

Pere Hidalgo Puigvert

**ADHESIUS REVERSIBLES I REUTILITZABLES BASATS
EN SISTEMES DE CURAT DUAL TIOL-ISOCIANAT-EPOXI**

**Treball Fi de Màster
dirigit per el Dr. Adrià Roig Gibert**

Màster en Enginyeria Industrial



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2024

Pere Hidalgo Puigvert

**ADHESIUS REVERSIBLES I REUTILITZABLES BASATS
EN SISTEMES DE CURAT DUAL TIOL-ISOCIANAT-
EPOXI**

**Treball Fi de Màster
dirigit per el Dr. Adrià Roig Gibert**

Màster en Enginyeria Industrial

DOCUMENT BÀSIC 1: ÍNDEX GENERAL



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**Tarragona
2024**

ÍNDEX GENERAL

DOCUMENT BÀSIC 1: ÍNDEX GENERAL.

DOCUMENT BÀSIC 2: MEMÒRIA.

1.	Objecte.....	2
2.	Abast del projecte.....	3
3.	Antecedents	3
3.1.	Termoplàstics i termoestables	4
3.2.	Xarxes covalents adaptables (CANs)	5
3.3.	Vitrimers.....	6
3.4.	Reaccions de bescanvi d'enllaços dels materials estudiats	7
3.5.	Tècniques de curat dual.....	8
3.6.	Unions adhesives	10
3.6.1.	Adhesius funcionals reversibles	15
3.7.	Estudis previs.....	16
4.	Caracterització experimental dels adhesius.....	17
4.1.	Preparació dels materials	17
4.1.1.	Components químics dels materials	18
4.1.2.	Nomenclatura i formulació.....	18
4.1.3.	Preparació dels materials.....	20
4.1.4.	Procés de curat	20
4.2.	Caracterització química	21
4.2.1.	Principis bàsics de la tècnica IR.....	21
4.2.2.	Procediment experimental	22
4.2.3.	Anàlisi dels resultats obtinguts	22
4.3.	Caracterització tèrmica	25
4.3.1.	Principis bàsics de la caracterització tèrmica.....	25
4.3.2.	Procediment experimental	28
4.3.3.	Anàlisi dels resultats obtinguts	28
4.4.	Caracterització termomecànica	33
4.4.1.	Principis de la caracterització termomecànica amb DMTA	33
4.4.2.	Normativa d'aplicabilitat a l'assaig	34
4.4.3.	Procediment experimental	36
4.4.4.	Anàlisi dels resultats obtinguts	37
4.5.	Caracterització viscoelàstica	40
4.5.1.	Principis bàsics de la caracterització viscoelàstica.....	40
4.5.2.	Procediment experimental	47
4.5.3.	Anàlisi dels resultats obtinguts	48

4.6.	Caracterització reològica	55
4.6.1.	Principis bàsics de la caracterització reològica	55
4.6.2.	Procediment experimental	56
4.6.3.	Anàlisi de resultats obtinguts.	57
4.7.	Caracterització del comportament a tracció.....	60
4.7.1.	Principis bàsics de l'assaig a tracció	60
4.7.2.	Normativa d'aplicabilitat a l'assaig	62
4.7.3.	Procediment experimental	63
4.7.4.	Anàlisi dels resultats obtinguts	65
4.8.	Caracterització de la resistència al cisallament de les unions adhesives solapades	68
4.8.1.	Principis bàsics de la caracterització de la resistència envers cisallament.....	68
4.8.2.	Normativa d'aplicabilitat a l'assaig	69
4.8.3.	Procediment experimental	70
4.8.5.	Comparació dels resultats obtinguts	76
5.	Propietats funcionals i aplicació dels adhesius	80
5.1.	Latència dels materials intermedis	80
5.2.	Comercialització de l'adhesiu	82
5.3.	Reciclabilitat dels materials	83
5.3.1.	Procediment experimental.	84
5.3.2.	Anàlisi dels resultats obtinguts	84
5.4.	Desmantellament dels adhesius (Debonding).....	93
5.4.1.	Procediment experimental	93
5.5.	Recipient a pressió	96
5.5.1.	Procediment experimental	96
5.5.2.	Resultats obtinguts	99
5.6.	Potencialitat dels materials.....	101
5.6.1.	Simulació d'unió de canonades	101
5.6.2.	Adhesió de geometries complexes.....	103
6.	Conclusions.....	104
7.	Normes i referències	106
7.1.	Normativa aplicada.....	106
7.2.	Bibliografia i webgrafia	106
	DOCUMENT BÀSIC 3: ANNEXOS A LA MEMÒRIA.....	110
8.	ANNEXOS.....	110
8.1.	Annex 1: Preparació dels materials	110
8.1.1.	Components químics utilitzats.....	110
8.1.2.	Expressions per al càlcul de les quantitats de cada compost	111

8.1.3.	Elements de protecció personal, elements auxiliars i normes de seguretat	112
8.2.	Annex 2: Tècnica de caracterització química amb infraroig (IR)	113
8.2.1.	L'espectrometria d'infraroig	113
8.2.2.	Principis bàsics de IR	113
8.2.3.	Equip utilitzat en el projecte	115
8.3.	Annex 3: Caracterització tèrmica amb DSC i TGA	116
8.3.1.	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	116
8.3.2.	Thermogravimetric Analysis (TGA)	119
8.3.3.	Procediment experimental	120
8.4.	Annex 4: Caracterització termomecànica	124
8.4.1.	Principis bàsics de la caracterització termomecànica amb DMTA .	124
8.4.2.	Procediment experimental	126
8.4.3.	Resultats obtinguts del programa.....	127
8.5.	Annex 5: Caracterització viscoelàstica	130
8.5.1.	Diagrama de fragilitat d'Angell	130
8.5.2.	Càlcul d'errors i intervals dels experiments.....	132
8.6.	Annex 6: Caracterització reològica	134
8.6.1.	Principis bàsics de la caracterització reològica.	134
8.6.2.	Resultats experimentals.	135
8.7.	Annex 7: Caracterització del comportament a tracció.....	137
8.7.1.	Principis bàsics de l'assaig de tracció	137
8.7.2.	Normativa ASTM D-638-14	139
8.7.3.	Procediment experimental de l'assaig	140
8.8.	Annex 8: Caracterització de la resistència al cisallament de les unions adhesives solapades.....	143
8.8.1.	Principis bàsics de la caracterització de la resistència al cisallament	143
8.8.2.	Anàlisi de la normativa aplicable	144
8.8.3.	Procediment experimental	146
8.8.4.	Anàlisi de resultats.....	147
8.8.5.	Fitxes de seguretat dels adhesius comercials.....	149
8.9.	Annex 9: Reciclatge dels adhesius	156
8.9.1.	Procediment experimental	156
8.9.2.	Resultats obtinguts	158
8.10.	Annex 10: Prova recipient a pressió	162
8.10.1.	Enganxat i connexió de galgues	162
8.10.2.	Tensions en un recipient a pressió i llei de Laplace	164
8.11.	Annex 11: Índex de taules i figures.....	166

Pere Hidalgo Puigvert

**ADHESIUS REVERSIBLES I REUTILITZABLES BASATS
EN SISTEMES DE CURAT DUAL TIOL-ISOCIANAT-
EPOXI**

**Treball Fi de Màster
Dirigit per el Dr. Adrià Roig Gibert**

Màster en Enginyeria Industrial

DOCUMENT BÀSIC 2: MEMÒRIA DESCRIPTIVA.



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2024

Agraïments

Agraeixo al meu tutor de treball de final de màster, Dr. Adrià Roig Gibert, juntament amb la Dra. Sílvia De La Flor López, la confiança brindada quan l'any 2021 em van oferir la possibilitat de participar com a becari en el grup d'investigació FuncMat de la Unversitat Rovira i Virgili, ja que aquesta memòria és fruit de la col·laboració iniciada llavors.

Els meus agraïments també per al propi grup d'investigació i companys del laboratori 330, especialment per a Àngels Serra, Tomasso Telatin i a l'Anna Vilanova per la gran ajuda mostrada durant la realització del treball en quant a la part química del projecte.

A Universitat Rovira i Virgili, per la dotació en recursos tècnics, humans i econòmics a la investigació.

I per últim, i no per això menys importat, gràcies a la meva família pel suport que sempre m'han prestat en la meva formació i realització personal.

1. Objecte

El projecte consisteix en el disseny, caracterització i anàlisi d'unions adhesives reversibles basades en polímers termoestables amb xarxes covalents adaptables els quals han estat obtinguts a partir de curat dual i que es poden utilitzar en diverses aplicacions del sector industrial, automobilístic i electrònic.

Els principals adhesius termoestables estructurals d'alta resistència tenen limitacions de reciclatge, reversibilitat i reaprofitament, amb el consegüent problema mediambiental i de recuperació dels substrats d'alt valor afegit. Amb aquest projecte es pretén aconseguir un material adhesiu reciclable amb altes prestacions mecàniques que, gràcies un adequat disseny de l'estructura química pot funcionar com un adhesiu reversible, és a dir, pot tenir capacitats de reciclat, reprocessat o reutilització, mitjançant un bon control de la temperatura d'aquest.

Els adhesius dissenyats són polímers basats en resines epoxi, tiol i isocianat, que es poden curar en dues etapes a diferents temperatures, cosa que permet obtenir un material intermedi fàcilment mal·leable i aplicable en les superfícies a adherir, eliminant els problemes típics de regalim dels adhesius usuals, i obtenint unes característiques mecàniques totalment diferents en la segona etapa de curat. En el present projecte s'ha comprovat quin és el efecte de variar la proporció de tiol-isocianat en quant a la mal·leabilitat i facilitat d'adhesió del material intermedi, i les seves propietats mecàniques i tèrmiques en estat final. A més, s'ha comprovat la versatilitat real d'aquests materials adhesius en diferents aplicacions del món real i la seva capacitat de reciclatge.

Per tant, el principal objectiu d'aquest treball de fi de màster ha estat el disseny y caracterització d'una família d'adhesius d'altas prestacions mecàniques, que generi unions adhesives netes i que es pugui desmantellar/desmuntar amb facilitat per al posterior reciclat dels adherents. Variant la composició de tiol-epoxi es pretén obtenir diferents viscositats en els materials intermedis, resistència mecànica dels materials finals, entre d'altres propietats fonamentals dels adhesius que s'esmentaran durant la realització del projecte. Per tant, els adhesius a dissenyar han de complir un seguit de característiques que hem imposat i que faran de guia per a la realització del projecte. Aquestes són:

- Les característiques mecàniques, tèrmiques i d'adhesió del material seran comparables amb els adhesius comercials existents..
- Els adhesius s'han de poder sintetitzar a partir de components d'ús comercial, de fàcil accés i utilització, i amb baix cost econòmic.
- El material intermedi obtingut ha de ser fàcilment mal·leable i aplicable en unions amb adherents amb formes complexes eliminant els problemes típics de regalim dels adhesius d'ús comú.
- L'adhesiu, un cop finalitzada la seva vida útil, s'ha de poder desadherir amb la facilitat suficient, imposant una temperatura i força constants i en un temps apropiat. Si és possible, a més, seria desitjable poder reutilitzar l'adhesiu, mitjançant un reprocessament o reciclat mecànic a temperatura i pressió controlades, de manera que no afecti a les propietats dels adhesius reciclats.

- Degut a la finalitat industrial a la qual es pretén aplicar l'adhesiu, aquest ha de tenir una latència (temps de vida útil per ser aplicat) que permeti la seva aplicació amb un marge de temps suficient, el necessari sense que es curi i que alhora no afecti a les propietats mecàniques ni tèrmiques de l'adhesiu.
- La composició química ha de ser suficientment estable perquè la seva manipulació i curat no resulti perjudicial per a l'usuari ni per al medi ambient, sempre que s'utilitzin les mesures de seguretat adients.
- Tots els assajos realitzats compliran amb les normatives i estàndards de qualitat actuals que apliquin, de manera que l'estudi i caracterització podrà reproduir-se en un futur si fos necessari.

En conseqüència, la caracterització de l'adhesiu requerirà d'un estudi complet de les seves propietats químiques, tèrmiques, reològiques, viscoelàstiques, mecàniques i termomecàniques, que es detallaran en els apartats posteriors.

2. Abast del projecte

El present treball de final de màster en Enginyeria Industrial s'ha realitzat durant un període de 5 mesos (del 12 de febrer del 2024 fins el 31 de març del 2024) en el departament d'enginyeria mecànica dins del grup d'investigació FuncMat de la Universitat Rovira i Virgili. Prèviament a aquest període també vaig treballar com a becari del grup durant el període comprés entre el 14 de Juny del 2021 i el 26 de maig del 2022.

El grup d'investigació és expert en la síntesi i caracterització de polímers termoestables de curat dual i de Xarxes Covalents Adaptables, específicament vitrímers, per la creació de materials termoestables funcionals amb un enfocament cap a la reciclabilitat i el reaprofitament dels mateixos. El grup ja havia treballat anteriorment amb sistemes de curat duals basats en mesclades de tiol-epoxi-isocianat amb resultats òptims, així doncs la viabilitat d'aquest treball de fi de màster era clara des de l'inici.

Sobre la base fonamental de l'expertesa de l'equip en l'àmbit científic d'estudi i caracterització d'aquests materials, el projecte pretén aportar informació i coneixements experimentals contrastats amb tècniques de caracterització normalitzades per determinar l'aplicabilitat i ús de nous adhesius termoestables amb característiques de reciclabilitat i re-processat en àmbits industrials i d'altres prestacions. Aquests adhesius volen ser compromesos i respectuosos amb el medi ambient.

Queda fora de l'abast del projecte l'estudi de les consideracions econòmiques en la pretesa demostració de la viabilitat comercial del producte, igualment que l'estudi mediambiental i de toxicitat i l'estudi de condicionants i amidaments. A causa de les limitacions de temps, han quedat fora del projecte l'anàlisi de l'efecte de l'espessor de l'adhesiu així com l'efecte d'addició de partícules de reforç que millorin encara més les propietats mecàniques i tèrmiques facilitant el desmuntatge. Pel mateix motiu, no s'ha abordat l'anàlisi de les teories justificatives del fenomen de l'adhesió que es podrien considerar explicatives dels fenòmens de fallada. Queden així obertes futures vies d'investigació del grup, si escau.

3. Antecedents

El projecte realitzat en aquest treball final de màster sobre el disseny i caracterització de sistemes de curat dual isocianat-tiol-epoxi vitrimèrics pel seu ús com unions adhesives es fonamenta d'un seguit de punts claus que es defineixen a continuació a fi de d'aportar una millor comprensió al seguiment i desenvolupament d'aquest.

3.1. Termoplàstics i termoestables

Els polímers, o plàstics, són grans molècules formades per la repetició d'unitats més petites anomenades monòmers. Aquests monòmers s'enllacen químicament en llargues cadenes per formar els polímers. Els polímers es poden classificar de diferents maneres com naturals, com el DNA, les proteïnes i la cel·lulosa, o sintètics, com el polietilè, el poliestirè i el niló. Els polímers es poden classificar també segons el tipus de polimerització que es fa servir per a la seva síntesi, i en general, hi ha dos tipus principals: la **polimerització per addició** (o de cadena) i la **polimerització per condensació** (o de pas). La polimerització per addició implica la unió de monòmers sense la pèrdua de molècules petites, com ara aigua o amoníac. Dins d'aquest tipus, hi ha diverses subcategories, com la polimerització per radicals lliures, la polimerització iònica, que es pot dividir en aniònica i catiònica i la polimerització coordinada, que utilitza catalitzadors de Ziegler-Natta. La polimerització per condensació implica la reacció de monòmers amb la pèrdua de petites molècules com aigua o alcohol. Aquest tipus inclou poliamides, com el nylon; polièsters, com el polietilè tereftalat (PET); poliuretans, utilitzats en espumes i fibres elastomèriques; i policarbonats, com el policarbonat de bisfenol A (PC). A més, hi ha la polimerització de cadena creuada (cross-linking), que forma xarxes tridimensionals entre cadenes polimèriques mitjançant agents de reticulació, exemples dels quals són la vulcanització del cautxú i la formació de resines epoxi utilitzades en adhesius i materials compostos. La seva estructura i propietats varien àmpliament segons els tipus de monòmers i la manera en què s'enllacen.

En general, els polímers es classifiquen en dues categories basades en la seva resposta tèrmica: termoplàstics i termoestables [1]. Els termoplàstics estan compostos per una estructura molecular simple mitjançant cadenes que poden tenir interaccions no covalents, però que no presenten reticulació. Aquesta característica fa que la seva temperatura de transició vítria (T_g) sigui generalment baixa, el que permet que a altes temperatures, aquest tipus de materials puguin ser re-processats i/o reciclats. Aquesta propietat els fa atractius per a una àmplia gamma de productes bàsics i béns de consum i sobretot per diferents camps industrials, automobilístic, entre d'altres. No obstant això, les seves deficientes propietats mecàniques i manca de resistència química els fan inadequats per a certes aplicacions avançades.

Per altra banda, els polímers termoestables tenen propietats mecàniques i tèrmiques superiors gràcies a la seva estructura altament reticulada que els permet ser àmpliament utilitzats en aplicacions més exigents [2,3]. Tot i així, aquesta xarxa covalentment entrecruada no permet que aquests materials puguin ser reciclats o re-processats una vegada curats, provocant una alta producció de residus plàstics que inevitablement genera un problema mediambiental molt greu [4].

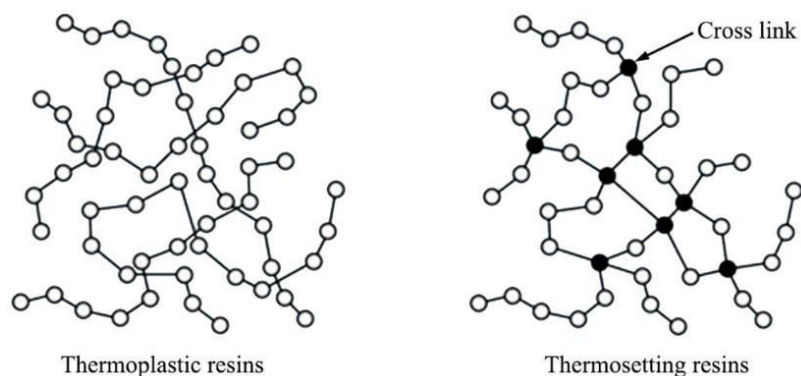


Figura 1. Estructura de polímers termoplàstics (esquerra) i termoestables(dreta) [5].

Afrontant l'actual necessitat de desenvolupar plàstics amb capacitat de reutilització, reparació i reciclatge com els termoplàstics, però que alhora mantinguin unes bones propietats mecàniques similars als termoestables, tant l'àmbit industrial com el de la investigació, estan explorant solucions per obtenir un bon rendiment mecànic, alhora que s'aborda la qüestió del reciclatge. Una de les estratègies més prometedores fins ara per aconseguir polímers termoestables reciclables implica l'ús de xarxes covalents adaptables (CANs, en anglès) [6], permetent que el polímer resultant pugui ser emprat com a adhesiu reciclable.

3.2. Xarxes covalents adaptables (CANs)

Les xarxes covalents adaptables (CANs) són materials polimèrics entrecreuatats que contenen enllaços covalents dinàmics dins la seva estructura que, gràcies a reaccions químiques reversibles que s'activen amb un estímul, generalment extern, doten al material de la capacitat de fluir permetent així la reorganització de la seva estructura i per tant, el seu possible re-processament. Aquest tret característic fa que aquest tipus de materials sigui catalogat com la intersecció entre els polímers termoplàstics i els polímers termoestables [7].

Durant l'última dècada, les xarxes covalents adaptables (CANs) han rebut molta atenció no només per part del món acadèmic sinó també del món industrial, ja que moltes reaccions clàssiques de química orgànica s'han utilitzat per desenvolupar i preparar xarxes covalent adaptables amb diferents tipus d'estructures químiques, diferents propietats termomecàniques i destinats a un ventall molt ampli d'aplicacions [8]. D'acord amb això, les xarxes covalents adaptables es poden dividir segons el tipus de mecanisme químic de la reacció d'intercanvi d'enllaços dinàmics [8].

Per una banda, es troben les xarxes covalents adaptables dissociatives, en les quals, tal i com el nom indica, es caracteritzen per tenir un mecanisme dissociatiu. Això vol dir que els enllaços covalents dinàmics presents en la xarxa es trenquen en primera instància, formant-se a continuació nous enllaços ja sigui en el mateix lloc o en un altre punt. Durant aquest procés, el fet de que primer es produeixi un trencament d'enllaços (per ser reformats posteriorment) produeix una disminució de la densitat de reticulació que provoca una caiguda brusca de la viscositat a mesura que s'incrementa la temperatura, fent que aquests materials es comportin de forma similar als termoplàstics durant el procés d'intercanvi. En aquest grup s'inclouen tots aquells materials que estan

basats en reaccions de Diels-Alder [9], *retro* aza-Michael [10] o intercanvi amida-imida entre d'altres. De totes maneres, la baixa viscositat d'aquests materials pot comportar dificultats en el processat dels productes, a més de pèrdues funcionals.

Per altra banda, es troben les xarxes covalents adaptables associatives, en els quals la reacció té lloc a través d'un mecanisme concertat, és a dir, la ruptura i formació d'enllaços es produeixen de forma simultània. Els CANs associatius, a diferència dels dissociatius, presenten una densitat de reticulació invariable durant l'intercanvi, mantenint el nombre d'enllaços constant sense presentar canvis dràstics en la viscositat del material, que es redueix gradualment amb la temperatura, de forma molt similar al comportament d'un vidre seguint la coneguda llei d'Arrhenius. És per aquest motiu que aquests tipus de xarxes covalents adaptables també s'anomenen vitrimers i van ser descrits per primera vegada al 2011 pel Prof. Leibler [11]. En aquest grup es poden trobar xarxes basades en reaccions químiques com la transesterificació [12], la transtiocarbamoilació [13], o la metàtesi d'imes [14], entre d'altres.

3.3. Vitrimers

Tan com s'ha descrit anteriorment, els vitrimers són un tipus especial de xarxes covalents adaptables, que es basen en un tipus de mecanisme associatiu, que provoca una disminució gradual de la viscositat amb la temperatura mantenint sempre la densitat d'entrecruament del material constant. Aquesta característica els permet fluir sota certes condicions, el que els hi confereix la capacitat de ser reformats o re-processats.

Per a descriure el comportament viscoelàstic dels vitrimers, cal tenir en compte dues temperatures que són de vital importància: la temperatura de transició vítria (T_g) i la temperatura de congelació topològica (T_v). La T_g es defineix com la temperatura en la que es produeix un canvi de transició del polímer, que passa d'un estat rígid o vitri a un estat tou o gomós. És una temperatura característica de tots els polímers, però en el cas dels materials termoestables (on generalment $T_g > 20$ °C) delimita el seu ús pràctic ja que, passada la T_g , el material perd rigidesa i per tant les seves propietats mecàniques canvien per complet. Per altra banda, la temperatura de congelació topològica només és aplicable als materials vitrimerics i físicament es defineix com la temperatura a la qual el material arriba a una viscositat de 10^{12} Pa·s, mentre que químicament es defineix com la temperatura per sota de la qual els intercanvis entre enllaços dinàmics són pràcticament negligibles.

D'aquesta manera, observant la T_g i la T_v d'un material vitrimeric, es pot arribar a descriure el seu comportament viscoelàstic. A la Figura 1 es mostra el logaritme de la viscositat en funció de la temperatura per un vitrimer i depenent de la posició de la T_v respecte la T_g , es possible observar dos escenaris diferents.

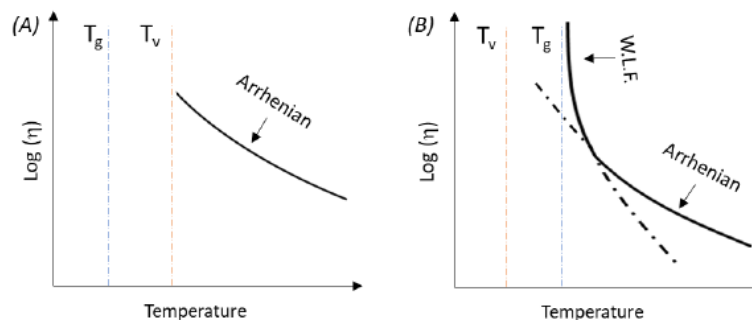


Figura 2. Logaritme de la viscositat en funció de la temperatura en funció de T_g respecte T_v .

Ens els dos escenaris les reaccions d'intercanvi tenen llocs després de la T_g , ja que en l'estat vitri hi ha una manca de moviment de les cadenes que impedeix l'intercanvi d'enllaços. En el cas (A), la T_v està per sobre de la T_g , i per tant el material es comporta com un termoestable fins la T_g , on canvia d'estat vitri a estat gomós. Seguidament, quan es sobrepassa la T_v , les reaccions de bescanvi són suficientment ràpides per canviar la topologia de la xarxa fent que el polímer flueixi com un líquid viscoelàstic i la seva viscositat decreixi gradualment amb la temperatura seguint la llei d'Arrhenius. En canvi, en el cas (B), la T_v es troba per sota de la T_g , el que significa que en el moment en es sobrepassa la T_g , el material evoluciona ràpidament d'un sòlid vitri a un líquid viscoelàstic i les reaccions tenen lloc ràpidament seguint primer la llei de William-Landel-Ferry i després la llei d'Arrhenius [15].

De totes maneres la T_v no s'ha de considerar com un llindar específic del material sinó com una temperatura de referència la qual es característic d'un intercanvi dinàmic concret en una arquitectura molecular específica. Des del punt de vista mecànic, aquesta temperatura representa la transició de sòlid viscoelàstic a líquid viscoelàstic, moment en què el material ja pot ser re-conformat o re-processat de nou.

3.4. Reaccions de bescanvi d'enllaços dels materials estudiats

Tal i com hem vist anteriorment, hi ha una gran varietat de reaccions orgàniques que es poden utilitzar per la preparació de xarxes covalents adaptables amb característiques i propietats específiques i concretes. En els materials preparats en aquest treball hi tindran lloc dos tipus diferents de reaccions de bescanvi d'enllaços, ambdós basats en mecanismes de tipus associatiu: la transesterificació (Figura 3a) i la transtiocarbamoilació (Figura 3b).

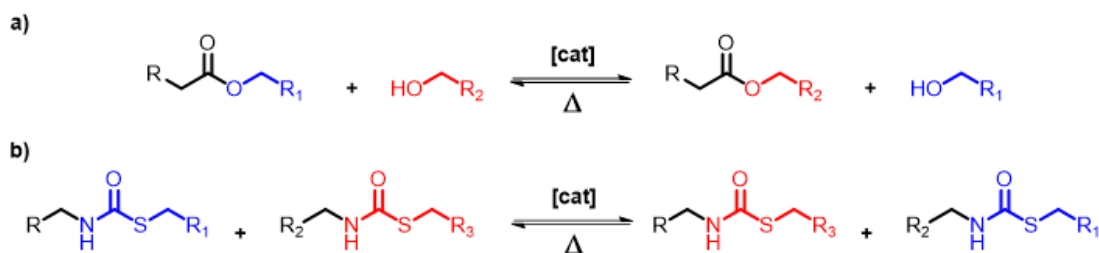


Figura 3. Reaccions de bescanvi en els materials d'aquest treball on a) transesterificació i b) transtiocarbamoilació.

Per una banda, la transesterificació (Figura 3a) és una reacció molt utilitzada no només en l'àmbit de la química orgànica sintètica, sinó també per la preparació de xarxes covalents vitrimèriques. La transesterificació es produeix a través d'un mecanisme concertat per la reacció entre un grup alcohol i un grup èster a altes temperatures i en presència d'un catalitzador (ja sigui de caràcter bàsic o àcid), generant així un nou grup èster i un nou grup alcohol.

Per l'altra banda, la transtiocarbamoilació és una reacció que té lloc entre grups tiouretà també a altes temperatures i amb la presència d'un catalitzador, generalment àcid de Lewis [16]. En aquest cas, dos grups tiouretà es bescanvien entre ells generant dos enllaços nous. Aquesta reacció és anàloga a la transcarbamoilació, que té lloc en els uretans.

És important destacar la reacció de transesterificació acostuma a ser més lenta i sol·licita major temperatura per iniciar-se, mentre que la reacció de transtiocarbamoilació es pot dur a terme a temperatures més moderades i de forma més ràpida.

3.5. Tècniques de curat dual

El procés de curat dual és una metodologia per curar materials termoestables que es basa en la combinació de dues reaccions de polimerització simultànies o seqüencials que generalment s'activen amb un estímul extern com llum UV o temperatura [17,18].

El curat dual seqüencial (Figura 4) permet un control més precís sobre les propietats del material, ja que cada fase del curat es pot optimitzar individualment. Això és crucial per ajustar la viscositat inicial, i les propietats no només dels materials intermedis sinó també les dels materials finals. Un dels principals avantatges d'utilitzar sistemes de doble curat dual seqüencial és obtenir un material intermedi sòlid i mal·leable. El sistema polimèric estudiat presenta propietats viscoses les quals poden ser predites per la teoria de Flory-Stockmayer [22]. La llei de Flory-Stockmayer proporciona una base per calcular el punt de gelificació en un sistema de polimerització, és a dir, el punt on el material passa d'un estat viscos a un estat sòlid en la primera etapa de curat, convertint-se en un gel. La conversió del punt de gel es pot calcular assumint un comportament ideal de creixement per etapes per a la reacció tiol-isocianat, utilitzant la coneguda teoria de Flory-Stockmayer [22].

$$\alpha_{gel} = \sqrt{\frac{r_{tiol-isocianat}}{(f_{isocianat}-1) \cdot (f_{tiol}-1)}} \quad (1)$$

En aquesta expressió, α_{gel} és la conversió dels grups isocianat en el punt de gel, $f_{isocianat}$ i f_{tiol} són la funcionalitat mitjana dels monòmers isocianat i tiol, i $r_{tiol-isocianat}$ en aquest projecte prové de la divisió dels equivalents molars d'isocianat, respecte els equivalents molars de tiol que s'utilitzaran en cada formulació (eq_{NCO}/eq_{thiol}). La teoria ideal dicta que solament es produeix una conversió vàlida del punt de gel (punt on el material passa d'un estat viscos a un estat sòlid en la primera etapa de curat) per a valors de rati tiol-isocianat superiors al rati crític r_c , on r_c és la relació crítica de gelificació. Aquest paràmetre es pot obtenir a partir de la següent expressió.

$$r_{critic} = \frac{1}{(f_{isocianat}-1) \cdot (f_{tiol}-1)} \quad (2)$$

D'aquesta manera, ajustant el rati entre els monòmers es poden obtenir materials intermedis amb un ampli ventall de viscositats, característiques i propietats per fer-los servir en diverses aplicacions (p.e. adhesius), assegurant la bona mal·leabilitat i aplicació dels mateixos tot evitant els problemes de regalim comuns en adhesius. El curat dual, combinat amb la teoria de Flory-Stockmayer, permet dissenyar materials que, en la primera etapa de curat, presenten propietats viscloses o de gel. Aquesta fase intermediària és crucial per a la manipulació i l'aplicació del material abans que la segona etapa de curat completi la formació de la xarxa tridimensional definitiva.

Els materials obtinguts mitjançant curat dual seqüencial solen mostrar una millor estabilitat tèrmica, ja que els processos de curat poden ser optimitzats per reduir tensions internes i defectes a la xarxa polimèrica.

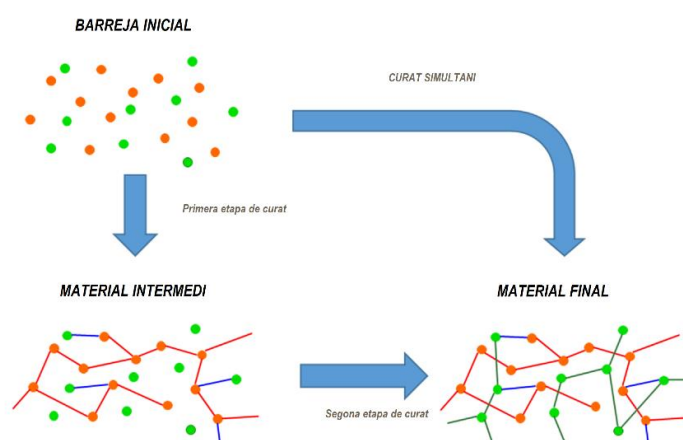


Figura 4. Esquema del procés seqüencial del curat dual on també es observable un curat directe.

En aquest treball, el curat dual es basarà en una primera reacció tiol-isocianat a baixes temperatures catalitzada per una base i una segona reacció tiol-epoxi a altes temperatures. Les dues reaccions estan catalogades com a reaccions "click", és a dir, que són reaccions ortogonals, de rendiment quantitatiu, sense subproductes i que es poden dur a terme en unes condicions relativament suaus.

Per preparar un material termoestable, la funcionalitat dels reactius és un paràmetre clau. Generalment es necessita com a mínim una funcionalitat de 3+2 (o més alta) per aconseguir una xarxa entrecruada. Per aquest motiu, en aquest treball s'utilitzarà un isocianat amb funcionalitat 2 (2 grups isocianat per molècula), un tiol amb funcionalitat 3 (3 grups tiol per molècula) i un epoxi amb funcionalitat 2 (dos grups epoxis per molècula). Per tant, la primera reacció (veure Figura 5a) es basa en l'atac d'un grup tiol (-SH) a un grup isocianat (-NCO) per donar un grup tiouretà (SCNO). D'altra banda, la segona reacció es basa en l'atac dels tiols en excés a la primera reacció sobre els grups epoxi, donant un β -hidroxi-tioèter (veure Figura 5b).

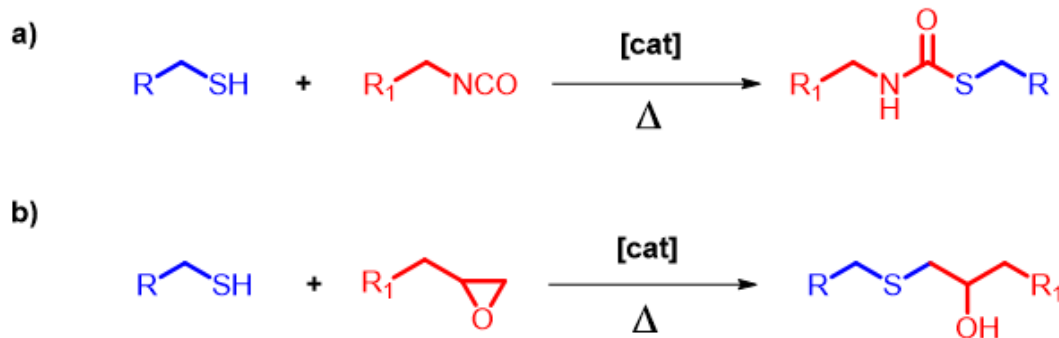


Figura 5. a) Reacció tiol-isocianat primera part; b) Reacció tiol-epoxi segona part.

3.6. Unions adhesives

Una unió adhesiva és un tipus de connexió entre dues o més superfícies que es realitza mitjançant l'ús d'un adhesiu o cola. En aquest procés, l'adhesiu s'aplica a les superfícies que es volen unir i posteriorment es permet que sequi o es curi. Aquesta unió es crea a través de forces intermoleculares entre l'adhesiu i les superfícies, com ara forces de Van der Waals, enllaços químics o atracció electrostàtica. Les unions adhesives són utilitzades en una àmplia gamma d'aplicacions, des de la indústria manufacturera fins a la reparació d'objectes del dia a dia, ja que ofereixen avantatges com una distribució uniforme de l'esforç i la possibilitat de connectar materials que poden ser difícils de soldar o fixar de manera mecànica [19].

