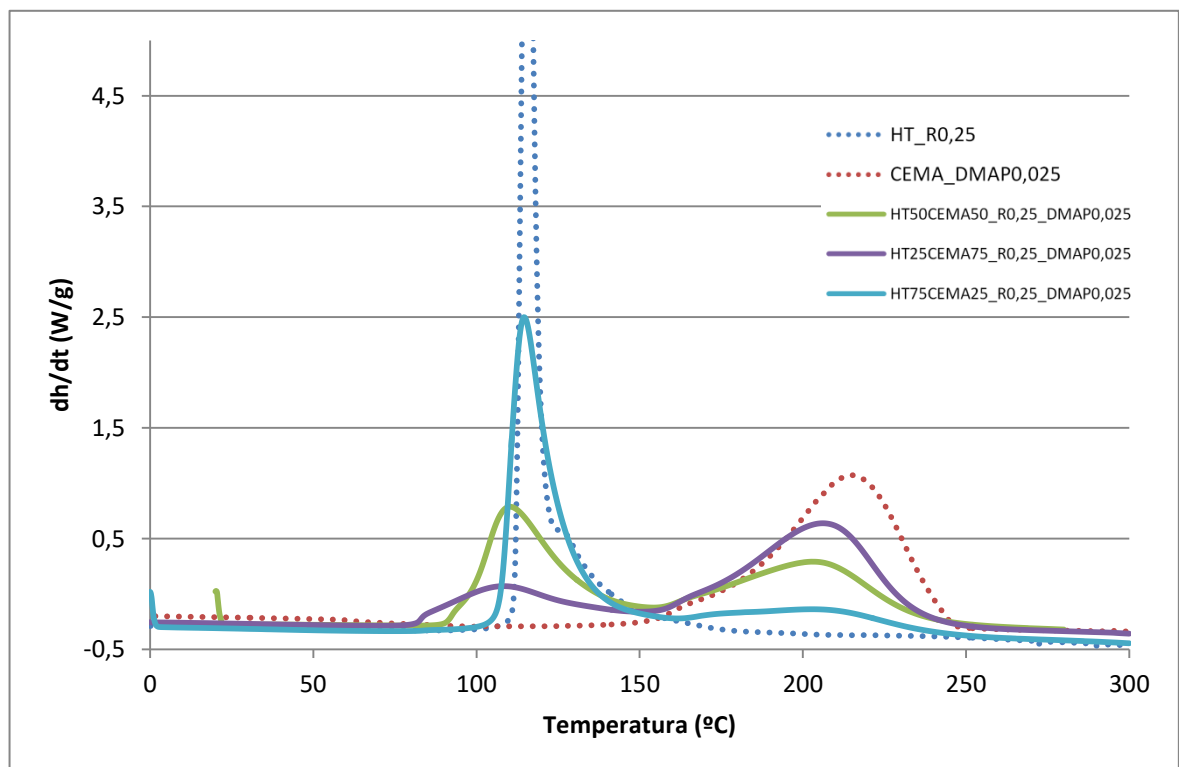
### 7.3.3. Estudi curat dual dinàmic

Com s'ha anat comentant reiteradament en els dos apartats anteriors, la resina acrílica comercial Spot HT barrejada amb el sistema epoxi-anhídrid CEMA formen un sistema dual. Per a què sigui així, les dues reaccions s'han de produir en instants diferents, podent obtenir un material intermedi estable on només hagin reaccionat els acrilats.

Per a poder estudiar profundament aquest nou sistema per a impressió 3D s'ha preparat una nova família de materials, variant només les quantitats en pes de cadascun dels dos materials base, HT i CEMA. Així doncs s'ha combinat el material en 50-50 % en pes, 25-75% i 75-25%. Les quantitats de R i DMAP s'han mantingut constants en les tres combinacions en un 0,25% i un 0,025% del pes total de la mescla respectivament.

Les anàlisis cinètiques de les formulacions HT75CEMA25 i HT25CEMA75 es poden consultar a l'*annex 1* ja que les conclusions obtingudes en el cas HT50CEMA50 mostrades en aquest apartat són extrapolables a les formulacions esmentades. Les dades de totes les mescles d'aquesta anàlisi s'han utilitzat per a determinar les  $k$  de la *taula 4*, així com altres constants de reacció que es mostraran al final d'aquest apartat.

En el *gràfic 18* es mostra l'evolució del flux de calor per les tres formulacions duals preparades, així com la dels dos materials purs, HT i CEMA, durant el procés de curat dinàmic a 10 K/min. Es pot observar, com en els *gràfics 7* i *10* una disminució percentual de l'energia alliberada en la primera i segona etapa en funció del percentatge en pes dels components que formen el material. Es veu novament, com totes les mescles de HT i CEMA presenten curat seqüencial amb les dues etapes altament diferenciades.



**Gràfic 18.** Fluxos de calor en funció de la temperatura de les diferents formulacions a 10K/min.

En la primera etapa es veu clarament que a percentatges alts de resina acrílica, la velocitat de reacció augmenta fortament (especialment remarcables es el cas de l'HT pur), tot i desplaçar-se les corbes a temperatures més altes. A baixos continguts d'HT es produeixen alhora un efecte accelerador i un de desaccelerador. L'efecte diluent de la CEMA desaccelera el curat mentre que quan contingut d'iniciador radicalari per grup acrilat és superior, es produeix una acceleració.

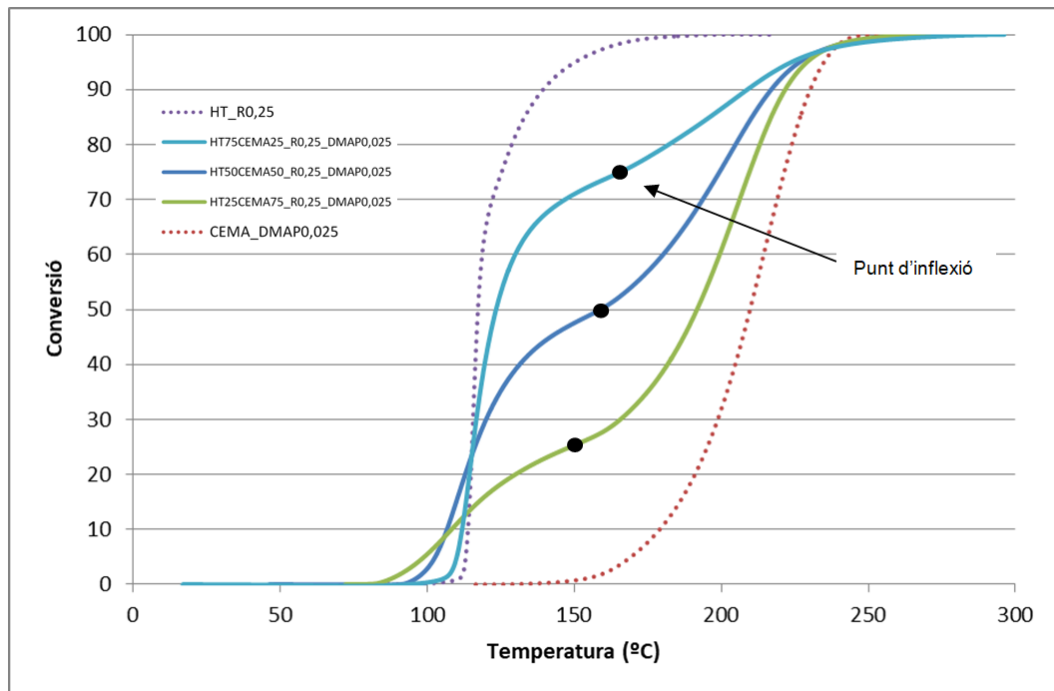
La velocitat de reacció del sistema és un compromís entre aquest dos efectes oposats, tot i que el *gràfic 18* sembla mostrar que l'efecte diluent del CEMA és el factor predominant. Com es mostrarà posteriorment sembla que la velocitat de curat també és influïda per la temperatura que es realitza aquest. A elevades temperatures un cop l'iniciador està completament descompost, la velocitat està controlada clarament per la concentració de grups acrilats. Tanmateix a baixes temperatures sembla que l'efecte diluent de la CEMA pot afavorir la descomposició de l'iniciador, iniciant-se abans el curat.

En quan a la segona etapa de curat, l'efecte cinètic, tal com ja s'ha discutit abans, no és tan evident, tot i que sembla hi ha un lleuger efecte acceleratriu en augmentar el contingut d'HT. Possiblement l'augment de la concentració de grups DMAP per grup epòxid o anhídrid a alts continguts d'HT sigui el responsable d'aquest efecte. Per altre banda la xarxa formada d'acrilats durant la primera etapa sembla que no restringeix la mobilitat durant la segona etapa de curat, permetent que aquesta tingui lloc a una velocitat similar o inclús una mica superior..

El *gràfic 19* mostra les corbes conversió-temperatura corresponent al curat a 10 K/min de les diferents formulacions, on s'evidencia de nou naturalesa dual seqüencial de les formulacions estudiades.

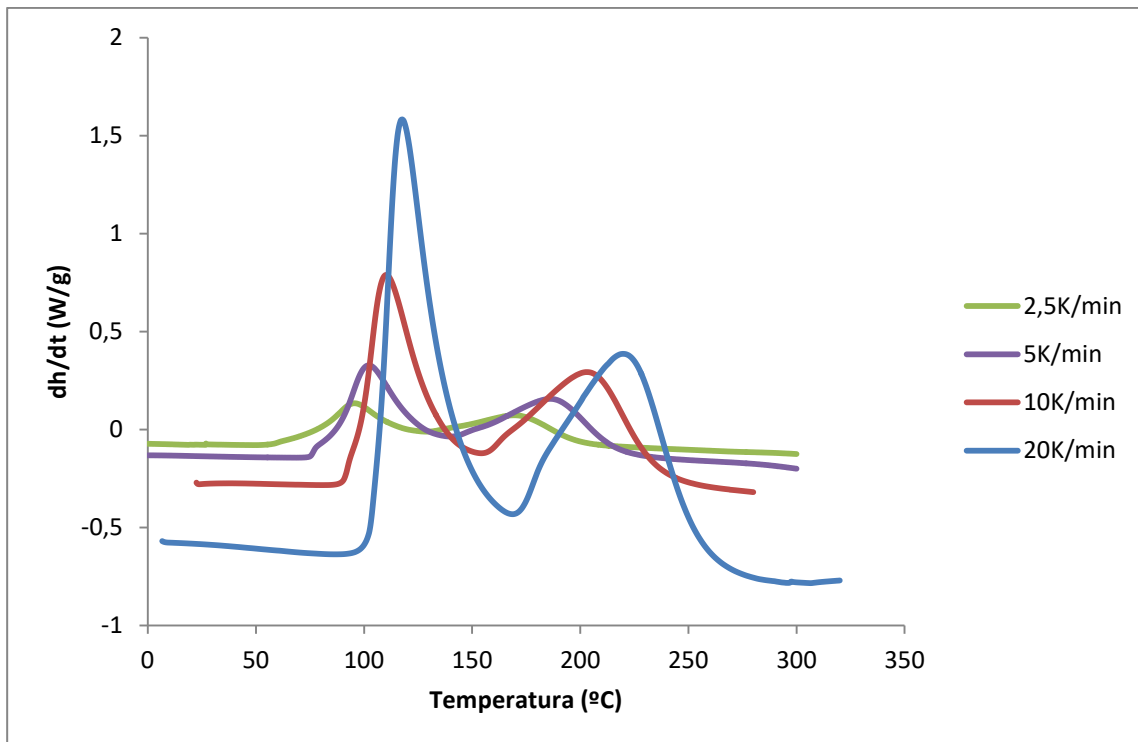
En les tres mescles d'HT i CEMA s'observa com el punt d'inflexió que marca el final de la primera etapa i el principi de la segona apareix a la conversió que li correspon per la composició de la formulació. En una formulació dual perfectament seqüencial les conversions associades al punt d'inflexió haurien de ser 25% (HT25CEMA75), 50% (HT50CEMA50) i 75% (HT75CEMA25) ja que les dues etapes de curat, com es mostrarà més endavant, alliberen una quantitat de calor similar per grup reactiu.



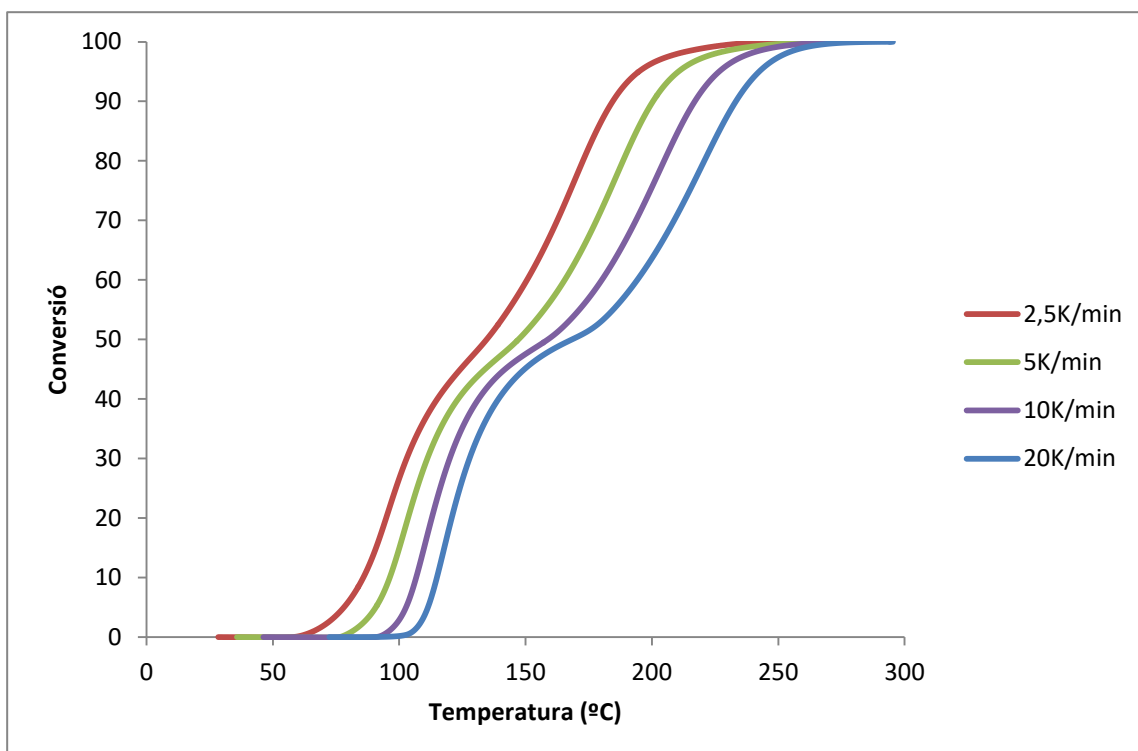


**Gràfic 19.** Conversions de les diferents formulacions a 10 K/min

Com en l'anàlisi de la CEMA de l'apartat anterior, s'ha realitzat una anàlisi cinètica a quatre velocitats d'escalfament diferents: 2.5, 5, 10 i 20 K/min. Els gràfics 20 i 21 mostren els fluxos de calor i les conversions obtingudes per la formulació HT50CEMA50. Es veu de nou un desplaçament de les corbes a alta temperatura quan augmenta la velocitat d'escalfament i, s'observen els punts d'inflexió de les corbes conversió-temperatura a valors propers al 50%, fet indicatiu de la naturalesa dual seqüencial del procés.



**Gràfic 20.** Flux de calor de HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025



**Gràfic 21.** Conversió dinàmica de HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025

Per tal d'estudiar la cinètica de curat de les dues etapes, s'han separat i s'ha transformat les conversions absolutes del *gràfic 21* en conversions relatives de 0 a 1, per cada etapa. Les

taules 9, 10, 11 i 12 mostren dades cinètiques de les dues etapes.