L'adhesió és un aspecte omnipresent en la vida quotidiana i la indústria moderna. Des de l'automoció fins a l'electrònica, passant per l'emmagatzematge d'energia, l'aeroespacial, la medicina i la indústria alimentària, els adhesius juguen un paper crucial. Són utilitzats per unir components en vehicles, dispositius electrònics i estructures aeroespacials, garantint la integritat i el rendiment. En medicina, ajuden a fixar dispositius mèdics i a tancar ferides, mentre que a la indústria alimentària són essencials per a la consecució de la seguretat i la conservació dels productes. La versatilitat dels adhesius demostra la seva importància en múltiples àmbits, contribuint al funcionament eficient i segur de diverses tecnologies i aplicacions quotidianes.

Les parts principals d'una unió adhesiva són:

1. **Substrats:** també anomenats adherents. Són les superfícies que es volen unir. Poden ser metalls, plàstics, vidre, fusta o altres materials.
2. **Adhesiu:** És el material que uneix els substrats. Pot ser líquid, en pasta o en forma de cinta, i es selecciona en funció dels materials a unir, les condicions d'aplicació i les condicions d'ús.
3. **Interfase adhesiva:** És la capa d'adhesiu que està en contacte amb els substrats. La seva qualitat és crucial per a l'eficàcia de la unió.
4. **Interfase substrat-adhesiu:** És la regió de transició entre el substrat i la interfase adhesiva. La seva preparació és fonamental per a una adhesió òptima.

5. **Zona de transició:** És la regió on els substrats, l'adhesiu i la interfase adhesiva interaccionen i es fusionen per formar una unió estable.



Figura 6. Parts d'una unió adhesiva amb els diferents elements. Font: ingeniero-adhesivos.blogspot.com.

Els adhesius actuen com a "ponts" entre les superfícies dels substrats, ja siguin del mateix material o de diferents materials. El procés d'unir dependrà de la capacitat d'agafar-se de l'adhesiu a la superfície del substrat (adhesió) i de la seva pròpia força interna (cohesió).

L'adhesió és el conjunt de forces que es produeixen entre la superfície del substrat i l'adhesiu (interfase), essencial per mantenir fixa la unió. Aquestes forces inclouen forces de Van der Waals, que són atraccions físiques entre molècules, i són crucials per a les unions adhesives. És important que l'adhesiu penetri totalment en la rugositat superficial dels substrats i cobreixi tota la superfície per a una unió efectiva, ja que, a manca de contacte íntim entre les superfícies les forces intermoleculares seran baixes i la unió serà feble. Això s'aconsegueix mitjançant un bon mullat de la superfície amb l'adhesiu [20].

La cohesió és la força que manté les molècules de l'adhesiu unides entre si, proporcionant resistència interna a la unió. Aquesta resistència es basa en enllaços forts entre les cadenes polimèriques i enllaços més febles, com les forces de Van der Waals. En altres paraules, les molècules de l'adhesiu es mantenen agafades entre si, reforçant la força de la unió en conjunt [20].

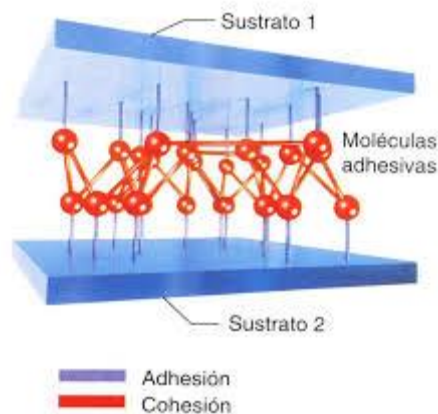


Figura 7. Cohesió i adhesió d'una unió adhesiva a nivell molecular [20].

L'adhesió de dos substrats o provetes es pot avaluar realitzant un assaig a ruptura de la unió adhesiva, normalment de cisallament i que s'ha de realitzar segons una normativa específica. Els quatre tipus de fallada que es poden produir a la unió adhesiva, són les següents:

- **Trencament per adhesió:** La separació es produeix a la interfase que uneix el substrat amb l'adhesiu.
- **Trencament per cohesió:** La separació es produeix degut a la ruptura de les propietats mecàniques de l'adhesiu.
- **Trencament per adhesió i cohesió a la vegada o mixt:** La separació es produeix a la interfase que uneix el substrat amb l'adhesiu i a la ruptura de l'adhesiu.
- **Trencament del substrat:** El substrat o proveta es trenca abans que la unió adhesiva o la interfase que uneix el substrat amb l'adhesiu.

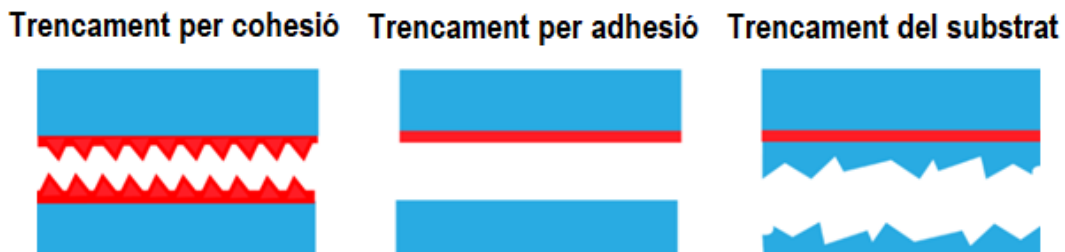


Figura 8. Tipus de fallada dels adhesius on s'observa cada element en cadascuna [21].

Les unions adhesives sempre es dissenyen de manera que la separació es produeixi per cohesió, no per adhesió. És preferible que la fallada d'una adhesió es produeixi per cohesió ja que la produïda per adhesió sempre és imprevisible.

Hi ha diverses teories que expliquen els processos d'adhesió entre materials. Algunes de les teories més conegudes són [21]:

1. **Teoria de l'adsorció superficial:** Aquesta teoria postula que l'adhesió es produeix a causa de forces de superfície que actuen entre les molècules de l'adhesiu i les de la superfície del substrat. Aquestes forces poden ser de Van der Waals, forces electroestàtiques o enllaços químics.
2. **Teoria mecànica:** Aquesta teoria es centra en el concepte d'ancoratge mecànic, on l'adhesiu s'infiltra en les micro-rugositats de la superfície del substrat, augmentant l'àrea de contacte i millorant l'adhesió.
3. **Teoria de difusió:** Aquesta teoria considera que l'adhesió es produeix per la difusió d'àtoms o molècules de l'adhesiu en la superfície del substrat, formant enllaços interatòmics forts.
4. **Teoria química o de la humitat:** Aquesta teoria postula que la presència d'humitat en la interfase entre l'adhesiu i el substrat facilita la formació d'enllaços químics entre les molècules de l'adhesiu i les del substrat, millorant l'adhesió.

5. **Teoria electromagnètica:** Aquesta teoria es basa en les interaccions electromagnètiques entre les molècules de l'adhesiu i les del substrat, incloent-hi forces de Van der Waals, forces d'atracció electrostàtica i altres forces electromagnètiques.

Cadascuna d'aquestes teories proporciona una perspectiva diferent sobre els mecanismes d'adhesió i pot ser aplicable en diferents situacions i materials. En el present projecte, donat l'abast i la limitació de temps, no s'ha tingut en compte cap de les teories per justificar el fenomen de l'adhesió i només s'ha estudiat, experimentalment, la fallada dels adhesius, analitzant si la fallada és cohesiva o adhesiva.

Els adhesius es poden classificar de diverses maneres, atenent a diferents criteris. Algunes de les classificacions més comunes són les següents [21]:

1. **Segons l'origen o composició:**

- **Adhesius orgànics:** Elaborats a partir de compostos orgànics, com polímers sintètics o naturals.
- **Adhesius inorgànics:** Fets a partir de substàncies inorgàniques, com ciments i metalls.

2. **Segons el mecanisme d'enduriment:**

- **Adhesius termo-fusibles:** Són sòlids a temperatura ambient i es fonen per aplicació de calor.
- **Adhesius reactius:** Es polimeritzen o endurien mitjançant reaccions químiques, com la polimerització per radicals lliures o la polimerització per condensació.
- **Adhesius basats en solvents:** Contenen dissolvents que s'evaporen després de l'aplicació, deixant una unió sòlida.

3. **Segons l'ús previst:**

- **Adhesius estructurals:** Dissenyats per a càrregues pesades i aplicacions d'alta resistència, com en la indústria de l'automoció o la construcció.
- **Adhesius d'ús general:** Utilitzats en una àmplia gamma d'aplicacions, des de reparacions domèstiques fins a arts i manualitats.
- **Adhesius especialitzats:** Desenvolupats per a aplicacions específiques, com adhesius conductius per a la indústria electrònica o adhesius biomèdics per a aplicacions mèdiques.

4. **Segons l'estat físic:**

- **Adhesius líquids:** Tenen una consistència fluida i es poden aplicar amb pinzells, brotxes o altres mètodes d'aplicació.

- **Adhesius en pasta:** Tenen una consistència viscosa i es poden aplicar amb espàtules o eines similars.
- **Adhesius sòlids:** Es presenten en forma de pastilles, bandes o pel·lícules i s'activen amb calor o pressió.

El nou adhesiu creat es tracta d'un adhesiu orgànic estructural termoestable curat per reacció química, mitjançant una energia externa per calor i, presentació en forma de líquid viscos bicomponent.

Les unions adhesives poden suportar una ampla varietat d'esforços mecànics segons l'aplicació final, que inclouen [15]:

1. **Esforços de tracció:** Quan les forces s'apliquen en direcció oposada, intentant separar les superfícies unides. Les unions adhesives poden ser molt eficaces en la resistència a la tracció quan són dissenyades i aplicades adequadament.
2. **Esforços de compressió:** Quan les forces es dirigeixen cap endins, intentant comprimir les superfícies unides. Tot i que les unions adhesives poden ser menys eficaces en la resistència a la compressió en comparació amb altres tipus de juntes, encara poden ser útils en moltes aplicacions.
3. **Esforços de cisallament:** Quan les forces s'apliquen en direcció paral·lela a la superfície de les juntes, intentant coure o lliscar les superfícies unides una sobre l'altra. Les unions adhesives poden ser molt eficaces en la resistència al cisallament, especialment quan s'apliquen en superfícies ben preparades i amb un adhesiu adequat.
4. **Esforços de flexió:** Quan les forces es produeixen en una superfície corbada o doblada. Les unions adhesives poden ser capaces de resistir esforços de flexió si la junta està dissenyada per absorbir o distribuir les forces de manera efectiva.
5. **Esforços d'impacte:** Quan es produeixen forces súbdites o impulsives sobre les juntes. Les unions adhesives poden tenir una bona resistència a l'impacte en moltes situacions, però la seva capacitat d'absorció d'energia pot variar segons el tipus d'adhesiu i les condicions d'aplicació.

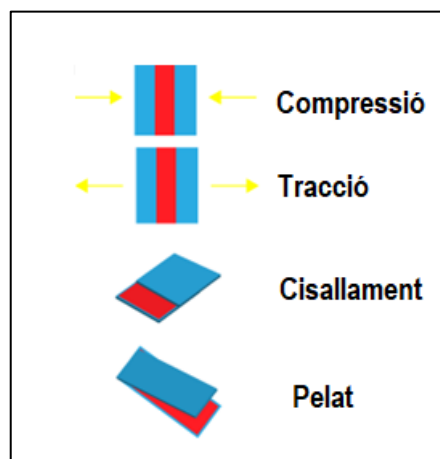


Figura 9. Tipus d'esforços que acostumen a suportar les unions adhesives [21].

Hi ha diversos tipus d'unions adhesives, cada una amb característiques i aplicacions específiques. Aquestes són [21]:

1. **Unions a solapament:** En aquest tipus d'unions, les dues superfícies a unir es col·loquen una sobre l'altra, creant una àrea de solapament on s'aplica l'adhesiu. Aquesta configuració proporciona una àrea de contacte màxima entre les superfícies, millorant la resistència de la unió.
2. **Unions a topall:** En aquest cas, les superfícies s'uneixen de manera que es trobin en contacte directe, sense cap solapament. Aquesta configuració és comuna en juntes de cantells i ofereix una aparença més discreta i plana en comparació amb les unions a solapament.
3. **Unions en T:** En aquest tipus d'unions, una superfície es col·loca perpendicularment a l'altra, creant una forma de "T". Aquesta configuració es pot utilitzar per a reforçar i estabilitzar les juntes en aplicacions especialitzades.

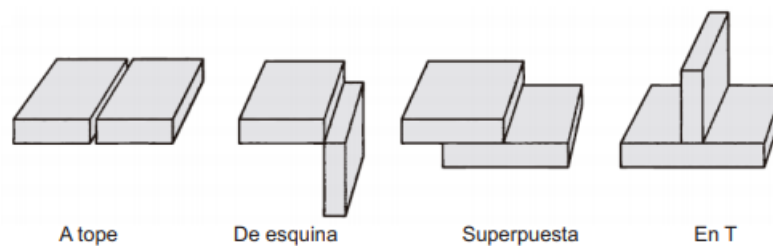


Figura 10. Tipus d'unions adhesives en funció de la col·locació dels substrats [21].

Una vegada presentat els diferents usos i classificacions dels adhesius, pel disseny i avaluació de les unions adhesives del present projecte, s'aplicaran esforços de cisallament en unions de solapament simple seguint la normativa UNE-EN 1465:2009.

3.6.1. Adhesius funcionals reversibles

Els adhesius funcionals reversibles són una classe especial d'adhesius que poden unir permanentment dues superfícies, però que poden ser desfets una vegada finalitzada la vida útil de la unió, permetent la separació de les peces o adherents sense causar danys significatius. A diferència dels adhesius convencionals, que solen proporcionar una unió permanent, els adhesius funcionals reversibles es poden "desenganxar" o desmuntar amb facilitat, sota condicions específiques, quan es necessiti.

Aquesta propietat funcional dels adhesius és gràcies a la presència d'enllaços adaptables covalents (CAN) en la seva estructura molecular interna que es poden controlar amb estímuls externs com el canvi de temperatura, la llum, els agents químics, o altres factors ambientals. Quan s'aplica l'estímul adequat, l'adhesiu experimenta un canvi en la seva estructura molecular o en les seves propietats físiques, permetent la separació de les peces sense deixar residus o danys.

Degut a que els materials adhesius del present projecte estan basats en polímers vitrimèrics amb xarxes covalents adaptables, es poden classificar com adhesius funcionals reversibles.

3.7. Estudis previs

En aquest apartat es revisen els TFM's previs desenvolupats al present màster en Enginyeria Industrial a la URV, relacionats amb el desenvolupament d'adhesius i altres materials basats en CANs en el context del treball present.

En primer lloc faré menció del treball de final de màster realitzat per Francesc Bustamante i que porta per títol "CARACTERITZACIÓ D'UNIONS ADHESIVES OBTINGUDES MITJANÇANT TÈCNiques DE CURAT DUAL PER APLICACIONS ESTRUCTURALS A BAIXA TEMPERATURA" defensat el 2019 que, es centra en la creació d'una família d'adhesius basats en dues etapes de curat per a la seva formació. Malgrat la seva innovació en el procés de curat, els adhesius resultants no presenten propietats de reciclabilitat perquè la seva estructura interna no està basada en una xarxa CAN.

Seguidament vull destacar el treball de final de màster de Laura Molina, titulat "ADHESIVOS FUNCIONALES BASADOS EN MATERIALES VITRIMÉRICOS", defensat el 2022, que es centra en el desenvolupament d'un adhesiu reversible, basat en un vitrímer, que permet la separació i la reutilització de les peces unides. Tot i la seva reversibilitat, aquest adhesiu no es està basat en un curat en dues etapes, amb els problemes que ja hem mencionat anteriorment derivats del curat directe.

En base a aquests antecedents, el present treball de final de màster proposa una combinació innovadora dels dos aspectes estudiats. Es pretén desenvolupar un adhesiu reversible basat en un vitrímer (o xarxa CAN), que sigui reciclable, re-processable i fàcilment manipulable. A més, s'utilitza un procés de curat dual per a la seva formació, aportant una major versatilitat i aplicabilitat a l'adhesiu. Es pretén així avançar en el camp de l'adhesió combinant els avantatges de la reversibilitat dels vitrimers amb la facilitat d'ús del curat dual per a la creació d'un adhesiu més eficient i sostenible.

El present treball s'ha desenvolupat sota l'aixopluc i la direcció del Grup d'Investigació FuncMat de la Universitat Rovira i Virgili, que compta amb una àmplia experiència tant en el camp dels sistemes de doble curat com en el camp de les CANs. Aquest grup ha realitzat una sèrie d'investigacions i estudis rellevants en aquest àmbit, alguns dels quals es citaran en el transcurs d'aquest treball de final de màster.

Les investigacions dutes a terme pels membres d'aquest grup de treball han estat publicades en diverses revistes científiques de renom i han representat una gran contribució a la comunitat científica internacional.

Aquests articles, que aborden temes relacionats amb els sistemes de doble curat, serveixen de fonament a la recerca actual i proporcionen una base sòlida en el desenvolupament del present treball.

4. Caracterització experimental dels adhesius

En aquest apartat del treball es descriuen els mètodes utilitzats i els experiments realitzats per tal de caracteritzar i estudiar tot el procés de curat dual així com les propietats mecàniques, químiques, tèrmiques i viscoelàstiques dels materials vitrimèrics. Amb aquesta caracterització es pretén arribar a conèixer plenament les propietats reals del material i poder comparar els resultats obtinguts amb altres xarxes d'estructura similar existents en l'actualitat.

Totes les tècniques de caracterització realitzades s'han reproduït seguint les normes ISO-UNE o ASTM més recents que descriuen la bona praxis de les mateixes, trets essencials a l'hora de realitzar els experiments i l'anàlisi dels resultats obtinguts.

Les diferents fases descrites en aquest apartat segueixen l'ordre cronològic estricte del procés experimental, de manera que l'inici de qualsevol fase no es produeix fins la finalització de la fase precedent.

4.1. Preparació dels materials

Aquest apartat es centra en la preparació dels materials termoestables, que estaran basats en mescles estequiomètriques de tiol-isocianat-epoxi. L'objectiu final és determinar els canvis que es produeixen en les propietats d'aquest material en funció de les variacions introduïdes al rati de tiol-isocianat en funció del rati crític de gelificació del sistema de doble curat, determinat per la teoria ideal de Flory-Stockmayer [22]. Aquesta teoria ideal defineix que els materials tenen un rati crític de gelificació en funció de les funcionalitats dels compostos de tiol i isocianat, de manera que per sobre d'aquest rati, els materials intermedis obtinguts del primer curat resultaran com gel, mentre que per sota d'aquest resultaran materials viscosos. En aquest projecte el rati tiol-isocianat prové de la divisió dels equivalents molars d'isocianat, respecte els equivalents molars de tiol que s'utilitzaran en cada formulació (eq_{NCO}/eq_{thiol}).

Seguint aquesta teoria i tenint en compte les funcionalitats dels monòmers a utilitzar, es determina que el rati crític en el nostre sistema és $r_{critic} = 0.5$, per tant es pretén preparar materials amb diferents ratis per estudiar-ne les seves propietats tèrmiques, termomecàniques i viscoelàstiques, així com també, dels materials escollits les seves propietats adhesives. Així doncs, es prepararan termoestables amb ratis inferiors a 0.5 ($r=0.2$, $r=0.4$), utilitzant $r=0.5$ (rati crític segons equació 3) i amb ratis superiors a 0.5 ($r=0.6$, $r=0.8$ i $r=1$) per tal d'obtenir, *a priori*, materials intermedis amb diferents viscositats i materials finals amb diferents propietats. A l'Annex 1, més concretament a l'apartat d'equacions, es detalla quines són les quantitats a utilitzar de cada reactiu per obtenir els materials amb els ratis especificats anteriorment.

L'adequada preparació dels materials té un paper crucial en la investigació sobre la seva caracterització. En aquest apartat, s'explica un procés meticulós mitjançant el qual s'ha preparat el material d'estudi per garantir la precisió i fiabilitat dels resultats obtinguts. La selecció adequada de tècniques i procediments de preparació és fonamental per assegurar que les propietats tèrmiques i mecàniques dels sistemes duals s'avaluïn de manera precisa i completa. A continuació, es descriu detalladament l'enfocament emprat en la preparació del material, des de l'elecció dels substrats, i les

composicions dels mateixos, fins als procediments de preparació pròpiament dits, tot seguint un rigorós protocol experimental.

4.1.1. Components químics dels materials

Les diferents mostres de material adhesiu del projecte realitzat estan basades en la barreja dels mateixos components químics amb diferent proporció segons el rati de tiol-isocianat utilitzat. Aquests components químics, són el di-glicidil èter del bisfenol A (DGEBA o resina epoxi d'aquí en endavant), el trimetilolpropà tris(3-mecaptopropionat) (S3 o tiol d'aquí en endavant), isoforà di-isocianat (IPDI o isocianat d'aquí en endavant), 1-metil-imidasol (1-MI d'aquí en endavant) i la base latent del 1,5,7-Triazabicycle[4.4.0]dec-5-è (BG-TBD d'aquí en endavant). A l'Annex 1 es descriu amb més detall cada material i les seves característiques.

A continuació es mostra una Taula resum dels diferents materials, amb la seva estructura química, la formulació i el pes molecular dels mateixos.

Taula 1. Components utilitzats en la preparació dels materials.

DGEBA	S3	IPDI	1-MI	BG-TBD
C ₂₁ H ₂₄ O ₄	C ₁₅ H ₂₆ O ₆ S ₃	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	C ₄ H ₆ N ₂	C ₃₁ H ₃₃ BN ₃
340.3 g/mol	398.5 g/mol	222.3 g/mol	82.1 g/mol	458.4 g/mol

4.1.2. Nomenclatura i formulació

Un cop coneguts els compostos que formen els adhesius, passem a nomenar-los. La manera en que s'han codificat els adhesius segueix l'estructura tipus següent:

$$S3_IPDI_X.X$$

D'on:

- S3 i IPDI són 3 dels compostos utilitzats en la formulació.
- X.X: és el rati tiol-isocianat utilitzat, per exemple 0.2 si el rati utilitzat és 0.2.

Per tal de poder realitzar les formulacions correctament, en primer lloc es necessari calcular la quantitat de cada component en funció del rati que es vol utilitzar. A l'hora de realitzar els càlculs s'han de tenir en compte diverses consideracions que son clau:

- El rati crític de les següents formulacions realitzades es 0.5 i es calcula a partir de l'equació de Flory-Stockmayer que es mostra tot seguit:

$$r_{crític} = \frac{1}{(f_{isocianat}-1) \cdot (f_{tiol}-1)} = \frac{1}{(2-1) \cdot (3-1)} = \frac{1}{2} = 0.5 \quad (3)$$

- El pes molecular dels compostos, que es pot obtenir de la Taula 1.
 - La quantitat de BGTBD serà 0.05 phr en totes les formulacions On phr fa referència a la part del compost per cada 100 parts de la barreja total,

per tant, la quantitat de compost utilitzat resultarà de multiplicar els grams totals de la barreja per 0.05 i dividir-ho per 100.

- La quantitat de 1-MI serà 0.025 phr en totes les formulacions.
- Per poder fer el càlcul, es fixarà el valor de isocianat IPDI en un 1 gram, d'aquesta manera es pot iniciar el càlcul amb un valor fix.
- El IPDI consta de 2 equivalents isocianat per cada mol de producte.
- El tiol S3 consta de 3 equivalents tiol per cada mol de producte.
- La DGEBA consta de 2 grups epoxi per cada mol de producte.
- Com a recordatori, un $r = 0.2$ (com exemple), indica que per cada 1 grup tiol, s'afegeixen 0.2 grups isocianat. Tenint en compte que, estequiomètricament, un grup tiol reacciona amb un grup isocianat, el tiol en excés reaccionarà amb els corresponents grups epoxi.

Per al càlcul de les diferents formulacions s'utilitzen les equacions incloses en l'Annex 1. Amb aquestes equacions conegudes, es realitza un full de càlcul en què de les variacions introduïdes en el rati de tiol-isocianat s'obtenen les quantitats necessàries de cada compost. En la Taula següent es mostra el resum de totes les formulacions i s'observa que a mesura que augmenta el rati utilitzat, la quantitat d'epoxi (DGEBA) disminueix.

Taula 2. Quantitats de cada compost segons formulació.

Nomenclatura	r	DGEBA (g)	IPDI (g)	S3 (g)	1-MI (mg)	BGTBD (mg)
S3 IPDI 0.2	0.2	6.11	1	5.97	3.27	6.54
S3 IPDI 0.4	0.4	2.28	1	2.98	1.57	3.13
S3 IPDI 0.5	0.5	1.53	1	2.39	1.23	2.46
S3 IPDI 0.6	0.6	1.03	1	1.99	1.04	2.01
S3 IPDI 0.8	0.8	0.39	1	1.51	0.72	1.44
S3 IPDI 1	1	0	1	1.19	0.55	1.09

A continuació es presenta la següent Taula on la quantitat dels compostos es representen en percentatge de pes (wt %) segons la quantitat total de la barreja.

Taula 3. Percentatge en pes de cada component a cada formulació.

Nomenclatura	r	DGEBA (wt%)	IPDI (wt%)	S3 (wt%)	1-MI (wt%)	BGTBD (wt%)
S3 IPDI 0.2	0.2	46.68	7.64	45.61	0.03	0.05
S3 IPDI 0.4	0.4	36.39	15.96	47.57	0.03	0.05
S3 IPDI 0.5	0.5	31.07	20.31	48.54	0.03	0.05
S3 IPDI 0.6	0.6	25.60	24.86	49.46	0.03	0.05
S3 IPDI 0.8	0.8	13.44	34.46	52.03	0.03	0.05
S3 IPDI 1	1	0	45.62	54.29	0.03	0.05

4.1.3. Preparació dels materials

Amb les formulacions conegudes, es pot passar a explicar quin és el procediment per a la preparació dels adhesius a fi de poder caracteritzar-los més endavant. Diversos components són irritants en contacte amb la pell i per tant, com ja s'ha comentat, és necessària la utilització d'Equips de Protecció Individual (EPI's) i seguir unes normes bàsiques de seguretat al laboratori. A més, calen una sèrie d'elements auxiliars per a la preparació dels materials. Els EPI's, els elements auxiliars i les normes de seguretat queden descrites a l'Annex 1.

Amb les normes de seguretat conegudes i els elements auxiliars per a la preparació descrits, se segueix el següent procediment per a la preparació dels adhesius, descrit en diferents passos i numerats per ordre de precedència:

1. Es col·loca el vial de vidre net a la balança i tara la mateixa. Un cop tarada, s'afegeix la quantitat de BGTBD calculada a la Taula 2. A continuació, s'afegeix la quantitat de tiol S3 indicada a la Taula 2 al mateix vial i s'introdueix un imant cilíndric per poder agitar.
2. En segon lloc, degut a que el BGTBD és una sal en forma sòlida, aquest s'ha de dissoldre i homogeneïtzar al tiol S3, per aquest motiu s'introdueix el vial amb la barreja a un bany calefactor on s'agitarà a 400 rpm durant 45 minuts a una temperatura de 110 °C, fins que la barreja sigui homogènia.
3. Passats els 45 minuts, la barreja es deixa refredar fins a temperatura ambient, s'extreu l'imant amb un pesca-imants i a continuació es torna a col·locar el vial a la balança i s'introdueix la quantitat calculada de DGEBA, IPDI i 1-MI en aquest ordre.
4. S'extreu de la balança el vial amb tots els components adequadament pesats i es barreja l'adhesiu fins que quedi homogeni.
5. S'aboca la barreja en un motlle de tefló anteriorment preparat, de manera que quedi perfectament repartit el material i s'eliminin totes les possibles bombolles.
6. El motlle de tefló amb el material s'introdueix al forn elèctric pre-escalfat a fi de curar el material.
7. Un cop passat el temps de curat, es desemmotlla el material i resta a la espera de ser assajat.

Cal esmentar que segons l'assaig de caracterització per al que el material sigui creat, el pas 5 pot variar (caracterització mecànica i adhesiva).

4.1.4. Procés de curat

Com s'ha comentat en punts anteriors, el procés de curat d'aquests materials es realitza en dues etapes:

- Una primera etapa en què, segons el rati de tiol-isocianat utilitzat, el material obtingut d'aquest presentarà un comportament viscos o gel (segons si el rati utilitzat està per sota o per sobre el rati crític), la qual cosa permet una fàcil manipulació i col·locació del mateix. Idealment, en aquesta primera etapa es vol aconseguir que tingui lloc solament la reacció tiol-isocianat.

- Una segona etapa en què es dona la reacció tiol-epoxi on el material s'acaba d'entrecruar i adquireix propietats finals diferents en quant a característiques mecàniques, tèrmiques, entre d'altres.

L'establiment del procés de curat, és a dir, la temperatura i temps necessaris en cada etapa, es basa en els estudis previs realitzats al grup d'investigació i [23] on va estudiar el comportament de materials amb compostos similars als del present treball (amb la diferència d'utilitzar un tiol de funcionalitat quatre (S4) en lloc de funcionalitat tres com l'S3).

Gràcies als estudis previs s'ha determinat que el procés de curat seleccionat per a tots els materials estudiats és el següent:

- **Primera etapa:** Etapa amb durada d'una hora (60 min) a una temperatura del forn de 60 °C.
- **Segona etapa:** Etapa amb durada de 3 hores (180 min), dividida en dues parts, la primera part a temperatura de 120 °C durant dues hores i la segona part a temperatura de 150 °C durant una hora (representa un post-curat per assegurar que tots els grups hagin reaccionat).

Tot i l'establiment d'aquest procés de doble curat basat en l'article esmentat, a continuació es va verificar experimentalment si aquest curat resultava correcte per al sistema del projecte.

4.2. Caracterització química

Amb el material preparat, en primer lloc es realitza una caracterització química del mateix. La caracterització química de polímers amb infraroig (IR) s'utilitza principalment per identificar els components químics presents en el material polimèric i comprendre la seva estructura molecular. Cal dir que com que els materials són termoestables (xarxa altament entrecruada), no es poden dissoldre i per tant no es poden analitzar per altres tècniques com espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN). L'espectroscòpia d'infraroig permet analitzar les vibracions moleculars dels enllaços covalents presents en el polímer, fent que cada enllaç vibri amb un nombre d'ona en concret, cosa que permet recaptar informació detallada sobre els tipus d'enllaços presents en el material, abans i després del procés de curat.

Amb aquesta tècnica s'aconsegueix observar quins grups funcionals estan presents a la barreja inicial, quins apareixen o desapareixen en la primera etapa de curat i en la segona, el que permet, per tant, confirmar si la reacció desitjada té lloc o no així com saber si el curat s'ha completat o requereix de més temps (procés de curat correcte o no). A l'Annex 2 es presenta amb més detall aquesta tècnica.

4.2.1. Principis bàsics de la tècnica IR

El funcionament d'aquesta tècnica consisteix en la projecció sobre la mostra de llum infraroja generada per l'equip. Part d'aquesta llum travessa la mostra i una certa quantitat és absorbida per les molècules internes d'aquesta, mentre que una altra part passa a través de la mostra, obtenint així l'espectre d'absorció o transmissió. L'espectre IR del material representa una empremta digital d'una mostra. A l'Annex 2 es descriuen més detall els principis bàsics d'aquesta tècnica.

Per comprovar si la reacció té lloc i confirmar per tant que el procés de curat és correcte, es realitzen dos espectres IR de la mateixa mostra, un de tipus continu amb la placa calefactors, on es veurà la cinètica de la reacció tiol-isocianat del primer curat, i un altre del material final després del segon curat. Això permet comparar la mostra inicial, on encara no ha tingut lloc cap de les dues reaccions, amb la material intermedi (després de la primera etapa) i amb la mostra final (després de la segona reacció), on la reacció ja s'ha completat per tal d'observar com van variant els grups funcionals durant el curat.

4.2.2. Procediment experimental

Els espectres IR es van registrar amb un espectròmetre FT/IR-6700 FT-IR de Jasco (consultar Annex 2 per major detall de l'equip), amb un accessori de reflexió total atenuada amb control tèrmic (placa calefactors) i un cristall de diamant. Aquest aparell està equipat amb un detector de mercuri-cadmi-tel·luri (MCT).

Per realitzar l'experiment, cal en primer lloc preparar la mostra en un vial, seguint el procediment del punt 4.1, però sense arribar a realitzar-ne el curat. A continuació el detector amb placa calefactors s'instal·la a l'equip, de manera que es podrà curar la mostra mentre es fa un espectre en continu. Amb el programa de control de l'equip es realitza un blanc, de manera que qualsevol impuresa que pugui quedar al detector no ens afecti a la mesura real de la mostra. Es prepara l'experiment al programa en forma cinètica (1 hora a 60 °C recol·lectant un espectre cada minut), es col·loca la barreja al detector i es comença l'experiment. A continuació es cura el material intermedi i s'enregistra un espectre d'IR del material totalment curat. Finalment es refreda la placa calefactors, s'extreu la mostra del detector i es neteja l'aparell.

Els espectres de la mostra en temps real es van recollir en mode d'absorbància amb una resolució de 4 cm^{-1} , en el rang de longituds d'ona de 4000 a 600 cm^{-1} amb una mitjana de 20 escaneig per espectre.

4.2.3. Anàlisi dels resultats obtinguts

A continuació es mostren els resultats de la caracterització química del material en el primer curat.

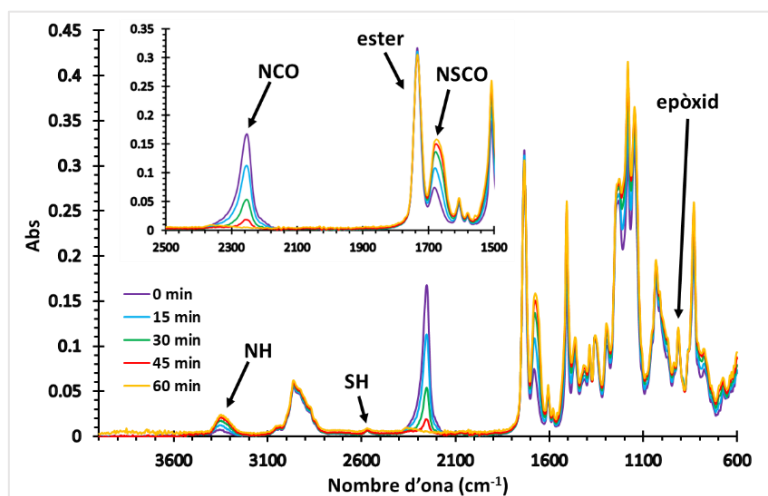


Figura 11. Cinètica del primer curat del material S3_IPDI_0.4 obtinguda amb l'espectròmetre d'IR.

Com es pot observar a la Figura 11, la banda de isocianat (NCO) a 2254 cm^{-1} va desapareixent durant la reacció mentre que la banda corresponent a els NH del tiouretà a 3350 cm^{-1} i la banda corresponent al carbonil del tiouretà (NSCO) van creixent a mesura que avança la reacció. També és pot observar com l'èster de l'estructura dels tiols es manté constant (tal i com s'espera) i la banda corresponent als grups tiol (SH) no es consumeix completament tal i com està previst en el curat dual. Finalment, per confirmar el curat dual, també es pot veure que la banda corresponent als grups epoxi a 910 cm^{-1} no es veu afectada en tota aquesta etapa, indicant que aquest grup no reacciona durant el primer curat.

L'espectre FTIR mostrat a la Figura 11 correspon a la mostra S3_IPDI_0.4. De totes maneres, tots els material presenten els mateixos grups funcionals al principi i al final, però amb una concentració una mica diferent per tant, els espectres obtinguts són pràcticament iguals i no es poden observar diferències significatives. Així doncs, de manera representativa, només es mostra el d'una de les dues mostres, però en la pràctica es van realitzar tots els espectres per assegurar que la reacció es duu a terme i es completa.

Amb aquest espectre, integrant la senyal d'isocianat i normalitzant-la sobre una senyal que no canvia durant el curat (la del èster), es pot calcular la conversió del grup isocianat durant el temps. Com es pot veure a la Figura següent (Figura 12), al cap de 60 minuts s'assoleix una conversió del 100% indicant que la reacció s'ha completat correctament i que el temps de curat és l'adequat per a la primera etapa.

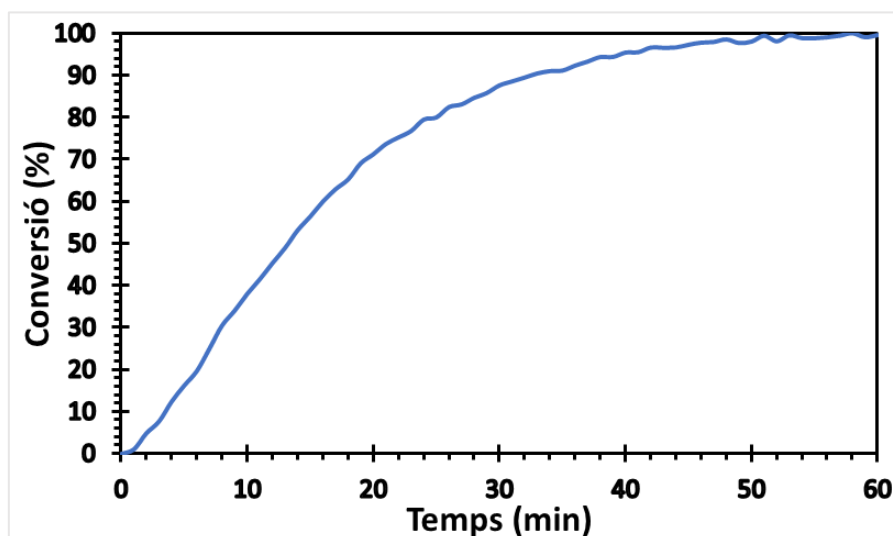


Figura 12. Conversió del grup isocianat durant la primera etapa de curat en el material S3_IPDI_0.4.

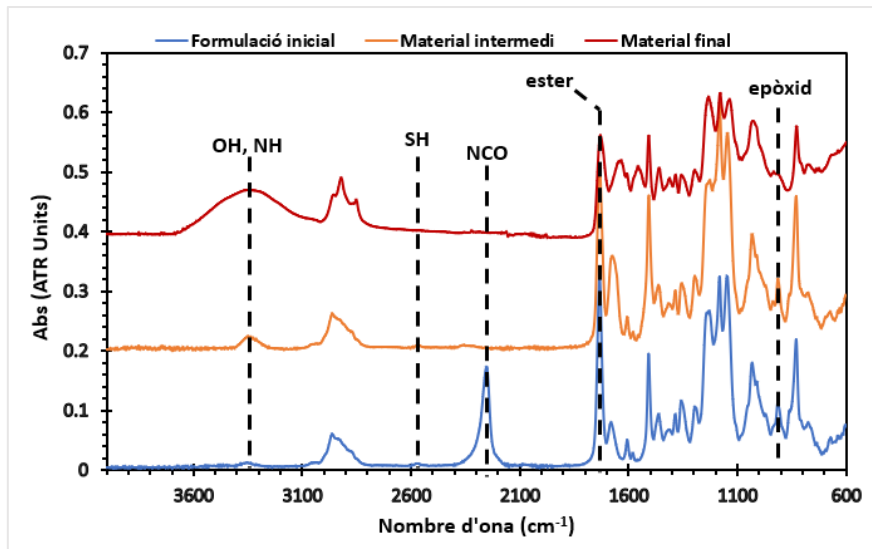


Figura 13. Espectre obtingut del procés de curat del material S3 IPDI 0.4.

En el gràfic de la Figura 13 es pot veure tot el procés de curat per tal d'apreciar els canvis després de la segona etapa de curat. Clarament s'observa que el pic d'isocianat a 2250 cm^{-1} desapareix completament durant el primer curat. Alhora, a 3300 cm^{-1} apareix la banda corresponent als grups NH generats del tiouretà mentre que a 2560 cm^{-1} la senyal de tiol encara hi està present, indicant que encara queda tiol lliure que reaccionarà a la segona etapa. Finalment també es pot veure com la banda corresponent als grups epoxi (910 cm^{-1}) es manté constant després del primer curat (al material intermedi) mentre que al acabar tot el procés de curat aquesta banda desapareix, suggerint que la reacció tiol-epoxi, també s'ha completat.

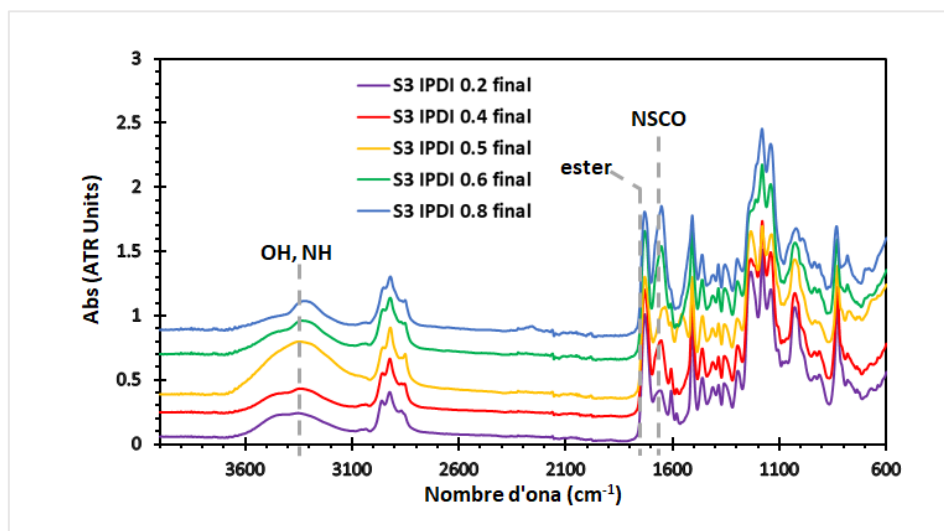


Figura 14. Espectres dels diferents materials finals comparats entre ells.

D'aquest gràfic de la Figura 14 es detecta que tots els materials després de tot el procés de curat presenten el mateix espectre d'infraroig sense canvis significatius entre ells. En aquest cas, es pot veure com a 3300 cm^{-1} apareix una banda més intensa que correspon no només als grups NH del tiouretà, sinó també als grups hidroxil generats de l'apertura d'anell de l'epoxi. També es pot observar com els grups ester es mantenen

constants (1727 cm^{-1}) mentre que la proporció de grups tiouretà (NSCO) augmenten a mesura que augmenta el rati utilitzat (1650 cm^{-1}). Això concorda amb el fet de que a major rati, més grups tiol han reaccionat amb grups isocianat durant la primera etapa, el que implica que el material intermedi estava cada cop més gelificat i per tant tenia més grups tiouretà. Finalment també es pot observar que no hi ha senyal corresponent als grups tiol sobre 2560 cm^{-1} així com tampoc senyal dels grups epòxid a 910 cm^{-1} , el que indica que el segon curat s'ha dut a terme de forma exitosa i que no queden grups reactius en excés.

4.3. Caracterització tèrmica

La caracterització tèrmica dels materials, que consisteix en l'estudi de la resposta del material als canvis de temperatura, s'ha realitzat mitjançant les tècniques de DSC (Differential Scanning Calorimetry en anglès) i TGA (Thermogravimetric Analysis, en anglès). Aquestes tècniques proporcionen informació sobre les transicions de fase, els canvis en la capacitat calorífica i la degradació tèrmica del material.

4.3.1. Principis bàsics de la caracterització tèrmica

4.3.1.1. Caracterització mitjançant la tècnica DSC

La caracterització per DSC mesura els fluxos de calor associats amb canvis en les propietats de la mostra a mesura que s'incrementa o disminueix la temperatura. Això permet identificar transicions de fase com ara la fusió, la cristallització, la transició vítria, entre altres, i proporciona informació sobre aquests paràmetres. Pel que fa a la caracterització que es vol aconseguir en aquest treball, mitjançant el DSC es volen determinar dos propietats fonamentals del material.

En primer lloc, quin és el calor alliberat per la mostra durant la segona etapa de reacció és a dir, quina energia s'allibera de la reacció tiol-epoxi per tal d'assegurar que la reacció és completa i només ocorre després del primer curat comparant-la amb els valors obtinguts d'estudis semblants duts a terme en el nostre grup d'investigació [24]. Aquesta energia hauria de ser similar a valors entre 110 i 130 kJ/equivalent d'epoxi. A l'Annex 3 es detalla més informació sobre aquest punt.

Per poder determinar el valor d'aquesta energia, es posa la mostra obtinguda de la primera etapa de curat al DSC (es a dir, després d'haver estat al forn 1 hora a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) i s'inicia un experiment de variació de la temperatura amb les següents característiques:

- Rampa de temperatura: des de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ fins $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Coeficient de canvi de temperatura: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Equip: Mettler DSC 3+.

Amb aquest experiment s'obté una corba similar a la de la Figura 15.

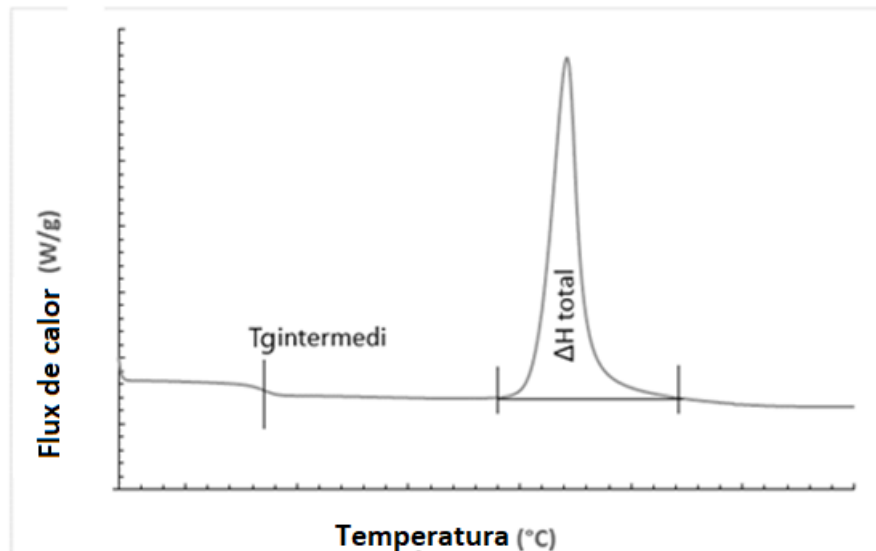


Figura 15. Gràfic teòric que es pretén obtenir del material intermedi amb DSC.

D'aquest gràfic s'obté la temperatura de transició vítria (T_g) del material intermedi (després de la primera etapa de curat). A l'Annex 3 s'amplia amb més detall la informació corresponent aquest punt.

Del mateix gràfic també s'obté l'entàlpia total (àrea sota la corba) de la reacció tiol-epoxi en la segona etapa de curat. Coneixent aquest canvi d'entàlpia, el pes total de la mostra i la quantitat d'epoxi (DGEBA) de la mateixa, es pot calcular quina és l'energia en kJ/eq. d'epoxi generada en aquesta reacció, tot seguint la següent equació:

$$\text{Energia} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{equivalent}} \right) = \frac{\Delta H \left(\frac{\text{J}}{\text{g}} \right) \cdot \text{Massa mostra (g)} \cdot 1000}{\text{Massa DGEBA (g)} \cdot \frac{2 \text{ eq. epòxid}}{\text{mol DGEBA}} \cdot \frac{1 \text{ mol DGEBA}}{340.25 \text{ g DGEBA}}} \quad (4)$$

En segon lloc, es vol mesurar quina és la variació de la capacitat calorífica en funció de la temperatura durant la transició vítria del polímer, és a dir, la temperatura de transició vítria, T_g , del material final, després de la segona etapa de curat (2 hores a 120 °C i 1 hora a 150 °C).

Per poder trobar aquesta energia, es col·loca la mostra final obtinguda i s'inicia un experiment de variació de la temperatura amb les següents característiques:

- Rampa de temperatura: des de -30 °C fins 200 °C.
- Coeficient de canvi de temperatura: 20 °C/min.
- Equip: Mettler DSC 3+.

Amb aquest experiment s'obté una corba similar a la de la Figura 16.

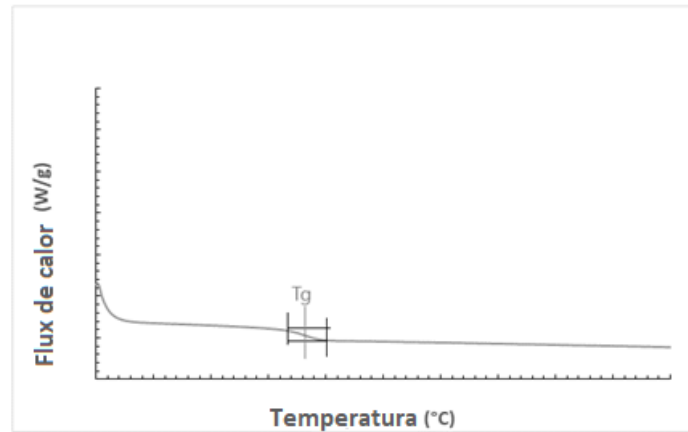


Figura 16. Gràfic teòric que es pretén obtenir del material final amb DSC.

D'aquest gràfic s'obté la temperatura de transició vítria del material com el punt mig entre l'interval que generen les temperatures de la variació escalonada de la capacitat calorífica. Consultat Annex 3 per ampliar informació sobre com trobar la T_g .

4.3.1.2. Caracterització mitjançant la tècnica TGA

L'anàlisi termogravimètric (TGA) és una tècnica analítica que s'utilitza per estudiar la descomposició tèrmica dels materials. En una anàlisi termogravimètric es mesura el canvi de massa d'una mostra en funció de la temperatura (o del temps) mentre s'escalfa de manera controlada en una atmosfera específica. A mesura que s'aplica l'escalfament, els components de la mostra poden descompondre's, oxidar-se, evaporar-se o experimentar altres canvis, i aquestes reaccions es manifesten com a canvis en la massa de la mostra. La TGA proporciona informació sobre l'estabilitat tèrmica del material.

Aquesta tècnica consisteix en aplicar un augment de temperatura controlat a la mostra des d'una temperatura ambient fins una temperatura en què el material es degradi completament. En aquest projecte, l'experiment de variació de temperatura utilitzat va ser el següent:

- Rampa de temperatura: des de 30 °C fins 600 °C.
- Coeficient de canvi de temperatura: 10 °C/min.
- Atmosfera controlada de N_2 de 50 cm^3/min .
- Equip: Termobalança Mettler Toledo TGA-2.

Amb aquest experiment s'obté unes corbes similar a la que es pot observar a l'Annex 3. Dels gràfics obtingut i de la realització de la derivada del mateix, s'obtenen les següents característiques tèrmiques:

- Temperatura a la qual es perd l'1% de massa (°C): Aquesta és la temperatura en que la mostra perd l'1% del seu pes original, és a dir, la temperatura a la qual el material comença un procés de degradació. La determinació d'aquesta temperatura serà essencial a l'hora d'establir una temperatura segura per reciclar els materials i duu a terme l'assaig de relaxació de tensions sense degradar els materials.
- Residu final (Char Yield, en anglès) (%): fa referència al residu incombustible que es forma després de la descomposició d'una mostra a

una temperatura elevada en una atmosfera controlada dins del TGA. Aquest terme designa la quantitat de residu que es recull com a percentatge de la massa inicial de la mostra i ens indica com resisteix la mostra a la descomposició.

- Temperatura màxima de degradació (°C): és la temperatura en la qual es produeix el màxim de degradació de la mostra, és a dir, en que el material perd gran part de la massa. Aquesta temperatura es determina observant el pic més pronunciat en el gràfic de DTGA (derivada de la termogravimetria), el qual mostra la taxa de canvi de la pèrdua de massa en funció de la temperatura.

A l'Annex 3 es detallen aspectes clau d'aquesta tècnica i dels resultats que es volen obtenir.

4.3.2. Procediment experimental

El procediment experimental per poder caracteritzar les mostres amb els dos equips i tècniques queda descrit a l'Annex 3. En resum, el procediment experimental en els dos casos consisteix en:

- Preparar, pesar (uns 10 mg) i introduir la mostra a l'equip (amb elements auxiliars necessaris), tant de material intermedi com final segons experiment.
- Introducció del programa de temperatura per l'experiment i inici del mateix.
- Anàlisi de resultats amb el programa StarE, Thermal Analysis Software.

4.3.3. Anàlisi dels resultats obtinguts

En aquest apartat es mostren els resultats obtinguts dels diferents experiments de caracterització tèrmica dels materials.

En primer lloc es mostren les corbes associades a la caracterització per DSC del materials obtinguts mitjançant el primer curat, és a dir, dels materials intermedis.

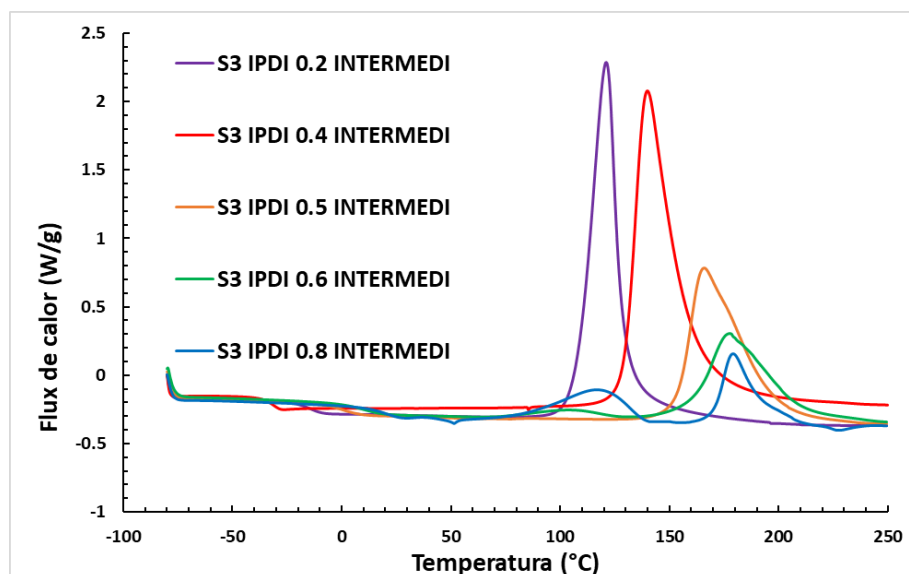


Figura 17. Corbes obtingudes per DSC dels materials intermedis comparades.

De les corbes obtingudes es dedueix el següent:

- Una tendència d'augment de temperatura de transició vítria (T_g) dels materials intermedis envers l'augment del rati tiol-isocianat. Aquesta tendència ja va ser d'escrita en l'article dels estudis previs [17].
- Una tendència d'augment de temperatura pic envers l'augment del rati tiol-isocianat. Aquesta tendència indica que el fet d'augmentar el rati tiol-isocianat, genera materials intermedis que estan més gelificats i que per tant requereixen de temperatures més altes per sobrepassar problemes de difusió (viscositats més altes) i arribar a una reacció completa en el segon curat. Aquesta observació pot ser important per controlar el procés de curat dels materials, ja que si en els resultats següents (DSC dels materials finals) s'observa en alguna corba un augment en l'entalpia, és a dir, un pic com els de la Figura 4, pot indicar que el procés de curat establert no és correcte i no es completa la segona reacció (tiol-epoxi).
- Una tendència de disminució del canvi en l'entalpia total de la segona reacció (tiol-epoxi) envers l'augment del rati tiol-isocianat. Aquesta tendència observada és lògica, ja que a l'augmentar el rati tiol-isocianat disminueix el percentatge en pes d'epoxi al material, de manera que la reacció genera una àrea sota la corba menor.

A continuació es mostra una Taula on s'han agrupat els diferents resultats obtinguts del primer experiment de caracterització amb DSC. Esmentar que l'energia (kJ/ivalent) s'ha calculat a partir de l'equació (2).

Taula 4. Resum de resultats obtinguts de la caracterització tèrmica dels materials intermedis per DSC.

Mostra	Canvi entalpia (J/g)	Massa total (g)	DGEBA (g)	Energia (kJ/eq.)	Pic (°C)	T_g intermedi (°C)
S3 IPDI 0.2	303.1	13.08	6.11	110.39	120.9	-31.4
S3 IPDI 0.4	239.9	6.26	2.28	112.06	139.9	-9.3
S3 IPDI 0.5	197.26	4.92	1.53	107.91	165.9	0.4
S3 IPDI 0.6	157.72	4.02	1.03	104.72	177.5	10.8
S3 IPDI 0.8	82.86	2.89	0.39	104.46	179.1	15.9

Es pot observar que l'energia de la reacció tiol-epoxi en la segona etapa de curat va disminuint en funció del augment del rati de tiol-isocianat utilitzat, aquesta tendència és deguda a la disminució de la concentració d'epoxi en el material. En estudis previs, es descriu un comportament similar degut al fet que la baixa concentració d'epoxi i l'alta concentració d'isocianat generen menys calor, per tant l'energia que es desprèn en la segona etapa de curat és menor [17]. Pel que fa a la T_g dels materials intermedis, es

pots observar que a mesura que el rati d'isocianat/tiol incrementa, la corresponent T_g va augmentant, com era d'esperar, ja que a més concentració d'isocianat (rati més elevat) més tiol reacciona a la primera etapa, el que genera una xarxa cada vegada més reticulada i per tant una temperatura de transició vítria més elevada.

En segon lloc, es mostren les corbes associades a la caracterització per DSC del materials obtinguts després del segon curat, és a dir, dels materials finals. En aquest gràfic es representa també el material amb rati tiol-isocianat igual a 1. Aquest material no és de doble curat, ja que no hi ha epoxi i per tant es forma a partir d'una reacció tiol-isocianat.

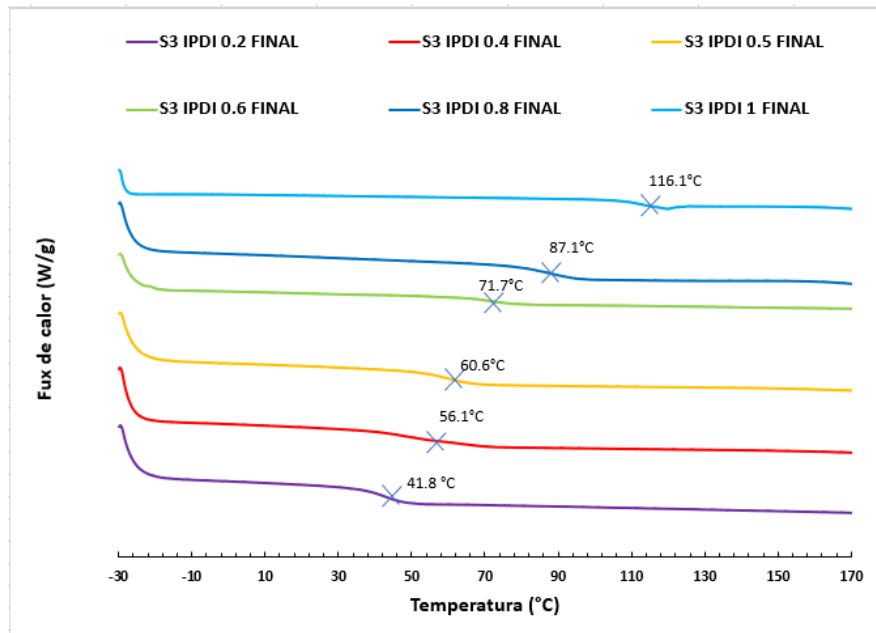


Figura 18. Corbes obtingudes dels DSC dels materials finals comparats entre ells.

De les corbes representades es pot deduir el següent:

- Una tendència d'augment de temperatura de transició vítria (T_g) dels materials finals envers l'augment del rati tiol-isocianat. Aquesta tendència es deguda a una xarxa polimèrica més densa i rígida ja que els grups isocianat reaccionen amb els grups tiol per formar enllaços covalents, creant una estructura tridimensional amb més grups tiouretà, el que provoca que, a part dels enllaços covalents formats, hi hagi també més enllaços no covalents en forma de ponts d'hidrogen entre els NH dels diferents grup tiouretà i per tant la T_g augmenti cada cop més.
- Es pot observar també que el procés de curat és correcte ja que no s'observa en cap corba un augment en l'entalpia, és a dir, un pic exotèrmic després de la temperatura de transició vítria com els observats a la Figura 18.
- Nota: cal esmentar que per poder diferenciar les corbes correctament s'han disposat les mateixes de forma escalonada, tal y com es pot observar al gràfic de la Figura 5 i per aquest motiu l'eix de les abscisses no té valors.

Un cop caracteritzats els materials intermedis i finals amb el DSC, es pot construir el gràfic de canvi de temperatura de transició vítria segons rati de tiol-isocianat utilitzat, dels materials intermedis i finals.

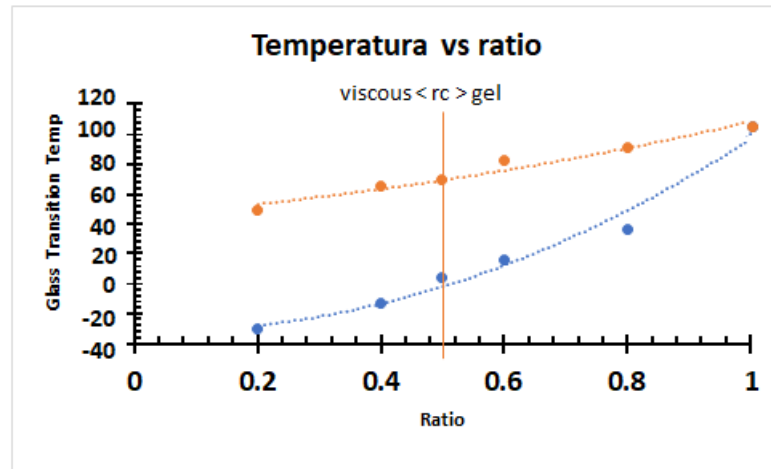


Figura 19. Temperatura de transició vítria dels diferents materials (intermedis blau i finals taronja) segons rati.

Taula 5. T_g dels materials intermedis i finals en funció del rati tiol-isocianat.

Rati utilitzat	T _g intermedi (°C)	T _g final (°C)
0.2	-31.4	41.8
0.4	-15.3	56.1
0.5	0.4	60.6
0.6	10.8	71.7
0.8	15.9	87.1
1	111.2	111.2

De les corbes obtingudes amb la caracterització per DSC es pot confirmar que, amb les proporcions i components utilitzats, les temperatures i temps de curat, es poden obtenir no només materials intermedis amb diferents viscositats i característiques, sinó també polímers totalment curats i entrecreuats utilitzant condicions de curat relativament moderades, fent que aquests materials puguin ser utilitzats en la indústria per un ventall molt ampli d'aplicacions, com per exemple, en el camp d'adhesius.

Seguidament, es mostren les corbes associades a la caracterització termogravimètrica dels materials obtinguts després de tot el procés de curat, és a dir, dels materials finals. Cal esmentar que la mostra amb rati 1 no s'ha utilitzat per aquest experiment ja que al no tenir epoxi ja no compleix les condicions de material amb curat dual i no es considera oportú per la resta del treball.

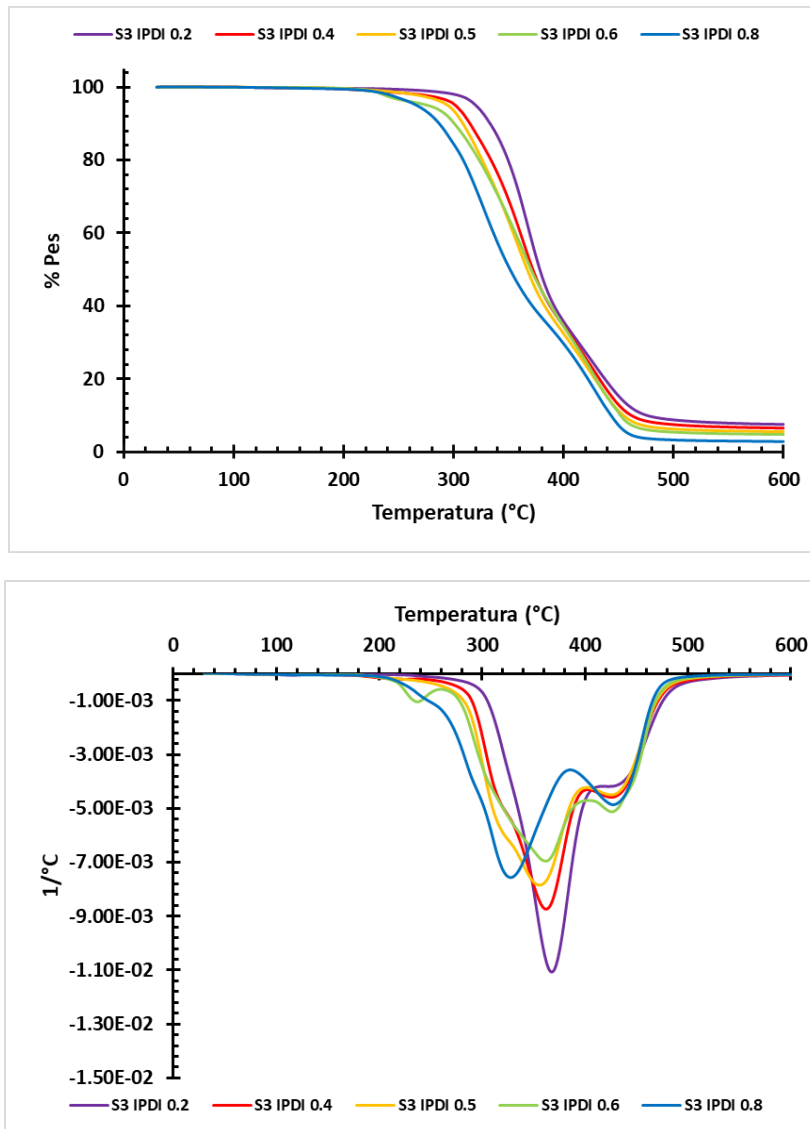


Figura 20. Gràfic TGA (superior) i DTGA (inferior) dels materials finals segons el seu rati.

A continuació es mostra una Taula resum dels valors característics dels materials obtinguts amb aquest experiment gràcies al programa StarE, Thermal Analysis Software.

Taula 6. Resultats obtinguts de la caracterització per TGA dels materials.

Mostra	T _{1%} (°C)	Residu final (%)	T _{MÀX} (°C)
S3 IPDI 0.2	275.3	7.5	367.5
S3 IPDI 0.4	235.8	6.5	362.2
S3 IPDI 0.5	235.1	5.5	355.8
S3 IPDI 0.6	225.7	4.8	361.7
S3 IPDI 0.8	223.3	2.8	327.7

A partir de les corbes es pot observar com tots els materials tenen un patró de degradació molt similar. A més, a partir dels valors de la Taula, es pot veure com a mesura que s'augmenta el rati tiol-isocianat, més baixa és l'estabilitat tèrmica del material (veure $T_{1\%}$). Això probablement és degut a que els enllaços β -hidroxi-tioèter generats en la reacció tiol-epoxi (segon curat) són tèrmicament més estables que els enllaços tiouretà. De totes maneres, tots els materials presenten una gran estabilitat tèrmica ($T_{1\%} > 223$ °C) i presenten una temperatura de degradació màxima molt similar (veure $T_{MÀX}$). A més, també es pot concloure que els materials amb un rati més petit (major proporció d'epoxi) presenten un residu final més elevat que els materials amb major rati (menys proporció d'epoxi) la qual cosa es deguda a l'alt contingut d'anells aromàtics provinents de la DGEBA.

Per tant, les temperatures màximes a les quals es poden realitzar els assajos de relaxació i de reciclabilitat dels diferents adhesius, així com la utilització dels materials en altres aplicacions, no poden superar en cap moment els 220 °C per tal d'assegurar que el material no es degradi.

4.4. Caracterització termomecànica

Una de les principals característiques que s'ha d'obtenir en els materials d'estudi és la caracterització termomecànica. Els polímers es regeixen per un comportament de canvi d'estructura molecular interna quan canvia la temperatura, des d'un estat vítri o rígid a un estat gomós. Aquest canvi d'estat és generat per la temperatura característica de transició vítria, es a dir, la seva T_g .

Els polímers es comporten com materials principalment elàstics si es troben en condicions de temperatura inferiors a la seva T_g , però presenten un comportament principalment viscos si les condicions superen aquesta temperatura.

La caracterització termomecànica amb la tècnica DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis o Anàlisi Tèrmo Mecànic i Dinàmic) és una metodologia analítica que s'utilitza per estudiar les propietats mecàniques dinàmiques d'un material en funció de la temperatura, el temps i altres paràmetres. Aquesta tècnica combina la informació de l'anàlisi tèrmic amb el mecànic per proporcionar una comprensió detallada del comportament del material sota càrregues dinàmiques i en condicions de temperatura variables.

4.4.1. Principis de la caracterització termomecànica amb DMTA

En un experiment amb DMTA, el material se sotmet a cicles dinàmics de deformació mecànica mentre s'aplica un programa de canvi temperatura controlada. Es mesura la resposta mecànica del material, com ara el mòdul de resiliència, la viscoelasticitat, el factor de pèrdua (o $\tan \delta$), entre altres, mentre varia la temperatura. Aquestes mesures proporcionen informació sobre com les propietats mecàniques del material canvien en funció de la temperatura sota càrregues oscil·latòries i poden revelar transicions de fase, temperatures de transició vítria, comportament viscoelàstic i altres aspectes rellevants del seu rendiment mecànic.

Per tant, l'anàlisi consisteix en l'aplicació d'un pols sinusoidal de força o desplaçament sobre una proveta amb formes i mesures conegudes. Aquesta força o desplaçament ha de ser prou petita per tal que el material no es plastifiqui, però ha de

ser suficientment gran per generar una deformació mesurable sobre el material. A l'Annex 4 s'explica amb més detall els principis bàsics d'aquesta anàlisi.

Dos variables molt importants que es caracteritzen a aquets assaig són el mòdul d'emmagatzematge i el mòdul de pèrdua. Aquestes representen el següent:

- "Storage modulus": també conegut com a mòdul d'emmagatzematge o mòdul elàstic, és una propietat mecànica que representa la capacitat d'un material per emmagatzemar energia elàstica quan es sotmet a una càrrega o deformació. Aquest mòdul mesura la rigidesa del material i indica la seva capacitat per resistir deformacions elàstiques reversibles.
- "Loss modulus": també conegut com a mòdul de pèrdua o mòdul viscos, és una propietat mecànica que representa la capacitat d'un material per dissipar energia durant una deformació mecànica. Aquest mòdul mesura la viscositat del material i indica la seva capacitat per absorbir i dissipar energia durant deformacions viscoses o irreversibles.

La relació entre mòdul d'emmagatzematge i el mòdul de pèrdua en l'anàlisi termomecànica (DMTA) proporciona informació crucial sobre el comportament mecànic i viscoelàstic del material sota càrregues dinàmiques i en condicions de temperatura variables. En general, la relació entre aquests dos mòduls és coneguda com a tangent de delta Tan δ).

4.4.2. Normativa d'aplicabilitat a l'assaig

L'anàlisi termomecànic amb DMTA és un procediment experimental molt estès per a la caracterització de les propietats de polímers i altres materials plàstics. És per aquest motiu que diverses associacions han generat una sèrie de normatives recomanades a l'hora de realitzar aquests assajos i poder reproduir-los si fos necessari.