### Resultats primera etapa:

**Taula 9.** Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la primera etapa del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025

$\alpha$	E [kJ/mol]	$\ln [AR/g(\alpha) \cdot E]$ [min <sup>-1</sup> ]	$\ln [g(\alpha)/A]$ [min]	r	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]
0,1	63	10,67	-19,6	0,9868	18,06
0,2	75	14,39	-23,5	0,9932	22,61
0,3	84	16,8	-26,02	0,9964	25,56
0,4	89	18,26	-27,54	0,9975	27,43
0,5	93	19,3	-28,63	0,9981	28,85
0,6	98	20,24	-29,61	0,9987	30,16
0,7	102	21,29	-30,7	0,9992	31,6
0,8	108	22,31	-31,78	0,9992	33,11
0,9	108	21,56	-31,03	0,9938	33,02

**Taula 10.** Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de la primera etapa del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025

n	m	E [kJ/mol]	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]	r	$\ln k_{150^\circ\text{C}}$
1,8031	0,1969	92	28,3	0,9877	1,9139

## Resultats segona etapa

**Taula 11.** Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025

$\alpha$	E [kJ/mol]	$\ln [AR/g(\alpha) \cdot E]$ [min <sup>-1</sup> ]	$\ln [g(\alpha)/A]$ [min]	r	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]
0,1	72	9,67	-18,74	0,9982	18,02
0,2	71	8,91	-17,96	0,9979	17,71
0,3	71	8,53	-17,58	0,9982	17,64
0,4	71	8,27	-17,31	0,9986	17,63
0,5	71	8,06	-17,11	0,9988	17,66
0,6	71	7,92	-16,98	0,999	17,76
0,7	72	7,91	-16,98	0,9992	18,02
0,8	74	8,1	-17,19	0,9993	18,54
0,9	79	8,97	-18,14	0,9992	19,95

**Taula 12.** Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025

n	m	E [kJ/mol]	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]	r	$\ln k_{150^{\circ}\text{C}}$
1,5769	0,4231	72	17,87	0,9984	-2,477

En ambdues etapes s'observa que els paràmetres cinètics isoconversionals són bastant constants al llarg del curat i unes regressions associades a la determinació d'aquests paràmetres i del model cinètic molt bones.

Si es compararen els resultats de les cinètiques de la primera etapa d'un material HT100 (apartat 7.3.1) amb el HT50CEMA50 s'observa que les energies d'activació són una mica diferents. Les constants cinètiques a 150 °C mostren que el curat del material pur és més ràpid, especialment a altes temperatures, tal com ja s'ha discutit i observat en la gràfica 18.

$$E_{\text{HT100}} > E_{\text{HT50CEMA50(1)}} \Rightarrow 145 > 92$$

$$k_{HT100} \gg k_{HT50CEMA50(1)} \Rightarrow 54,59 \gg 6,78$$

Si es compara la segona etapa d'un material CEMA100 (*apartat 7.3.2*) amb el HT50CEMA50, s'observa com en aquest cas les energies d'activació i les constants de velocitat a 150 °C són molt semblants. La naturalesa del procés reactiu és la mateixa, tot i que el material pur reacciona una mica més lentament.

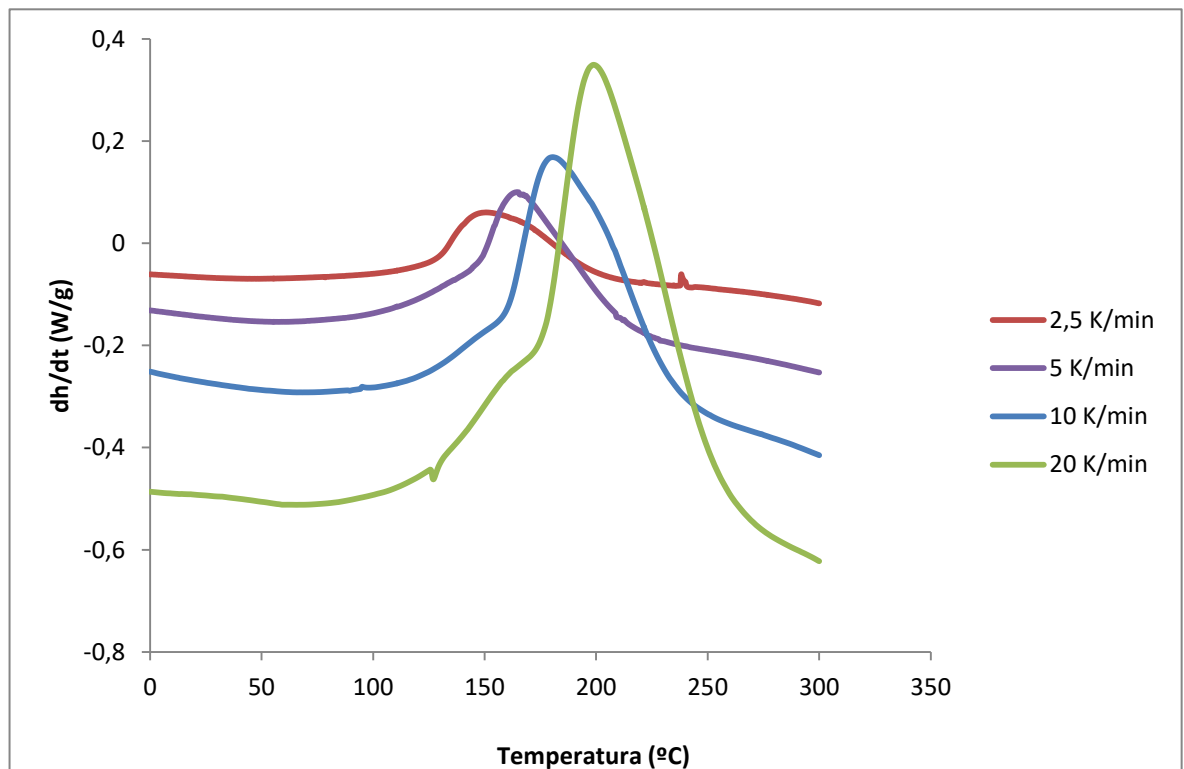
$$E_{CEMA100} \approx E_{HT50CEMA50(2)} \Rightarrow 68 \approx 92$$

$$k_{CEMA100} \approx k_{HT50CEMA50(2)} \Rightarrow 0,076 \approx 0,084$$

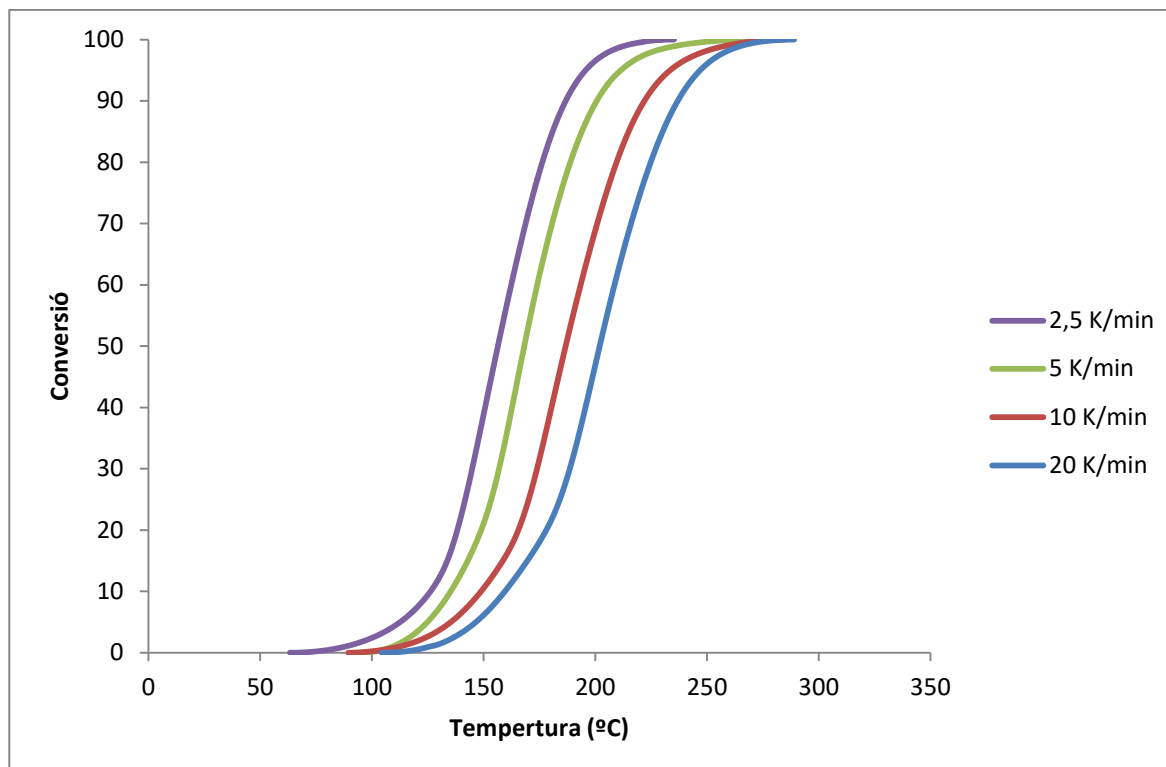
En general, la família de materials presenta un comportament cinètic regular. La velocitat ( $k$ ) ha augmentat significativament en la primera etapa i és pràcticament constant en la segona. Algunes de les dades cinètiques que constaten aquesta afirmació es mostren en l'*annex 1*.

#### 7.3.4. Estudi curat dinàmic segona etapa amb fotocurat UV de la primera

Per tal d'establir la millor metodologia cinètica per estudiar el curat, s'ha realitzat la cinètica dinàmica de la segona etapa d'una formulació HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 després d'haver-se realitzat la primera etapa amb llum UV (*Gràfics 22, 23 i taules 13, 14*). En l'apartat següent es realitzarà la cinètica isotèrmica.



**Gràfic 22.** Flux de calor de la segona etapa de HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025



**Gràfic 23.** Conversió dinàmica de la segona etapa de HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025

**Taula 13.** Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 amb primera etapa amb UV

$\alpha$	E [kJ/mol]	$\ln [AR/g(\alpha) \cdot E]$ [min <sup>-1</sup> ]	$\ln [g(\alpha)/A]$ [min]	r	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]	$t_{T=150\text{ °C}}$ [seg]
0,1	80	13,2	-22,38	0,9946	21,16	98
0,2	71	9,66	-18,72	0,9932	18,07	258
0,3	68	8,32	-17,33	0,9966	17,07	396
0,4	67	7,98	-16,98	0,9959	17,03	529
0,5	68	7,83	-16,84	0,994	17,18	692
0,6	68	7,68	-16,69	0,9918	17,32	914
0,7	69	7,47	-16,49	0,9908	17,44	1238
0,8	69	7,25	-16,28	0,9914	17,61	1764
0,9	70	7,01	-16,05	0,9917	17,96	2890

**Taula 14.** Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 amb primera etapa amb UV

n	m	E [kJ/mol]	ln A [min <sup>-1</sup> ]	r	ln k <sub>150°C</sub>
1,710	0,290	70	17,708	0,9926	-2,059

Els resultats de les dades cinètiques de la segona etapa després de realitzar el curat de la primera etapa amb llum UV són molt consistents ja que presenten unes regressions molt bones. Aquest resultat són bastants semblants als obtinguts si es realitzen els curats tèrmics dinàmics de les dues etapes de forma contínua, tot i que s'observa una petita variació als ordres de reacció del model i un petit augment de la velocitat.

$$E_{\text{HT50CEMA50(2)}} \approx E_{\text{HT50CEMA50(2 UV)}} \Rightarrow 72 \approx 70$$

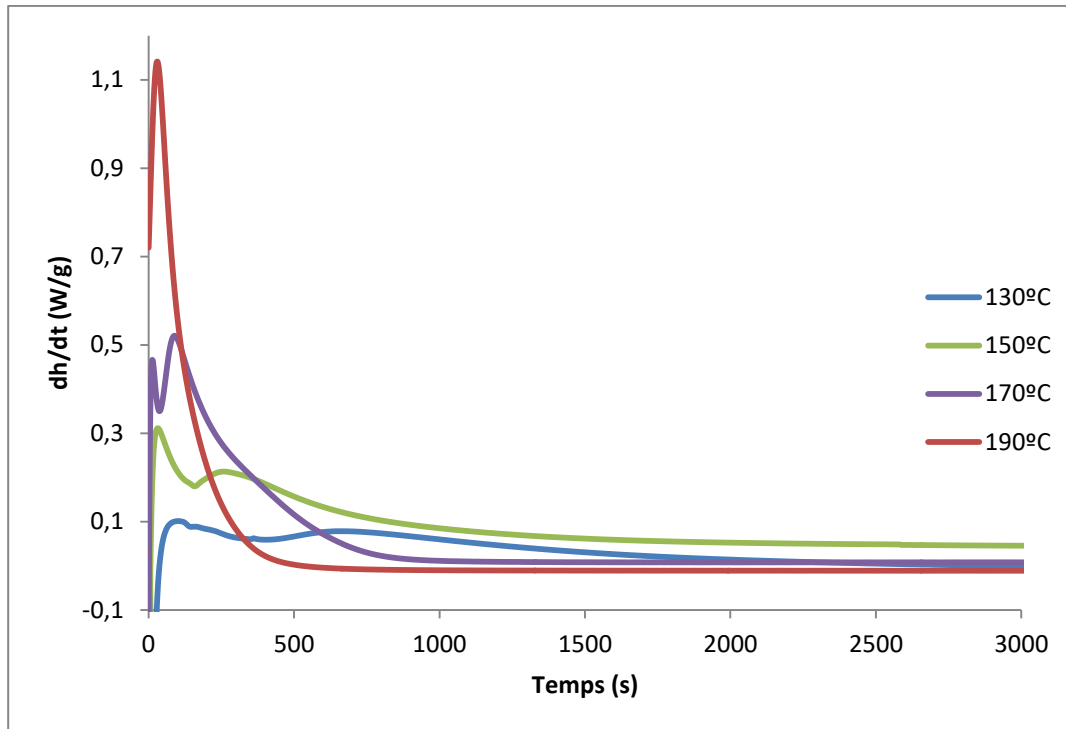
$$k_{\text{HT50CEMA50(2)}} \approx k_{\text{HT50CEMA50(2 UV)}} \Rightarrow 0,084 \approx 0,128$$

### 7.3.5. Estudi curat isotèrmic segona etapa amb fotocurat UV de la primera

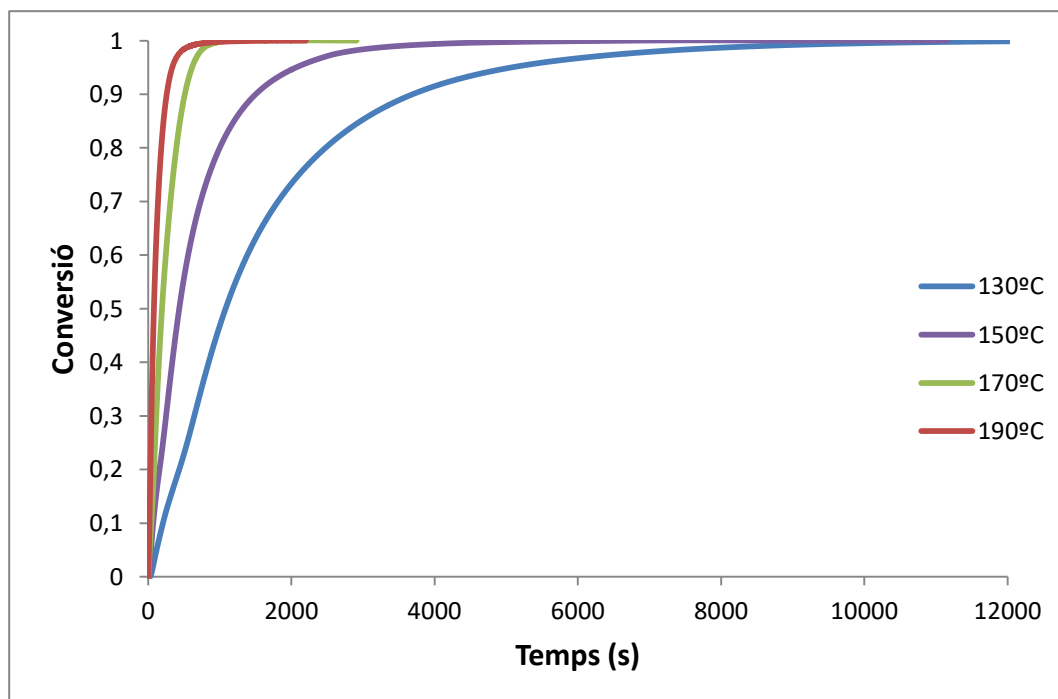
Finalment, també s'ha realitzat un estudi isotèrmic de la segona etapa a temperatures de 130, 150, 170 i 190 °C (*gràfics 24 i 25*) de la formulació HT50CEMA50 després de realitzar la primera etapa amb un fotocurat UV.