La normativa que s'ha de seguir per assegurar-se que els procediments d'assaig es compleixin amb les pràctiques establertes i es puguin obtenir resultats precisos i fiables és la normativa UNE-EN ISO 6721-11:2019, *Determination of dynamic mechanical properties, part 11: Glass Transition Temperature*.

La ISO 6721-1:2019 proporciona directrius per a la determinació de diverses propietats mecàniques dinàmiques dels materials polimèrics. Això pot incloure la mesura del mòdul elàstic en funció de la temperatura, la caracterització de la viscoelasticitat, l'avaluació de transicions de fase com la temperatura de transició vítria (T_g) i altres propietats rellevants. A continuació es detallen les propietats més importants que s'obtenen gràcies a aquesta normativa.

- Mòdul elàstic a diferents temperatures: Amb l'anàlisi amb DMTA i aplicant la normativa ISO 6721-11, es pot determinar quin és el mòdul elàstic del material a diverses temperatures, és a dir, tant en l'estat vítri com en l'estat gomós.
- Temperatura de transició vítria (T_g): És la temperatura corresponent al punt d'inflexió (punt de canvi) que es produeix a la corba del mòdul d'emmagatzematge, corresponent al canvi de transició. Aquesta

temperatura coincideix amb el punt màxim de la corba de $\tan \delta$, i per tant es prendrà aquest valor.

- Temperatura a l'inici (T_{onset}): és la temperatura corresponent al punt d'inici de la transició d'estat, on el material inicia la transició vítria, definit per la intercepció de les dues tangents en la corba del mòdul d'emmagatzematge.
- FWHM (Full Width at Half Maximum, en anglès o màxima amplitud a la meitat de la corba, en català): és un paràmetre que està relacionat amb la homogeneïtat del material. És l'amplada total a la meitat del màxim quantificada en $^{\circ}\text{C}$ i com més gran sigui aquest valor, més heterogeni és el nostre material.

Per tant, segons la normativa ISO6721-11, un gràfic típic d'anàlisi amb DMTA es pot observar a la Figura 21, on la corba representada per cercles és mòdul d'emmagatzematge, la representada per quadrats el mòdul de pèrdua i la marcada per creus, la corba de $\tan \delta$.

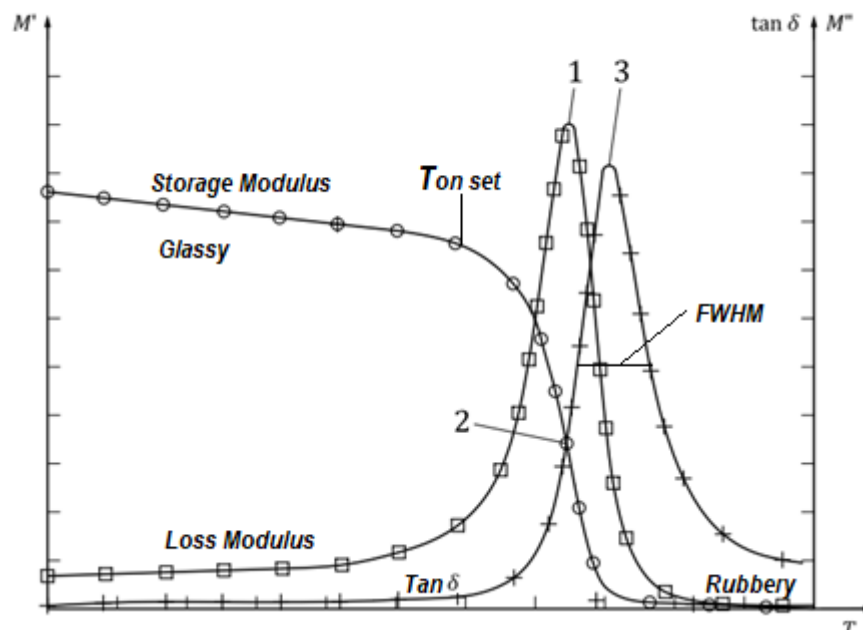


Figura 21. Gràfic característic d'assaig amb DMTA segons ISO 6721-11.

Com s'ha comentat, el pic de la corba de la $\tan \delta$ és utilitzat normalment per avaluar la temperatura de transició vítria (T_g). Un altre mètode per determinar la T_g és considerar la temperatura en què s'inicia la disminució del mòdul d'emmagatzematge, anomenada $T_g'E$ o T_{onset} . Aquesta temperatura és similar a la T_g obtinguda per mètodes purament tèrmics, és a dir, pel mètode del DSC. Les temperatures de transició vítria, T_g , determinades pels dos mètodes no són idèntiques, per això és important tenir en compte que la transició vítria té lloc en un rang de temperatures, i la freqüència i la velocitat d'escalfament afecten la transició. El tercer mètode per trobar la T_g del material és on es produeix el pic de la corba del mòdul de pèrdua (punt 1 a la Figura 21), aquest és el punt on mecànicament parlant es produeix realment la transició vítria. Per aquesta raó,

sempre s'han de definir clarament les condicions en les quals s'ha obtingut la T_g del polímer. En aquest projecte, la T_g sempre es defineix com la temperatura màxima del pic de la corba $\tan \delta$, tot i que també es representaran els resultats obtinguts pels altres mètodes de recerca.

Un altre paràmetre important que defineix la normativa ISO 6721-11 és que el quocient entre la temperatura i el temps d'escalfament no pot ser més gran de 120 °C/h i també que la variació de la temperatura amb el temps no pot ser més gran de 0.5 °C durant la mesura d'un únic punt. Per tant, el quocient entre la temperatura i temps d'escalfament utilitzat en els assajos realitzats per a aquest projecte és de 2 °C/min, es a dir, la temperatura de la mostra anirà pujant entorn a una proporció de 2 °C/min.

4.4.3. Procediment experimental

Per la realització d'aquesta caracterització termomecànica s'ha utilitzat un DMTA de la marca TA Instruments, model DMA 850 utilitzant una pinça o mordassa (clamp) de tracció adequada per l'assaig de provetes o mostres de gruix petit amb dimensions de proveta aproximades a 20 mm x 5 mm x 0.5 mm. Aquest està connectat a un refrigerador que assegura que la proveta pugui arribar a temperatures negatives.



Figura 22. TA instruments DMA850 i refrigerador (esquerra) i clamp de tracció (dreta).

Tots els assajos de caracterització termomecànica han seguit un procediment o assaig tèrmic (programa de temperatura) el qual s'ha aplicat al propi programari que controla l'equip DMTA. Aquest programa de temperatura té les següents característiques:

- Percentatge de deformació del 0.1 %.
- Freqüència d'oscil·lació de 1.0 Hz.
- Rampa de temperatura des de -25 °C fins 180 °C.
- Augment de la rampa de temperatura de 2 °C/min.
- Equilibrat de la temperatura durant 3 min a -25 °C.

La utilització del refrigerador per arribar fins temperatures negatives és molt important en les caracteritzacions termomecàniques. En algunes mostres, les transicions vítries poden ocórrer a temperatures baixes. A més, és molt convenient observar que fins a la transició vítria el mòdul d'emmagatzematge tendeix a seguir una línia recta sense canvis bruscos, de manera que és important comprendre com responen els

materials en aquestes condicions per garantir la seva estabilitat i rendiment en diferents entorns.

El procediment experimental per poder caracteritzar els adhesius queda descrit a l'Annex 4. Amb el procediment experimental definit, es pot passar a comentar els resultats obtinguts.

4.4.4. Anàlisi dels resultats obtinguts

En aquest apartat es mostren els resultats obtinguts dels diferents experiments de caracterització termomecànica dels diferents adhesius. Cal esmentar que els resultats obtinguts s'han tractat mitjançant un full de càlcul d'Excel per poder obtenir els gràfics.

Vegeu a continuació les diferents corbes obtingudes dels assajos de caracterització termomecànica per a cada material per separat.

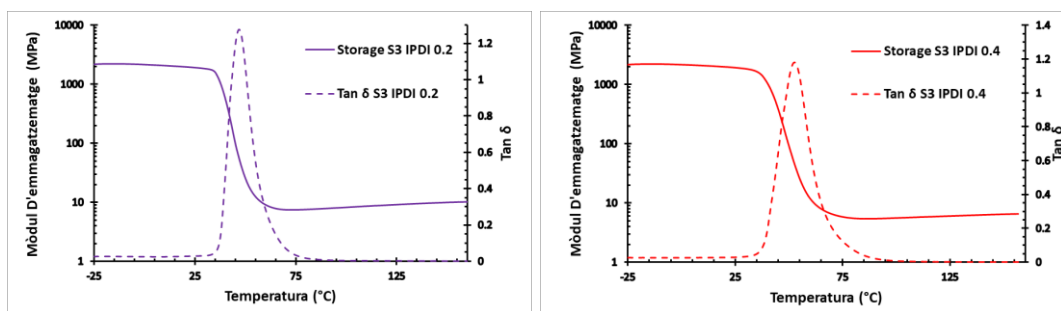


Figura 23. Resultats obtinguts amb rati 0.2 (esquerra) i 0.4 (dreta).

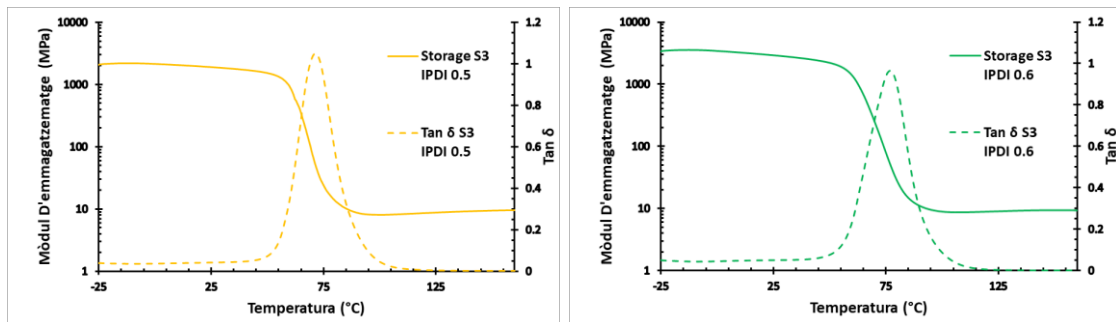


Figura 24. Resultats obtinguts amb rati 0.5 (esquerra) i 0.6 (dreta).

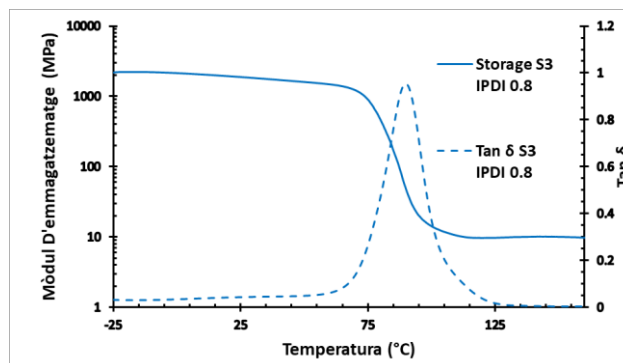


Figura 25. Resultats obtinguts amb rati 0.8.

Per tal de comparar millor els resultats obtinguts, es mostren tots els resultats en un mateix gràfic.

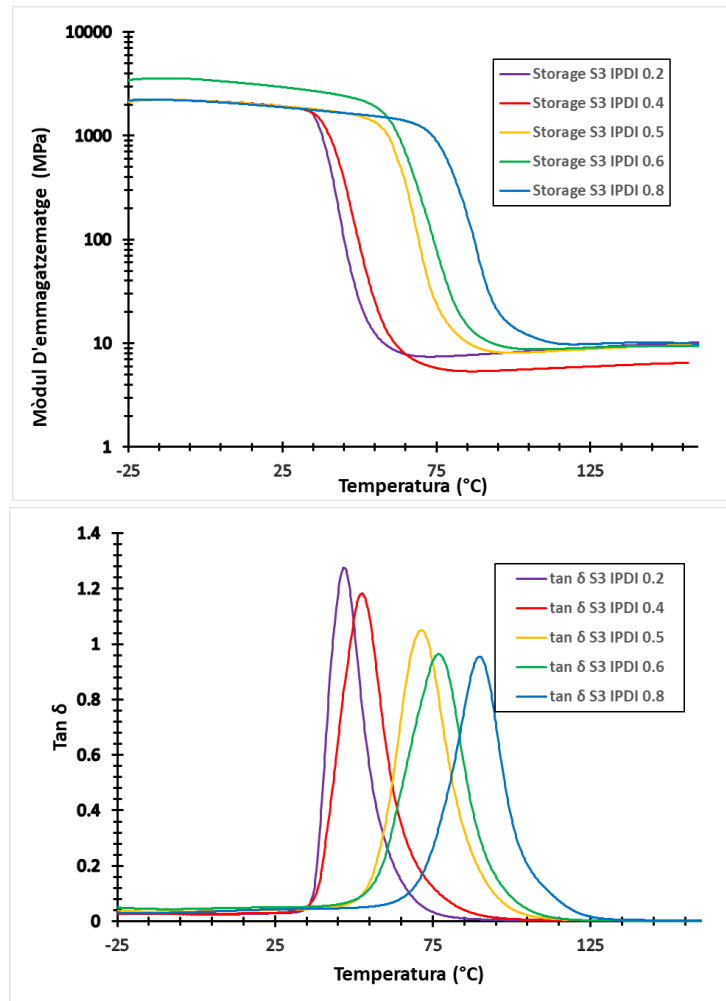


Figura 26. Evolució del mòdul d'emmagatzematge (superior) i la $\tan \delta$ (inferior) en front la temperatura per tots els materials obtinguts.

Tot seguit es mostra una Taula resum amb els resultats obtinguts de les corbes de l'anàlisi termomecànic. Cal esmentar que el mòdul d'emmagatzematge en estat vitri s'ha seleccionat a la temperatura $\tan \delta - 50$ °C i el de l'estat gomós a la temperatura de $\tan \delta + 50$ °C. Tant la temperatura del pic de la corba de la $\tan \delta$ com el FWHM s'han obtingut amb el propi programa de l'equip DMA 850 anomenat TRIOS. Aquest programa permet fer una anàlisi del pic màxim de cada corba (Temperatura de $\tan \delta$) i el canvi de temperatura entre la meitat de la corba (FWHM). Consultar Annex 4 per observar els resultats obtinguts del programa TRIOS.

Taula 7. Propietats termomecàniques de cada formulació.

Mostra	$T_{\text{Tan } \delta}$ (°C)	E' Glassy (MPa)	E' Rubbery (MPa)	FWHM (°C)	T_{Ioss} (°C)
S3 IPDI 0.2	47	2079	8.1	12	41
S3 IPDI 0.4	53	2146	5.6	15	44
S3 IPDI 0.5	70	2250	8.7	18	61
S3 IPDI 0.6	77	2864	9.1	21	64
S3 IPDI 0.8	91	2171	10.1	23	76

Analitzant els resultats dels anàlisis termomecànics realitzats de les diferents formulacions que apareixen a la Taula 6, es pot observar el següent:

- Els materials obtinguts són homogenis, amb formes unimodals i estretes, tot i haver emprat un procediment de curat dual. Els valors de l'amplada de la corba a mitja alçada (FWHM) són bastant petits, d'acord amb el caràcter "click" de les reaccions de curat implicades. Es pot observar una tendència d'augment a mesura que augmenta el rati de tiol-isocianat.
- Es pot observar una tendència d'augment de la temperatura de transició vítria (T_g) del màxim de la $\text{Tan } \delta$ a mesura que augmenta el rati tiol-isocianat (r). Això és degut a l'augment de la rigidesa de les formulacions provocada per un increment de la quantitat de grups tiouretà, que fan que hi hagi molts més interaccions per pont d'hidrogen i que per tant la T_g dels materials augmenti.. Això també coincideix amb estudis similars realitzats anteriorment [17].
- S'observa una tendència general d'augment del mòdul d'emmagatzematge, tant en l'estat vítri com en l'estat gomós, a mesura que s'incrementa el rati tiol-isocianat, confirmant per tant que a mesura que disminueix la quantitat d'epoxi el material es fa més rígid. Tot i això, es detecta una disminució del mòdul d'emmagatzematge abans de la T_g en el material amb rati 0.8. Per aquest motiu es decideix que solament s'estudiaran 3 ratis (0.4, 0.5 i 0.6).
- Cap de les formulacions té la temperatura de transició vítria inferior a la temperatura ambient i per tant el material serà rígid a temperatura ambient.

Com a conclusió general de tots els resultats, podem veure que variant el rati tiol-isocianat podem obtenir un ampli ventall de propietats termomecàniques a demanda o específicament dissenyades segons l'aplicació desitjada (diferents temperatures de transició vítria, diferent rigidesa i diferent densitat d'entrecreuament).

Arribats a aquest punt de la caracterització dels adhesius, es reprèn l'objectiu principal del projecte, aconseguir dos materials, amb dos ratis (un per sota, $r=0.4$, i un per sobre, $r=0.6$, del rati crític i comparar-los amb aquest rati crític) per analitzar la influència de la viscositat del material intermedi en les propietats mecàniques, i

adhesives finals. Per tant, des d'aquest punt de caracterització experimental es realitzaran experiments solament dels materials amb rati crític 0.4 (material intermedi viscos), 0.6 (material intermedi gel) i 0.5 (rati crític).

4.5. Caracterització viscoelàstica

La caracterització viscoelàstica és un procés que implica l'estudi del comportament mecànic dels materials polimèrics sota càrregues dinàmiques o prolongades en el temps en funció de l'aplicació d'una temperatura. Això es fa principalment a través d'assajos de relaxació de tensions i assajos de fluència (comunament coneguts amb el terme en anglés "Creep").

En els assajos de relaxació de tensions, una mostra de material se sotmet a una deformació constant sota una temperatura també constant i es monitoritza com varia la tensió amb el temps. Això permet avaluar com el material relaxa la tensió generada sota una càrrega aplicada constant, proporcionant informació sobre les seves propietats viscoelàstiques amb el temps.

En els assajos de fluència, anàlogament al de relaxació de tensions, una tensió constant es manté aplicada sobre una mostra de material durant un període de temps prolongat sota temperatura constant, mentre es registra la deformació resultant. Això permet estudiar com el material es deforma gradualment sota una càrrega constant, i proporciona informació sobre la seva tendència a fluir o deformar-se amb el temps. Aquest assaig pot ser combinat amb un test de recuperació, que avalua com, una vegada eliminada la tensió, el material es recupera fins la deformació inicial. Tota la deformació que el material no pugui recuperar es mantindrà com a deformació permanent o deformació plàstica.

A partir d'aquests assajos es poden extreure diversos paràmetres dels vitrimers, però les més importants són la temperatura topològica de congelació (T_v), i l'energia d'activació del procés de bescanvi d'enllaços, que és l'energia mínima necessària perquè tingui lloc aquesta reacció, en el nostre cas, l'energia que mínima perquè els processos de transesterificació i transcarbamil·lació tinguin lloc.

Aquests dos assajos són complementaris i s'haurien d'obtenir valors de magnituds comparables. Tot i que l'assaig principal en vitrimers és l'assaig de relaxació de tensions, en aquest projecte es combinen ambdós assajos per complementar la caracterització viscoelàstica dels materials.

4.5.1. Principis bàsics de la caracterització viscoelàstica

Aquest tipus d'assajos es regeixen per intercanvis dinàmics d'enllaços covalents i la seva cinètica. Aquest tipus de reaccions permeten la modificació i adaptació de les propietats d'un material o substància sense necessitat de trencar completament les seves estructures moleculars. Al contrari que en la caracterització termomecànica, on un major nombre d'entrecreuaments generen una major rigidesa, en aquests assajos la rapidesa dels intercanvis entre els enllaços covalents té un gran paper.

La relaxació del material en aquests assajos es deu a diversos factors relacionats amb la naturalesa viscoelàstica dels polímers. Aquesta relaxació es produeix a mesura que les cadenes de molècules es reorganitzen degut a un augment de temperatura,

permetent al material adaptar-se gradualment a la càrrega aplicada. Durant aquest procés, les cadenes de molècules poden moure's lliurement i reorganitzar-se dins del material, minimitzant les tensions i deformacions locals. A més, les interaccions intermoleculares poden canviar amb el temps, contribuint també a la relaxació del material. En conjunt, aquests processos permeten al polímer relaxar-se i adaptar-se gradualment a les càrregues aplicades, reduint les tensions i deformacions al llarg del temps.

Aquest comportament viscoelàstic és essencial per comprendre el caràcter vitrimeric d'aquests materials i entendre com relaxen la tensió generada per una deformació per, més endavant, poder reciclar mecànicament aquests materials i allargar la seva vida útil.

4.5.1.1. Assaig de relaxació de tensions

Com s'ha comentat anteriorment, en l'assaig de relaxació de tensions el material es sotmet a una deformació constant mentre se li aplica una temperatura també constant durant un període de temps concret i es monitoritza la disminució de la tensió envers temps. A continuació es mostra el gràfic general d'aplicació d'un assaig de relaxació, on es pot observar que la deformació és constant durant tot el temps.

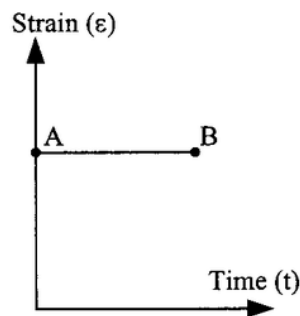


Figura 27. Assaig de relaxació de tensions on es pot observar una deformació constant en el temps.

Aplicant aquesta deformació constant, i monitoritzant la tensió resultant amb el temps, s'obté un gràfic similar al de la Figura 28.

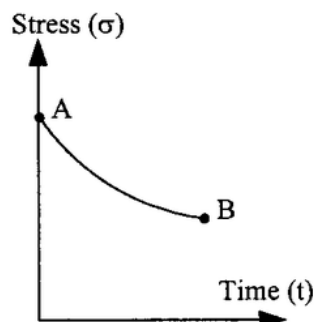


Figura 28. Gràfic teòric que es pretén obtenir de l'assaig de relaxació de tensions.

El comportament de la relaxació pot variar segons el tipus de material que s'analitzi. En polímers termoplàstics ideals, la tensió decau fins a zero en temps

experimentals prou llargs. En canvi, en polímers termoestables, la tensió tendeix a disminuir fins a un valor finit, ja que el flux viscos no pot produir-se perquè els punts de reticulació impedeixen els moviments de la cadena. En un material vitrimèric, per tant, s'intenta que el comportament en relaxació sigui semblant al dels materials termoplàstics, és a dir, que la tensió decaigui fins 0, permetent així el seu reciclatge.

L'objectiu principal d'aquesta anàlisi és observar el comportament de relaxació de tensions del material, analitzant-lo a diferents temperatures, és a dir, realitzar el mateix anàlisi a temperatures diferents per poder observar com varia el gràfic tensió-temps segons la temperatura a la qual es duu a terme. Per poder comparar els diferents resultats, es normalitza la tensió obtinguda de manera que la tensió (valor y del gràfic) estarà descrita en un interval de 0 fins 1. L'expressió per poder normalitzar la tensió és la següent:

$$\sigma_{norm} = \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (5)$$

On:

- σ_0 és la tensió inicial de cada experiment.
- σ és la tensió de cada punt que es genera en l'anàlisi.

Així doncs, el gràfic per poder comparar els resultats seguirà el següent comportament.

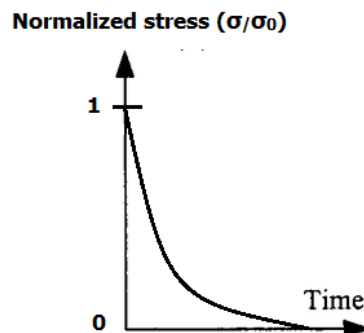


Figura 29. Gràfic de comportament esperat de les relaxacions normalitzades.

Una característica molt important dels assajos de relaxació en materials vitrimèrics és que com a mínim han d'arribar a un valor de relaxació del 37%, és a dir, que s'hagin relaxat un 63% des de la tensió inicial. El valor del 37% de relaxació és considerat un punt de referència per a la relaxació del material. Arribar com a mínim a aquest valor de relaxació és important per assegurar que el material ha experimentat una relaxació significativa i que s'ha adaptat adequadament a la càrrega aplicada envers la temperatura aplicada. El temps que triga en arribar a aquest valor és el "temps característic" i que s'utilitza per comparar el comportament vitrimèric dels materials.

Els assajos de relaxació de tensions es basen principalment en l'obtenció de diversos punts de tall de la corba de tensió-temps amb la recta de 37% de relaxació en funció de la temperatura aplicada. Amb aquest objectiu principal, es vol aconseguir observar com varia el temps d'arribar al 37% de relaxació en funció de la temperatura aplicada al assaig. Com ja s'ha comentat, aquesta relaxació és produïda per una reacció

química on el polímer passa a fluir com un líquid viscoelàstic, disminuint la seva viscositat en funció de la temperatura, i seguint en general un comportament dels materials en aquest assaig que es pot modelitzar mitjançant l'expressió d'Arrhenius. Aquesta expressió és la següent.

$$\ln(\tau) = \ln(A) + \left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (6)$$

On:

- τ és el temps de relaxació que tarda la mostra en arribar al 37%.
- R és la constant dels gasos ideals (8.314 J/mol·K)
- T és la temperatura de relaxació en Kelvin.
- E_a és l'energia d'activació de la reacció de bescanvi d'enllaços.
- A és el factor pre-exponencial i depèn de la regressió lineal obtinguda, és la intersecció amb l'eix Y.

Per tant, per poder aplicar aquesta fórmula i obtenir l'energia d'activació en primer lloc s'ha de fer una regressió lineal entre el logaritme neperià de τ en front la inversa de la temperatura. Obtenint així, un gràfic similar al següent, ja que es realitzaran les relaxacions a 5 temperatures diferents.

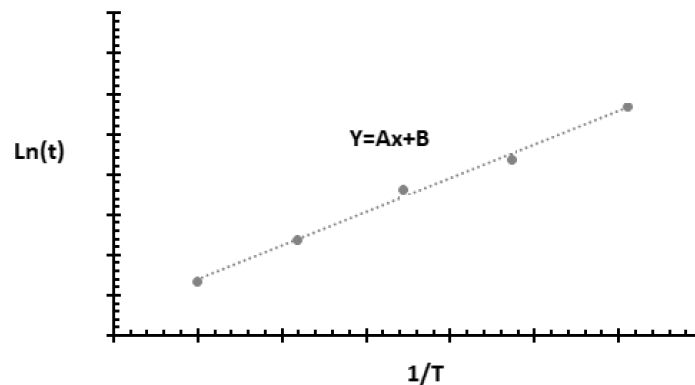


Figura 30. Gràfic esperat de la regressió lineal. A és el pendent i B és la ordenada.

Per obtenir l'energia d'activació d'aquest gràfic s'utilitza l'expressió següent:

$$E_a(\text{kJ/mol}) = A(\text{ de la regressió lineal}) \cdot R (\text{J/mol})/1000 \quad (7)$$

Per tant, B correspondrà al logaritme neperià de A. Amb aquest procediment s'obté el primer dels dos paràmetres objectius de l'assaig.

En segon lloc, de l'assaig de relaxació de tensions també es vol obtenir la temperatura de congelació topològica o T_v . Aquest paràmetre es defineix com la temperatura a la qual el material assoleix una viscositat igual a 10^{12} Pa·s. Per tant, utilitzant la llei de Maxwell que relaciona el temps característic amb la viscositat i el mòdul d'emmagatzematge a l'estat gomós, podem calcular el temps teòric que tardaria el material en assolir una viscositat de 10^{12} Pa·s.

$$\tau^*(s) = \frac{10^{12}}{E'_{\text{Rubbery}}(\text{MPa}) \cdot 10^6 \left(\frac{\text{Pa}}{\text{MPa}}\right)} \quad (8)$$

Amb el temps teòric calculat i la regressió lineal obtinguda de les corbes de relaxació, es pot calcular la temperatura de congelació topològica del material, tot seguint la següent expressió.

$$T_v(^{\circ}C) = \frac{A(\text{pendent de la regressió lineal})}{\ln(\tau^*) - B(\text{ordenada de la regressió lineal})} - 273.15 \quad (9)$$

Amb aquests dos procediments queden descrits els principis bàsics de la caracterització viscoelàstica amb l'assaig de relaxació de tensions.

4.5.1.2. Assaig de fluència

Tal i com s'ha comentat, en els assajos de fluència una tensió constant es manté aplicada sobre una mostra de material durant un període de temps prolongat i amb una temperatura constant, mentre es registra la deformació resultant. A continuació es mostra el gràfic general d'aplicació d'un assaig de fluència, on es pot observar que la tensió és constant durant tot el temps.

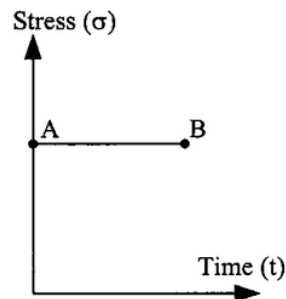


Figura 31. Assaig de fluència on es pot observar una tensió constant en el temps.

Aquest assaig genera un gràfic molt semblant al de la Figura 32, on es pot observar com la deformació va augmentant envers el temps.

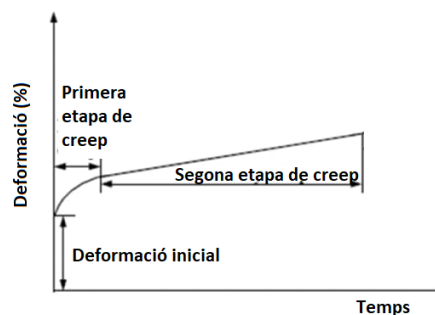


Figura 32. Gràfic obtingut de l'assaig de fluència dels materials.

Del gràfic anterior es pot observar que en un assaig de fluència de materials, hi ha dues etapes de fluència. Aquestes són les següents:

1. **Etapa inicial o etapa primària:** En aquesta etapa, també coneguda com a etapa de deformació instantània, la deformació és majoritàriament elàstica i la taxa de deformació és alta. Aquesta etapa sol ser molt curta en durada.

2. **Etapa secundària o etapa de fluència constant:** En aquesta etapa, la deformació és principalment viscosa i la taxa de deformació disminueix amb el temps. La deformació és constant i previsible, i es pot caracteritzar per una relació lineal entre la deformació i el temps. Aquesta segona etapa tendeix a ser plana per temperatures inferiors a la T_v , però tendeix a incrementar quan la temperatura és propera o superior a la T_v .

En aquest projecte, i a fi de determinar aquesta temperatura de congelació topològica, es realitza un assaig de fluència continu, on la mostra es disposa a un procés d'anàlisi de fluència per a diferents temperatures. El gràfic que es vol obtenir d'aquest assaig presenta les següents característiques.

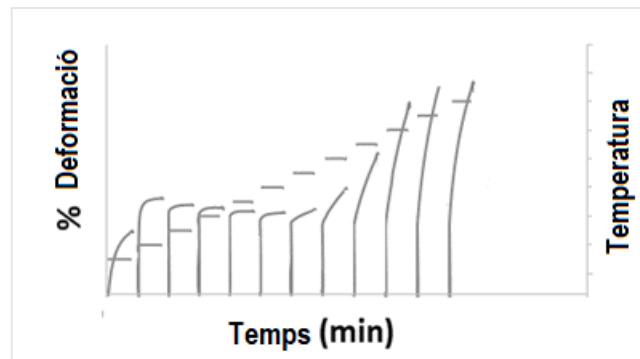


Figura 33. Gràfic esperat del assaig de fluència en continu d'un material final assajat.

La tendència esperada que es vol obtenir a l'assaig de fluència dels materials és la representada a la Figura anterior. Com es pot observar, a partir d'una temperatura concreta el material comença a fluir ja que la deformació creix. En canvi en temperatures baixes el material no flueix i la recta de deformació es manté constant. Per tant, amb aquest assaig es vol obtenir tres característiques importants de cada material:

1. En primer lloc que fins no superada la T_v o T_g (si es superior a la T_v) el material no flueix, es a dir la corba de deformació es manté constant i per tant a temperatura ambient el material no flueixi.
2. En segon lloc determinar la temperatura de congelació topològica del material (T_v). Per fer-ho es necessari representar el logaritme de les viscositats trobades envers la temperatura de l'assaig de fluència. On la viscositat sigui igual a 10^{12} Pa·s serà el punt on es pot obtenir aquesta temperatura característica.
3. En tercer lloc determinar l'energia d'activació. Per fer-ho, és necessari crear una representació del diagrama de fragilitat d'Angell. A l'Annex 5 es troba informació més detallada sobre aquest diagrama.

Els dos gràfics esperats que cal construir per representar les dades obtingudes de l'assaig de fluència en continu i obtenir les valors característics tenen la següent forma.

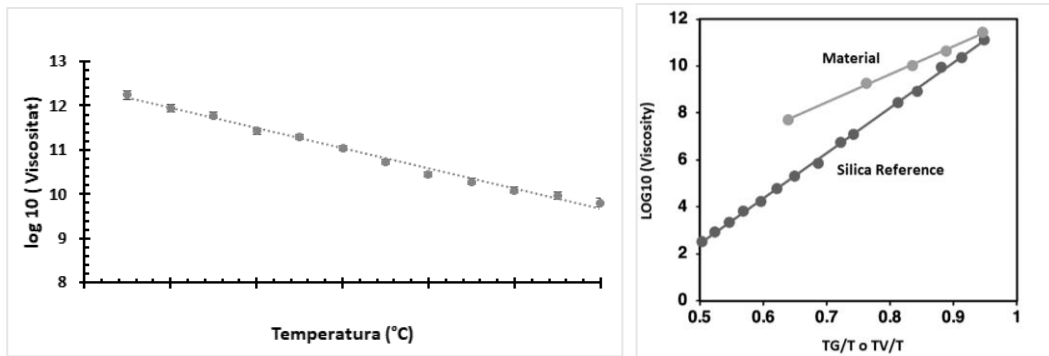


Figura 34. Representació viscositat envers temperatura per trobar la T_v (dreta) i Representació del diagrama de fragilitat d'Angell (esquerra).

Per tant, dels resultats obtinguts de l'assaig de fluència es realitza el següent procediment de tractament de dades:

- En primer lloc es calcula el pendent de la segona etapa de fluència del gràfic deformació-temps de cada temperatura de l'assaig. Aquesta pendent es selecciona de la part lineal de les corbes.
- Amb la pendent coneguda es calcula la viscositat a cada temperatura seguint l'expressió que es mostra a continuació:

$$\text{Viscositat (Pa} \cdot \text{s)} = \frac{\sigma_{\text{aplicat}}(\text{MPa}) \cdot 10^6}{\text{Pendent (strain \% / min)} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{1}{100}} = \frac{\sigma_{\text{aplicat}}(\text{Pa})}{\dot{\epsilon} (\text{s}^{-1})} \quad (10)$$

- Es representa el gràfic $\text{Log}_{10}(\text{Viscositat})$ -Temperatura i es calcula la temperatura de congelació topològica (T_v). On la viscositat sigui igual a 10^{12} Pa·s serà el punt on es pot obtenir aquesta temperatura característica. Es pot calcular aquesta temperatura seguint la següent expressió. Tant el paràmetre A com el paràmetre B s'obtenen de realitzar una recta de regressió del gràfic creat.

$$T_v(^{\circ}\text{C}) = \frac{12 - B(\text{ordenada del gràfic})}{A(\text{Pendent del gràfic})} - 273.15 \quad (11)$$

- Coneguda la viscositat a cada temperatura i la T_v , es calcula el logaritme en base 10 d'aquesta per poder representar el diagrama de fragilitat d'Angell. Depenent si la T_v és major que la T_g o a la inversa, el diagrama de fragilitat d'Angell es representarà en funció de T_g/T o T_v/T en Kelvin. Depenent del tipus de vitrímer amb el que ens trobem, poden donar-se dues situacions de comportament, una T_v major que la T_g o la inversa, una T_v menor que la T_g .

Quan la T_v està per sobre de la T_g , el material vitrímeric es comporta com un termoestable tradicional, sent a la temperatura de T_g quan canvia d'estat vítric a gomós. Superada la T_g i fins a la T_v , segueix comportant-se com un termoestable tradicional. No obstant això, quan supera la T_v , les reaccions d'intercanvi de enllaços covalents canvien ràpidament la topologia de la xarxa i el polímer passa a fluir com un líquid viscoelàstic, disminuint la seva viscositat en funció de la temperatura.

En alguns vitrímers, la T_v és menor que la T_g . En aquests casos, mentre el material estigui per sota de la T_g (encara estant per sobre de la T_v) continua tenint un

comportament com els termoestables tradicionals, però en superar la T_g , l'intercanvi d'enllaços ja és molt ràpid i per tant el vitrímer passa ràpidament de sòlid vítric a líquid viscoelàstic. Per aquest motiu es important representar el diagrama de fragilitat d'Angell correctament en funció de si es superior la T_g a la T_v o al contrari.

Un cop representat el diagrama de fragilitat d'Angell, es calcula l'energia d'activació seguint la següent expressió.

$$m = \frac{\Delta h}{R \cdot (T_g \text{ o } T_v) \cdot \ln(10)} \quad (12)$$

D'aquesta expressió:

- m és l'índex de fragilitat i correspon a la pendent de la recta que descriu el gràfic de fragilitat d'Angell.
- Δh és la nostra energia d'activació, la E_a que volem trobar.
- R és la constant dels gasos ideals.
- T_g o T_v és la temperatura de transició vítria o la temperatura de congelació topològica, segons si es més gran una o l'altra.

Arreglant la fórmula anterior amb la notació esmentada durant el treball, queden les següents expressions.

$$E_a \text{ de la } T_g \text{ (kJ/mol)} = \frac{\text{Index Fragilitat} \cdot T_g \cdot R \cdot \ln(10)}{1000} \quad (13)$$

$$E_a \text{ de la } T_v \text{ (kJ/mol)} = \frac{\text{Index Fragilitat} \cdot T_v \cdot R \cdot \ln(10)}{1000} \quad (14)$$

Amb aquests dos procediments queden descrits els principis bàsics de la caracterització viscoelàstica amb l'assaig de fluència.

4.5.2. Procediment experimental

Per la realització d'aquesta caracterització viscoelàstica d'assajos de relaxació de tensions i fluència s'ha utilitzat un DMTA de la marca TA Instruments, model DMA 850 utilitzant una pinça o mordassa (clamp) de tracció adequada per l'assaig de provetes o mostres de gruix petit.

Cal esmentar que per a l'assaig de relaxació de tensions s'han realitzat mesures a 5 temperatures diferents (150, 160, 170, 180 i 190 °C), totes superiors a la temperatura de transició vítria i on el material es comporta com un material gomós, tal i com s'ha explicat al punt de caracterització termomecànica. També cal esmentar que per cada assaig de relaxació de tensions s'ha utilitzat una proveta nova, és a dir, 5 provetes del mateix material cadascuna assajada a diferent temperatura.

El programa introduït per a aquests assajos de relaxacions és una prova de relaxació que s'ha realitzat en tracció, en mostres rectangulars iguals que per la caracterització termomecànica. La deformació imposada fixa ha estat del 1% de deformació durant 30 minuts (temps de relaxació) i a diferents temperatures fixes a les quals es vol relaxar, deixant un temps de 3 minuts per equilibrar la temperatura abans d'iniciar l'assaig.

Pel que fa al programa introduït per als assajos de fluència, aquest és una prova de fluència continua que s'ha realitzat també en tracció, amb una tensió aplicada de 0.1 MPa durant un temps de 30 minuts i amb un interval de temperatura que va des de 50 fins 180 °C.

Els passos a seguir per a la realització d'aquests experiments són iguals als estipulats a l'apartat de caracterització termomecànica. Amb els resultats obtinguts, s'ha realitzat un anàlisi amb un full de càlcul d'Excel.

4.5.3. Anàlisi dels resultats obtinguts

4.5.3.1. Assaig de relaxació de tensions

A continuació es mostren les corbes obtingudes a partir dels assajos de relaxació de tensions, tot seguint les característiques de l'assaig esmentades al punt 4.5.1.1. És important remarcar que, com s'ha comentat anteriorment, solament s'han estudiat els materials amb rati tiol isocianat 0.4, 0.5 i 0.6.

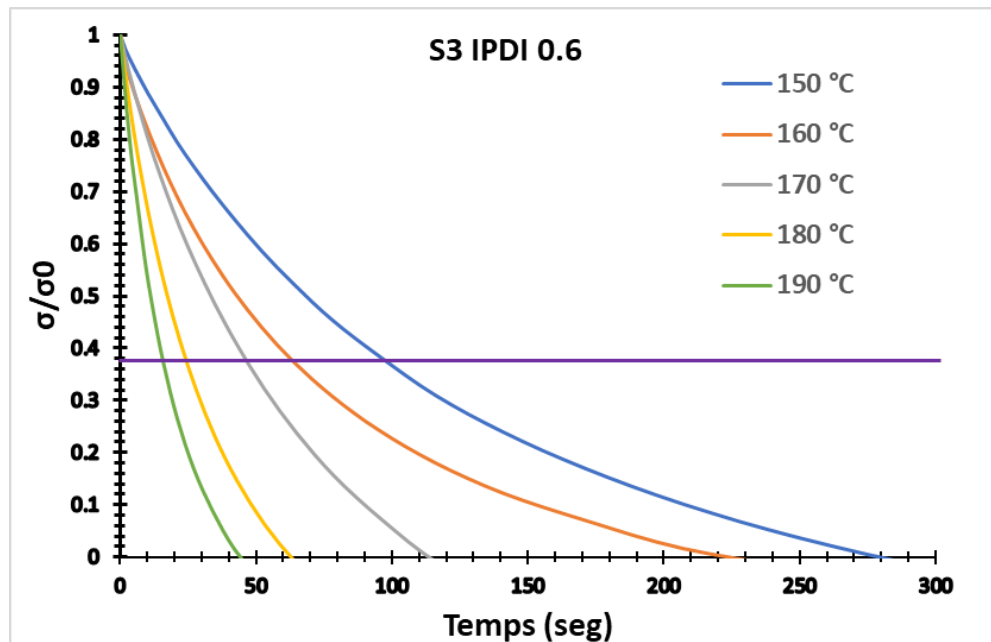


Figura 35. Corbes de relaxació normalitzades obtingudes per al rati tiol-isocianat 0.6 amb el 37% de relaxació relativa marcat.

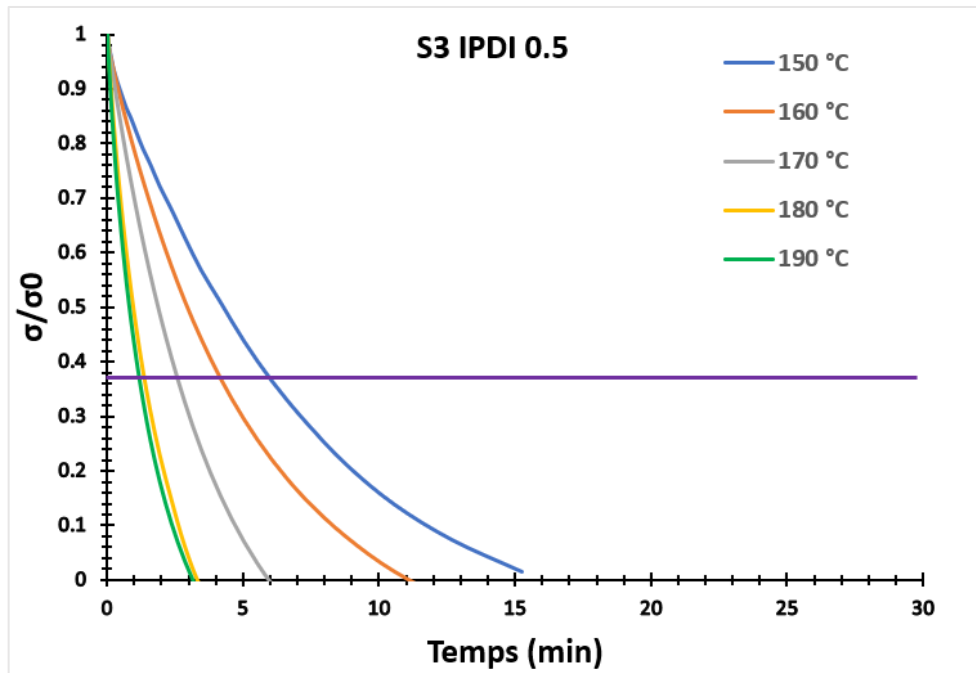


Figura 36: Corbes de relaxació normalitzades obtingudes per al rati tiol-isocianat 0.5 amb el 37% de relaxació relativa marcat.

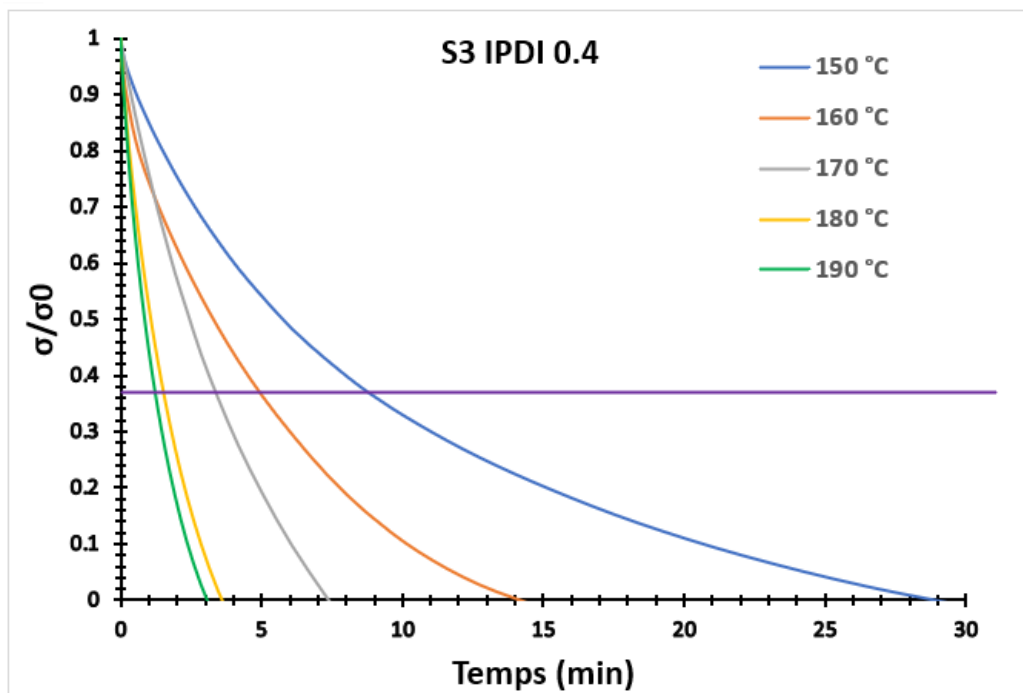


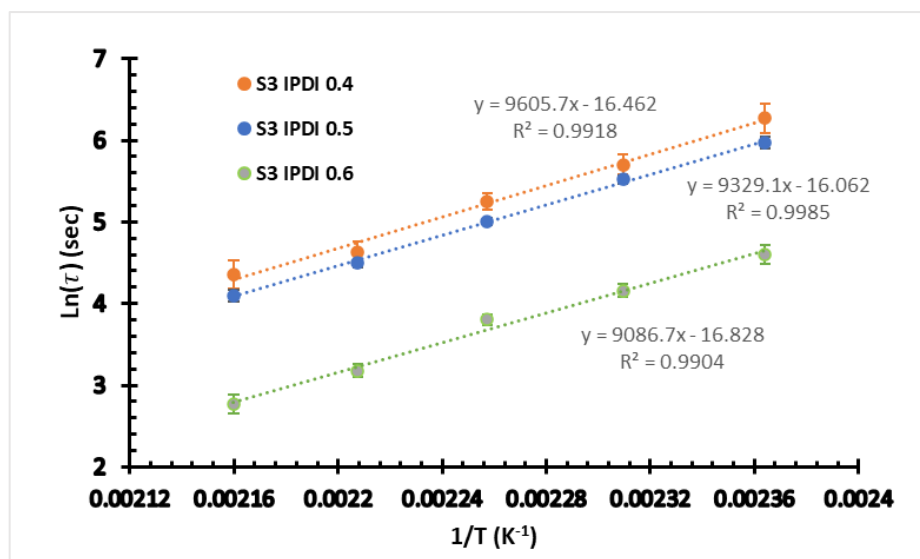
Figura 37. Corbes de relaxació normalitzades obtingudes per al rati tiol-isocianat 0.4 amb el 37% de relaxació relativa marcat.

A continuació es mostra una Taula dels temps característics per a cada material i segons temperatura en el que s'arriba al 37% de relaxació de tensions relatiu. Aquests temps seran essencials per veure la dependència del temps segons la temperatura.

Taula 8. Temps de relaxació a diferents temperatures d'assaig pels diferents materials

Mostra	$t_{150\text{ °C}}$ (s)	$t_{160\text{ °C}}$ (s)	$t_{170\text{ °C}}$ (s)	$t_{180\text{ °C}}$ (s)	$t_{190\text{ °C}}$ (s)
S3 IPDI 0.4	528	300	192	103	78
S3 IPDI 0.5	390	250	150	90	60
S3 IPDI 0.6	100	64	45	24	16

Dels temps obtinguts de les relaxacions, es calcula el seu logaritme neperià i es gràfica el valor envers la inversa de la temperatura en kelvin (Figura 38).

**Figura 38.** Relació d'Arrhenius per als tres materials estudiats amb les respectives equacions.

Seguint el punt 4.5.1.1 i les seves expressions, es troba l'energia d'activació i la T_v de cada material, recollits en la següent Taula.

Taula 9. Resultats d'energia d'activació, T_v (segons equacions 7 i 8 de la llei de Maxwell) i paràmetres d'ajust d'Arrhenius de les diferents mostres.

Mostra	T_v (°C)	E_a (kJ/mol)	R^2	$\ln(A)$
S3 IPDI 0.4	63.2 ± 2.7	79.9 ± 13.3	0.992	-16.5 ± 3.6
S3 IPDI 0.5	62.9 ± 1.2	77.5 ± 5.5	0.998	-16.1 ± 1.5
S3 IPDI 0.6	46.7 ± 1.6	75.6 ± 8.5	0.990	-16.8 ± 2.3

Com es pot observar en els resultats obtinguts, el material amb rati crític 0.6 és el que relaxa més ràpidament, seguit del 0.5 i per últim el 0.4. Aquesta tendència de reduir el temps de relaxació (tot i augmentar la T_g del material, veure apartat de caracterització termomecànica) és deguda al fet que la reacció de transtiocarbamoilació

produïda entre enllaços tiouretà, és una reacció d'intercanvi d'enllaços considerablement més ràpida que la transesterificació. D'aquesta manera, com més tiol-isocianat tenim en proporció amb epoxi, més ràpida és la reacció de reorganització d'enllaços i per tant la relaxació es produeix més ràpidament.

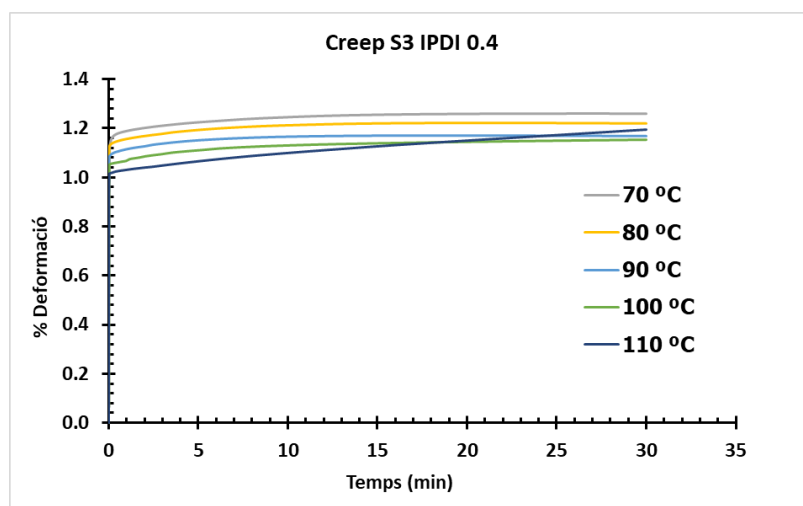
Aquesta tendència també és observable en els resultats del gràfic d'Arrhenius de la Figura 38, on a l'augmentar el rati tiol-isocianat es fa present una disminució en el logaritme del temps característic de relaxació i una pendent dels materials cada cop menys pronunciada, cosa que genera una disminució en la energia d'activació calculada segons l'Equació 7. Aquesta tendència ens confirma que el procés de relaxació de tensions està governat principalment per la reacció de transtiocarbamoidació, mentre que la reacció de transesterificació és molt més lenta.

Aquest fet serà clau per al reciclat dels materials ja que els adhesius amb menor concentració d'epoxi (major rati tiol-isocianat) tendiran a reciclar-se millor que els altres.

4.5.3.2. Assaig de fluència

A continuació es mostren les corbes obtingudes a partir dels assajos de fluència, tot seguint les característiques de l'assaig esmentades al punt 4.5.1.2. És important remarcar que, com s'ha comentat anteriorment, solament s'han estudiat els materials amb rati tiol isocianat 0.4 i 0.6. El material amb rati 0.5 no s'ha estudiat ja que pel mètode de relaxació de tensions ja s'ha caracteritzat que les seves característiques estan entre les del rati 0.4 i 0.6 i per tant no genera un avantatge especial sobre els altres dos.

Amb l'objectiu d'observar millor els resultats de fluència en continu, els gràfics de % deformació-temps s'han representat en funció del temps de fluència i no del temps total de l'experiment. D'aquesta manera es pot observar que totes les corbes comencen a temps 0 minuts i acaben a temps 30 minuts (temps que dura l'assaig de fluència).



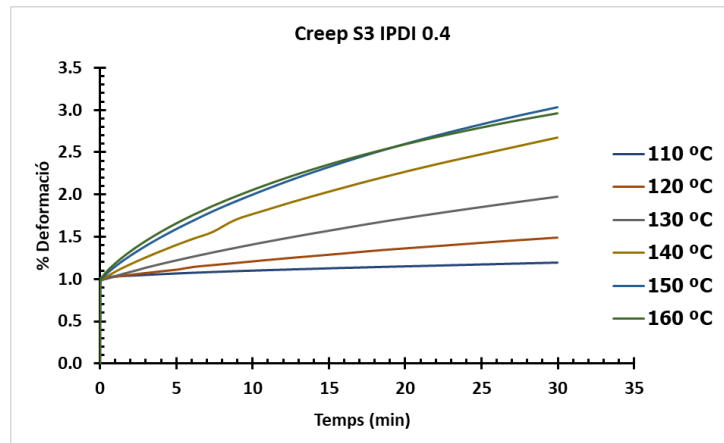


Figura 39: Resultats de l'assaig de fluència del material amb rati 0.4 segons temperatura.

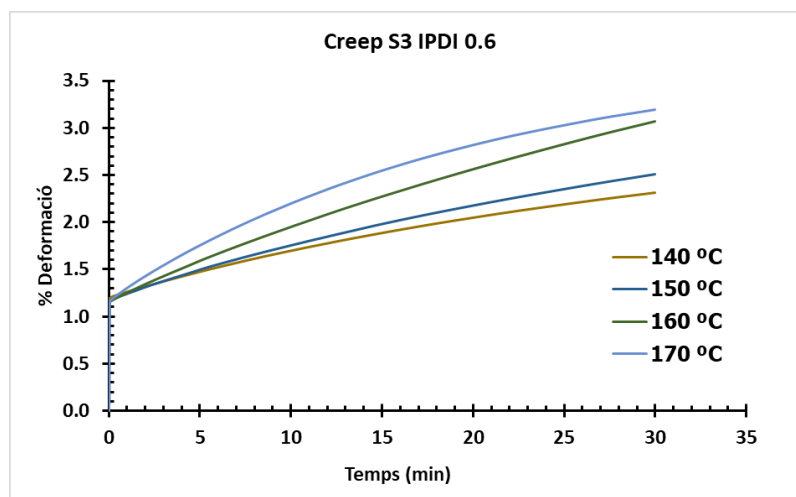
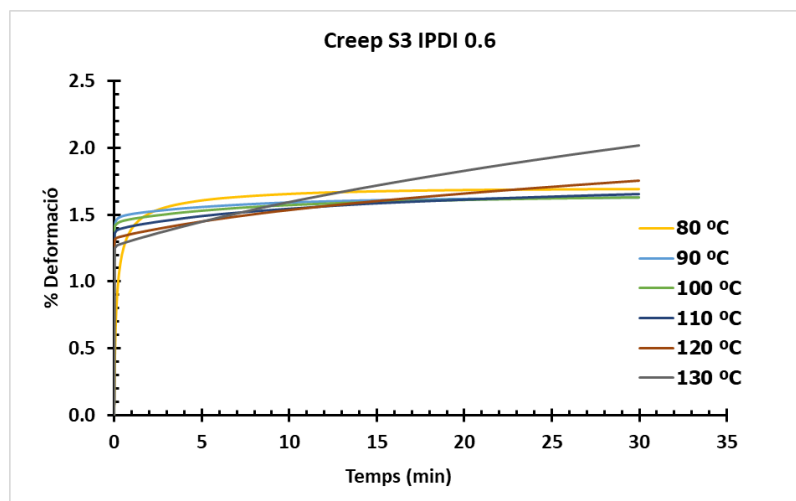


Figura 40. Resultats de l'assaig de fluència del material amb rati 0.6 segons temperatura.

Pel material amb rati crític 0.4, amb els gràfics de la figura 39, s'observa que el material comença a fluir a una temperatura de 100 °C, igualment que el del rati 0.6. Aquesta temperatura en la que comença a fluir és superior a la temperatura de

congelació topològica (T_v) obtinguda anteriorment amb el model d'Arrhenius i també que la T_g dels materials.

Analitzant les dades i obtenint les viscositats a cada temperatura, seguint el procediment descrit al punt 4.5.1.2, es generen els següents gràfics de $\log_{10}(\text{Viscositat})$ -Temperatura. D'aquests gràfics s'obté la temperatura de congelació topològica del material.

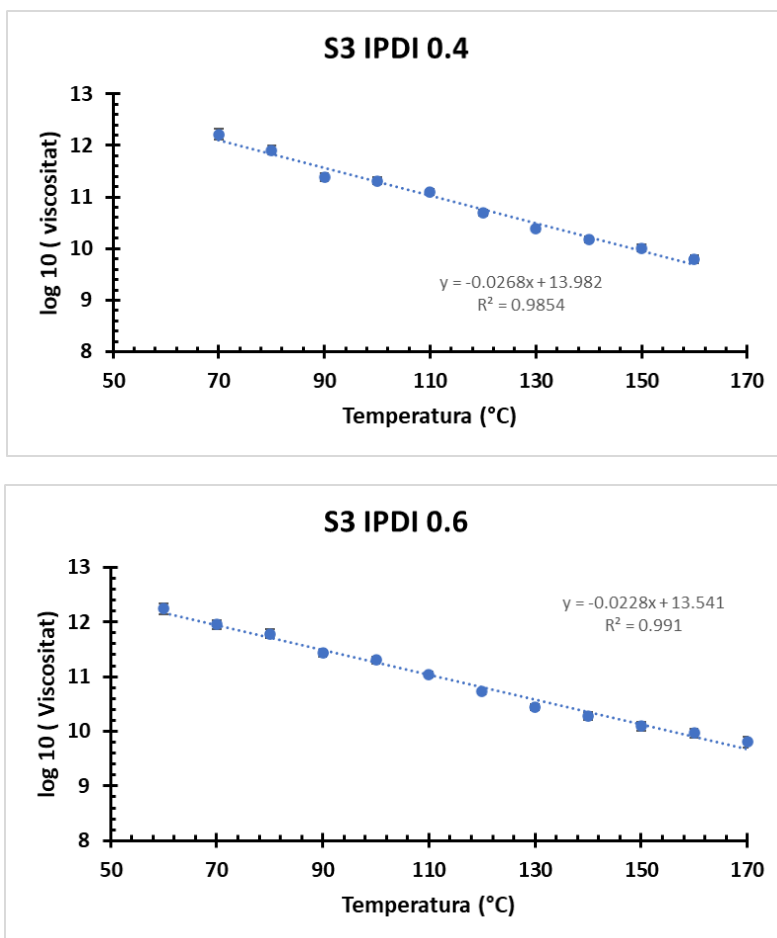


Figura 41. Gràfic de $\log_{10}(\text{Viscositat})$ envers Temperatura del material amb rati 0.4 (superior) i amb rati 0.6 (inferior).

Seguint el punt 4.5.1.2 i les seves expressions, es troba la T_v de cada material, recollits en la següent Taula.

Taula 10. Paràmetres obtinguts dels gràfics dels gràfics $\log_{10}(\text{Viscositat})$ -Temperatura.

Mostra	T_v (°C)	Pendent	Ordenada	R^2	T_v^a (°C)
S3 IPDI 0.4	73.2 ± 9.5	-0.027	13.9	0.985	63.2 ± 2.7
S3 IPDI 0.6	67.7 ± 8.2	-0.023	13.5	0.991	46.7 ± 1.6

^a Obtinguda a partir de l'assaig de relaxació de tensions.

En aquest primer anàlisi la temperatura de transició vítria del material resulta lleugerament superior que en l'anàlisi amb el model d'Arrhenius per relaxació de tensions anteriorment tractat, però tot seguint un ordre de magnituds perfectament comparable, per tant el resultat es poden considerar correctes i les diferències poden ser atribuïbles a que utilitzem tècniques de mesures diferents.

A continuació es mostren els diagrames de fragilitat d'Angell obtinguts. En el cas del material amb rati crític 0.4, la T_v és superior a la T_g , per tant aquest gràfic es representarà en funció de T_v/T (K/K). En canvi, el material amb rati crític 0.6, la T_g és superior a la T_v del material i per tant en aquest cas el gràfic va representat en funció de T_g/T (K/K).

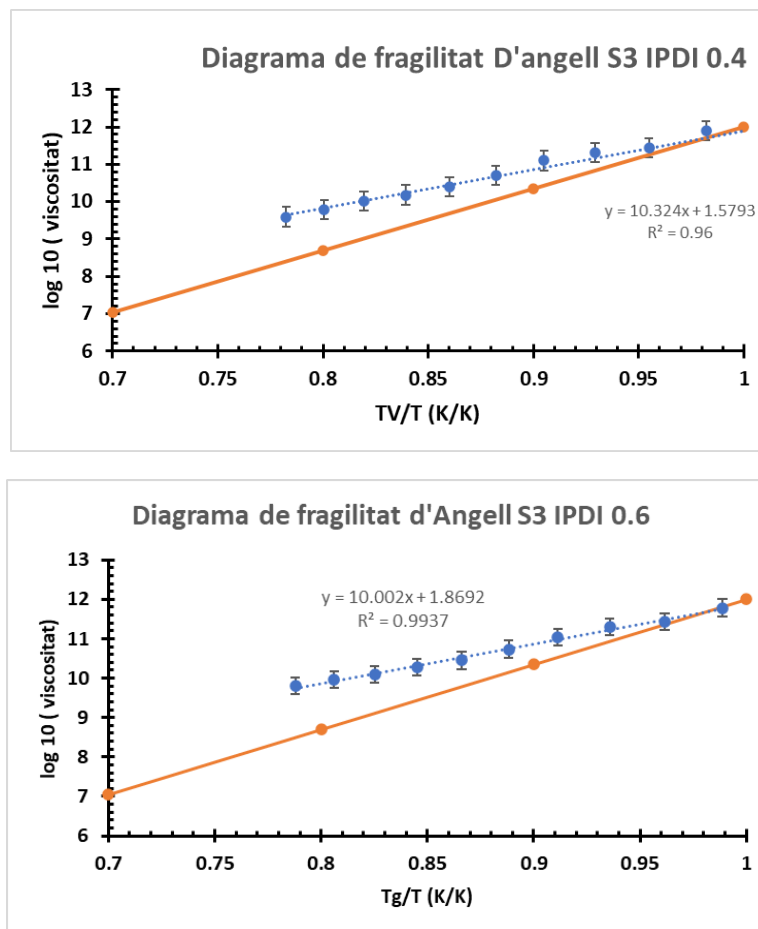


Figura 42: Diagrama de fragilitat d'Angell del material amb rati 0.4 (esquerra) i amb rati 0.6 (dreta), amb la referència de síl·lica.

Seguint el punt 4.5.1.2 i les seves expressions, es troba l'energia d'activació de cada material, recollits en la següent Taula.

Mostra	E_a (kJ/mol)	E_a^a (kJ/mol)	Índex de fragilitat	Ordenada	R^2
S3 IPDI 0.4	68.5±9.3	79.9±13.3	10.3	1.6	0.960
S3 IPDI 0.6	66.8±4.4	75.6±8.5	10.0	1.9	0.994

^a Obtinguda a partir de l'assaig de relaxació de tensions.

En aquest segon anàlisi l'energia d'activació del material resulta lleugerament inferior (tot i que seguint l'interval de confiança calculat surten pràcticament iguals) que en l'anàlisi realitzat a l'assaig de relaxació de tensions anteriorment tractat, però tot seguint un ordre de magnituds perfectament comparable.

Dels resultats obtinguts es pot observar una tendència molt similar a la vista anteriorment, on a l'augmentar el rati tiol-isocianat es fa present una disminució en la temperatura de congelació topològica del material al mateix temps que una disminució en l'energia d'activació necessària per a que tingui lloc les reaccions de reorganització d'enllaços. Aquesta tendència ens confirma finalment que el procés de relaxació de tensions està governat principalment per la reacció de transtiocarbamoilació.

Cal esmentar que tots els errors i intervals s'han calculat seguint els passos esmentats a l'Annex 5.

4.6. Caracterització reològica

La caracterització reològica és el procés d'avaluar i comprendre el comportament dels materials sota deformació i flux. Aquesta tècnica es basa en la mesura de les propietats mecàniques dels materials mentre estan sotmesos a forces o tensions aplicades, amb l'objectiu de comprendre com responen a aquestes forces i com es comporten en diferents condicions.

En aquest projecte es pretén conèixer quina és la viscositat dels materials en condicions inicials, és a dir, de la barreja inicial i també del material intermedi viscos (material amb rati). També es vol aconseguir observar en quin instant del procés de curat cada material es transforma en sòlid.

4.6.1. Principis bàsics de la caracterització reològica

Els principis bàsics de la caracterització reològica impliquen l'estudi del comportament dels materials sota deformació i flux. Aquesta caracterització es basa en el principi fonamental de la mecànica de fluids i sòlids, incloent la llei de Hooke per a materials elàstics lineals i les lleis de Newton per a fluids i materials viscoelàstics.

Per dur a terme la caracterització reològica, s'utilitza un instrument anomenat reòmetre. Aquest dispositiu aplica forces controlades sobre les mostres de material, amb possibilitat d'augmentar la temperatura, i mesura les seves respostes. El reòmetre pot aplicar deformacions de cisallament, i pot controlar factors com la temperatura, la freqüència de deformació i la velocitat. En aquest treball s'aplicarà una deformació cisallament a les mostres amb un procés reològic dinàmic, és a dir, amb canvi de temperatura. A mesura que el material és sotmès a forces i deformacions, el reòmetre mesura les seves respostes en termes de tensió, deformació, viscositat i altres paràmetres reològics

Els resultats que es pretén obtenir de la caracterització reològica en aquest projecte inclouen:

- Viscositat inicial de la barreja i del material intermedi, corresponent a la pendent de la corba de l'assaig "Flow Sweep".

- El mòdul d'emmagatzematge G' i el mòdul de pèrdua G'' a diferent temperatura i freqüència.
- Temps que triga el material en curar-se segons un determinat programa de temperatura.

Cal esmentar que en una reologia dinàmica es pot determinar el moment de curació del material observant canvis en les seves propietats mecàniques durant el procés. Quan un material polimèric es cura, passa d'un estat líquid o semi-líquid a un estat sòlid, i aquest canvi es reflectirà en les seves propietats reològiques en forma d'un augment en el mòdul d'emmagatzematge i creuament amb les corbes de mòdul de pèrdues del material. També es pot observar com una disminució en el factor de pèrdua ($\tan \delta$). A l'Annex 6 es mostra informació més detallada sobre la caracterització reològica.

4.6.2. Procediment experimental

Per poder realitzar aquests experiments s'ha utilitzat un reòmetre Discovery HR-20 de TA Instruments equipat amb una placa calefactors i plats paral·lels de 20 mm.

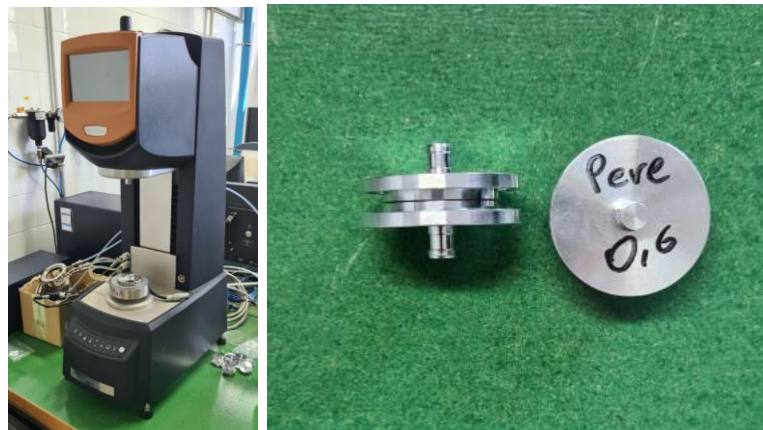


Figura 43. Reòmetre Discovery HR-20 TA Instruments (esquerra) i plats per realitzar les anàlisis (dreta).

A fi de determinar la viscositat inicial i la del material intermedi, s'aplica el següent procediment al reòmetre:

- Tipus d'assaig: "Flow Sweep" . És un tipus d'assaig reològic que mesura la resposta d'un material a diferents taxes de cisallament. En un "flow sweep," s'aplica una gamma de taxes de cisallament a la mostra, generalment des de valors molt baixos fins a valors molt alts, i es mesura la viscositat del material en funció d'aquestes taxes de cisallament.
- Temperatura: Temperatura ambient, es va fixar a 30 °C.
- Taxa de cisallament (Share Rate): Des de 0.1 s⁻¹ fins 10.0 s⁻¹.

A fi de determinar el mòdul d'emmagatzematge G' i el mòdul de pèrdua G'' a més de l'instant en que es cura, s'aplica el següent procediment al reòmetre:

1. Rampa de temperatura: Des de temperatura ambient (30 °C) fins 60 °C. Aquesta primera rampa es realitza amb una deformació del 0.07% i a tres freqüències diferents 0.5, 1.75 i 3 Hz. L'adquisició de dades serà per a aquestes 3 freqüències.

2. Temps d'oscil·lació 1: En aquest segon pas, el qual representa la primera etapa de curat (1 hora a 60°C), s'aplica una deformació del 0.07% a tres freqüències diferents (igual que al pas 1).
3. Rampa de temperatura: Des de temperatura 60 °C fins 120 °C. Aquesta segona rampa es realitza amb una deformació del 0.07% i a tres freqüències diferents 0.5,1.75 i 3 Hz.
4. Temps d'oscil·lació 2: En aquest quart pas, el qual representa la segona etapa de curat (2 hores a 120 °C), s'aplica una deformació del 0.07% a tres freqüències diferents (igual que al pas 1).
5. Rampa de temperatura: Des de temperatura 120 °C fins 150 °C. Aquesta tercera rampa es realitza amb una deformació del 0.07% i a tres freqüències diferents 0.5,1.75 i 3 Hz.
6. Temps d'oscil·lació 3: En aquest últim pas, el qual representa la segona part de la segona etapa de curat (1 hores a 150 °C), s'aplica una deformació del 0.07% a tres freqüències diferents (igual que al pas 1).