La selecció de temperatures s'ha fet per inspecció de les *gràfiques 20 i 22* i simulant el curat isotèrmic amb les dades dinàmiques la *taula 12*, amb l'objectiu d'obtenir curats complets amb temps de reacció raonables. Temps molt llargs de reacció impliquen reaccions lentes on la calor s'allibera molt lentament on sovint queden per sota del llindar de detecció del DSC. En la *taula 12* es mostren com el temps isotèrmics de curat simulat a 150°C són similars als experimentals mostrats en el *gràfic 25*. Aquest resultat mostra la validesa i utilitat de realitzar simulacions de curats isotèrmics a partir de dades dinàmiques, generalment més fàcils d'obtenir. Aquesta idea pot extrapolar-se a la determinació de les temperatures i temps de curat per a la preparació de mostres grans fora del DSC, tal com s'ha fet en aquest projecte.

En el *gràfic 24* corresponent al flux de calor s'observa, a excepció de la temperatura més alta, un doble pic. L'aparició d'un primer ombro a temps de curat baixos podria estar relacionat amb l'activació de l'iniciador DMAP. També s'observa, en els dos gràfics, que com més elevada és la temperatura, la reacció té lloc a més velocitat i en un temps més curt.



**Gràfic 24.** Flux de calor isotèrmic de la segona etapa de HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025



**Gràfic 25.** Conversió isotèrmica de la segona etapa de HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025

Les taules 15 i 16 agrupen els resultats de l'anàlisi isoconversional isotèrmic i de l'ajustament a un model de tipus autocatalític. De nou les regressions són molt bones i els



paràmetres cinètics obtinguts són relativament similars als obtinguts mitjançant el curat dual i el curat dinàmic de la segona etapa.

$$E_{HT50CEMA50(2)} \approx E_{HT50CEMA50(2\ UV)} \approx E_{HT50CEMA50(iso2\ UV)} \Rightarrow 72 \approx 70 \approx 67$$

$$k_{HT50CEMA50(2)} \approx k_{HT50CEMA50(2\ UV)} \approx k_{HT50CEMA50(iso2\ UV)} \Rightarrow 0,084 \approx 0,128 \approx 0,252$$

**Taula 15.** Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmic de la segona etapa del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 amb primera etapa amb UV

$\alpha$	E [kJ/mol]	$\ln [g(\alpha)/A]$ [min]	r	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]
0,1	62	-17,30	0,9805	16,55
0,2	67	-17,98	0,9937	17,71
0,3	68	-18,01	0,9976	18,04
0,4	68	-17,56	0,9980	17,86
0,5	67	-17,09	0,9983	17,63
0,6	67	-16,72	0,9989	17,49
0,7	67	-16,53	0,9996	17,56
0,8	68	-16,57	0,995	17,91
0,9	70	-16,86	0,9958	18,68

**Taula 16.** Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 amb primera etapa amb UV

n	m	E [kJ/mol]	$\ln A$ [min <sup>-1</sup> ]	r	$\ln k_{150^\circ C}$
1,585	0,415	67	17,78	0,9886	-1,378

Si bé no es fàcil treure conclusions definitives sobre quina de les tres metodologies emprades per determinar la cinètica de curat de la segona etapa és millor, se'n poden extreure idees. Sembla clar que l'anàlisi del segon pic en el curat dual es el pitjor mètode, ja

que malgrat el curat es seqüencial, quan aquest es realitza dinàmicament (*gràfics 20 i 21*) hi ha un cert solapament entre etapes, que no permet assegurar que les conversions calculades corresponen exactament a etapes pures. En principi, realitzar el curat dinàmic o isotèrmic després de la primera etapa UV completada, haurien de ser mètodes equivalents, si s'accepta que la cinètica dels dos tipus de curats és idèntica. Tot i això l'experiència ens mostra que realitzar curats isotèrmics és més complicat ja que és difícil detectar tota la calor de reacció, especialment al principi i al final de la reacció. Per això en principi pels sistemes estudiats es considerarà que la metodologia de curat amb la primera etapa UV i la segona dinàmicament és la més precisa. Per tant, els valors dels paràmetres cinètics associats es consideraran com als veraders (*apartat 7.3.4*).

Finalment per tal de resumir els resultats cinètics més rellevants, en el *gràfic 26* es comparen les constants de velocitat en funció de la temperatura, obtingudes a partir de les dades cinètiques mostrades en els subapartats anteriors. Es mostren aquestes dades per a totes les formulacions HTxCEMAy\_R0,25\_DMAP0,025 estudiades. De la primera etapa es mostren els resultats dels curats amb llum UV i tèrmicament de forma dinàmica i, de la segona, només les dades dinàmiques després del fotocurat de la primera etapa. En general, les constants s'han determinat utilitzant l'equació de Arrhenius i les energies d'activació i factors de freqüència globals calculats en la determinació del model directament de les dades experimentals.

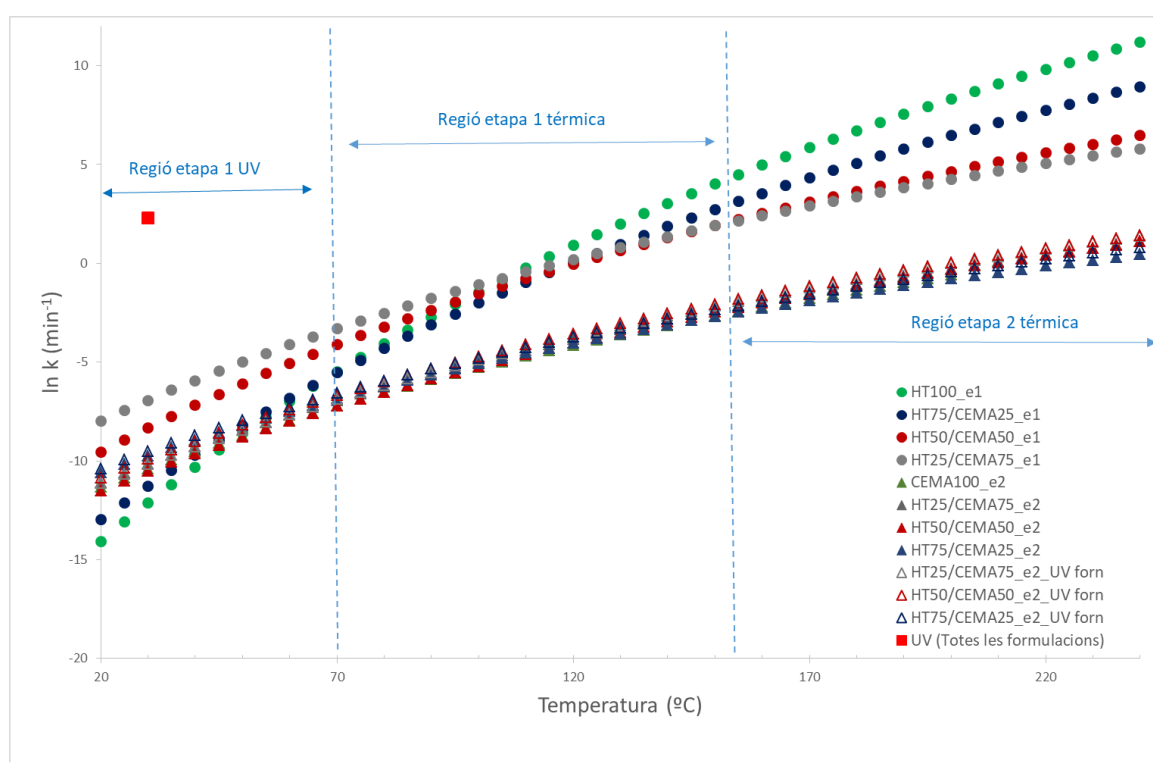
En la regió de baixes temperatures, prop de temperatura ambient considerada de 30 °C, s'observa clarament com la constant associada al fotocurat ( $k_{1,UV}$ ) és molt més gran que la constant tèrmica de la primera etapa ( $k_{1,T}$ ) i segona etapa ( $k_{2,T}$ ). Això garanteix que durant la irradiació UV només té lloc la primera etapa curat i que els materials obtinguts, parcialment curats, poden ser emmagatzemats durant temps molt llargs. També garanteix que les formulacions de partides són estables sempre i quan s'emmagatzemin protegides de la llum, cosa habitual en els materials per impressió 3D.

En la regió intermèdia de temperatures, la primera etapa de curat presenta velocitats de reacció ( $k$ ) molt més elevades que la segona. Així doncs, amb una selecció adequada de temperatures es pot fer un curat tèrmic seqüencial, activant les dues etapes a dues temperatures diferents. Al mateix temps, si després de la primera etapa i abans que s'iniciï la segona es refreda el material, aquest es podrà guardar de forma segura durant un cert temps.

En la regió d'altres temperatures es veu clarament com  $k_{1,T}$  és extremadament més gran que  $k_{2,T}$ . Això implica que durant la realització de la segona etapa a alta temperatura, els grups acrilats que hagin quedat sense reaccionar en la impressió 3D ho podran fer assolint-se un curat complet.

La *gràfica 26* també mostra com les constants de la segona etapa són quasi independents de la formulació, mentre que en la primera etapa aquestes augmenten fortament si s'augmenta el contingut d'acrilat. Aquesta darrera tendència s'inverteix a molt baixa temperatura en una regió fora del rang de treball. Tots aquest resultats son consistents amb els resultats experimentals observats prèviament.

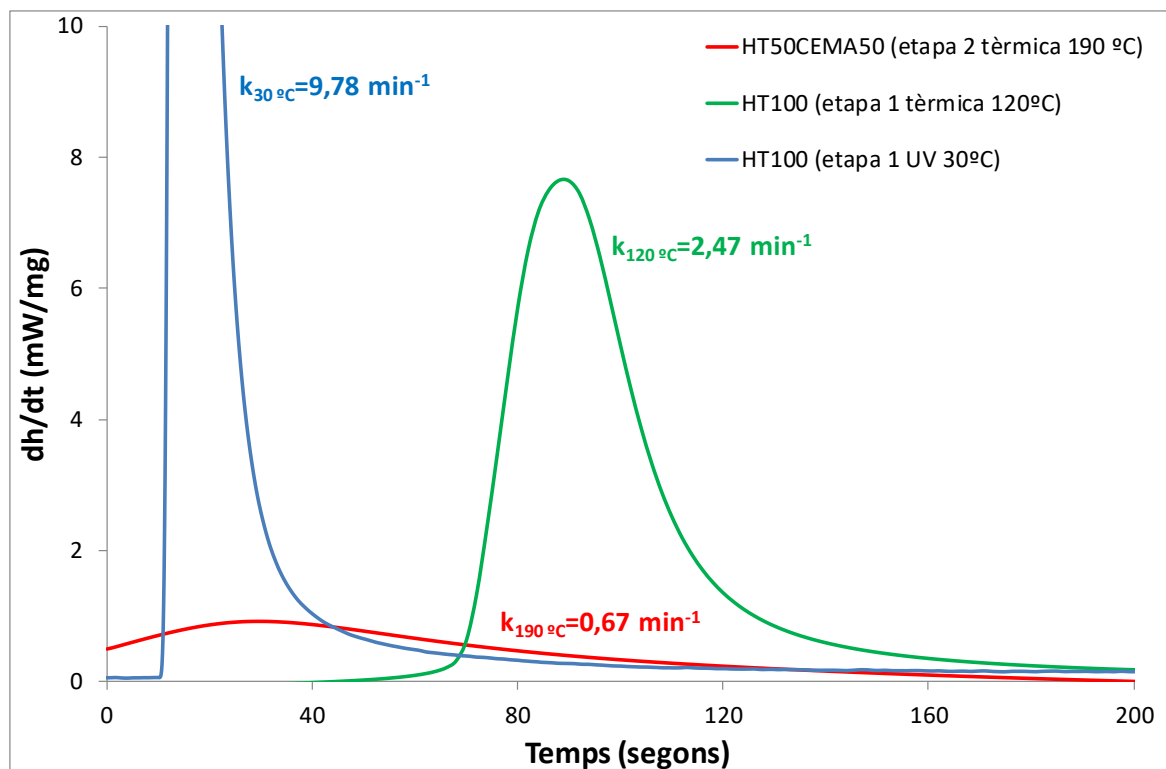
Encara de forma temptativa, el *gràfic 26* permet establir els rangs de treball per aconseguir curats seqüencials en temps raonables de reacció. La primera etapa de curat UV es podria fer a temperatura ambient i la segona etapa en un rang entre 150 i 200 °C. Si es desitja un curat seqüencial tèrmic, la primera etapa en podria realitzar a 90-120 °C i la segona de nou a uns 150-200 °C.



**Gràfic 26.** Comparativa constants de velocitat  $k$  de les dues etapes de curat per totes les formulacions  $HTxCEMAy_{R0,25\_DMAP0,025}$  estudiades.

El *gràfic 27* mostra les corbes isotèrmiques del flux de calor-temps de la formulació HT100\_R0,25 iniciada amb llum UV o tèrmicament i de la segona etapa de la formulació HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025. Els tres curats estan fets a temperatures diferents dins dels rangs de temperatures on aquests poden tenir lloc. De nou es pot observar com la primera etapa feta amb UV a 30 °C es du a terme a una velocitat molt més gran que l'etapa 2, feta a una temperatura molt més alta. Aquesta gran diferència en la cinètica de curat, junt amb que les dues etapes es poden activar a voluntat (irradiant o escalfant), són la base de que la nova família de materials presenti un curat dual seqüencial i que potencialment sigui

òptima per ser utilitzada en impressió 3D. La comparativa entre les dues etapes activades tèrmicament també mostra una gran diferència en la seva cinètica, que de nou obre les portes a preparar materials seqüencials activant les dues etapes a temperatures diferents.



**Gràfic 27.** Flux de calor isotèrmic de la segona etapa curat de HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 (etapa 2 tèrmica), del curat UV (etapa 1 UV) i del tèrmic (etapa 1 tèrmica) d'HT100\_R0,25

## 7.4. Caracterització tèrmica

En aquest apartat s'analitzen les propietats tèrmiques dels materials inicials, intermedis i finals dels sistemes duals estudiats, això com alguns paràmetres característics del curat dual. A les Taules 17, 18 i 19 es mostren les temperatures de transició vítries, els canvis de capacitat calorífica durant la transició vítria i les entalpies de reacció. Les calors totals,  $\Delta h_{tot}$ , s'han obtingut dinàmicament en el DSC. Les de la primera etapa,  $\Delta h_1$ , en el fotoDSC a 30°C i les de la segona etapa,  $\Delta h_2$ , durant un postcurat dinàmic en el DSC després de fer-se la primera etapa en el fotoDSC.

Per a calcular les entalpies de reacció teòriques de cada formulació, s'han obtingut primerament les entalpies associades al curat complet de les formulacions pures, de la resina acrílica i del sistema epoxi/anhídrid. A partir d'aquestes entalpies, s'han determinat unes calors per grup reactiu de **108 J/e C=C** i **113 J/ee**, respectivament, molt semblants a

les de la literatura [22,23] i s'han considerat les vertaderes, ja que per FTIR s'ha vist que després dels curats dinàmics les mostres estaven completament curades. Utilitzant el pesos moleculars de les dues formulacions pures, **286,73** i **298,19** g/e i tenint en compte la composició de cada formulació, s'han obtingut els càlculs teòrics per cada formulació. Per exemple, la calor teòrics de reacció associat al curat complet d'una formulació HT50CEMA50 es calcularia com:

$$\left(0,5 * \frac{108}{286,73} + 0,5 * \frac{113}{298,19}\right) * 1000 \quad (21)$$

En les *taules 17 a 19* s'observa com en general les propietats varien regularment amb la composició. En la *taula 17*, es mostra com la  $T_{g0}$  i la  $\Delta C_{p0}$  augmenten i disminueixen respectivament, en incrementar el contingut en CEMA, d'acord amb les propietats dels components purs. També s'observa com els calors totals de reacció experimentals són pràcticament iguals als teòrics, fet esperat ja que per FTIR s'ha comprovat que totes les mostres reaccionen completament.