Amb aquests procediments descrits s'obtenen els resultats esperats i es comenten a continuació.

4.6.3. Anàlisi de resultats obtinguts.

EN primer lloc es mostren les corbes de viscositat dels dos material estudiats (amb rati 0.4 i 0.6). Del material amb rati 0.4 (intermedi viscos) s'han realitzat dos probes de viscositat ja que el material intermedi no és un sòlid.

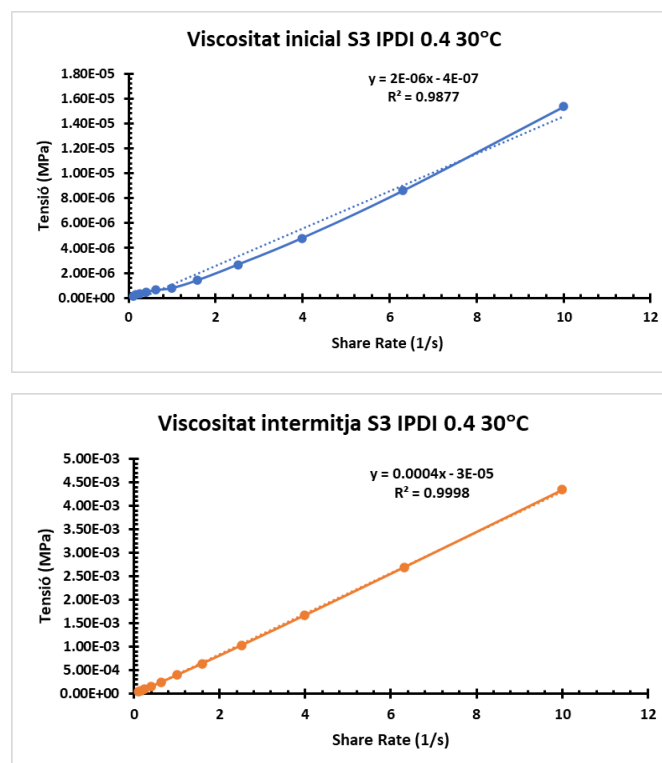


Figura 44. Resultats de la prova de viscositat inicial (superior) i intermitja (inferior) del material amb rati 0.4.

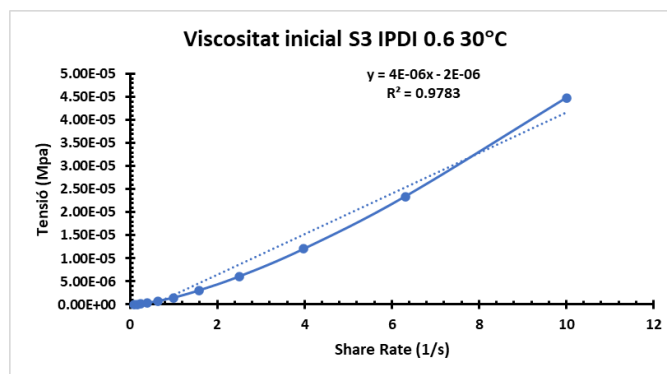


Figura 45. Resultats de la prova de viscositat inicial del material amb rati 0.6.

Taula 11. Resum de resultats de les viscositats obtingudes.

Mostra	Pendent	Viscositat (Pa·s)
S3 IPDI 0.4 inicial	$1.501E^{-06}$	1.50
S3 IPDI 0.4 intermedi	$4.335E^{-04}$	433.52
S3 IPDI 0.6 inicial	$4.401E^{-06}$	4.40

Dels resultats obtinguts s'observa que la viscositat inicial del material amb rati 0.6 és superior a la del material amb rati 0.4. Això indica que el material amb un rati 0.6 presenta una resistència més gran a la deformació sota cisallament comparat amb el material amb un rati 0.4. En altres paraules, la barreja inicial del material amb un rati més alt és més viscosa, la qual cosa podria suggerir una estructura interna més densa dels compostos inicials. També s'observa un augment en la viscositat del material intermedi, cosa esperada ja que el tiol i l'isocianat ja han reaccionat i han format els grups tiuretà.

Si comparem els valors resultants de viscositat inicial i intermitja dels diferents materials amb els adhesius comercials (a l'Annex 8 estan els catàlegs de característiques dels diferents adhesius estudiats a aquets treball), podem observar que els adhesius creats disposen de característiques de viscositat amb valors semblants als comercials i per tant el resultat obtingut amb el reòmetre s'ajusta a la realitat.

En segon lloc es mostren les corbes referents al curat dels diferents compostos. És important esmentar que del material amb rati 0.4 solament es mostra el procés de segon curat, que és on realment s'entrecreuen el mòdul d'emmagatzematge i el de pèrdua. A l'Annex 6 es mostren les corbes extretes directament del programa, amb la corba de la $\tan(\delta)$ present i també el primer curat del material amb rati 0.4.

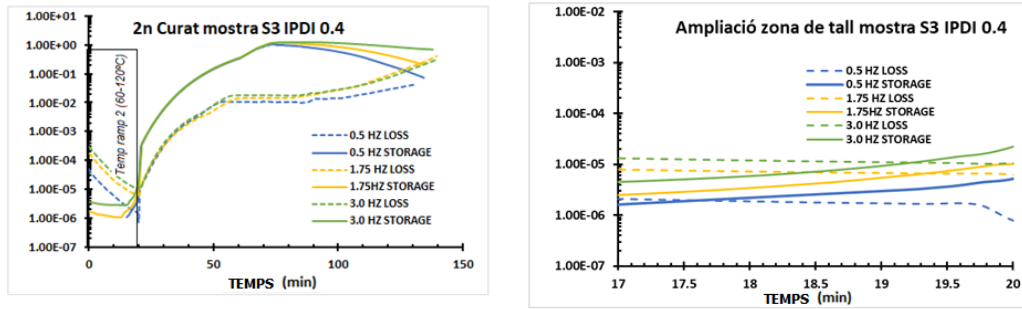


Figura 46. Evolució del mòdul d'emmagatzematge (G') i del mòdul de pèrdues (G'') en funció del temps a diferents freqüències (0.5 Hz, 1.75 Hz i 3 Hz) obtinguts durant el procés de segon curat del material amb rati 0.4.

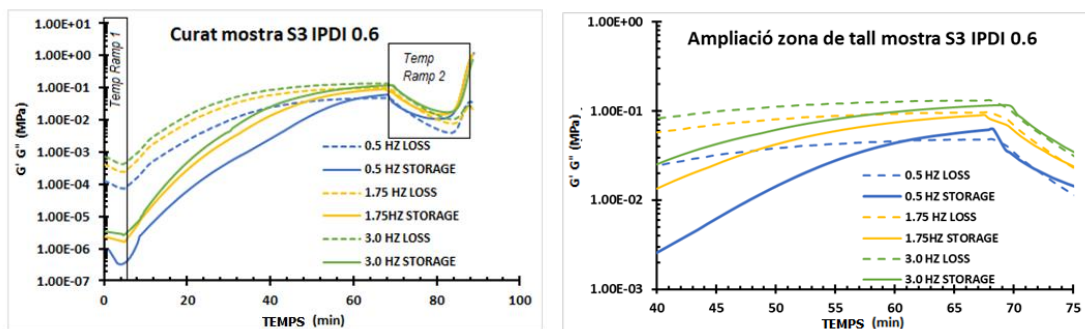


Figura 47. Evolució del mòdul d'emmagatzematge (G') i del mòdul de pèrdues (G'') en funció del temps a diferents freqüències (0.5 Hz, 1.75 Hz i 3 Hz) obtinguts durant el procés de curat del material amb rati 0.6.

Taula 12. Taula resum de resultats de temps que triga la mostra en curar-se segons programa de temperatura.

Mostra	Freqüència (Hz)	Temps en curar-se segons temperatura (min)	
		Temps	Temps
S3 IPDI 0.4	0.5	17.8	(a 120 °C)
	1.75	19.4	(a 120 °C)
	3	19.5	(a 120 °C)
	Mitja	18.9±2.4	
S3 IPDI 0.6	0.5	61.1	(a 60 °C)
	1.75	67.8	(a 60 °C)
	3	69.5	(a 60 °C)
	Mitja	66.1±11.1	

Si comparem els temps necessaris per aconseguir la gelificació durant la primera etapa de curat en les mostres, podem veure que el temps és més curt en el cas de S3 IPDI 0.6 mentre que en el 0.4 no es produeix en aquesta primera etapa. Aquest fet es

produït d'acord amb la major funcionalitat del tiol amb l'isocianat, és a dir, que estem per sobre del rati crític i per tant permet arribar al punt de gel a proporció més baixa d'isocianat amb menor temperatura.

Les mesures reològiques van confirmar que la gelificació es produeix en primera o segona etapa de curat, segons la composició de la formulació, per al material amb rati 0.4 a la segona etapa mentre que per al material amb rati 0.6 a la primera. La formulació es transforma en un material semblant a un sòlid durant la gelificació, i el mòdul d'emmagatzematge (G' , contribució sòlida) esdevé més alt que el mòdul de pèrdua (G'' , contribució líquida). A l'Annex 6 es mostren les corbes extretes directament del programa, on es pot observar tot el procés de curat.

4.7. Caracterització del comportament a tracció

Un assaig molt important de caracterització per als materials adhesius estudiats és l'assaig a tracció. La caracterització del comportament a tracció d'un polímer és un procés que implica l'aplicació de forces externes sobre una mostra de material per tal d'avaluar com es comporta i respon sota aquestes condicions. Aquesta caracterització proporciona informació important sobre les propietats mecàniques del material, com la seva resistència i deformació a ruptura, ductilitat i rigidesa, que són crítiques per a diverses aplicacions d'enginyeria.

La caracterització del comportament a tracció és fonamental per a la comprensió i el caracterització de materials adhesius polimèrics en aplicacions d'enginyeria ja que caracteritzen el valor màxim de la resistència mecànica del material.

4.7.1. Principis bàsics de l'assaig a tracció

En un assaig de tracció, una mostra de polímer amb formes normalitzades es sotmet a una força de tracció gradualment creixent, és a dir, és estirada en direccions oposades a través d'una màquina d'assaig específica anomenada màquina de tracció.

Durant l'assaig, es mesuren les forces aplicades i les deformacions resultants, permetent així la construcció d'una corba de tracció o diagrama d'enginyeria d'aquest material. Aquest gràfic es pot observar a la Figura següent i pot variar segons el material que s'estigui estudiant. A l'Annex 7 es troba més informació sobre els tipus de materials segons el gràfic obtingut.

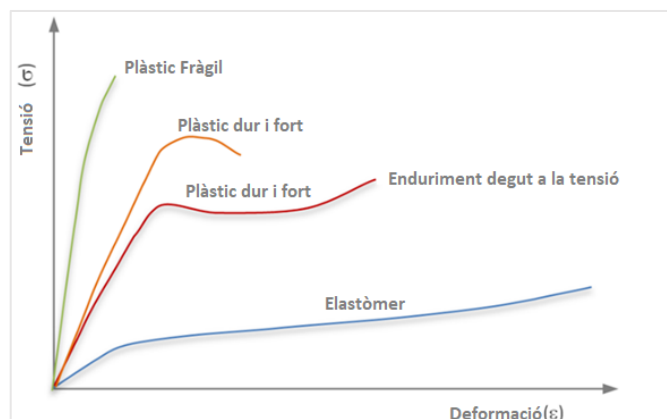


Figura 48. Gràfic teòric de l'assaig de tracció en funció del tipus de material polimèric.

Els principals paràmetres que es poden determinar durant la caracterització del comportament a tracció inclouen:

1. **Resistència a la tracció (σ_{\max}):** La màxima força que pot suportar la mostra abans de trencar-se. És un indicador de la resistència global del material.
2. **Mòdul d'elasticitat o mòdul de Young (E):** Mesura la rigidesa del material, és a dir, la seva capacitat per resistir deformacions elàstiques. És una propietat característica de la zona de resposta lineal i es determina a través del pendent de la corba en la zona elàstica.
3. **Allargament a la ruptura (ϵ_{\max}):** La màxima deformació que pot suportar el material abans de trencar-se. Indica la ductilitat o capacitat de deformació plàstica del material abans de la fallida.
4. **Tensió de ruptura (σ_{trenc}):** Punt on es trenca la proveta i indica la tensió on es produeix la ruptura.
5. **Zona elàstica i zona plàstica:** La zona elàstica i la zona plàstica són dues regions clarament diferenciades que es poden observar en un diagrama d'assaig de tracció, els quals descriuen el comportament d'un material sota càrrega.

En la zona elàstica, el material experimenta deformacions reversibles i elàstiques. Això significa que quan s'aplica una força sobre el material, aquest es deforma, però quan es retira la força, el material retorna a la seva forma original.

En la zona plàstica, el material experimenta deformacions irreversibles i plàstiques. Això significa que quan s'aplica una força suficientment gran, el material es deforma i no retorna completament a la seva forma original un cop s'elimina la força aplicada.

6. **Energia absorbida per la mostra:** L'energia absorbida per la mostra en un assaig de tracció, també coneguda com a energia d'absorció o energia de ruptura, fa referència a l'energia total que es requereix per deformar i trencar la mostra durant l'assaig de tracció. Aquesta energia s'utilitza per superar les forces de cohesió molecular i provocar la ruptura del material. Es calcula integrant l'àrea sota la corba del diagrama de càrrega-deformació o tensió-deformació, que reflecteix les forces aplicades i les deformacions resultants al llarg de l'assaig. Aquesta àrea representa el treball realitzat durant l'assaig i es mesura en unitats d'energia, com ara joules o joules per unitat de volum de mostra.

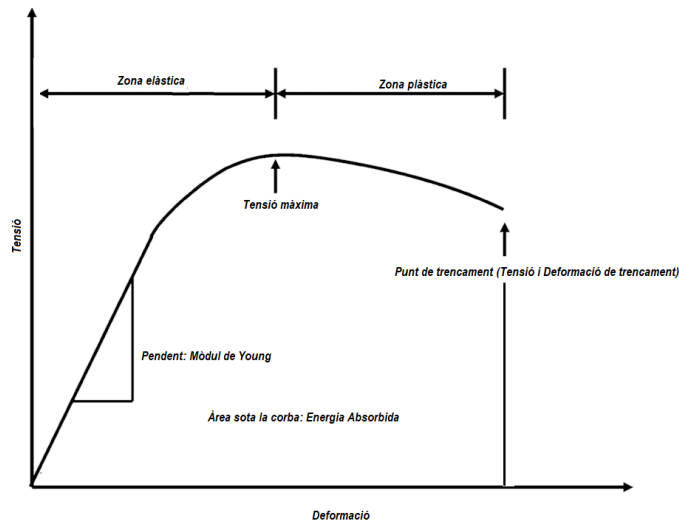


Figura 49. Gràfic teòric d'un assaig de tracció amb els punts característics marcats.

4.7.2. Normativa d'aplicabilitat a l'assaig

Degut al fet que l'assaig de tracció és un procediment de caracterització de propietats de materials molt utilitzat, diverses associacions han creat una sèrie de normatives d'obligat compliment a l'hora de realitzar aquests assajos i poder reproduir-los si fos necessari.

Aquestes normatives específiques que regulen els assajos de tracció en polímers, proporcionen directrius i procediments estandarditzats per realitzar aquest tipus d'assajos de manera consistent i precisa. Aquestes normatives ajuden a garantir la uniformitat en els procediments d'assaig i els mètodes de mesura, la qual cosa és crucial per a la comparabilitat i la fiabilitat dels resultats entre laboratoris i en diferents estudis.

Les dues més importants que acostumen a citar-se en la majoria d'articles i estudis en polímers són:

1. **ASTM D638-14: 2014** : Aquest estàndard de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) proporciona els procediments per a l'assajament de mostres de tracció de materials plàstics. S'aplica a una àmplia gamma de polímers, inclosos termoplàstics, termoestables i elastòmers.
2. **UNE-EN-ISO 527:2012**: Aquest estàndard de l'Organització Internacional de Normalització (ISO) estableix els procediments per a l'assajament de mostres de tracció de materials plàstics. Es pot aplicar a una varietat de formes de mostra i condicions d'assaig.

Per recomanació del grup es decideix utilitzar la normativa ASTM-D638:2014. La norma, publicada per l'American Society for Testing and Materials (ASTM), estableix els procediments estandarditzats per a l'assajament de mostres de tracció de materials plàstics. Aquesta norma proporciona instruccions detallades sobre com preparar les mostres i com realitzar l'assaig de tracció, amb l'objectiu de determinar les propietats mecàniques del material sota càrrega de tracció. A l'Annex 7 es detalla més la normativa en qüestió.

A continuació, s'expliquen els aspectes principals de la ASTM D638:2014:

1. **Preparació de mostres:** La norma descriu els requisits específics per a la preparació de mostres, incloent dimensions, geometria i acabat superficial. Les mostres han de ser representatives del material i han de complir amb les especificacions de la norma. Per a aquest projecte les provetes són de forma Halteria tipus V, que s'aconsegueixen utilitzant la màquina encunyadora del laboratori, la qual ja disposa de les mesures estipulades a la norma. Les dimensions de les provetes es poden observar a l'Annex 7.
2. **Condicions d'assaig:** Es detallen les condicions ambientals, com ara temperatura i humitat relativa, en les quals s'ha de realitzar l'assaig. Aquestes condicions poden variar segons el tipus de material i l'aplicació prevista.
3. **Procediment d'assaig:** La norma descriu pas a pas com realitzar l'assaig de tracció, incloent els paràmetres d'assaig com la velocitat de desplaçament de la màquina d'assaig, la mida de la mostra i la taxa de càrrega aplicada. També es detallen els mètodes per fixar les mostres a la màquina d'assaig. Per a aquest projecte s'ha seleccionat una velocitat d'assaig de 10mm/min (Proveta tipus V rígida). Consultar l'Annex 7 per veure les característiques de velocitats d'assaig.
4. **Mesura de propietats mecàniques:** La ASTM D638 proporciona orientació sobre com mesurar i registrar les propietats mecàniques obtingudes durant l'assaig de tracció. Inclou la resistència a la tracció, el mòdul elàstic, l'elongació a la ruptura i altres paràmetres rellevants.
5. **Presentació de resultats:** Proporciona instruccions sobre com presentar els resultats de l'assaig, incloent taules i gràfics per mostrar les propietats mecàniques del material en funció de diferents condicions d'assaig.

La norma estipula també la importància de que les mostres es trenquin per la zona de menor gruix i pel centre de les mateixes, de manera que els punt amb concentració de tensions no siguin els de trencament. Per aquest motiu és important marcar el centre de les provetes i comprovar que el trencament es el més pròxim possible a aquest.

4.7.3. Procediment experimental

En aquest projecte els assajos de tracció s'han realitzat amb les següents característiques i condicions:

- Màquina utilitzada: Shimadzu AGS-X amb cèl·lula de càrrega de 10 kN i mordasses grans.



Figura 50. Màquina de tracció Shimadzu AGS-X amb mordasses grans.

- Velocitat d'assaig: 10 mm/min.
- Temperatura d'assaig: Temperatura ambient (22 °C).
- Proвета: Tipus Halteria V.

Les provetes s'han aconseguit a partir d'una làmina fina de cada material final i gràcies a un procés d'encunyat amb l'encunyadora del laboratori. A continuació es comprovava la uniformitat de les mateixes i si era necessari es realitzava un procés de llimat per assegurar-ne la uniformitat.

El procediment experimental per realitzar l'assaig es detalla amb major èmfasi a l'Annex 7.

Per cada material, es van realitzar 5 assajos per tal d'obtenir un resultat estadísticament significatiu. En el projecte, es vol presentar els resultats de cada mostra analitzada i també el valor representatiu per a cada material, es a dir una mitjana dels resultats obtinguts, així com els resultats estadístics.

Totes les mesures obtingudes de cada proveta amb les respectives dimensions i mitjanes es poden observar a l'Annex 7.

Els càlculs estadístics realitzats a fi de representar correctament el valor representatiu de cada material són:

- Mitjana aritmètica (\bar{X}): La mitjana aritmètica és una mesura estadística que es calcula sumant tots els valors d'una mostra i dividint aquesta suma pel nombre total de valors en la mostra. En altres paraules, és la suma de tots els valors dividida pel nombre de valors.
- Desviació estàndard d'una mostra (s): La desviació estàndard és una mesura de la dispersió o variabilitat d'un conjunt de dades respecte a la seva mitjana. En altres paraules, indica quan s'allunyen els valors individuals de la mitjana del conjunt de dades.
- Interval de confiança del 95% (IC95%): un paràmetre poblacional, com ara la mitjana o la proporció, amb un nivell de confiança del 95%. Aquest nivell de

confiança indica la probabilitat que el paràmetre poblacional estigui dins de l'interval proporcionat.

4.7.4. Anàlisi dels resultats obtinguts

En aquest apartat es mostren els resultats obtinguts de l'assaig de tracció en els dos materials estudiats. En primer lloc es mostra una imatge de com són les provetes, com s'han marcat segons el procediment presentat i com s'han trencat.



Figura 51. Mostres del material S3 IPDI 0.6 després de l'assaig.

Tal i com s'observa a la Figura anterior, totes les mostres es trenquen molt properes al centre de la proveta, per tant l'experiment ha resultat correcte.

A continuació es mostren els gràfics de l'assaig de tracció dels dos materials estudiats. Es mostren les 5 provetes per observar la tendència que segueix cada material.

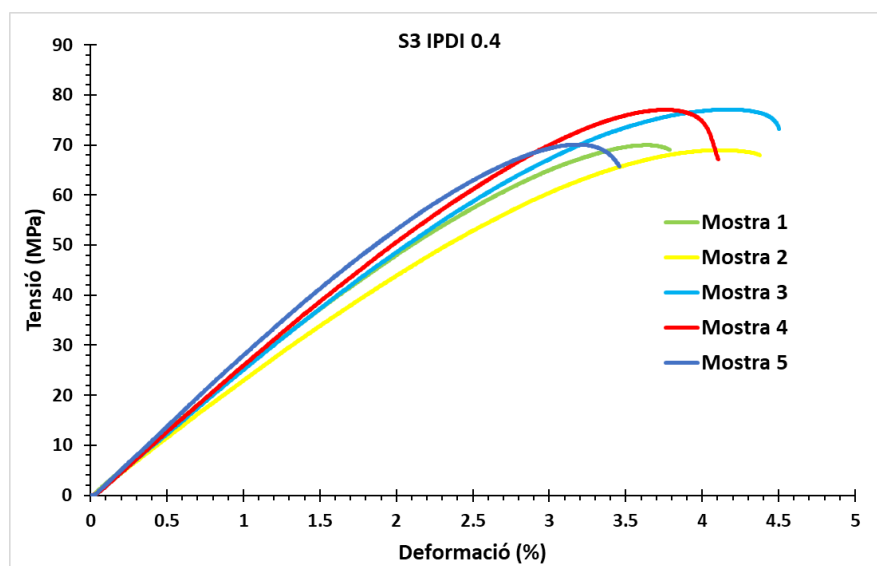


Figura 52. Gràfic tensió-deformació del material S3 IPDI 0.4 obtingut de l'assaig a tracció.

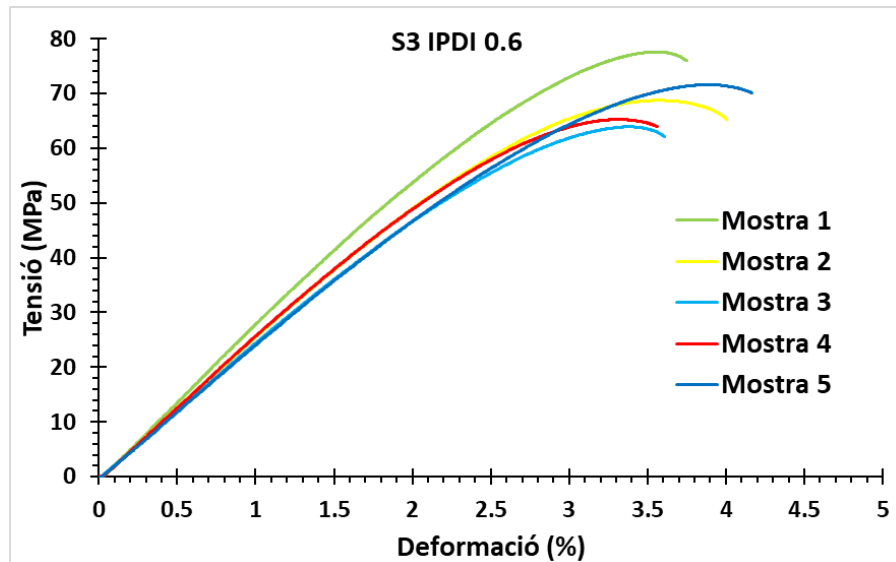


Figura 53. Gràfic tensió-deformació del material S3 IPDI 0.6 obtingut de l'assaig a tracció.

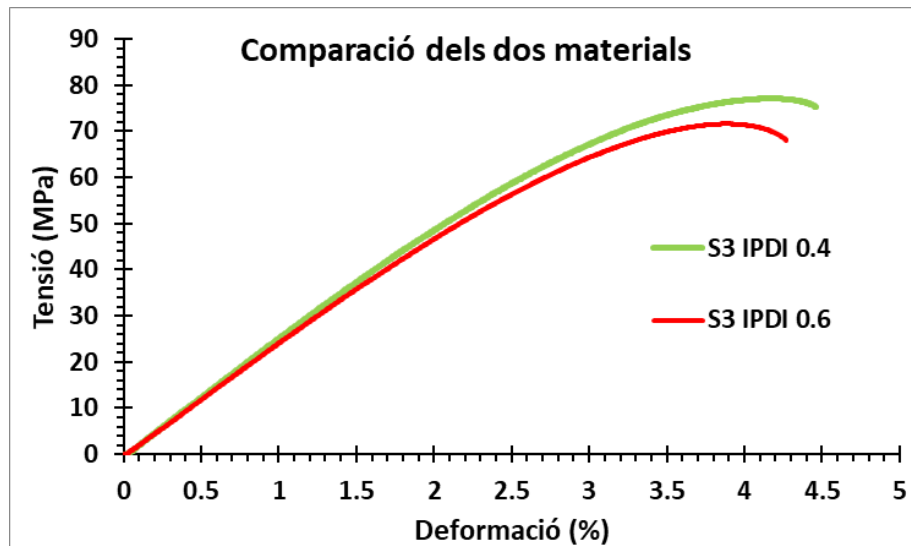


Figura 54. Comparació tensió-deformació dels dos materials estudiats.

Dels gràfics presentats es detecta que els dos materials tenen un comportament semblant al d'un material fràgil, sense fluència plàstica aparent i amb un percentatge de deformació poc notable. Tot i això, s'aconsegueixen tensions elevades per tant els dos materials tenen un bon comportament resistent envers la tracció.

A la següent Taula es mostren els valors característics essencials obtinguts de l'assaig de tracció de cada material.

Taula 13. Resultats obtinguts dels assajos de tracció de cada material i proveta.

Material	Mòdul de Young (MPa)	Energia absorbida (MJ/m ³)	σ_{\max} (Mpa)	$\sigma_{\text{trencament}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 1	2576	1.69	69.9	68.9	3.6
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 2	2333	1.97	68.9	66.9	4.1
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 3	2569	2.20	77.1	74.6	4.2
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 4	2676	1.94	77.0	68.5	3.8
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 5	2883	1.47	70.1	66.7	3.2
S3 IPDI 0.6 MOSTRA 1	2713	1.80	77.6	74.2	3.6
S3 IPDI 0.6 MOSTRA 2	2479	1.71	68.7	66.8	3.6
S3 IPDI 0.6 MOSTRA 3	2487	1.46	63.9	59.7	3.4
S3 IPDI 0.6 MOSTRA 4	2640	1.52	65.3	57.9	3.3
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 5	2455	1.94	71.6	66.9	3.9

A continuació es mostra una Taula amb els valors representatius de cada material.

Taula 14. Valors representatius de cada material.

Material		Mitjana	Desviació estàndard		IC 95%
S3 IPDI 0.4	Mòdul de Young (MPa)	2538	199	±	247
	σ_{\max} (MPa)	72.6	4.1	±	5.1
	Energia absorbida (MJ/m ³)	1.85	0.28	±	0.34
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	3.8	0.4	±	0.5
S3 IPDI 0.6	Mòdul de Young (MPa)	2580	115	±	142
	σ_{\max} (MPa)	69.4	5.5	±	6.8
	Energia absorbida (MJ/m ³)	1.69	0.20	±	0.25
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	3.5	0.2	±	0.3

De la comparació dels dos materials es detecta que **les quatre propietats estudiades de cada material són pràcticament iguals si tenim en compte l'interval de confiança. No hi ha diferències significatives i per tant els materials es comporten de manera molt similar a l'assaig de tracció.**

4.8. Caracterització de la resistència al cisallament de les unions adhesives solapades

La caracterització de la resistència al cisallament de les unions adhesives solapades és un assaig mecànic que s'utilitza per determinar la resistència de l'adhesiu quan s'aplica una força de cisallament a una unió adhesiva. Aquest tipus d'assaig és fonamental per avaluar la integritat i la resistència de les unions adhesives utilitzades en diverses aplicacions industrials.

Amb aquesta caracterització es pretén comprovar que els adhesius dissenyats disposen de característiques suficients en quant a força màxima adhesiva, tensió màxima i cohesió d'acord amb la finalitat d'ús prevists i comparar-los amb adhesius ja existents.

Aquest assaig s'ha realitzat per als materials amb rati 0.4 i 0.6, a més s'ha tingut en compte el material amb rati 0.5 per comprovar si realment hi ha una tendència diferencial en els resultats obtinguts.

4.8.1. Principis bàsics de la caracterització de la resistència envers cisallament

L'assaig de cisallament, també conegut com assaig de cisallament solapat (o "lap-shear" en anglès), és una tècnica utilitzada per avaluar la força d'una unió adhesiva entre dos substrats. Consisteix en aplicar una força de cisallament a una unió adhesiva solapada fins que aquesta es trenca. La força de cisallament actua paral·lelament a la superfície d'unió i tendeix a desplaçar les parts unides en direccions oposades.

D'aquest assaig se n'extreu un gràfic de força-desplaçament el qual determinarà tant la força màxima de l'assaig com el desplaçament màxim del mateix. Amb el resultat de la força màxima i l'àrea d'adhesiu s'aconsegueix la tensió màxima de la unió adhesiva en un assaig de cisallament.

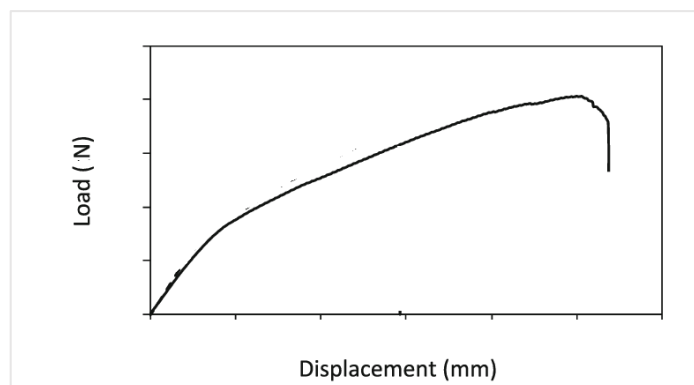


Figura 55. Gràfic que es pretén obtenir de l'assaig de cisallament (lap-shear) d'unions adhesives.

En aquest assaig s'utilitza la unió a solapament simple. Aquest tipus d'unió consisteix en el solapament de dos platines, d'igual o diferent material, de manera que el material adhesiu quedi entre elles dues. Aquest tipus d'unió és molt utilitzat ja que mostres adhesives amb aquesta tècnica tenen una major resistència quan treballen a cisallament que si ho fan a tracció.

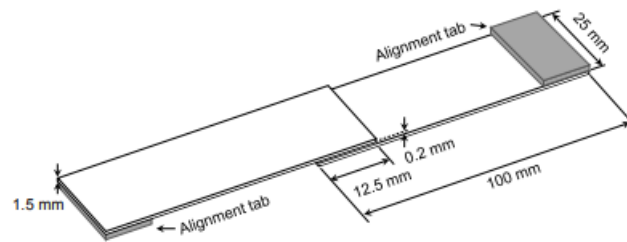


Figura 56. Unió a solapament simple de platines per assajar a cisallament.

Un aspecte important a tenir en compte en el disseny d'una unió adhesiva és que la càrrega es transmet amb una excentricitat. Aquesta excentricitat provoca un moment flector que genera, en els extrems de la unió, una tensió de tracció perpendicular als materials adherits, coneguda com a tensió de pelat, i que pot falsejar les mostres. Per tant, és essencial assegurar-se que la càrrega es distribueixi de manera simètrica respecte al centre de gravetat de la unió. Aquesta distribució simètrica ajuda a minimitzar les tensions de pelat i garanteix una millor resistència i durabilitat de la unió adhesiva. A l'Annex 8 es troba informació més detallada sobre aquest punt.

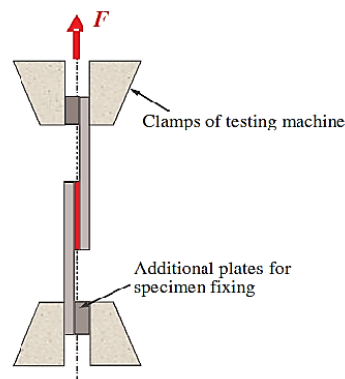


Figura 57. Assaig teòric de resistència envers cisallament amb unió solapada simple, assegurant la simetria.

4.8.2. Normativa d'aplicabilitat a l'assaig

Pel fet que l'assaig de cisallament és molt utilitzat per a la caracterització d'unions adhesives solapades, existeixen un seguit de normes que simplifiquen la reproductibilitat dels assajos.

Aquest projecte ha estat realitzat atenent da la següent normativa:

- UNE-EN1465:2009: Sobre la determinació de la resistència a la cisalla per tracció de muntatges pegats solapats.
- UNE-EN 13887:2004: Sobre la guia per la preparació de superfícies de metalls i de plàstics prèviament a l'encolat amb adhesius.
- ASTM D1002-10: *Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesiveley Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*.

Les característiques principals que descriuen aquestes normes queden resumides a continuació, i es poden observar amb més detall a l'Annex 8.

UNE-EN 1465:2009:

- Longitud de solapament de la proveta (L) recomanada de 12.50 ± 0.25 mm.
- Ample de les platines (b) de 25.00 ± 0.25 mm.
- Espessor de l'adhesiu es variable segons l'ús previst. S'utilitza un espessor de 0.2 mm
- La velocitat de l'assaig ha d'assegurar que es compleixi el trencament amb un temps de 65 ± 20 segons. Aquesta pràctica és complicada d'assegurar per la possible diferència entre provetes.
- El tractament de superfícies on es col·locarà l'adhesiu ve determinat per la norma UNE-EN 13887:2004.

UNE-EN 13887:2004:

- Les superfícies d'adhesió han de ser tractades en la part on es produirà el contacte directe amb l'adhesiu per maximitzar la penetració de l'adhesiu a les platines.
 - Les platines seran d'alumini amb un ample de 25 mm, gruix de 2 mm i llarg de 100 mm.
 - Els passos a seguir per poder tractar les superfícies són els següents:
 1. Abrasió en direcció longitudinal a la platina fins que tota la superfície quedi uniformement escarificada.
 2. Abrasió en direcció transversal a la platina fins que totes les traçades d'aquest punt quedin eliminades.
 3. Abrasió circular amb diàmetre inferior a 100 mm fins que quedi uniforme tota la superfície i s'eliminin les marques.
 4. Eliminació de les restes de material mitjançant aspirador o aire net i sec.
 5. Neteja de la superfície final per mitjà de dissolvent. En el projecte es neteja amb acetona.

ASTM D1002-10:

- La manera d'aplicar la velocitat constant establerta per la norma UNE-EN 1465, no es gens pràctica degut a la incertesa que es té en la ruptura de les provetes i aconseguir el temps objectiu de trencament resultava gairebé impossible. **Per aquest motiu, es decideix consultar la norma ASTM D1002-10**, la qual descriu en l'apartat número 5, que la càrrega s'ha d'aplicar mitjançant una velocitat constant de 0.05 in/min, és a dir, **la velocitat a aplicar a la màquina és de 1.3 mm/min**.

4.8.3. Procediment experimental

Tenint present la normativa d'aplicabilitat a l'assaig i per poder caracteritzar les unions adhesives dels diferents materials, es va seguir el següent procediment experimental el qual té en compte solucions a diversos problemes que van sorgir durant el procés.

Es van preparar 5 mostres per cada material per assegurar una bona estadística de l'experiment.

4.8.3.1. Preparació de les provetes

En primer lloc es van preparar 30 platines (2 per cada mostra) amb el mètode d'abrasió anteriorment comentat. Es va fer servir la llima elèctrica (Dremmel) per poder realitzar l'abrasió.

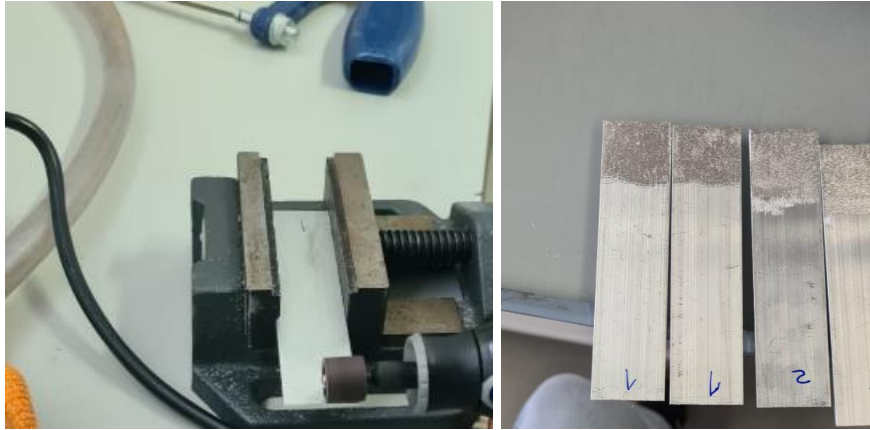


Figura 58. Abrasió de les platines (esquerra) i platines amb la superfície preparada (dreta).

Un cop les platines ja disposaven del seu tractament superficial, es va netejar la superfície amb acetona i es va col·locar el material adhesiu sobre aquestes, assegurant una pel·lícula de 12.5mm i un gruix de 0.2mm. Cal esmentar que el material adhesiu que es col·loca sobre les platines és el resultat del primer curat (material intermedi) dels materials amb rati 0.4, 0.5 i 0.6.



Figura 59. Material intermedi del rati 0.6 amb espessor de 0.2mm (esquerra) i col·locació del mateix sobre la pletina (dreta).

Per a la segona etapa de curat, es va fer servir un motlle de tefló especial que assegurava el paral·lelisme i la simetria entre les platines, de forma que la càrrega que s'aplicaria més endavant quedés perfectament alineada amb l'adhesiu.



Figura 60. Motlle de tefló utilitzat per assegurar la simetria i alineació de les platines.

Seguidament, aquest motlle amb les platines s'introdueix al forn elèctric per realitzar la segona etapa de curat. Cal comentar que per als materials amb intermedi viscos (rati 0.4 i 0.5) es va posar un pes de 500 grams sobre la superfície de solapament, és a dir, on està col·locat l'adhesiu, per assegurar la bona unió de les platines. En canvi, per al material amb rati 0.6 (intermedi més sòlid o gel) es van utilitzar unes mordasses que generaven una força d'unió superior.

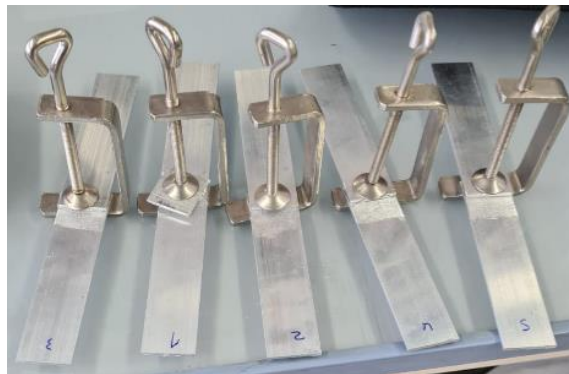


Figura 61. Platines amb material S3 IPDI 0.6 subjectades per mordasses.

Amb les unions acabades de curar, s'assegurava l'alineació de les mateixes i es mesurava l'espessor de la unió, per assegurar que realment era de l'ordre de 0.2mm i per poder calcular la tensió màxima. A l'Annex 8 es mostra la Taula resum de totes les mesures de les provetes.



Figura 62. Provetes perfectament alineada i llesta per ser assajada.

4.8.3.2. Anàlisi de les unions

Un cop les provetes ja estaven curades i llestes per ser assajades, es va seguir el procediment següent:

- Marcar i identificar cada una de les unions solapades simples.
- Col·locar la proveta entre les mordasses de la màquina de tracció Shimadzu AGS-X, mitjançant una clau fixa.
- Realitzar l'assaig per determinar la resistència al cisallament de la unió solapada simple de cada proveta.
- Guardar els resultats en format .csv per al seu posterior anàlisi.

A l'Annex 8 queda esmentat amb més detall aquest procediment experimental.

4.8.4. Anàlisi de resultats obtinguts

Un cop conclòs l'assaig per determinar la resistència al cisallament de les unions solapades simples, es van recollir les dades de força i desplaçament obtingudes durant l'experiment. Aquestes dades es van analitzar utilitzant Excel, amb l'objectiu de generar les corbes força-desplaçament (força expressada en Newtons i desplaçament en mil·límetres) per tot el procés de l'assaig.

En primer lloc es mostra el tipus de fallada de les unions adhesives, representada a la següent Figura. A l'Annex 8 es mostren els resultats de totes les provetes analitzades.



Figura 63. Proveta de material amb rati 0.5 després de ser assajada on es pot observar el tipus de fallada del material.

Totes les mostres assajades presenten el mateix tipus de fallada de la unió adhesiva, una fallada d'adhesió entre el material i les platines. Aquest tipus de fallada indica que hagués sigut necessària una millor preparació de la superfície. Tot i aquesta fallada, com es pot comprovar a continuació, la unió adhesiva suporta forces molt elevades, observant-se fins i tot en alguns casos principis d'esquerdes en l'alumini, cosa que permet intuir que la unió adhesiva té característiques excepcionals.

A continuació es mostren les corbes força-desplaçament obtingudes dels diferents materials assajats.

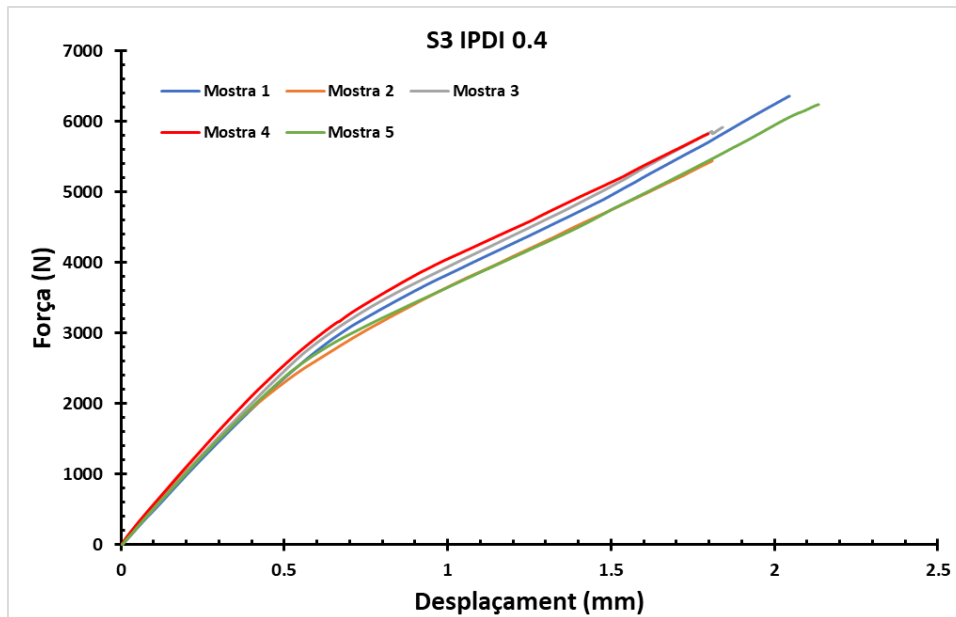


Figura 64. Gràfic força-desplaçament de la unió adhesiva del material amb rati 0.4 obtingut de l'assaig de cisallament.

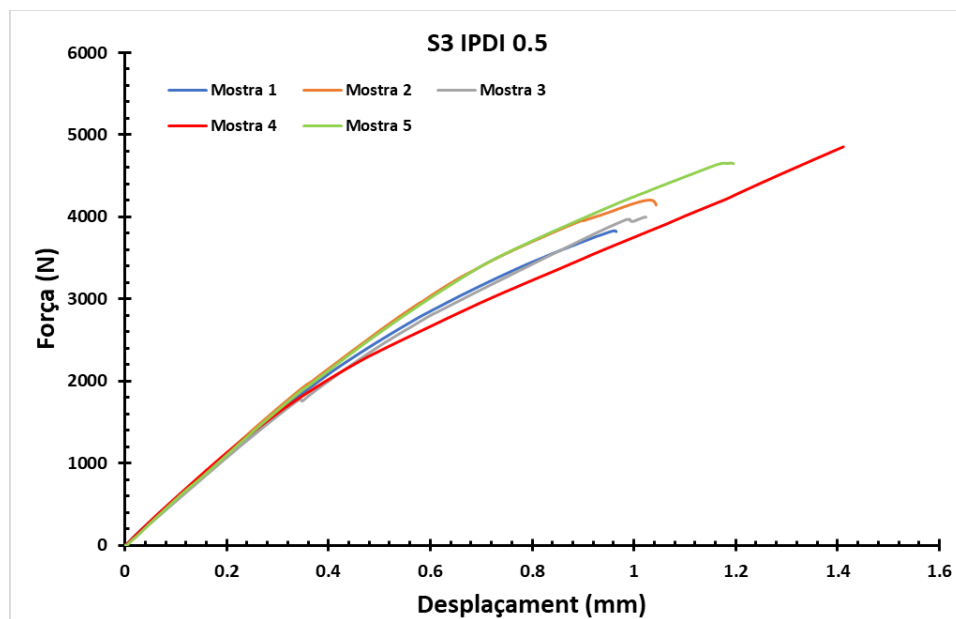


Figura 65. Gràfic força-desplaçament de la unió adhesiva del material amb rati 0.5 obtingut de l'assaig de cisallament.

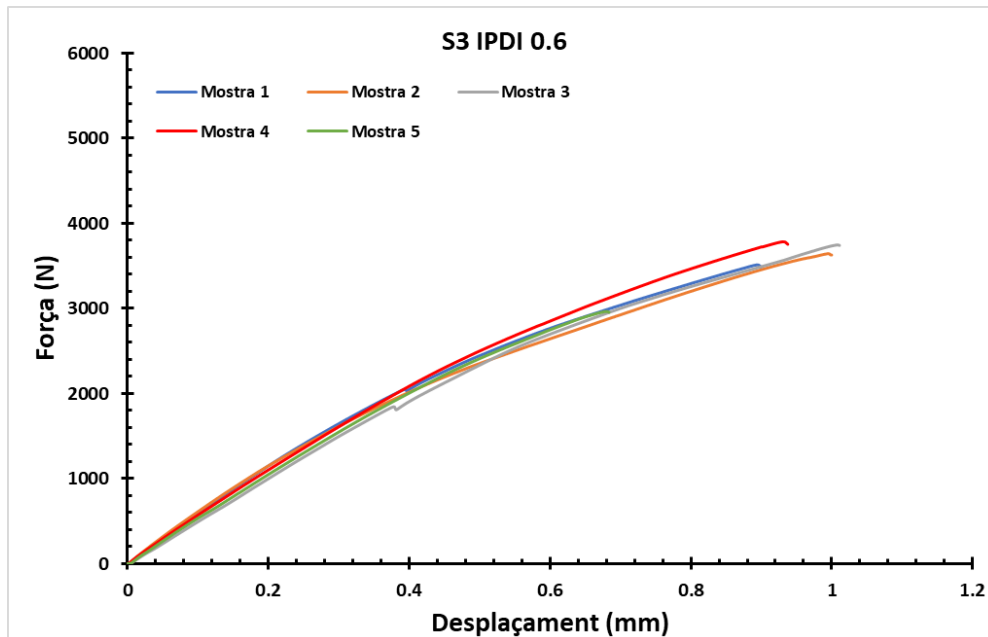


Figura 66. Gràfic força-desplaçament de la unió adhesiva del material amb rati 0.6 obtingut de l'assaig de cisallament.

A continuació es mostra una Taula resum dels resultats obtinguts dels gràfics anteriors.

Taula 15. Resum dels resultats obtinguts de les provetes assajades.

Material	Força màxima (N)	Desplaçament màxim (mm)	Tensió _{màx} (MPa)
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 1	6362.8	2.1	21.2
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 2	5494.9	1.9	18.3
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 3	6204.1	2.0	20.7
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 4	5840.4	1.9	19.5
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 5	6242.6	2.2	20.8
S3 IPDI 0.5 MOSTRA 1	3830.3	1.0	12.8
S3 IPDI 0.5 MOSTRA 2	4204.5	1.1	14.0
S3 IPDI 0.5 MOSTRA 3	3997.2	1.0	13.3
S3 IPDI 0.5 MOSTRA 4	4853.5	1.4	16.2
S3 IPDI 0.5 MOSTRA 5	4654.1	1.2	15.5
S3 IPDI 0.6 MOSTRA 1	3511.9	0.9	11.7
S3 IPDI 0.6 MOSTRA 2	3644.6	1.0	12.1
S3 IPDI 0.6 MOSTRA 3	3745.5	1.0	12.5
S3 IPDI 0.6 MOSTRA 4	3783.3	0.9	12.6
S3 IPDI 0.4 MOSTRA 5	2964.3	0.7	9.9

A continuació es mostra una Taula amb els valors representatius de cada material.

Taula 16. Resultats estadístics de força, tensió i desplaçament dels assajos de cisallament dels diferents materials.

Material		Mitjana	Desviació estàndard		IC 95%
S3 IPDI 0.4	Força màxima (N)	6029.0	356.6	±	442.7
	Tensió _{màx} (MPa)	20.1	1.2	±	1.5
	Desplaçament màxim (mm)	2.0	0.1	±	0.1
S3 IPDI 0.5	Força màxima (N)	4307.9	433.8	±	538.7
	Tensió _{màx} (MPa)	14.4	1.4	±	1.8
	Desplaçament màxim (mm)	1.1	0.2	±	0.2
S3 IPDI 0.6	Força màxima (N)	3529.9	332.2	±	413.7
	Tensió _{màx} (MPa)	11.8	1.1	±	1.4
	Desplaçament màxim (mm)	0.9	0.1	±	0.2

Dels assajos realitzats es pot observar que les formulacions amb rati tiol-isocianat de 0.4 tenen major resistència al cisallament que les formulacions amb rati tiol-isocianat de 0.5, seguides de les de 0.6. Això és degut tant a la capacitat de mullat de la superfície que tenen les formulacions amb rati tiol-isocianat de 0.4 i 0.5 respecte a les de 0.6, ja que aquestes últimes tenen un comportament gel després de la primera etapa de curat, com també a una major resistència envers la tracció del material amb rati 0.4, com s'ha comentat en el punt anterior.

Tot i això, cal esmentar que el material amb rati 0.6 és el que millor es pot manipular i col·locar a les diferents superfícies d'unió, motiu pel qual resulta molt útil en aplicacions industrials. Per la comparació amb altres adhesius i seguint amb l'objectiu del projecte, solament s'estudiaran les propietats dels materials amb rati 0.4 i 0.6.

4.8.5. Comparació dels resultats obtinguts

Per avaluar la resistència dels adhesius desenvolupats per a unions solapades, s'han analitzat altres adhesius comercials i també adhesius creats al grup d'investigació per obtenir una referència comparativa. Els adhesius seleccionats per comparar es van escollir en funció de la seva temperatura de transició vítria (T_g), que ha de ser molt similar a la dels adhesius formulats en aquest projecte.

A continuació es mostren un seguit de taules de diferents adhesius creats al grup d'investigació i d'adhesius comercials.

Taula 17. Adhesius creats per Francesc Bustamante al TFM: CARACTERITZACIÓ D'UNIONS ADHESIVES OBTINGUDES MITJANÇANT TÈCNiques DE CURAT DUAL PER APLICACIONS ESTRUCTURALS A BAIXA TEMPERATURA, 2019, FuncMat.

		Rati tiol/acrilat 0.2	Rati tiol/acrilat 0.5
Resistència al cisallament de les unions solapades simples	Normativa	UNE-EN ISO 1465:2009	UNE-EN ISO 1465:2009
	Temps de curat	1:30h/3h	2h/3h
Propietats característiques	Temperatura de curat (°C)	40/80	40/80
	Tensió màxima (MPa)	13.4	9.0
	Adherents/ Normativa	Alumini 6061/ UNE-EN ISO 13887:2004	Alumini 6061/ UNE-EN ISO 13887:2004
	Espessor (mm)	0.2	0.2
Propietats característiques	Temperatura d'assaig (°C)	25	25
	Mòdul elàstic (MPa)	2332.0	519.6
	T _g (°C)	59.6	46.7

Taula 18. Adhesius creats per Laura Molina al TFM: ADHESIVOS FUNCIONALES BASADOS EN MATERIALES VITRIMÉRICOS, 2022, FuncMat.

		DGEBA_S4_1-MI	DGEBA_S6_1-MI
Resistència al cisallament de les unions solapades simples	Normativa	UNE-EN ISO 1465:2009	UNE-EN ISO 1465:2009
	Temps de curat	4h/1h	4H
Propietats característiques	Temperatura de curat (°C)	80/120	120
	Tensió màxima (MPa)	12.5	9.3
	Adherents/ Normativa	Alumini / UNE-EN ISO 13887:2004	Alumini / UNE-EN ISO 13887:2004
	Espessor (mm)	2	2
Propietats característiques	Temperatura d'assaig (°C)	25	25
	Mòdul elàstic (MPa)	2130.0	1960.0
	T _g (°C)	58.9	69.7

Taula 19. Adhesius creats per David Santiago i companyia [25].

		1:0.8/0.2Gly/1MI	1:0.8/0.2Gly/TBD
Resistència al cisallament de les unions solapades simples	Normativa	UNE-EN ISO 1465:2009	UNE-EN ISO 1465:2009
	Temps de curat	3h/3h/3h	3h/3h/3h
Propietats característiques	Temperatura de curat (°C)	120/160/180	120/160/180
	Tensió màxima (MPa)	12.1	31.0
	Adherents/ Normativa	Alumini / UNE-EN ISO 13887:2004	DP1000 steel / UNE-EN ISO 13887:2004
	Espessor (mm)	0.2	0.2
Propietats característiques	Temperatura d'assaig (°C)	25	25
	Mòdul elàstic (MPa)	-	-
	T _g (°C)	68.0	70.0

Taula 20: Adhesius creats per Pere Verdugo i companyia [26]

		Cyst-BVGE/IPDA
Resistència al cisallament de les unions solapades simples	Normativa	UNE-EN ISO 1465:2009
	Temps de curat	2h/2h/1h
	Temperatura de curat (°C)	100/140/160
	Tensió màxima (MPa)	24.3
	Adherents/ Normativa	Steel DP1200 / UNE-EN ISO 13887:2004
Propietats característiques	Espessor (mm)	0.2
	Temperatura d'assaig (°C)	25
	Mòdul elàstic (MPa)	-
	T _g (°C)	90

Taula 21: Propietats dels adhesius comercials Loctite® EA 9364, BETAMATE® 2098 i SikaForce® 7888 L10. Fitxes de seguretat a l'Annex 8.

		Hysol® EA 9364	BETAMATE™ 2098	SikaForce® 7888 L10
Resistència al cisallament de les unions solapades simples	Normativa	ASTM D-1002	DIN EN 1465	DIN EN 1465
	Temps de curat	5 dies	2 hores	48h/3h/24h
	Temperatura de curat (°C)	25	60	25/105/25
	Tensió màxima (MPa)	28.9	23.0	20.0
	Adherents/ Normativa	2024-T3/ ASTM D-3933	CRS 1403/ DIN EN 1465	AlCuMg ₂ / DIN EN 1465
Propietats característiques	Espessor (mm)	0.2	0.2	1
	Temperatura d'assaig (°C)	25	25	25
	Deformació de ruptura (%)	40	46	56
	Duresa Shore D	70	65	70
	Mòdul elàstic (MPa)	723	930	2500
	T _g (°C)	82	60	40

Nota: cal esmentar que les temperatures de transició vitrea d'aquests materials s'han obtingut dels articles: *DEBONDING ON COMMAND OF ADHESIVE JOINTS FOR THE AUTOMOTIVE INDUSTRY [27]*, en el cas del Betamate i del SikaForce, i *MECHANICAL PROPERTIES OF HYSOL EA-9394 STRUCTURAL ADHESIVE [28]*.

A continuació es mostra una Taula resum amb els materials del projecte realitzat.

Taula 22. Propietats dels adhesius dissenyats en aquest projecte.

		S3 IPDI 0.4	S3 IPDI 0.5	S3 IPDI 0.6
Resistència al cisallament de les unions solapades simples	Normativa	UNE-EN ISO 1465:2009	UNE-EN ISO 1465:2009	UNE-EN ISO 1465:2009
	Temps de curat	1h/2h/1h	1h/2h/1h	1h/2h/1h
	Temperatura de curat (°C)	60/120/150	60/120/150	60/120/150
	Tensió màxima (Mpa)	20.1	14.4	11.8
	Adherents/ Normativa	Alumini / UNE-EN ISO 13887:2004	Alumini / UNE-EN ISO 13887:2004	Alumini / UNE-EN ISO 13887:2004
	Espessor (mm)	0.2	0.2	0.2
Propietats característiques	Temperatura d'assaig (°C)	25	25	25
	Mòdul elàstic (Mpa)	2538	-	2580
	Tg (°C)	53	70	77

Comparant els adhesius comercials amb els obtinguts, es pot observar que els adhesius desenvolupats en el present projecte s'aproximen molt pel que fa a les propietats mecàniques, tèrmiques i d'adherència als adhesius comercials, a més de presentar la capacitat de ser reciclats o reutilitzats.

Pel que fa a les resistències al cisallament de les unions solapades simples, els adhesius amb rati 0.4 són molt propers als adhesius comercials seleccionats, mentre que el material amb rati 0.6 és inferior. D'altra banda, el mòdul de Young o elàstic obtingut presenta diferències significatives amb els característics dels adhesius comercials i dels ja creats. En el cas dels adhesius dissenyats en aquest projecte, tenen un mòdul de Young superior, la qual cosa indica, com ja s'ha esmentat anteriorment, que el material presenta una major rigidesa, és més viscos, presenta menys fluència i, per tant, una menor deformació. Aquesta és una de les característiques ideals dels materials actuals, ja que en un material adhesiu la presència de deformacions altes no és sostenible, i per tant, es requereix un material viscos i rígid.

Pel que fa a la T_g , la temperatura de transició vítria dels adhesius obtinguts és lleugerament superior a la dels adhesius comercials i de l'ordre dels ja creats. En relació als adhesius ja creats pel grup de recerca del laboratori, els adhesius desenvolupats en aquest projecte presenten dues aportacions a favor, ja que resisteixen tensions màximes més grans i són adhesius reversibles. No obstant això, cal esmentar que els adhesius ja creats pel laboratori, assajats amb plaques d'acer en lloc de plaques d'alumini, presenten característiques d'adhesivitat superiors, indicant-nos per tant que possiblement els adhesius reaccionen millor amb acer.

5. Propietats funcionals i aplicació dels adhesius

En el present apartat, s'estudien les propietats funcionals dels materials caracteritzats en els assajos previs, així com la seva aplicació potencial en diversos camps tecnològics. La comprensió de les propietats físiques, mecàniques, i químiques d'aquests materials és fonamental per determinar-ne la viabilitat i eficiència en aplicacions reals.

Els materials caracteritzats presenten una sèrie de propietats que els fan idonis per a una àmplia varietat d'usos pràctics. Aquestes propietats inclouen la resistència mecànica, la durabilitat, la flexibilitat i la capacitat d'adhesió, entre d'altres. En particular, les seves propietats adhesives i la capacitat de formar unions fortes i duraderes són crucials per a moltes aplicacions. A més, la seva estabilitat tèrmica i química els fa adequats per a aplicacions en entorns extrems, on els materials han de suportar condicions adverses sense degradar-se. La capacitat de reciclatge i reutilització d'aquests materials també ofereix avantatges significatius en termes de sostenibilitat i reducció de costos.

En aquest apartat, s'estudiaran algunes de les propietats funcionals dels dos materials adhesius seleccionats, el S3 IPDI 0.4 i el S3 IPDI 0.6.

5.1. Latència dels materials intermedis

En primer lloc, es va voler comprovar la latència dels materials intermedis, és a dir, determinar si, després del primer curat, aquests materials mantenen les seves propietats inicials durant un cert període de temps. Aquest període hauria de ser suficient per poder aplicar l'adhesiu en diverses situacions pràctiques. La latència dels materials és una característica clau per garantir la seva utilitat i eficàcia en aplicacions industrials on es requereix que els adhesius romanguin estables i actius fins al moment de la seva aplicació definitiva.

La latència és essencial perquè permet als usuaris planificar i gestionar millor els processos d'adhesió. Un material amb una bona latència garanteix que les seves propietats adhesives no canvien prematurament durant la seva aplicació, assegurant així una unió forta i duradera una vegada curat totalment. A més, aquesta característica és crítica en entorns on els temps de manipulació poden variar considerablement.

Per avaluar la latència dels materials intermedis, es van realitzar una sèrie d'assajos i observacions al llarg del temps. Aquests assajos inclouen la monitorització dels grups funcionals presents en el material després del primer curat i la seva evolució al llarg del període estudiat.

L'objectiu d'aquests estudis és assegurar que els materials intermedis conserven les seves propietats adhesives fins que es curen completament en l'aplicació final. Això és crucial per a la qualitat i fiabilitat dels productes finals.

Per poder comprovar que els materials no varien al llarg del temps es van realitzar assajos amb el DSC, amb el mateix procediment que en l'apartat de caracterització tèrmica dels materials intermedis, amb rati 0.4 i 0.6 en diferents períodes. A continuació es mostren les corbes extrems amb DSC dels materials intermedis en diferents períodes de temps.

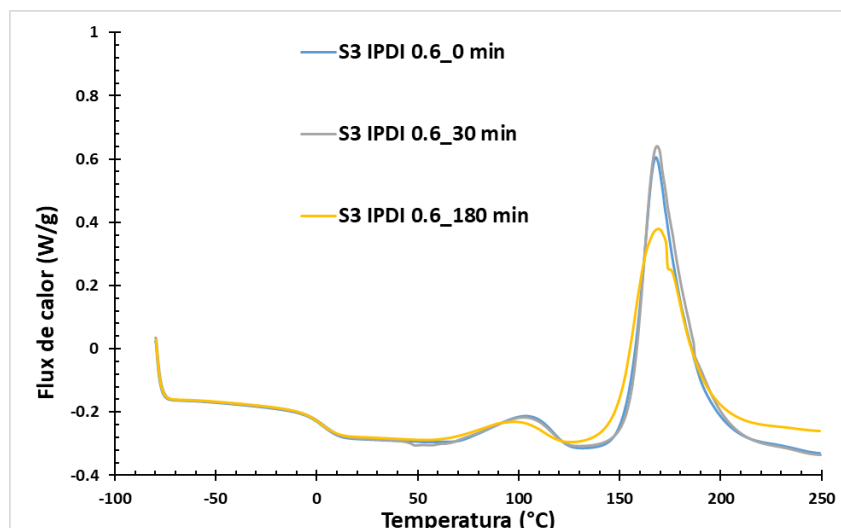


Figura 67. Latència materials intermedis del adhesiu S3 IPDI 0.6.

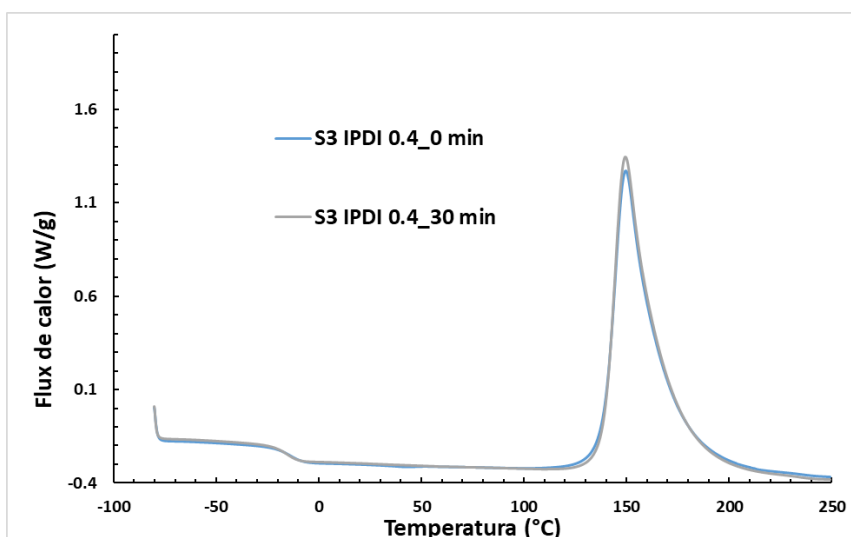


Figura 68. Latència materials intermedis del adhesiu S3 IPDI 0.4.

Després de realitzar l'experiment de latència mitjançant l'anàlisi amb DSC per comprovar si les propietats dels materials intermedis han canviat durant 30 i 180 minuts d'exposició a l'ambient, s'ha observat que les seves propietats no varien significativament. És només a partir de 180 minuts (en el cas del S3_IPDI_0.6) quan el material presenta una lleugera disminució de l'entalpia del segon curat, indicant que algun dels grups epòxid ja ha reaccionat.

Es detecta que les propietats dels dos materials no han sofert modificacions després d'haver estat 30 minuts exposats a l'ambient, la temperatura de transició vítria del material intermedi coincideix i l'energia alliberada de la reacció tiol-epoxi es manté constant.

Els materials intermedis mantenen les seves propietats inicials fins a 180 minuts després del primer curat, demostrant una estabilitat temporal significativa.

En conclusió, l'experiment ha confirmat que els materials intermedis desenvolupats en aquest projecte tenen una latència adequada, mantenint

les seves propietats adhesives sense alteracions significatives durant almenys tres hores després del primer curat.

5.2. Comercialització de l'adhesiu

En aquest apartat es pretén analitzar la viabilitat comercial dels adhesius desenvolupats en aquest projecte, enfocant-se en un format de venda de tipus bicomponent. Els adhesius bicomponents són àmpliament valorats per la seva capacitat de proporcionar una adhesió robusta i fiable gràcies a la reacció química que es produeix quan es barregen dues parts separades just abans de la seva aplicació.

L'objectiu principal és assegurar que les parts A i B dels nostres adhesius mantinguin les seves propietats i funcionalitat durant un temps prolongat als vials d'emmagatzematge, i que, un cop mesclades, realitzin una reacció de curat consistent i fiable. Per a aquest estudi, la part A està formada per BGTBD i TIOL S3, mentre que la part B es compon de DGEBA, IPDI i 1-MI.

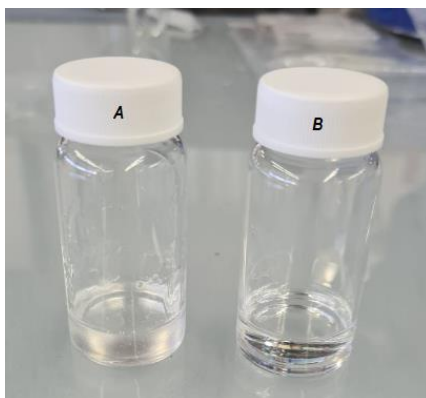


Figura 69. Vials amb els dos components a l'inici de la prova.

Aquesta prova funcional consisteix en:

- Emmagatzematge prolongat: Les parts A i B (després del seu pesatge segons l'apartat 1 de la caracterització dels materials) es col·locaran en vials separats i s'emmagatzemaran durant un període prolongat. Es monitoritzaran per assegurar que no hi hagi cap canvi significatiu en les propietats dels components individuals durant aquest temps.
- Barreja i curat: Després del període d'emmagatzematge, les parts A i B es mesclaran i es procedirà a iniciar la primera etapa de curat. Es realitzarà un anàlisi DSC per a cada període de temps, per verificar que la reacció es produeix correctament i que les propietats tèrmiques del material curat són consistents tot i haver-los deixat durant un temps determinat.
- Es compararan els resultats del DSC per assegurar que les propietats tèrmiques del material obtingut del primer curat són estables durant diversos períodes de temps. Aquesta consistència indicaria que els adhesius bicomponents poden ser comercialitzats amb confiança, garantint la seva qualitat i efectivitat en aplicacions pràctiques.

L'èxit en aquest estudi tindrà un impacte directe en la viabilitat comercial dels adhesius desenvolupats. Aconseguir que les parts A i B mantinguin la seva reactivitat i

proporcionin un curat fiable és crucial per assegurar la satisfacció del client i la competitivitat del producte en el mercat, a més d'assegurar que els materials podran estar en prestatgeries de comerços sense sofrir cap canvi. Aquest estudi proporcionarà les dades necessàries per validar la nostra proposta de producte i preparar-lo per a la seva introducció al mercat, destacant les seves avantatges tècniques i la seva fiabilitat a llarg termini.

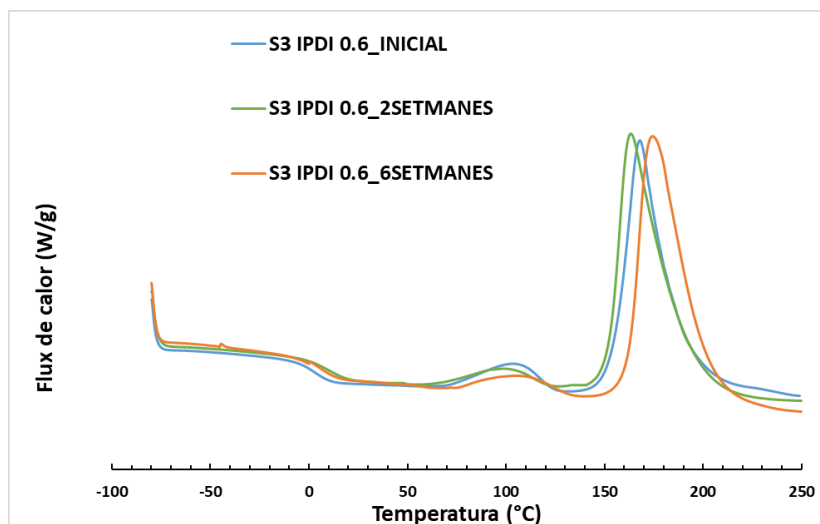


Figura 70. Resultats obtinguts del DSC del primer curat del material obtingut de les parts A i B després de diversos períodes de temps en setmanes.