**Taula 17.** Valors de  $T_g$  i d' $\Delta C_p$  dels materials de partida i de  $\Delta h$  del curat dual de les diferents formulacions estudiades

	$T_{g0}$	$\Delta C_{p0}$	$\Delta h_{tot,exp}(J/g)$	$\Delta h_{tot,teòrica}(J/g)$
<b>HT100</b>	-70	0,599	377	377
<b>HT75CEMA25</b>	-67	0,528	380	377
<b>HT50CEMA50</b>	-64,5	0,514	379	378
<b>HT25CEMA75</b>	-62	0,499	377	378
<b>CEMA100</b>	-59	0,48	379	379

La *taula 18* mostra com  $T_{gint}$  disminueix i  $\Delta C_{pint}$  augmenta en augmentar el contingut de CEMA. Aquests resultats poden relacionar-se amb l'efecte dilutiu que exerceix la CEMA lliure sobre la xarxa d'HT, formada durant la primera etapa.

**Taula 18.** Valors de  $T_g$  i d' $\Delta C_p$  dels materials intermedis i de  $\Delta h$  de la primera etapa de curat de les diferents formulacions estudiades

	$T_{g,int}$	$\Delta C_{p,int}$	$\Delta h_{1,exp}(J/g)$	$\Delta h_{1,teòrica}(J/g)$
<b>HT100</b>	52	0,213	378,16	377
<b>HT75CEMA25</b>	16	0,223	271	282
<b>HT50CEMA50</b>	-30	0,247	191	188
<b>HT25CEMA75</b>	-43	0,334	94,5	94
<b>CEMA100</b>	-59	0,48	379	379

Les propietats finals després de la segona etapa també mostren el comportament esperat (taula 19). Així, la  $T_{g\infty}$  augmenta fortament en augmentar el contingut en CEMA, ja que la xarxa epoxi cicloalifàtica-anhídrid és molt més rígida que l'acrílica [21,23], presentant una  $T_g$  extremadament elevada. En quan a la densitat d'entrecruaments no sembla que hi hagi d'haver diferències molt significatives en els materials finals completament curats, ja que el sistema epòxid-anhídrid actua amb funcionalitat 4 i la xarxa acrílica amb una funcionalitat lleugerament superior a 4. El fet de les calors de reacció siguin similars als teòrics, associats a la conversió completa del sistema CEMA, és indicatiu, de nou, que durant la primera etapa amb irradiació UV no ha reaccionat CEMA i que aquest ha reaccionat completament durant la segona etapa.

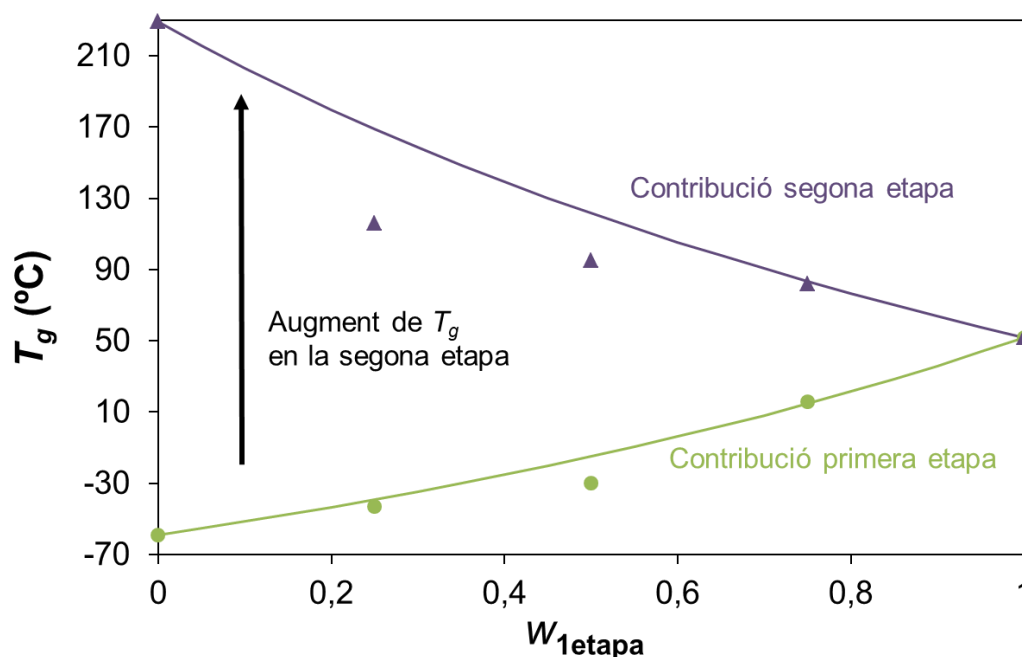
**Taula 19.** Valors de  $T_g$  i d' $\Delta C_p$  dels materials finals i de  $\Delta h$  de la segona etapa de curat de les diferents formulacions estudiades

	$T_{gf}$	$\Delta C_{pf}$	$\Delta h_{2,exp}(J/g)$	$\Delta h_{2,teòrica}(J/g)$
<b>HT100</b>	52	0,213	378,16	377
<b>HT75CEMA25</b>	92	0,163	95	95
<b>HT50CEMA50</b>	112	0,177	189	189
<b>HT25CEMA75</b>	120	0,188	282	284
<b>CEMA100</b>	229	0,194	380	379

En el *gràfic 28* es mostra amb l'objectiu de resumir les característiques de la família de materials preparats, la  $T_g$  dels materials intermedis i finals en funció de la fracció de primera etapa. També es compara els valors experimentals (símbols) amb el teòrics obtinguts amb l'equació de Fox (línies contínues), tal com s'ha explicat en l'*apartat 5.3.1*. Veiem doncs que per a la primera etapa els valors experimentals coincideixen amb la corba teòrica, a diferència de la segona etapa, on a mesura que la quantitat d'HT disminueix les  $T_g$  finals s'allunyen de la corba de Fox. L'explicació d'aquest fenomen és que part del sistema epoxi/anhídrid no s'incorpora a la xarxa interpenetrada de polímers (IPN) formada i queda segregat en una petita nanofase. Com a conseqüència les IPNs formades presenten una temperatura de transició vítria lleugerament inferior als valors esperat. Com sembla lògic la separació de fases existent es fa més evident com més CEMA conté la formulació. Aquest fenomen es confirmarà i s'aprofundirà en el seu estudi en apartats posteriors mitjançant DMA i microscòpia AFM.

El *gràfic 28* mostra l'ampli rang de propietats dels materials preparats, presentant els materials intermedis  $T_g$ s des de -59 fins 52 °C i els materials finals des de 52 fins a 229 °C. Tot i que no s'ha determinat la gelificació durant la primera etapa de curat, és conegut que en sistemes acrílics aquesta té lloc a les primeres etapes, quan la conversió és propera a valors de 0,05-0,2 [6]. Això vol dir que en funció de la composició els materials poden estar o no gelificats, fent-los aptes per a diferents aplicacions, des de materials conformables o amb propietats adhesives fins a sistemes d'impressió 3D. En aquest darrer cas es requereix que els materials gelifiquin durant la impressió, perquè tinguin prou consistència mecànica abans de la segona etapa de curat. En el *gràfic* també s'observa el fort augment que experimenta la  $T_g$ , durant la segona etapa de curat i com aquest és directament proporcional a la quantitat de CEMA que queda sense reaccionar.

El *gràfic 28* és molt útil ja que permet preveure quina composició és necessària per tal d'obtenir una determinada temperatura de transició vítria. Fins i tot en una primera aproximació es pot fer aquesta estimació amb l'equació de Fox que només requereix conèixer tres  $T_g$ s experimentals, assumint l'error derivat de l'existència d'una certa separació de fases. En referència a un dels objectius del projecte, la preparació de materials d'impressió 3D amb propietats millorades, el *gràfic* també permet ajudar en la selecció de la formulació adequada. En aquest treball s'ha seleccionat una formulació HT50CEMA50 que presenta una  $T_{gint}$  de -30 °C i una  $T_{gf}$  de 112 °C. Formulacions més riques en CEMA conduirien a  $T_g$ s finals més elevades, però els materials intermedis presentarien  $T_g$ s per sota de -30 °C, fet que possiblement faria que aquest materials no tinguin prou consistència mecànica després de l'etapa d'impressió 3D.



**Gràfic 28.** Representació  $T_g$  en funció la fracció massica de primera etapa. Les línies contínues corresponent a l'equació teòrica de Fox i els punts als valors experimentals

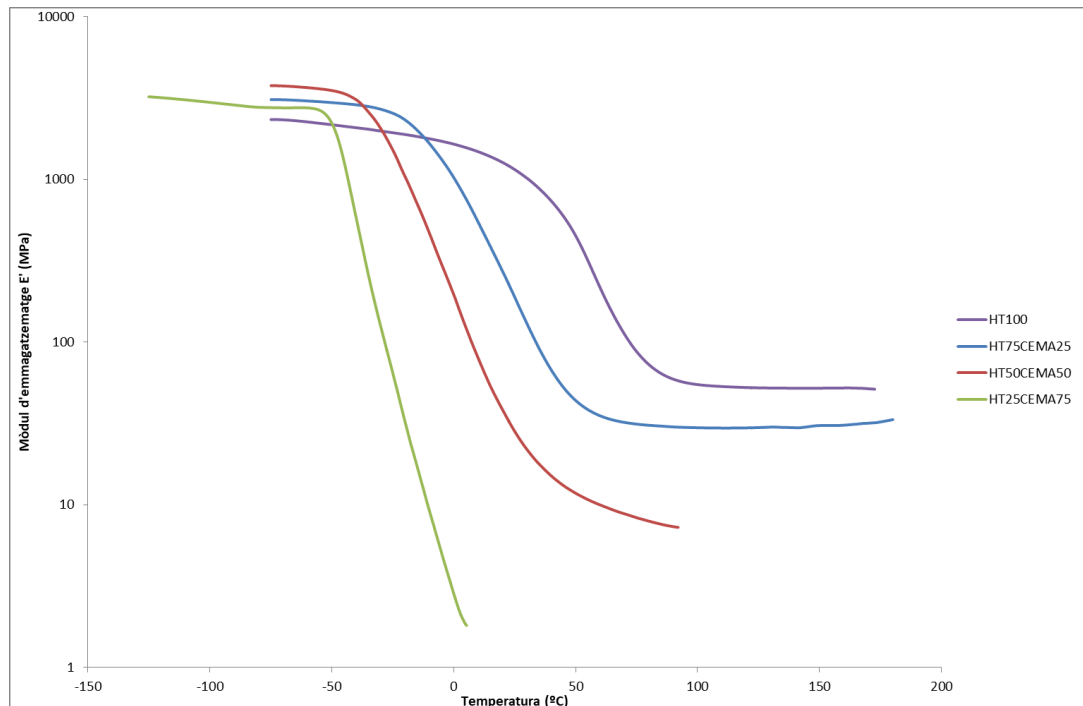
## 7.5. Anàlisi dinamomecànica

En aquest apartat s'estudien les propietats dinamomecàniques de les diferents formulacions preparades, assajades mitjançant experiments dinàmics a una velocitat d'escalfament de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  i, a una freqüència d' $1\text{ Hz}$ . S'ha realitzat l'assaig per als materials completament curats i per als intermedis.

Pel que fa l'estudi del material intermedi s'observa en el *gràfic 29* com a temperatura ambient el material ja està quasi completament relaxat, presentant valors dels mòduls d'emmagatzematge molt baixos. Les corbes  $E'$ -temperatura es desplacen cap a temperatures més altes en augmentar la concentració d'HT, ja que hi ha més xarxa formada durant la primera etapa. Els valors de les  $T_g$  obtinguts en apartats anteriors estan d'acord amb aquest resultat.

Tot i que els valors numèrics dels mòduls no són del tot representatius, ja que algunes provetes, especialment les riques en CEMA, són molt toves i es difícil controlar les seves dimensions exactes, sí que es veu amb molta claredat com el mòdul relaxat, després de la  $T_g$ , augmenta significativament en augmentar el contingut d'HT. Aquests resultats són els esperats ja que el mòdul relaxat està directament relacionat amb la densitat d'entrecreuament, que és més gran com més quantitat d'HT ha reaccionat.

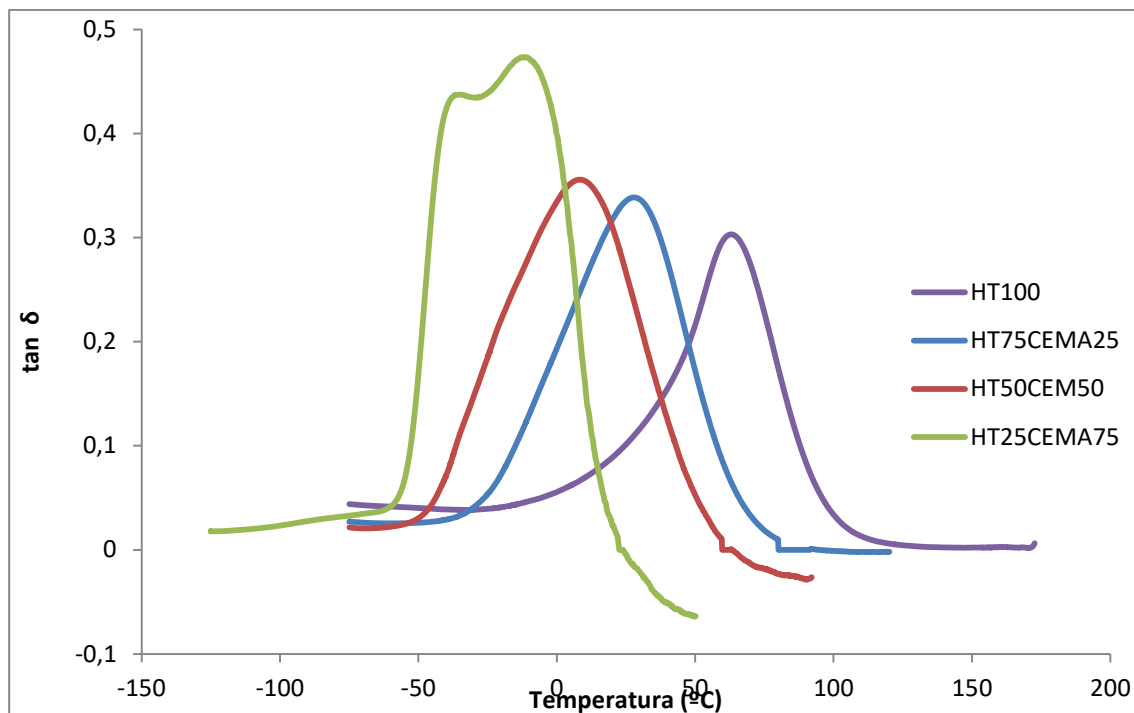




**Gràfic 29.** Mòduls d'emmagatzemament en funció de la temperatura per als materials intermedis. Com a referència s'ha inclòs la formulació final HT100

En el *gràfic 30* es pot veure la representació del factor de pèrdues en funció de la temperatura per als materials intermedis. Les temperatures dels màxims dels pics associats a les diferents formulacions són equivalents a la seva temperatura de transició vítria. Com ja s'ha comentat anteriorment en la *taula 18*, l'augment de concentració de CEMA fa disminuir la  $T_g$  ja que en el material intermedi només ha reaccionat la resina acrílica corresponent a la primera etapa. En la formulació HT25CEMA75 corresponent al material més ric amb CEMA, s'observa clarament un doble pic, que podria ser indicatiu de que el material no és homogeni. Tanmateix, la formulació final si que és homogènia, transparent i presenta una única  $T_g$ .

La representació del mòdul de pèrdues en front a la temperatura es mostra en el *gràfic 1* de *l'annex 2* ja que la informació és equivalent a la del *gràfic 29* i especialment a la del *30*.



**Gràfic 30.** Factor de pèrdues respecte a la temperatura per als materials intermedis. Com a referència s'ha inclòs la formulació final HT100

Pel el que fa als materials finals, els mòduls d'emmagatzemament i factor de pèrdues en funció de la temperatura es mostren en els gràfics 31 i 32. Tal i com ja s'ha fet amb el material intermedi, el gràfic corresponent al mòdul de pèrdues  $E''$  es mostra en el gràfic 2 de l'annex 2.

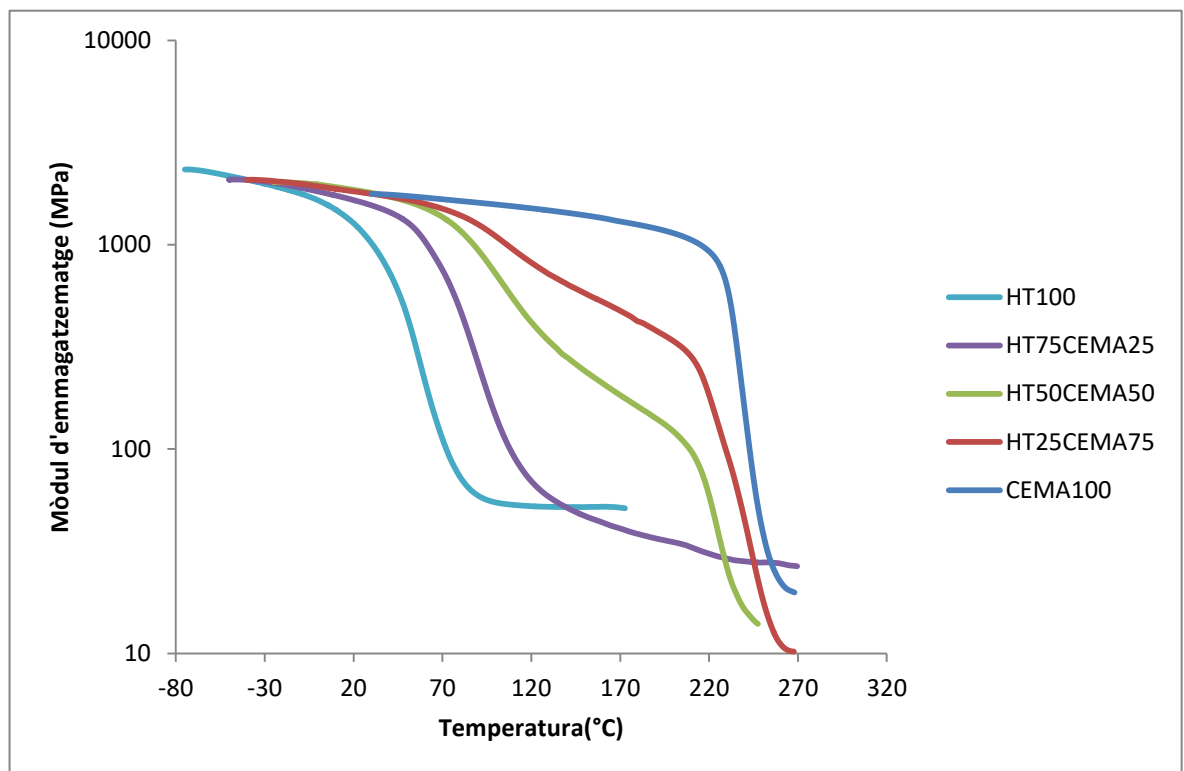
En els gràfics 31 i 32 s'observa com en augmentar la quantitat de CEMA en la formulació, les corbes DMA es desplacen a més alta temperatura, igual que succeeix amb les  $T_g$ s. Tal i com ja s'ha dit, la rígida estructura de la xarxa epòxi-anhídrid és la responsable d'aquest comportament

També s'observen clarament dues relaxacions a totes les formulacions, tret de les pures, podent-se atribuir la de baixa temperatura a l'IPN format pels acrilats i el CEMA. La d'alta temperatura es pot atribuir a una nanofase de CEMA quasi pur, ja que aquesta apareix a una temperatura similar a la de la seva relaxació. La relaxació de la fase rica en CEMA es fa més evident quan més alt és el contingut en aquest component.

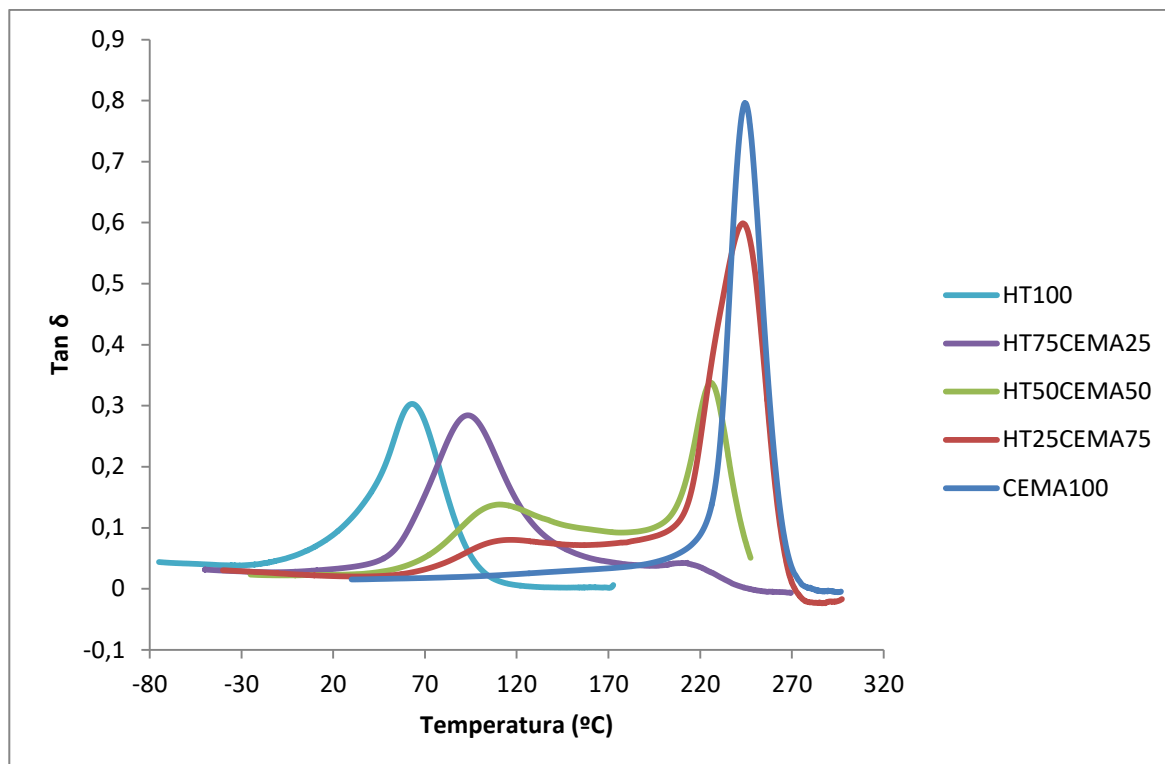
Aquests resultats són plenament consistents amb les desviacions observades prèviament entre les  $T_g$ s experimentals i les estimades amb l'equació de Fox, on es considera que no hi ha separació de fases. Es creu que es tracta d'una nanofase, com després es veurà per microscòpia AFM, perquè els materials són completament transparents. La existència d'un cert grau de separació de fases pot ser beneficiosa en certes aplicacions on es requereix que el material final tingui una certa consistència mecànica a alta temperatura. Per exemple,

una formulació d'HT100 a 150 °C està completament relaxada amb un mòdul molt baix, per contra una formulació HT50CEMA50 a la mateixa temperatura encara té un mòdul elevat, ja que la fase rica en CEMA encara no ha relaxat.

En els gràfic 31 i 32, s'observa clarament com a temperatura ambient la formulació HT100 ja està relaxant, mentre que la HT50CEMA50, que serà utilitzada posterior en la prova de concepte com a sistema dual d'impressió 3D, no ha començat a relaxar, presentant mòdul molt més elevat. Per tant i d'acord amb el resultat de DMA, cal esperar que emprar HT50CEMA50 com a substitut de l'HT100 pugui suposar una millora significativa en les propietats finals d'un material imprès en 3D.



**Gràfic 31.** Mòduls d'emmagatzemament en funció de la temperatura per als materials finals

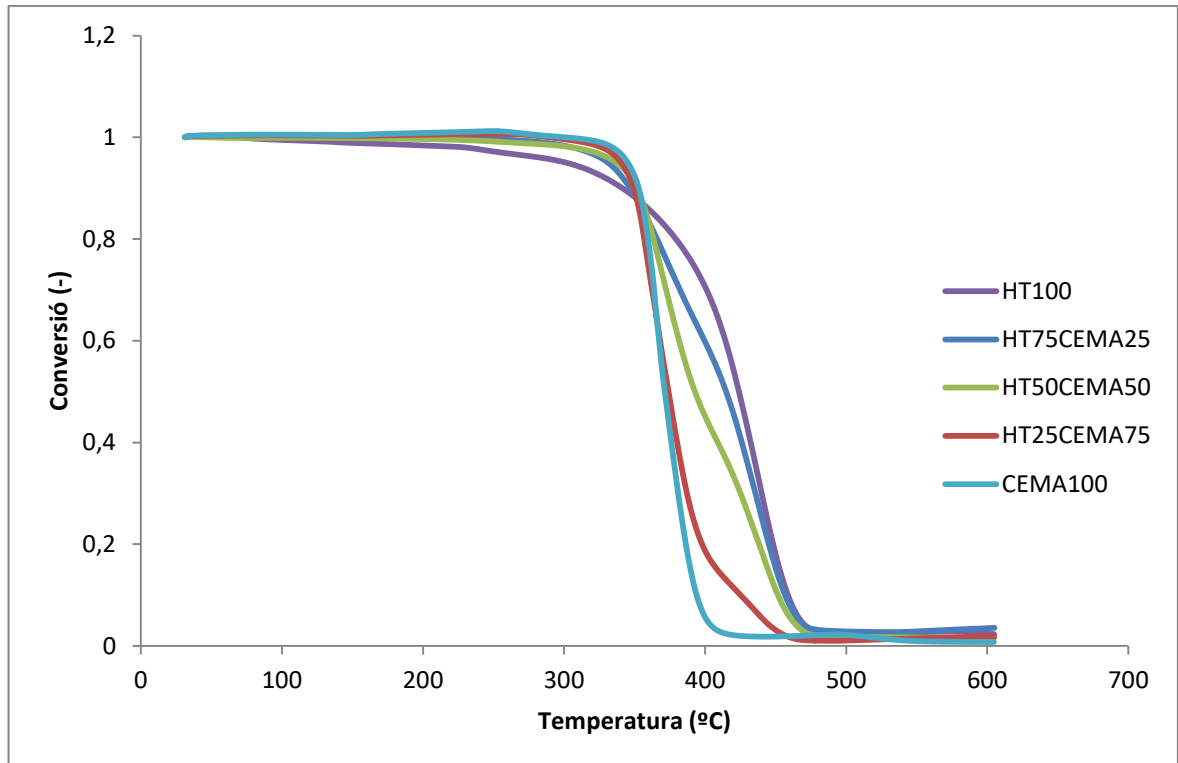


**Gràfic 32.** Factor de pèrdues respecte a la temperatura per als materials finals

Tot i que, per no estendre excessivament aquesta memòria, no s'han inclòs el gràfic del mòdul de pèrdues, una inspecció d'aquest gràfic en l'*annex 2*, mostra de nou amb claredat l'existència de separació fases i com la nanofase de CEMA relaxa en la mateixa regió que el CEMA pur. També s'observa com la temperatura del màxim de la relaxació associat a l'IPN acrilat/epòxid/anhídrid varia en funció de la composició de forma similar a la  $T_g$ , augmentant en augmentar el contingut de CEMA

## 7.6. Degradació tèrmica

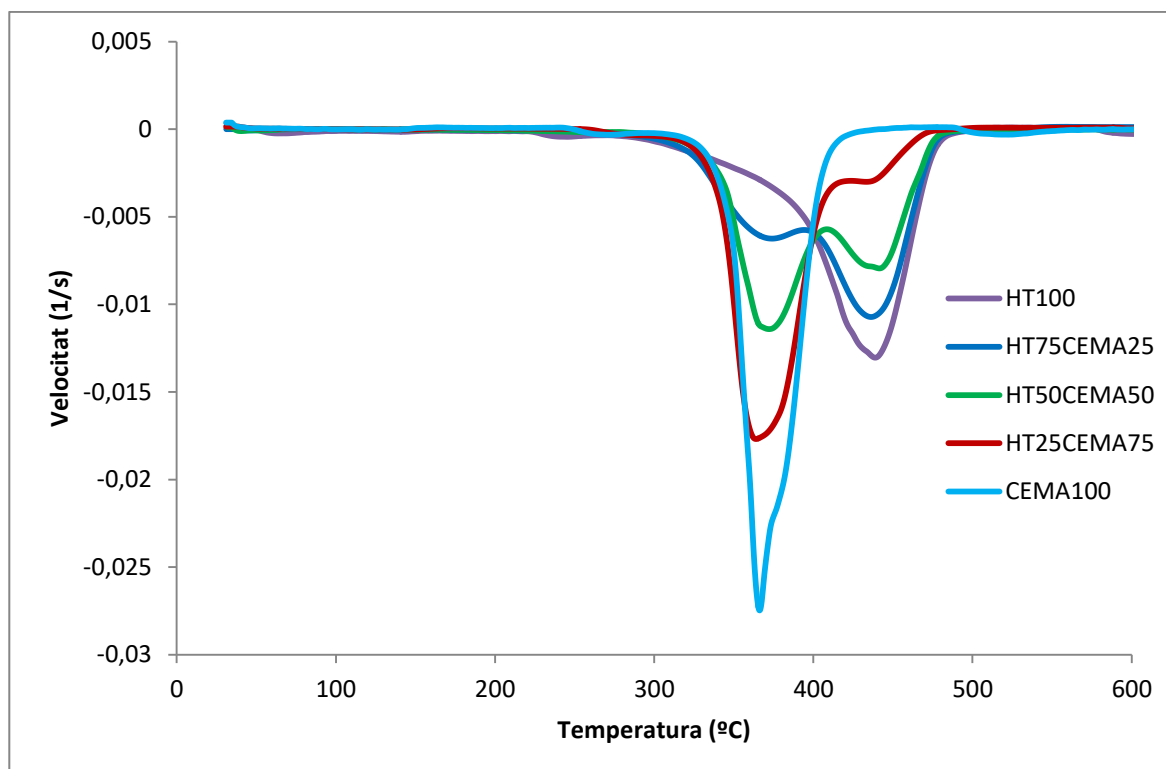
La caracterització de la degradació tèrmica s'ha realitzat utilitzant l'anàlisi termogravimètrica explicada en la secció 5.3.3. Per a determinar la degradació dels materials finals en funció de la temperatura s'ha representat les corbes de pes romanent (en forma de conversió) per a les diferents formulacions (*gràfic 33*). En les formulacions duals s'observen dues etapes de degradació, que es poden atribuir a la degradació de la xarxa epòxid/anhídrid la de baixa temperatura i, la d'alta a la degradació de la xarxa acrílica. S'observa també que els punts d'inflexió de les corbes TGA apareixen aproximadament als percentatges en pes de primera etapa que té la formulació, de forma similars al que s'observava en el *gràfic 19* corresponent al curat dual tèrmic. Aquests resultats confirmen que l'estructura formada és la d'un IPN amb poca interacció entre les dues xarxes, ja que aquestes degraden de forma quasi independent.



**Gràfic 33.** Pes romanent en tant per u en funció de la temperatura

El gràfic 34 mostra les corbes de velocitat de pèrdua de pes en funció de la temperatura i confirma de manera molt clara com la degradació té lloc en dues etapes clarament diferenciades, mostrant dos mínims de canvi de velocitat molt accentuats, que apareixen sempre a la mateixa temperatura.

El mínim associat a la xarxa CEMA apareix sempre prop del 360 °C i l'associat a la xarxa acrílica a 450 °C. En les formulacions amb més quantitat percentual de CEMA s'observen com el màxim té un petit ombro, que es pot atribuir-se temptativament a un procés de degradació una mica més complex de la xarxa CEMA, ja que també apareix en el CEMA pur.



Gràfic 34. Velocitat de pèrdua de pes en funció de la temperatura

## 7.7. Assaig solubilitat

Els assaigs de solubilitat han acabat de provar que durant el curat dual de les formulacions es formen dues xarxes independents (una en cada etapa) sense enllaços covalents entre elles amb una estructura típica d'IPN (xarxes interpenetrades de polímers). Tot i això les dues xarxes s'espera que es trobin ben compatibilitzades a través d'interaccions per pont d'hidrogen, existents entre els oxígens carbonílics del CEMA i les amines dels grups uretans dels acrilats [21].

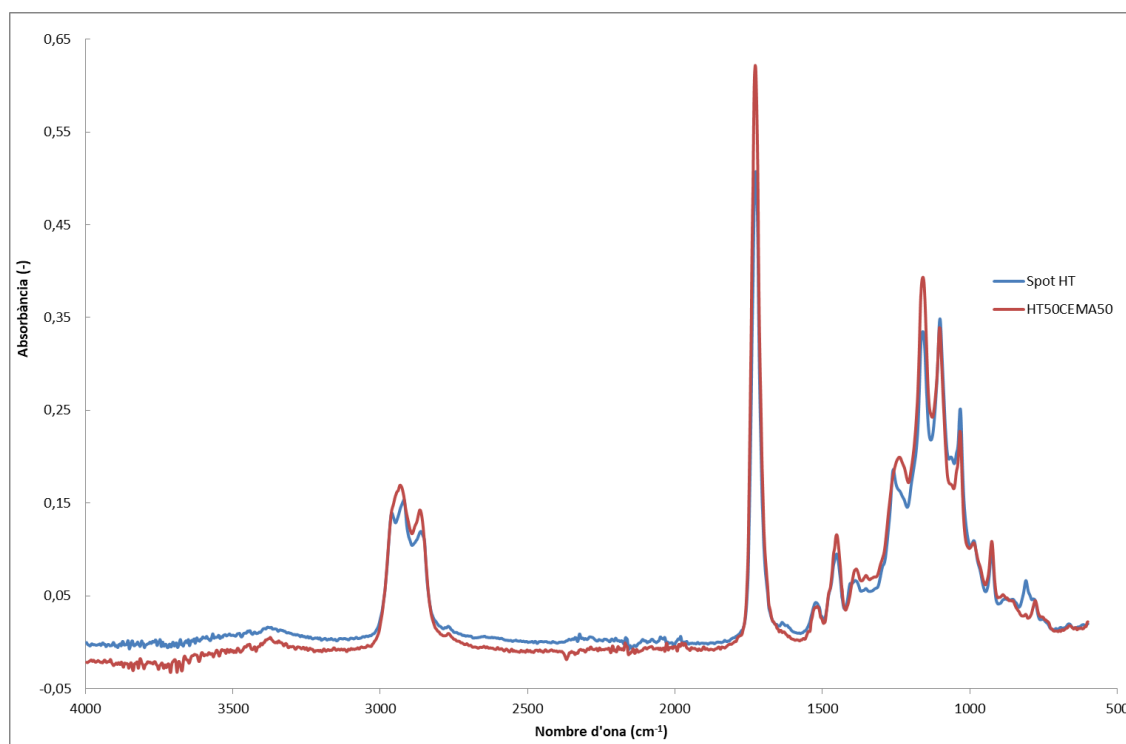
Així doncs s'ha decidit comprovar la solubilitat dels materials finals i intermedis per a les diferents formulacions. S'espera, si el sistema és seqüencial, que en els materials intermedis la part no reaccionada, és a dir el CEMA, sigui totalment soluble. Els materials finals haurien de ser completament insolubles si el curat és complet i tot el material està incorporat a la xarxa. Per tant, la fracció soluble teòrica esperada, per als materials intermedis hauria de ser igual a la fracció de CEMA i per als materials finals hauria de valer zero.

Per a realitzar l'assaig s'ha seguit el procediment explicat en l'apartat 5.3.7 i s'ha obtingut els resultats mostrats en les taules 20 i 21. En la taula 20 s'observa com la fracció soluble experimental i teòrica són quasi idèntiques indicant que el sistema és perfectament seqüencial i que les dues xarxes són independents.

**Taula 20.** Comparació entre fraccions solubles per les formulacions en l'estat intermedi

	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Fracció soluble (%)	Fracció soluble teòrica (%)
<b>HT25CEMA75</b>	159,66	36,05	77,42	75
<b>HT50CEMA50</b>	151,42	74,6	50,73	50
<b>HT75CEMA25</b>	163,18	122,71	24,8	25

En el *gràfic 35* es compara l'espectre FTIR d'una mostra d'HT pur completament reaccionada (a 30 °C amb irradiació UV) amb la fracció sòlida (gelificada) d'una formulació d'HT50CEMA50, després de la primera etapa de curat i d'haver-se extret la part soluble de la mostra. S'observa com els espectres són pràcticament idèntics, amb les mateixes bandes característiques. Això confirma, un altre cop, que en sistemes duals la part reaccionada (insoluble) només conté Spot HT pur i que per tant durant la primera etapa no reacciona res de CEMA.

**Gràfic 35.** Comparativa dels espectres FTIR de Spot HT pur reaccionant i de la fracció insoluble d'HT50CEMA50 intermedi

En la *taula 21*, que correspon als materials finals, s'observa com no hi ha material soluble considerant un error experimental. Aquest resultat si bé no garanteix que el curat sigui complet, cosa que si s'ha observat per FTIR, si garanteix que tot el material està incorporat a la xarxa i per tant no s'espera que pugui haver-hi migracions de material al llarg del temps. Per altra banda, el fet de que les formulacions riques amb CEMA també són completament insolubles, indica que la quantitat de CEMA segregat forma una nanofase també forma una xarxa insoluble perfectament reticulada.

Les petites diferències entre els percentatges de pèrdua de pes teòric i experimental poden ser degudes a que el material hagi absorbit una mica d'humitat de l'ambient, tot i que en principi s'han assecat les mostres extretes del dissolvent amb el forn de buit a temperatura. Un pes menor de l'esperat pot ser explicat per petits errors a l'hora de traslladar el material del filtre a un vas de precipitats

**Taula 21.** Comparació pesos inicials i finals per formulacions en l'estat final

	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Fracció soluble (%)	Fracció soluble teòrica (%)
<b>HT25CEMA75</b>	124,6	118,9	4,57	0
<b>HT50CEMA50</b>	160,55	157,2	2,09	0
<b>HT75CEMA25</b>	127,64	131,32	-2,89	0

L'espectre de FTIR (figura no mostrada) dels materials finals completament reaccionats i de les fraccions insolubles són idèntics, indicant de nou que el curat es complet i que tot el material està incorporat a la xarxa.

## 7.8. Estabilitat

Des de un punt de vista pràctic i pensant en una formulació que es pugui comercialitzar com a sistema d'impressió 3D, l'estabilitat de la formulació de partida al llarg del temps és crucial. En cas de que el sistema no sigui suficientment estable per a comercialitzar el producte s'hauria de preparar una formulació bicomponent, és a dir comercialitzar dos pots, un de protegit de la llum on hi hauria l'HT pur i un altre amb la CEMA. Els dos components s'haurien de mesclar en la proporció adequada en el moment d'imprimir.

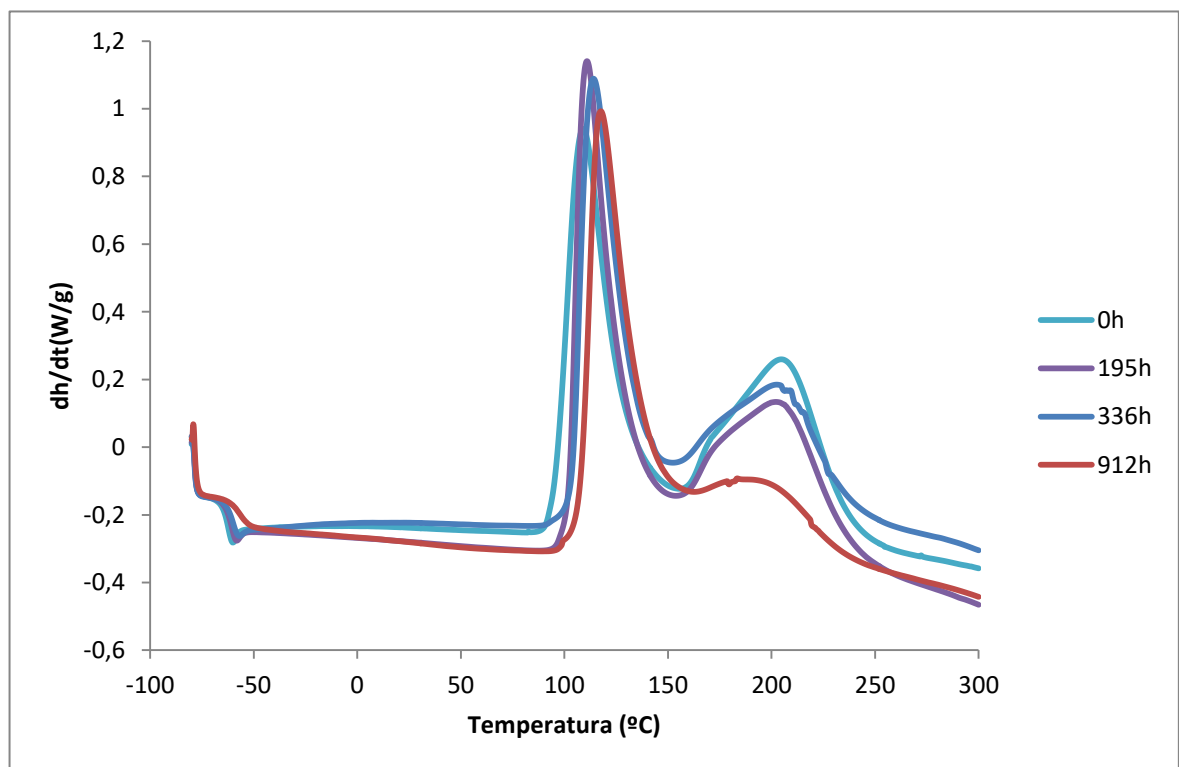
En aquest apartat s'estudia l'estabilitat de la formulació de partida HT50CEMA50 sense haver fet reaccionar cap de les dues etapes. Per tal de fer aquest estudi s'han preparat la formulació 50/50 amb DMAP con iniciador de la segona etapa i s'ha emmagatzemat en un recipient protegit de la llum a 30 °C. Per tal de veure si es pot incrementar l'estabilitat també



s'ha preparar una formulació on el DMAP s'ha reemplaçat per la base latent BGD.

L'estabilitat s'ha avaluat postcurant en el DSC a 10 K/min mostres emmagatzemades durant diferents temps i determinant la seva  $T_g$  i calor residual. La pèrdua d'estabilitat es posa de manifest com un augment de la  $T_g$  o com la conseqüent disminució de la calor residual.

En el *gràfic 36* es mostren a modus d'exemple alguns postcurats calorimètrics. S'observa només a molts llargs temps d'emmagatzament un lleuger augment de la  $T_g$  i una disminució del pic exotèrmic a alta temperatura corresponent a la segona etapa (condensació epoxi-anhídrid). La intensitat del pic associat a l'HT (baixa temperatura) romà quasi inalterable al llarg del temps, tot que es modifica lleugerament la posició i forma, indicatiu de que malgrat l'HT no reacciona durant l'emmagatzament si hi ha una petita interacció entre els components de la mescla.



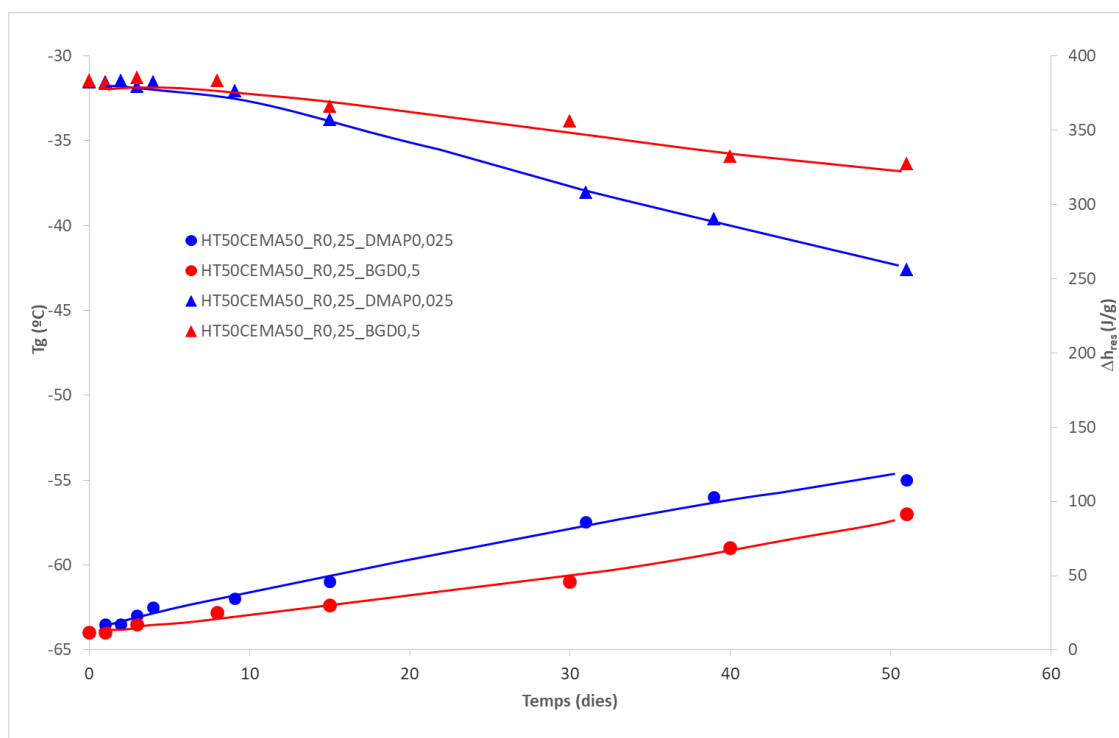
**Gràfic 36.** Fluxos de calor de HT50CEMA50 amb DMAP a 10K/min després de diferents períodes de temps a 30 °C

Tal com s'ha comentat, amb l'objectiu de millorar l'estabilitat del material es va optar per canviar l'iniciador tèrmic DMAP de la segona etapa per l'iniciador no comercial BGD (base latent) descrit en l'*apartat 5.1.5*. Aquest iniciador està encapsulat i en principi requereix més temps i temperatura per alliberar el principi actiu que conté, que és també la DMAP. Mitjançant curats dinàmics s'ha observat com en els sistemes que contenen BGD la segona etapa de curat comença a més alta temperatura que en els sistemes que contenen DMAP (*gràfic DSC en l'annex 3*). Els materials finals obtinguts amb aquests dos iniciadors s'ha vist

per DMA que presenten propietats quasi idèntiques, amb la qual cosa es considera que els dos iniciadors poden ser intercanviables si és necessari (*gràfics DMA en l'annex 3*).

En el *gràfic 37* es mostra l'avaluació de la  $T_g$  (rodones) i la calor residual (triangles) en funció del temps d'emmagatzemament, per els dos iniciadors estudiats.

En general, s'observa com a temps baixos, per sota dels 15 dies, ambdós formulacions són molt estables i a mesura que avança el temps es perd una mica l'estabilitat, augmentant lleugerament  $T_g$  i disminuint també lleugerament la calor residual. En qualsevol cas fins i tot als temps més llargs estudiats la pèrdua d'estabilitat és limitada, mantenint-se les formulacions perfectament líquides i aptes per ser impreses en 3D. Comparant els dos iniciadors, es pot observar, tal com era d'esperar, que la formulació amb la base latent BGD, és més estable que la que conté DMAP sense encapsular, tot i que les diferències són més petites de l'esperat.



**Gràfic 37.** Variació de la  $T_g$  i la calor residual ( $\Delta h_{res}$ ) en funció del temps d'emmagatzemament a 30 °C per la formulació HT50CEMA50 amb DMAP i BGD com a iniciadors de la segona etapa

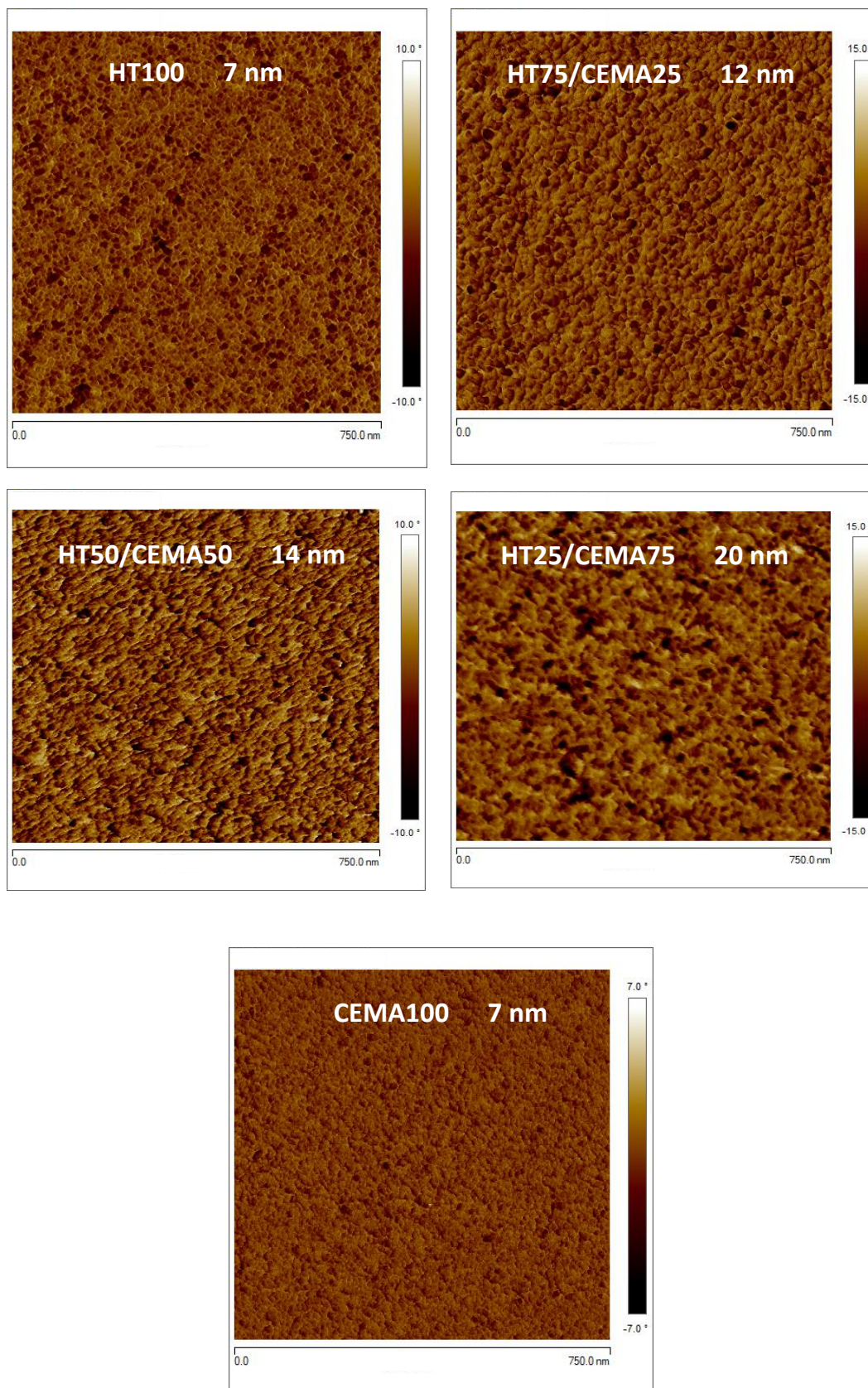
De l'estudi d'estabilitat es pot resumir que les formulacions preparades són estables fins a temps molt elevats, fent-les òptimes per a sistemes comercials d'impressió 3D. Si es desitja augmentar més l'estabilitat, les formulacions poden ser guardades en nevera o congelador i també es pot reemplaçar DMAP per BGD, tot i que en aquest darrer cas la millora no sembla compensar el sobrecost de preparar del BGD.

## 7.9. Microscòpia AFM

Un cop vist en varies de les anàlisis realitzades la possible existència de dues fases, temptativament assignades una, la majoritària, a la xarxa interpenetrada acrilat/epoxi/anhídrid i una altre, la minoritària, a una fracció de xarxa epoxi/anhídrid segregada, s'ha procedit a estudiar per microscòpia AFM la morfologia de les diferents formulacions. En la *figura 27* es pot observar com tots els sistemes son macroscòpicament homogenis sense separació de fases en aquest nivell, d'acord amb el fet de que totes les mostres són transparents.

L'observació detallada de las micrografies mostra com els materials purs, acrilat i epoxi/anhídrid, presenten una nanoestructura d'uns 7 nm, característica de moltes morfologies formades mitjançant polimeritzacions en cadena [14]. Aquesta nanoestructura incrementa la seva mida progressivament en incrementar el contingut en CEMA fins arribant als 20 nm en la formulació 75/25. Aquest resultat estaria d'acord amb els resultats de DMA on s'observen dues relaxacions, i es podrien interpretar com l'existència d'una separació de fases a nivell nanomètric. Una fase correspondria a la xarxa acrilat/epoxi /anhídrid i l'altre a una fracció de xarxa epoxi/anhídrid segregada. La primera xarxa relaxaria a temperatura variable en funció del contingut de CEMA i la segona a temperatura pràcticament constant en el mateix rang on ho fa la xarxa epoxi/anhídrid pura (*gràfic 32*).

Les desviacions observades en els valors de les  $T_g$ s de les mostres riques en CEMA respecte a les que preveuen l'equació de Fox (*gràfic 28*), confirmen aquest resultat.

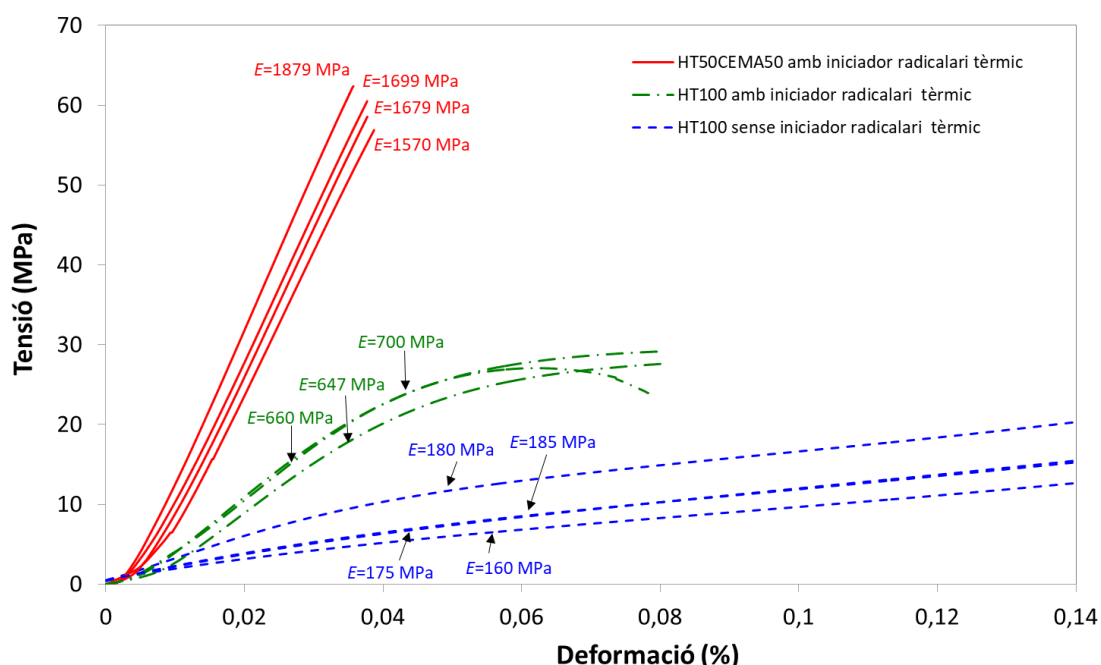


**Figura 27.** Micrografies obtingudes per AFM de les diferents formulacions estudiades

## 7.10. Propietats mecàniques

Finalment, i com a prova de concepte de la viabilitat de la nova família de materials duals com a sistema d'impressió 3D, s'han imprès provetes de la formulació HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025 i s'ha realitzat assaigs de compressió seguint la metodologia explicada en l'apartat 5.3.9. Per comparar resultats, s'han imprès també provetes d'HT100 amb i sense iniciador tèrmic radicalari i s'han assajat a compressió. En el gràfic 38 es mostren les corbes de tensió-deformació de totes les mostres assajades (entre 3 i 4 provetes per formulació) i els valors del mòdul de Young obtinguts en la regió del comportament lineal. En general observa una bona reproductibilitat dels assaigs, presentant totes les provetes de la mateixa formulació un comportament similar

La millora de propietats obtinguda afegint-hi l'iniciador tèrmic radicalari, perquè el curat de la primera etapa es completés durant la segona etapa i d'un sistema epoxi/anhídrid per convertir el material en dual, és molt remarcable. Afegir només l'Iniciador tèrmic radicalari LUPEROX 531M6 suposa un augment directe del prop del **300%** en el mòdul de Young, que passa d'un valor mitjà de 175 MPa fins a 669 MPa. Afegir un 50% de CEMA suposa un augment addicional del mòdul en més del **150%** passant aquest de 669 MPa fins a 1706 MPa. D'acord amb aquest resultats, l'addició conjunta de l'iniciador radicalari tèrmic i de CEMA a la formulació comercial d'HT, proposada en aquest projecte, implica una millora de quasi el **900%** en termes de mòdul de Young a compressió.



**Gràfic 38.** Comparativa corbes tensió-deformació i mòduls de Young a compressió de les formulacions HT100 pura amb i sense iniciador tèrmic radicalari i HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025

## 7.11. Impressió 3D

Finalment s'ha procedit a comprovar qualitativament les implicacions que pot tenir en quan a resolució la utilització de les noves formulacions en sistemes de impressió 3D. Per això s'ha imprès una peça de geometria complexa de la formulació HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025. La peça impresa correspon a una representació del físic alemany Albert Einstein.

La mostra s'ha imprès (*figura 28*) afegint-hi un colorant vermell per controlar la penetració de la llum a la resina i el gruix de la capa, fixat en 75 micres. El temps d'exposició s'ha establert per tal d'assegurar l'adhesió entre capes i s'ha variat des de 6 segons en les capes inferiors fins a 12 segons en les capes externes.

En la *figura 28*, es pot apreciar com s'ha obtingut, tot i que es distingeix alguna capa individual, una bona precisió, tant abans com després de la segona etapa de curat. S'ha observat també com el bust d'Einstein guanya coloració i incrementa fortament la seva duresa després de la segona etapa de curat tèrmic, com era d'esperar. Per altre banda no s'aprecia cap pèrdua significativa del detall i resolució del bust després de la segona etapa de curat.



**Figura 28.** Bust del Dr. Einstein imprès amb la formulació HT50CEMA50\_R0,25\_DMAP0,025. Bust de l'esquerra després de la primera etapa (impressora) i el de la dreta després de la segona etapa (forn).

## 8. Avaluació i impacte mediambiental

Aquest projecte s'ha realitzat tenint en compte els aspectes mediambientals adients i d'acord amb els conceptes de sostenibilitat marcats com a directriu per la ETSEIB.

Durant els experiments realitzats al laboratori s'ha tingut en compte les separacions dels residus adients i s'han dipositat en els dipòsits habilitats segons la normativa. Aquests dipòsits a posteriori s'han enviat a les plantes d'eliminació pertinents, realitzant els tractaments necessaris per minimitzar el seu impacte mediambiental.

Pel que fa al material final obtingut és un material que no allibera substàncies volàtils durant les dues etapes del curat i que, com s'ha comprovat, és totalment insoluble. La seva insolubilitat ens permet assegurar que no es produiran migracions del material cap a un medi exterior, evitant qualsevol risc de contaminació no desitjat.

Si es desitja preparar materials per impressió 3D mitjançant la metodologia proposada, encara més respectuosos amb el medi ambient, es podrien reemplaçar alguns dels monòmers utilitzats, per monòmers procedents de fonts renovables, com per exemple utilitzar derivats de l'eugenol amb grups terminals epòxid o vinil [27].

## 9. Avaluació econòmica

Per a poder avaluar el cost del projecte s'ha realitzat un estudi econòmic tenint en compte tot aquelles proves o aspectes que han generat algun tipus de despesa. S'ha decidit separar les despeses en tres grups principals: despeses d'instrumentació, de reactius i de personal.

Pel que fa a les despeses d'instrumentació (*taula 22*) s'ha considerat els costos dels assajos realitzats en centres exteriors i, en el cas dels realitzats amb instrumentació present al laboratori de termodinàmica, s'ha valorat el cost que hagués tingut si aquests s'haguessin realitzat en un centre de serveis científic-tèrmics.

*Taula 22. Detall despeses d'instrumentació*

Equipament	Nº d'assajos	Preu per assaig (€)	Preu total (€)
DSC	90	50	4.500
DMA	10	100	1.000
TGA	3	50	150
FTIR	15	35	525
Microcòpia AFM	5	100	500
Assaig compressió	11	50	550
Assaig solubilitat	6	50	300
Impressió provetes 3D	11	50	550
Impressió Bust 3D	1	100	100
<b>Preu total</b>			<b>7.175,0</b>

Les despeses dels reactius s'han calculat en funció de la quantitat de cada producte utilitzat per a realitzar els assajos corresponents. Els preus de cada material s'han extret dels catàlegs de preus dels corresponents proveïdors. Es mostren en la *taula 23*.

*Taula 23. Detall despeses de reactius*

Material	Quantitat (kg)	Preu per kg (€/kg)	Preu total (€)
Spot HT	3	74	222
Luperox 531 M60 (R)	0,025	154	3,85
Epoxi (CE)	1	135	135



<b>Anhídrid (MA)</b>	1	164	164
<b>Iniciador DMAP</b>	0,01	1890	18,9
<b>Iniciador BGD</b>	0,005	2200	12,5
<b>Preu total</b>			<b>556,25</b>

Finalment, en les despeses de personal (*taula 24*) s'ha considerat l'equip de recerca format per dos directors i un investigador tècnic. Per a determinar les hores dedicades al projecte s'ha tingut en compte, per una banda, les necessàries pel director per a formar al tècnic sobre conceptes teòrics del projecte i pràctics com per exemple la utilització dels aparells i la interpretació de les dades obtingudes. També cal afegir-li les necessàries a la supervisió del projecte. Pel que correspon a les hores emprades pel tècnic s'ha tingut en compte les destinades a la recerca bibliogràfica, desenvolupament de la fase experimental, tractament de dades i la interpretació d'aquestes. També s'ha comptabilitzat les necessàries per a la redacció de l'informe. Per als directors s'ha estimat un total de 45 h, mentre que pel tècnic s'ha estimat en 260 hores.

*Taula 24. Detall despeses de personal*

<b>Equip</b>	<b>Hores</b>	<b>Preu per hora (€/h)</b>	<b>Preu total (€)</b>
<b>Directors</b>	60	40	2.400
<b>Investigador</b>	260	10,5	2.730
<b>Preu total</b>			<b>5.130,0</b>

Tenint en compte les despeses totals calculades a les taules i, a més a més, uns 500 € de despeses d'altres tipus obtenim un total de **13.361,25 €**

## Conclusions

- S'ha preparat i caracteritzat una nova família de materials termostables mitjançant un curat dual seqüencial, consistent en una primera etapa a temperatura ambient de fotopolimerització radicalària d'una formulació acrílica, seguida d'una segona etapa de condensació epoxi-anhídrid a alta temperatura. La diferent activació de les dues etapes de curat, amb llum la primera i tèrmicament la segona, i el fet de que les dues etapes de curat s'activin a demanda, permet obtenir un curat perfectament seqüencial, així com materials de partida i intermedis estables durant el seu l'emmagatzement
- L'adició d'una segona etapa de curat junt amb un iniciador tèrmic radicalari, permet millorar substancialment les propietats tèrmiques i mecàniques de les formulacions acríliques comercials emprades en sistemes d'impressió 3D, que tradicionalment presenten poca homogeneïtat, curat incomplet i baixes propietats mecàniques. L'iniciador radicalari tèrmic es el responsable de que els acrilats que no han reaccionat durant la impressió, ho facin durant la segona etapa de curat a alta temperatura. El sistema epoxi-anhídrid afegit a les formulacions permet augmentar substancialment la temperatura de transició vítria dels materials, presentant aquests unes elevades propietats a temperatura ambient, associades al seu estat vitri, molt superiors a les que tenen les formulacions acríliques comercials que en aquestes condicions es troben parcialment relaxades.
- Alternativament i quan no es disposa d'un sistema d'irradiació, la nova família de materials, gràcies a l'iniciador tèrmic afegit, pot ser preparada mitjançant dues etapes seqüencials activades tèrmicament a diferents temperatures. La primera etapa es pot realitzar a temperatures moderades, sense que s'iniciï la segona, i aquesta última a temperatures més elevades.
- En funció de la seva composició, els nous materials preparats, presenten un ampli rang de propietats després de les dues etapes de curat, que els fan òptims per múltiples aplicacions, com per exemple en el camp del prototipatge, dels adhesius o del materials estructurals d'altres prestacions.

## Agraïments

En primer lloc m'agradaria agrair a tota aquella gent que m'ha donat suport i m'ha ajudat a superar tots els obstacles que se m'han presentat en aquests llargs quatre anys i mig de carrera. Als meus pares, la meva germana i a la Judit que m'han animat en els moments més difícils i m'han ajudat a valorar i gaudir els moments bons. Als meus amics de tota la vida de Sant Cugat i els grans amics que m'emporto de la facultat. Gràcies.

També m'agradaria agrair l'Osman Konuray per resoldre'm els dubtes sorgits durant la realització de les diferents proves al laboratori. Amb especial estima també necessito agrair al director d'aquest projecte Xavier Ramis, per haver-me permès realitzar aquest projecte que tant he gaudit i, per haver estat sempre tan atent i disposat a ajudar amb el que calgués perquè tot arribés a bon port. Moltes gràcies.

## 10. Bibliografia

- [1] S.A. Baeurle, Stephan, A. Hotta, A.A. Gusev, *On the glassy state of multiphase and pure polymer materials*, *Polymer* 47 (2006) 6243-6253.
- [2] A. Turi, Edith, *Thermal characterization of polymeric materials*, Academic Press: New York, (1997).
- [3] .P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker: New York, (2002).
- [4] J.B. Enns, J.K. Gillham, *Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets*, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 2567-2591.
- [5] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2004-2012.
- [6] G. Gonzalez, X. Fernandez-Francos, A. Serra, M. Sangermano, X. Ramis, *Environmentally-friendly processing of thermosets by two-stage sequential aza-Michael addition and free-radical polymerization of amine-acrylate mixtures*, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6987-6997.
- [7] O. Konuray, N. Areny, J. M. Morancho, X. Fernández-Francos, A. Serra, X. Ramis, *Preparation and characterization of dual-curable off-stoichiometric amine-epoxy thermosets with latent reactivity*, *Polymer* 146 (2018) 42-52.
- [8] J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, Polymerization and Photocuring - Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers: Munich, (1995).
- [9] G.G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed., Wiley: New York (2004).
- [10] T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I.A. Koppel, *Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media. 2.1 Self-Consistent Basicity Scale in THF Solution Ranging from 2-Methoxypyridine to EtP1(pyrr) Phosphazene*, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 1873-1881.
- [11] A.O. Konuray, X. Fernández-Francos, X. Ramis, *Curing kinetic and characterization of dual-curable thiol-acrylate-epoxy thermosets with latent reactivity*, *React. Funct. Polym.* 122 (2018) 6067
- [12] "Analitzador tèrmic dinàmic-mecànic (DMTA)" Serveis Científicotècnics de la UPC [https://www.upc.edu/sct/equip\\_54\\_analitzador-termic-dinamic-mecanic-dmta.html](https://www.upc.edu/sct/equip_54_analitzador-termic-dinamic-mecanic-dmta.html)  
[Consultat: Novembre 2019]

- [13] J. Bonada, A. Muguruza, X. Fernández-Francos, X. Ramis, *Optimisation procedure for additive manufacturing processes based on mask image projection to improve Z accuracy and resolution*, J. Manuf. Processes 31 (2018) 689-702.
- [14] H. Builes, A. Tercjak, I. Mondragon, *Nanostructured unsaturated polyester modified with poly[(ethylene oxide)-b-(propylene oxide)-b-(ethylene oxide)] triblock copolymer*, Polymer 53 (2012) 3669-367
- [15] M. Flores, X. Fernandez-Francos, X. Ramis, A. Serra, *Novel epoxyanhydride thermosets modified with a hyperbranched polyester as toughness enhancer*, Thermochim. Acta 544 (2012) 17-26.
- [16] S. Montserrat, G. Andreu, P. Cortés, Y. Calventus, P. Colomer, J.M. Hutchinson, J. Malek, *Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. I. Influence on the cure kinetics*, J Appl Polym Sci. 61 (1996) 1663-74.
- [17] A.W. Coats, J.P. Redfern, *Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data*, Nature 201 (1964) 68-69.
- [18] J.-S. Kim, S.-T. Noh, J.-O. Kweon, B.-S. Cho, *Photopolymerization kinetic studies of UV-curable sulfur-containing difunctional acrylate monomers using photo-DSC*, Macromol. Research. 23 (2015) 341-349.
- [19] C. Decker, *Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing*, Macromol. Rapid Commun. 23 (2002) 1067-1093.
- [20] J. Bonada, A. Muguruza, X. Fernández-Francos, X. Ramis. *Influence of exposure time on mechanical properties and photocuring conversion ratios for photosensitive materials used in additive manufacturing*, Procedia Manufacturing 13 (2017) 762-769.
- [21] O. Konuray, F. Di Donato, M. Sangermano, J. Bonada, A. Tercjak, X. Fernández-Francos, A. Serra, X. Ramis, *Dual-curable stereolithography resins for superior thermomechanical properties*, Exp. Polym Let. (2019) pendent acceptació
- [22] A. C. Uzcategui, A. Muralidharan, V.L. Ferguson, S.J. Bryant, R.R. McLeod, *Acrylate-Based Resin for Stereolithography*, Adv. Eng. Mater. 20 (2018) 1800876.
- [23] A. Belmonte, F. Dabritz, X. Ramis, A. Serra, B. Voit, 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. 52 (2014) 1227-1242.
- [24] C. Decker, A.D. Jenkins, *Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations*, Macromolecules. 18 (1985) 1241-1244.
- [25] G.A. Miller, L. Gou, V. Narayanan, A.B. Scranton. *Modeling of photobleaching for the*

*photoinitiation of thick polymerization Systems*. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 40 (2002) 793-808.

- [26] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Kinetics in Solids*, Annu. Rev. Phys. Chem. 48 (1997) 125-149.
- [27] D. Guzmán, X. Ramis, X. Fernández-Francos, S. De la Flor, A. Serra. *New bio-based materials obtained by thiol-ene/thiol-epoxy dual curing click procedures from eugenol derivatives*. Eur. Polym. J. 93 (2017) 530-544.

## 11. Llista de figures

<b>Figura 1.</b> Etapes del procés de curat dels materials termoestables	15
<b>Figura 2.</b> Evolució del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura	16
<b>Figura 3.</b> Diagrama TTT	17
<b>Figura 4.</b> Representació esquemàtica d'un curat dual seqüencial	18
<b>Figura 5.</b> Diferents etapes procés de Fotopolimerització radicalari	19
<b>Figura 6.</b> Esquema condensació epoxi/anhídrid	20
<b>Figura 7.</b> Imatge pot d'1 kg d'Spot HT	21
<b>Figura 8.</b> Fórmula orgànica de l'1,1-di(tert-amil peroxi)-ciclohexà	22
<b>Figura 9.</b> Fórmula orgànica de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'epoxiciclohexano-carboxilat	22
<b>Figura 10.</b> Fórmula orgànica del anhídrid hexahidro-4-metilftàlic	22
<b>Figura 11.</b> Fórmula orgànica de la 4-dimetilaminopiridina	23
<b>Figura 12.</b> Descomposició de la base latent BGD	23
<b>Figura 13.</b> Relacions estequiomètriques CE-MA.	24
<b>Figura 14.</b> Calorímetre DSC 3+ i vista de les càpsules de referència i mostra	26
<b>Figura 15.</b> a) Corba idealitzada obtinguda per DSC durant un curat tèrmic. b) Detall canvi capacitat calorífica	27
<b>Figura 16.</b> Equip DMA Q800 i detall de les mordaces	29
<b>Figura 17.</b> TGA/SDTA 851e i detall de l'interior del forn de la termobalança	30
<b>Figura 18.</b> Espectòmetre Brucker Vertex70	31
<b>Figura 19.</b> Evolució bandes entre 860 i 960 $\text{cm}^{-1}$	32
<b>Figura 20.</b> Forn d'aire calent Memmert	32

<b>Figura 21.</b> Transil·luminador UV Bio-Link BLX de VilberLourmat	33
<b>Figura 22.</b> (a) Sistema de escalfat i condensat del diclorometà amb la mostra de solut. (b): Forn amb bomba de buit	34
<b>Figura 23.</b> a) Imatge impressora en funcionament i b) Esquema de la impressora	35
<b>Figura 24.</b> Detall de la impressió capa a capa	35
<b>Figura 25.</b> Imatge màquina de compressió Instron 3366 abans assaig	36
<b>Figura 26.</b> Microscopi de sonda de rastreig TM-AFM NanoScope IIIa Multimode de Digital Instruments.	36
<b>Figura 27.</b> Micrografies obtingudes per AFM de les diferents formulacions estudiades	92
<b>Figura 28.</b> Bust del Dr. Einstein imprès amb la formulació HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025. Bust de l'esquerra després de la primera etapa (impressora) i el de la dreta després de la segona etapa (forn).	94



## 12. Llista de gràfics

<b>Gràfic 1.</b> Detall de la banda d'absorció de $810\text{ cm}^{-1}$ resina Spot HT curada en una impressió 3D i postcurada en un forn UV a diferents temps.	43
<b>Gràfic 2.</b> Propietats dinamomecàniques de Spot HT curada en una impressora 3D i postcurada en un forn UV diferents temps	44
<b>Gràfic 3.</b> Comparació bandes FTIR del grup acrílic de la capa superior i inferior del sistema Spot HT imprès en 3D	45
<b>Gràfic 4.</b> Calorimetria DSC del curat d'HT i del sistema HT- Epoxi amb i sense iniciador radicalari	46
<b>Gràfic 5.</b> Determinació propietats mecàniques amb DMA dels sistemes HT i HT70E30	47
<b>Gràfic 6.</b> Fluxos de calor a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025 complet o amb primera etapa fotocurada.	48
<b>Gràfic 7.</b> Flux de calor isotèrmic de la família de materials $\text{HT}_x\text{CEMA}_y$	50
<b>Gràfic 8.</b> Conversió isotèrmica de la família de materials $\text{HT}_x\text{CEMA}_y$	50
<b>Gràfic 9.</b> Evolució logarítmica d' $(1-\alpha)$ d'una reacció isotèrmica a $30^{\circ}\text{C}$ de materials $\text{HT}_x\text{CEMA}_y$	51
<b>Gràfic 10.</b> Flux de calor de la família de materials $\text{HT}_x\text{CEMA}_y$	53
<b>Gràfic 11.</b> Seguiment per FTIR primera etapa de curat UV a $30^{\circ}\text{C}$ . Formulació HT50CEMA50	54
<b>Gràfic 12.</b> Seguiment per FTIR segona etapa de curat tèrmic a $170^{\circ}\text{C}$ . Formulació HT50CEMA50	55
<b>Gràfic 13.</b> Conversions experimentals i simulades amb DSC i FTIR de la formulació HT50CEMA50	56
<b>Gràfic 14.</b> Flux de calor de la formulació HT100_R0,25	57
<b>Gràfic 15.</b> Conversió dinàmica de HT100_R0,25	58

<b>Gràfic 16.</b> Flux de calor de CEMA100_DMAP0,025	60
<b>Gràfic 17.</b> Conversió dinàmica de CEMA100_DMAP0,025	60
<b>Gràfic 18.</b> Fluxos de calor en funció de la temperatura de les diferents formulacions a 10K/min.	63
<b>Gràfic 19.</b> Conversions de les diferents formulacions a 10 K/min	65
<b>Gràfic 20.</b> Flux de calor de HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	66
<b>Gràfic 21.</b> Conversió dinàmica de HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	66
<b>Gràfic 22.</b> Flux de calor de la segona etapa de HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	69
<b>Gràfic 23.</b> Conversió dinàmica de la segona etapa de HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	70
<b>Gràfic 24.</b> Flux de calor isotèrmic de la segona etapa de HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	72
<b>Gràfic 25.</b> Conversió isotèrmica de la segona etapa de HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	72
<b>Gràfic 26.</b> Comparativa constants de velocitat k de les dues etapes de curat per totes les formulacions HTxCEMAy_R0,25_DMAP0,025 estudiades.	75
<b>Gràfic 27.</b> Flux de calor isotèrmic de la segona etapa curat de HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025 (etapa 2 tèrmica), del curat UV (etapa 1 UV) i del tèrmic (etapa 1 tèrmica) d'HT100_R0,25	76
<b>Gràfic 28.</b> Representació $T_g$ en funció la fracció màssica de primera etapa. Les línies contínues corresponent a l'equació teòrica de Fox i els punts als valors experimentals	80
<b>Gràfic 29.</b> Mòduls d'emmagatzemament en funció de la temperatura per als materials intermedis. Com a referència s'ha inclòs la formulació final HT100	81
<b>Gràfic 30.</b> Factor de pèrdues respecte a la temperatura per als materials intermedis. Com a referència s'ha inclòs la formulació final	82

HT100

<b>Gràfic 31.</b> Mòduls d'emmagatzemament en funció de la temperatura per als materials finals	83
<b>Gràfic 32.</b> Factor de pèrdues respecte a la temperatura de les mostres estudiades	84
<b>Gràfic 33.</b> Pèrdua de massa en funció de la temperatura	85
<b>Gràfic 34.</b> Velocitat de pèrdua de pes en funció de la temperatura	86
<b>Gràfic 35.</b> Bandes d'absorció HT100 curat i HT50CEMA50 fotocurat de la primera etapa	87
<b>Gràfic 36.</b> Fluxos de calor de HT50CEMA50 amb DMAP a 10K/min després de diferents períodes de temps a 30 °C	89
<b>Gràfic 37.</b> Variació de la $T_g$ i la calor residual ( $\Delta h_{res}$ ) en funció del temps d'emmagatzemament a 30 °C per la formulació HT50CEMA50 amb DMAP i BGD com a iniciadors de la segona etapa	90
<b>Gràfic 38.</b> Comparativa corbes tensió-deformació i mòduls de Young a compressió de les formulacions HT100 pura amb i sense iniciador tèrmic radicalari i HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025.	93

## 13. Llista de taules

<b>Taula 1.</b> Propietats mecàniques, conversió i temperatura de transició vítria de la resina Spot HT curada en una impressora 3D i postcurada en un forn UV a diferents temps	43
<b>Taula 2.</b> Grau de conversió de Spot HT imprès en 3D en funció de la profunditat en la proveta	45
<b>Taula 3.</b> Constants de velocitat $k$ família de materials	51
<b>Taula 4.</b> Constants de velocitat $k$ a 30°C de la família de materials $HT_xCEMA_y$	53
<b>Taula 5.</b> Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmica del sistema HT100_R0,25	58
<b>Taula 6.</b> Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de HT100_R0,25	59
<b>Taula 7.</b> Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica del sistema CEMA100_DMAP0,025	61
<b>Taula 8.</b> Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de CEMA100_DMAP0,025	62
<b>Taula 9.</b> Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la primera etapa del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	67
<b>Taula 10.</b> Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de la primera etapa del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	67
<b>Taula 11.</b> Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	68
<b>Taula 12.</b> Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025	68

<b>Taula 13.</b> Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025 amb primera etapa amb UV	70
<b>Taula 14.</b> Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025 amb primera etapa amb UV	71
<b>Taula 15.</b> Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmic de la segona etapa del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025 amb primera etapa amb UV	73
<b>Taula 16.</b> Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica de la segona etapa del sistema HT50CEMA50_R0,25_DMAP0,025 amb primera etapa amb UV	73
<b>Taula 17.</b> Valors de Tg i d' $\Delta C_p$ dels materials de partida i de $\Delta h$ del curat dual de les diferents formulacions estudiades	77
<b>Taula 18.</b> Valors de Tg i d' $\Delta C_p$ dels materials intermedis i de $\Delta h$ de la primera etapa de curat de les diferents formulacions estudiades	78
<b>Taula 19.</b> Dades diferents formulacions materials finals	78
<b>Taula 20.</b> <i>Comparació entre fraccions solubles per les formulacions en l'estat intermedi</i>	87
<b>Taula 21.</b> Comparació pesos inicials i finals per formulacions en l'estat final	88
<b>Taula 22.</b> Detall despeses d'instrumentació	96
<b>Taula 23.</b> Detall despeses de reactius	96
<b>Taula 24.</b> Detall despeses de personal	97