Nota: cal esmentar que per poder observar les corbes correctament s'han disposat les mateixes de forma que totes s'inicien en el mateix punt de Heat Flow. També és adient esmentar que aquesta prova s'ha realitzat del material amb rati tiol-isocianat 0.6, però es totalment comparable amb la resta de materials.

Els resultats indiquen que les parts A (BGTBD i TIOL S3) i B (DGEBA, IPDI i 1-MI) mantenen les seves propietats reactives durant períodes prolongats d'emmagatzematge, concretament fins a 6 setmanes. Les corbes del DSC del material intermedi després de cada període mostren que les propietats del material curat són pràcticament idèntiques després de 2 i 6 setmanes, comparades amb les inicials.

Tot i que les corbes del DSC són pràcticament iguals després de 2 i 6 setmanes, s'aprecia un augment en el pic de la reacció tiol-epoxi després de 6 setmanes. Aquest augment pot indicar una lleugera millora en la reactivitat dels components amb el temps, la qual cosa podria ser avantatjosa per a certs processos d'aplicació.

L'estabilitat demostrada per a les parts A i B durant l'emmagatzematge i la consistència del curat inicial recolzen la viabilitat comercial dels adhesius bicomponents i asseguruen la confiança del client en el producte.

5.3. Reciclabilitat dels materials

Un aspecte que considerem negatiu dels adhesius actuals radica en la impossibilitat per ser reciclats un cop han estat utilitzats. Els adhesius tradicionals, un cop aplicats i curats, formen enllaços químics permanents que impedeixen el seu re-processat mecànic i, per tant, la seva reutilització. Aquest fet contribueix a l'acumulació de residus i a la pèrdua de materials valuosos, generant un impacte ambiental negatiu.

Per contra, els adhesius desenvolupats en aquest projecte es distingeixen per la seva estructura innovadora basada en materials CAN que permet el seu reciclatge i re-processat mecànic. Gràcies a la composició específica dels materials, aquests adhesius poden ser triturats i re-conformats.

L'objectiu d'aquest punt és investigar la capacitat dels adhesius ja utilitzats per ser reciclats i re-processats, assegurant que els materials resultants dels processos de reciclatge posseeixin propietats comparables als originals. Aquest estudi inclou la caracterització de les propietats físiques, químiques, mecàniques i termomecàniques dels materials re-processats, així com la seva comparació amb les propietats dels materials verges.

Mitjançant assajos específics, com l'anàlisi calorimètrica diferencial d'escaneig (DSC) i proves de resistència mecànica, es determinarà l'eficàcia del procés de re-processat i la qualitat dels materials reciclats. Això no solament demostra la viabilitat tècnica dels adhesius reciclables, sinó que també posa de manifest els avantatges ambientals i econòmics de la seva adopció.

5.3.1. Procediment experimental.

Per poder reciclar els adhesius es segueix el procediment experimental esmentat al Annex 9. A continuació es mostra un petit resum en forma d'imatges del procediment experimental.

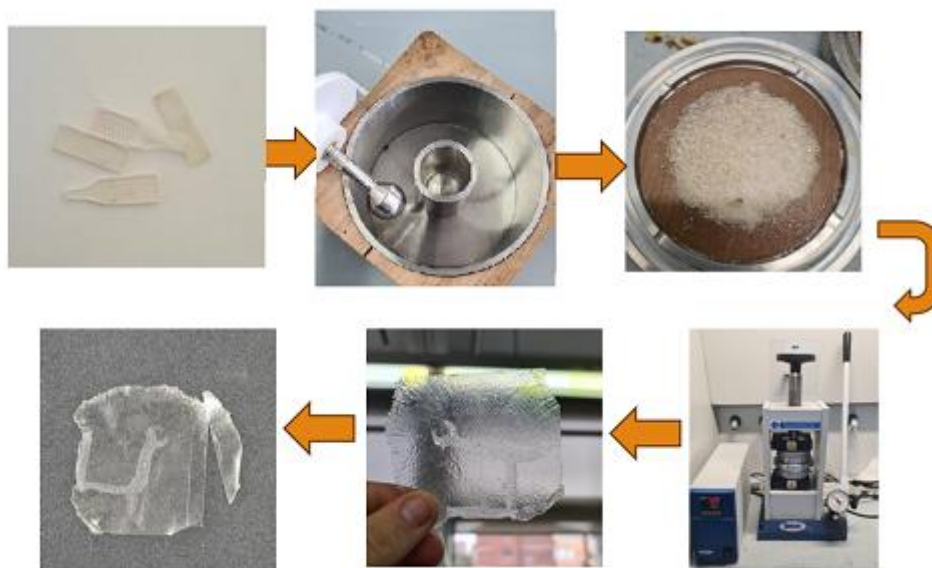


Figura 71. Procediment experimental per reciclar els adhesius.

5.3.2. Anàlisi dels resultats obtinguts

A l'Annex 9 es mostren les imatges dels diferents materials obtinguts on es pot apreciar forma, color i transparència.

5.3.2.1. Primer reciclat

En primer lloc, es mostren les corbes obtingudes de la caracterització química dels materials mitjançant IR.

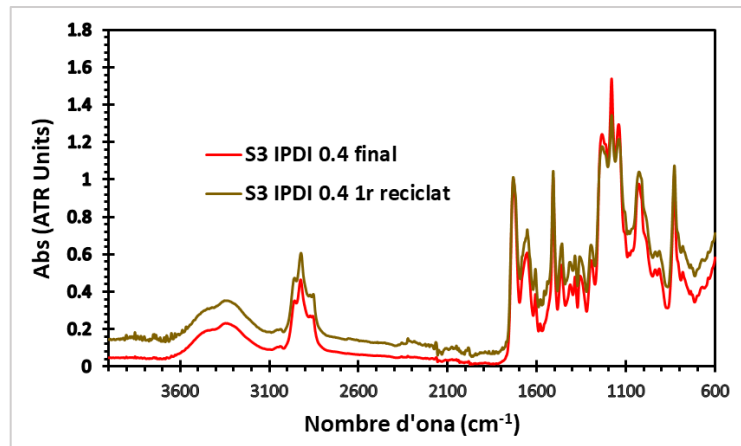


Figura 72. Comparació material final i material reciclat del S3 IPDI 0.4.

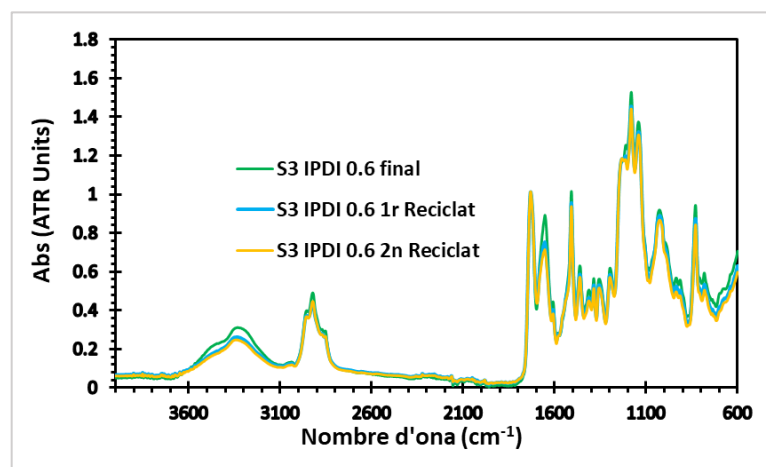


Figura 73. Comparació material final i materials reciclats del S3 IPDI 0.6.

Aquí es pot veure com el material amb rati 0.4, es pot reciclar perfectament ja que l'estructura química és pràcticament igual que al material original, sense cap canvi significatiu. El mateix es pot dir del material amb rati 0.6. En aquest cas, inclús després de dos cicles de reciclats mecànics, el material continua mantenint la mateixa estructura química que el material original sense mostrar cap canvi significatiu.

Els dos gràfics indiquen que aquests materials es poden reciclar a 175 i 190 °C respectivament durant 2 hores aplicant 7.8 MPa sense cap tipus de problemes, el que indica l'enorme potencial d'aquests materials en el camp dels materials (dinàmics) termoestables.

En segon lloc es mostren les corbes obtingudes amb DSC dels materials obtinguts del primer reciclat.

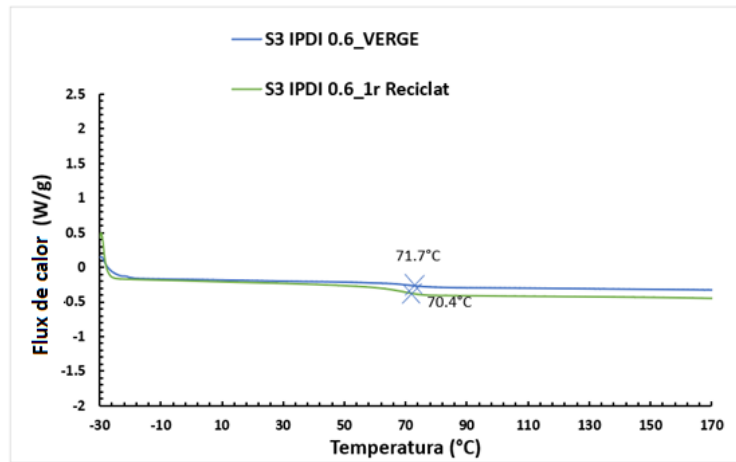


Figura 74. Comparació resultats primer reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.6.

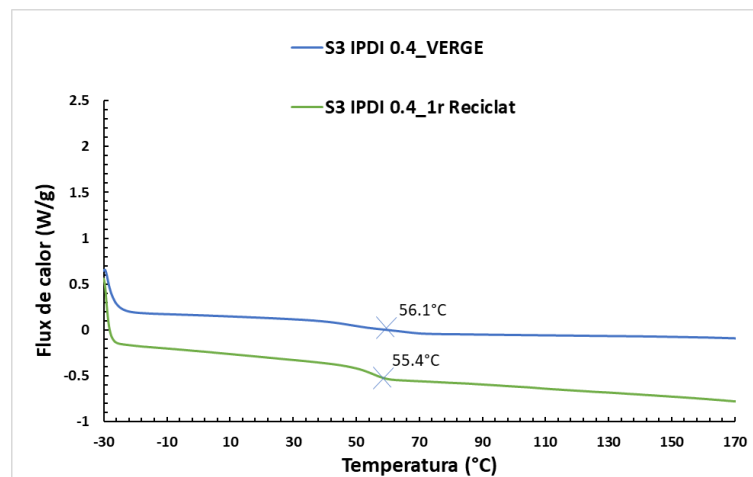


Figura 75. Comparació resultats primer reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.4.

A continuació es mostren les corbes obtingudes del anàlisi termomecànic dels dos materials. Consultar Annex 9 per observar els resultats obtinguts del programa TRIOS.

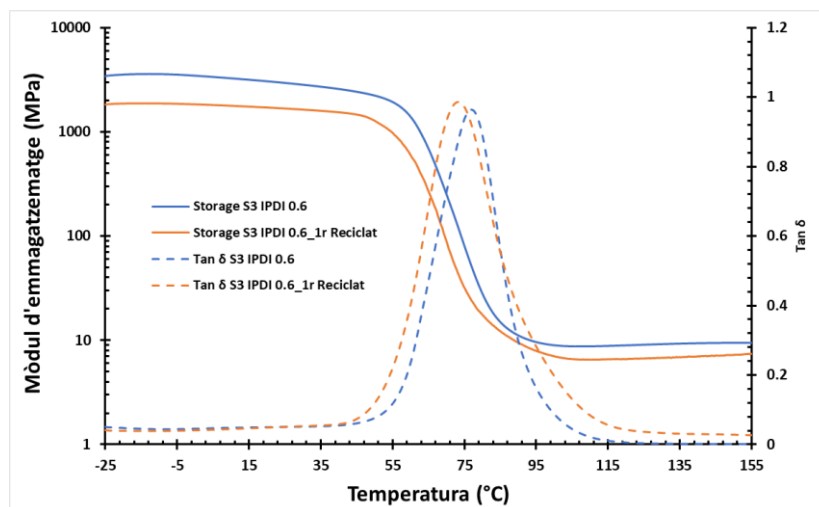


Figura 76. Comparació resultats primer reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.6.

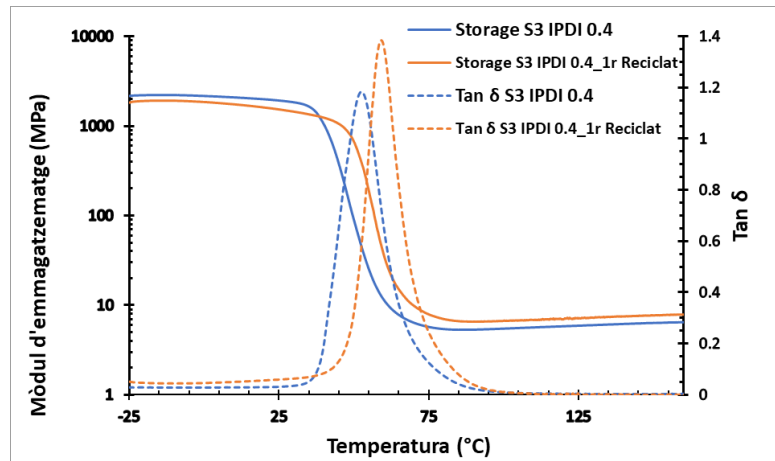


Figura 77. Comparació resultats primer reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.4.

Taula 23. Resultats obtinguts de l'anàlisi termomecànic del primer reciclat comparat amb el material verge.

Mostra	T_{Tan δ} (°C)	E'_{Glassy} (MPa)	E'_{Rubbery} (MPa)	FWHM (°C)	T_{loss} (°C)
S3 IPDI 0.4	53	2146	5.5	12	44
S3 IPDI 0.4 1r reciclat	59	1746	6.9	11	51
S3 IPDI 0.6	77	2864	8.7	21	64
S3 IPDI 0.6 1r reciclat	73	1691	6.7	22	63

A continuació es mostren les corbes obtingudes de l'assaig de tracció dels materials obtinguts del primer reciclat. Aquest assaig és igual que el realitzat a l'apartat 4.7 del present projecte i per tant es segueix el mateix procediment. Les mesures de les provetes utilitzades es mostren a l'Annex 9.

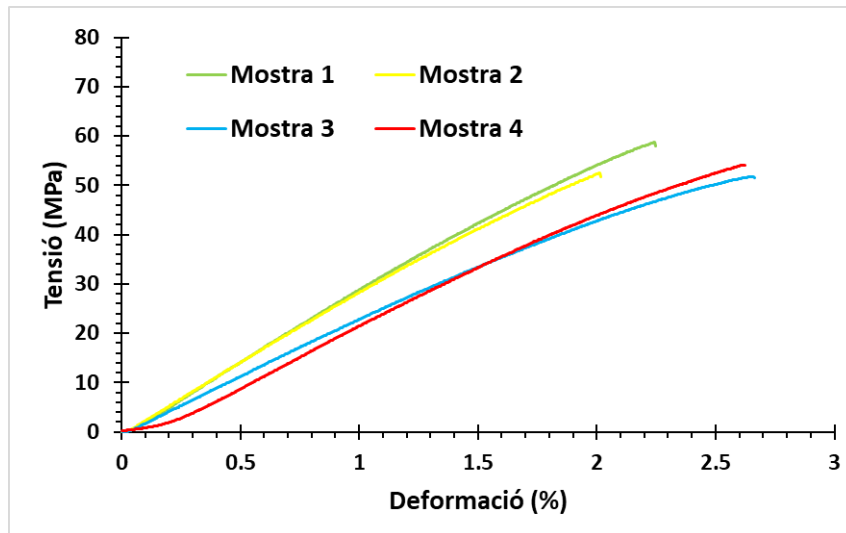


Figura 78. Gràfic tensió-deformació del material del primer reciclat amb rati 0.6 obtingut de l'assaig a tracció.

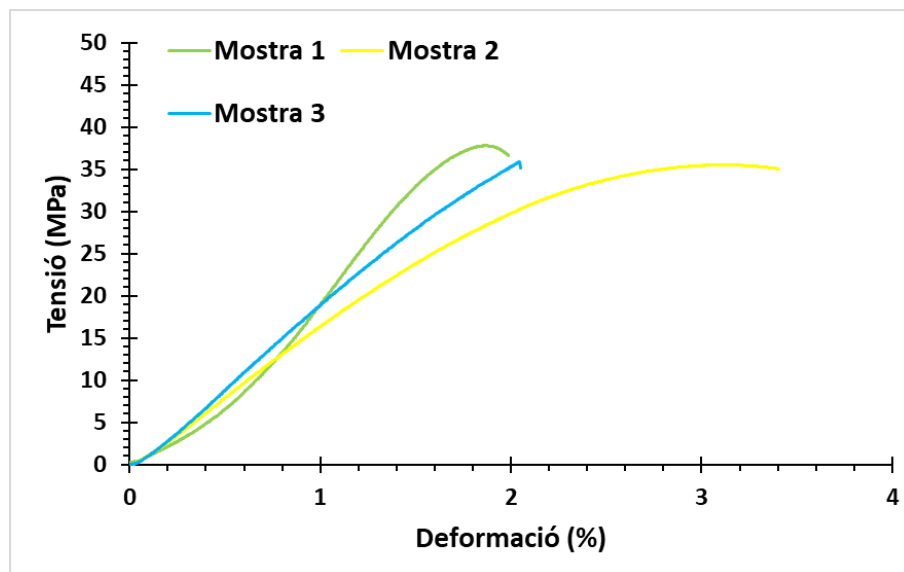


Figura 79. Gràfic tensió-deformació del material del primer reciclat amb rati 0.4 obtingut de l'assaig a tracció.

Taula 24. Valors representatius mitjans de l'assaig de tracció dels materials obtinguts al primer reciclat.

Material		Mitjana	Desviació estàndard		IC 95%
S3 IPDI 0.4	Mòdul de Young (MPa)	2538	199	±	247
	σ_{\max} (MPa)	72.6	4.1	±	5.1
	Energia absorbida (MJ/m ³)	1.85	0.28	±	0.34
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	3.8	0.4	±	0.5
S3 IPDI 0.4 1r reciclat	Mòdul de Young (MPa)	1923	399	±	634
	σ_{\max} (MPa)	34.9	3.5	±	5.5
	Energia absorbida (MJ/m ³)	0.69	0.33	±	0.41
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	2.6	0.9	±	1.4
S3 IPDI 0.6	Mòdul de Young (MPa)	2580	115	±	142
	σ_{\max} (MPa)	69.4	5.5	±	6.8
	Energia absorbida (MJ/m ³)	1.69	0.20	±	0.25
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	3.5	0.2	±	0.3
S3 IPDI 0.6 1r reciclat	Mòdul de Young (MPa)	2398	90	±	144
	σ_{\max} (MPa)	54.2	3.1	±	5.2
	Energia absorbida (MJ/m ³)	0.72	0.08	±	0.13
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	2.5	0.3	±	0.5

Després de comparar els dos materials reciclats amb els materials verges originals s'observa el següent:

- El material amb rati 0.4 obtingut del primer reciclat presenta valors que varien significativament dels valors del material verge. A més, observant les corbes queda palesa una diferència significativa entre els dos materials. Per aquest motiu es determina que el material S3 IPDI 0.4 no resulta òptim per a realitzar múltiples cicles de reciclat, sempre que es vulgui aconseguir un material comparable amb l'original.
Cal esmentar que durant el procés de creació d'aquest primer reciclat es van haver de realitzar moltes mostres variant les condicions del procés de premsa. D'aquesta manera, el material amb rati 0.4 no es torna a reciclar ja que les propietats del material reciclat difereixen de les del material verge.
- El material amb rati 0.6 obtingut del primer reciclat presenta valors molt similars als del material verge. Amb una T_g que solament ha variat 4 graus, un valor de mòdul de Young similar i una tensió màxima de l'ordre de la del material verge, el reciclat aplicat a aquest adhesiu resulta òptim per a aquest material. Per aquest motiu es realitza un segon cicle de reciclat a la mateixa temperatura i pressió.

5.3.2.1. Segon reciclat

En primer lloc es mostren les corbes obtingudes amb DSC dels materials S3 IPDI 0.6 obtinguts del primer i segon reciclat.

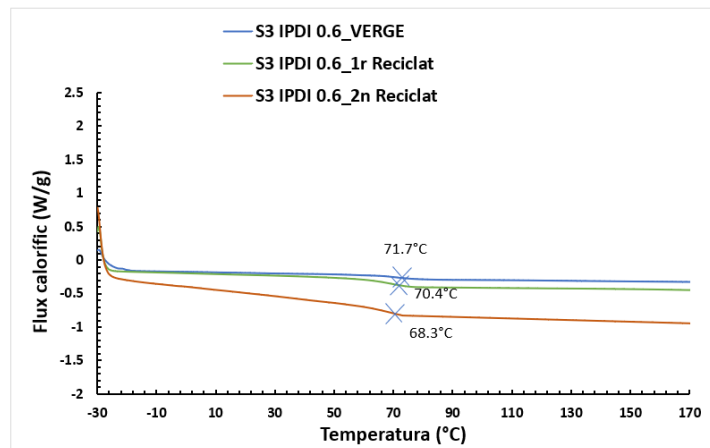


Figura 80. Comparació resultats primer i segon reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.6.

A continuació es mostren les corbes obtingudes del anàlisi termomecànic dels tres materials amb rati 0.6. Consultar Annex 9 per observar els resultats obtinguts del programa TRIOS.

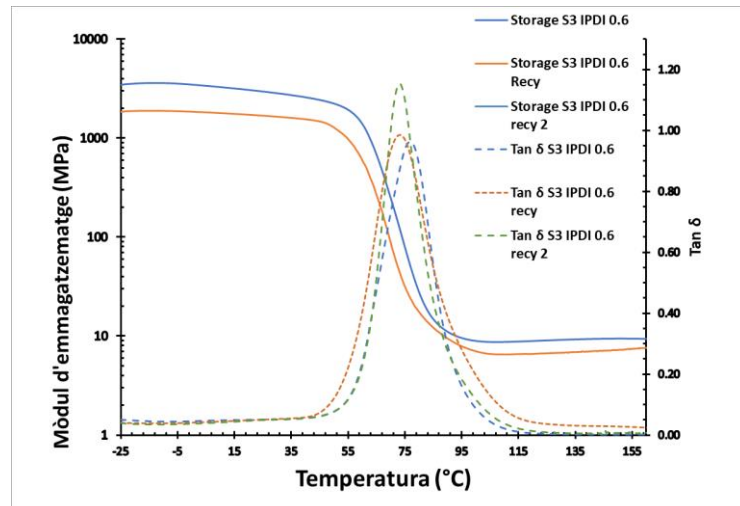


Figura 81. Comparació resultats primer i segon reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.6.

Taula 25. Resultats obtinguts de l'anàlisi termomecànic del primer i segon reciclat del material S3 IPDI 0.6.

Material	$T_{\text{Tan } \delta}$ (°C)	E' Glassy (MPa)	E' Rubbery (MPa)	FWHM (°C)	T_{loss} (°C)
S3 IPDI 0.6	77	2864	8.7	20.6	64
S3 IPDI 0.6 1r reciclat	73	1691	6.7	22.1	63
S3 IPDI 0.6 2n reciclat	73	1521	5.7	19.9	63

Finalment, es mostren les corbes obtingudes de l'assaig de tracció dels materials obtinguts del segon reciclat.

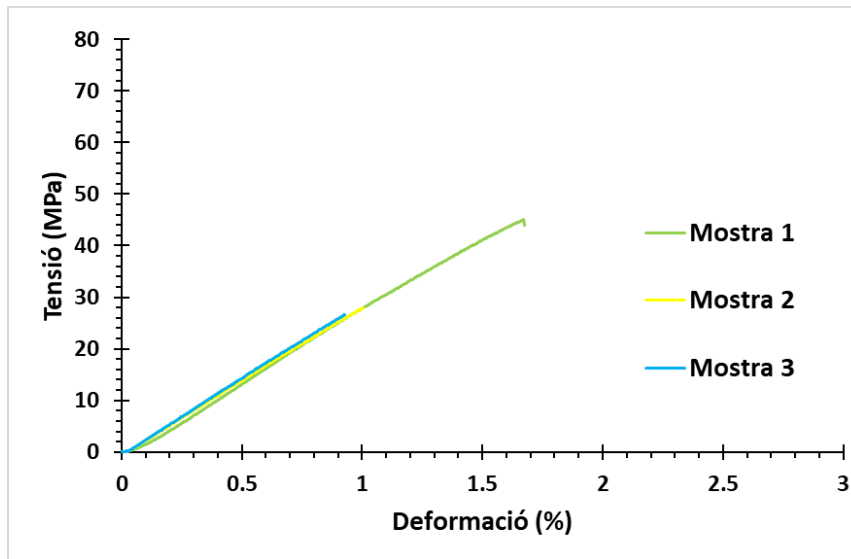


Figura 82. Resultats assaig de tracció del material obtingut del segon reciclat del material S3 IPDI 0.6.

Taula 26. Valors representatius mitjans de l'assaig de tracció dels materials obtinguts al primer i segon reciclat del material S3 IPDI 0.6.

Material		Mitjana	Desviació estàndard		IC 95%
S3 IPDI 0.6	Mòdul de Young (MPa)	2580	115	±	142
	σ_{\max} (MPa)	69.4	5.5	±	6.8
	Energia absorbida (MJ/m ³)	1.69	0.20	±	0.25
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	3.5	0.2	±	0.3
S3 IPDI 0.6 1r reciclat	Mòdul de Young (MPa)	2398	90	±	144
	σ_{\max} (MPa)	54.2	3.1	±	5.2
	Energia absorbida (MJ/m ³)	0.72	0.08	±	0.13
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	2.5	0.3	±	0.5
S3 IPDI 0.6 2n reciclat	Mòdul de Young (MPa)	2799	183	±	454
	σ_{\max} (MPa)	33.2	10.1	±	25.5
	Energia absorbida (MJ/m ³)	0.22	0.16	±	0.39
	$\epsilon_{\text{trencament}}$ (%)	1.2	0.4	±	1.1

A partir dels resultats obtinguts, es poden extreure les següents conclusions:

- Consistència en les Propietats Tèrmiques i Termomecàniques: Els resultats dels DSC i els anàlisis termomecànics amb DMTA mostren una bona coincidència entre el primer i segon reciclat, respecte al material verge. Això indica que les propietats tèrmiques i la resposta termomecànica del material es mantenen relativament estables després de múltiples cicles de reciclat. Aquesta estabilitat és crucial per

assegurar que el material conserva la seva funcionalitat bàsica després del reciclatge.

- Variacions en les Propietats Mecàniques: Els assajos de tracció del material reciclat mostren algunes variacions notables en el segon reciclat comparat amb el material verge. Es detecta una rigidització del material, reflectida en un augment del mòdul de Young, tot i que no és una variació molt elevada. Aquest increment en la rigidesa pot ser degut a canvis en la microestructura del material durant el procés de reciclatge.

Es registra una menor deformació en el segon reciclat. Això suggereix que el material es torna menys dúctil i més fràgil amb cada cicle de reciclatge.

També s'observa una disminució en la tensió màxima i la tensió de trencament en el segon reciclat, indicant una menor capacitat de suportar càrregues abans de fallar.

- Impacte del Reciclatge en el Comportament Mecànic: Les variacions en les propietats mecàniques, especialment la reducció de la deformació i de la tensió màxima, suggereixen que el procés de reciclatge pot induir canvis estructurals en el material que afecten la seva capacitat de resistir esforços mecànics. Aquestes modificacions podrien ser el resultat de la reordenació de les cadenes polimèriques o la presència de defectes acumulats en cada cicle de reciclatge.

Cal esmentar que per al material amb rati 0.4 solament és possible un cicle de reciclat, tenint en compte unes petites variacions en les propietats finals de mateix, mentre que per al material amb rati 0.6 es possible aconseguir fins 2 cicles de reciclat.

L'objectiu principal d'aquest projecte era demostrar que els materials adhesius desenvolupats són reciclables gràcies a la seva estructura interna. Després d'un conjunt d'assajos i anàlisis, es pot concloure que aquest objectiu s'ha assolit amb èxit.

Les anàlisis han mostrat que les propietats tèrmiques i termomecàniques dels materials reciclats són relativament consistents després de múltiples cicles de reciclatge. Això demostra que la integritat del material es manté estable, assegurant la seva funcionalitat. Tot i que s'han observat algunes variacions en les propietats mecàniques, aquestes diferències són gestionables i no comprometen la viabilitat general del material per a moltes aplicacions.

La capacitat de reciclar aquests materials adhesius contribueix significativament a la reducció de residus i a l'ús sostenible dels recursos. Aquesta característica sostenible dels materials desenvolupats suposa un avenç important cap a la implementació de pràctiques més ecològiques en la indústria adhesiva. Els resultats obtinguts reforcen la viabilitat comercial dels adhesius reciclables. La capacitat de mantenir les seves propietats essencials després del reciclatge els fa atractius per a diverses aplicacions industrials, assegurant que els clients puguin confiar en la qualitat i la sostenibilitat dels productes.

5.4. Desmantellament dels adhesius (Debonding)

El desmantellament o "debonding" controlat dels adhesius representa un avenç significatiu en la gestió de materials adherits, permetent la seva separació efectiva mitjançant l'aplicació de temperatura sense haver de trencar el material. Aquesta capacitat es deu a les propietats internes específiques dels materials creats.

En aquest apartat, ens centrarem en el material S3 IPDI 0.6, que ha demostrat ser especialment eficient en el desmantellament controlat gràcies a la seva ràpida capacitat de relaxació. Aquesta propietat no solament millora la versatilitat i la reutilització dels adhesius, sinó que també contribueix a la sostenibilitat i a la reducció de residus.

5.4.1. Procediment experimental

Per tal de realitzar el desmantellament controlat del material S3 IPDI 0.6, es va començar analitzant la corba obtinguda de l'assaig de fluència a una tensió d'1MPa per tal de determinar a quina temperatura el material començava a fluir. Aquesta anàlisi va revelar que el material iniciava la seva fluència superats els 80°C. Al realitzar l'assaig de fluència a 100°C la mostra es trencava indicant que la fluència era excessiva i el material no suportava les càrregues aplicades. Aquesta temperatura és superior tant a la temperatura de transició vítria (T_g) com a la temperatura de congelació topològica (T_v) del material S3 IPDI 0.6 i, per tant, d'aquesta anàlisi no es va poder determinar amb certesa si la fluència va ser produïda per la relaxació vitrímica del material o per les característiques mecàniques del material gomós.

A efectes de demostrar que el desmantellament és produït per la relaxació vitrímica del material i no pel fet que aquest es troba en estat gomós com la majoria de polímers, es realitza un assaig de cisalla a temperatura constant (superior a la T_v). La característica més important de la relaxació vitrímica és la ràpida resposta envers la temperatura. Per tant, dels assajos de desmantellat realitzats es pretén observar un ràpid desmantellat a mesura que la temperatura creix.

Per tal de dur a terme el desmantellament controlat dels adhesius, se sotmet la proveta a un entorn de temperatura i força constant en un assaig de cisallament. Aquest procediment és idèntic al descrit en el punt 4.8 del present treball, on es detalla la configuració de l'assaig i els paràmetres específics. La temperatura a la qual es sotmet la mostra ha de ser superior a la seva temperatura de congelació topològica (T_v), ja que és a partir d'aquest punt que el material es transforma de sòlid viscoelàstic a líquid viscoelàstic. Aquest punt de canvi (relaxació vitrímica) és significativament més ràpid que la relaxació d'estat vítric a estat gomós (al superar la T_g).

La tensió establerta és 1MPa, igual que la de l'assaig de fluència. La força equivalent de cisalla per l'assaig és calcula a partir de la següent expressió:

$$\sigma_{eq\ VM} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2} = \sigma \text{ de tracció} = 1 \text{ (MPa)} = \sqrt{3} \cdot \tau \quad (14)$$

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{F_{cisalla}}{\text{Area de adhesiu}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{F_{cisalla}}{25 \cdot 12.5} \quad (16)$$

$$F_{cisalla} = \frac{25 \cdot 12.5}{\sqrt{3}} = 180N \quad (17)$$

Aplicant aquesta força a 80 °C en l'assaig de cisallament no s'hauria de produir el desmantellament, mentre que si apliquem una temperatura superior es produiria el desmantellament ja que el material es relaxa ràpidament per la característica vitrimerica.

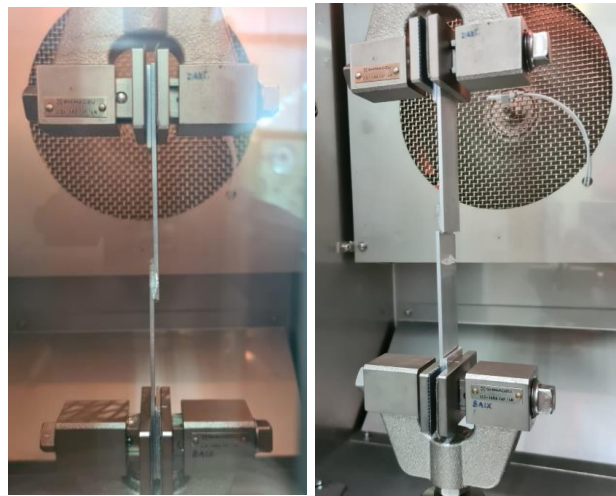


Figura 83. Assaig de cisallament de les provetes S3 IPDI 0.6 amb càmera tèrmica.

A continuació es mostren els resultats de les probes de desmantellament realitzades.

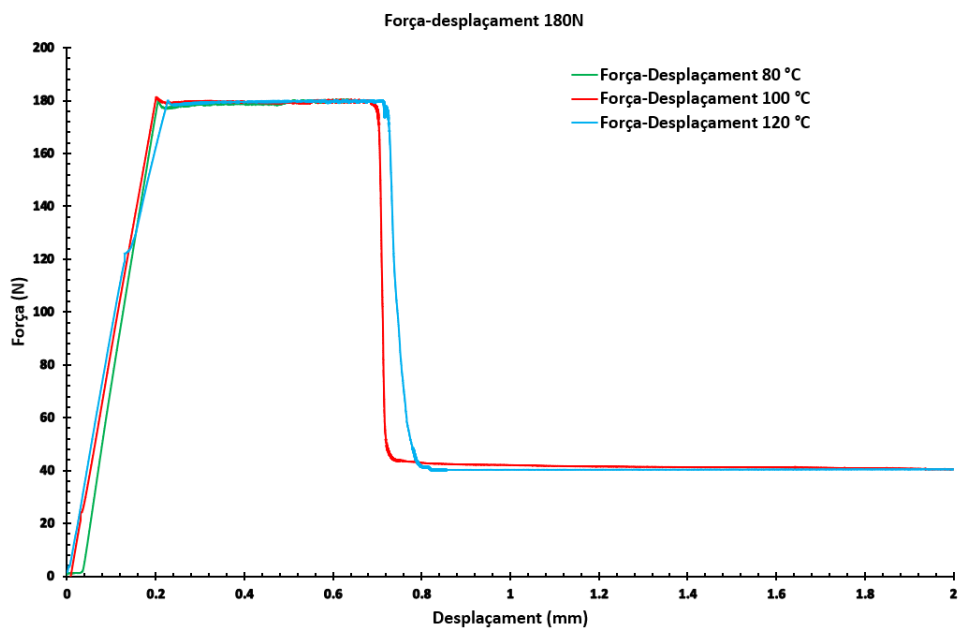


Figura 84. Corbes obtingudes de l'assaig de cisalla a 180 N a diferents temperatures.

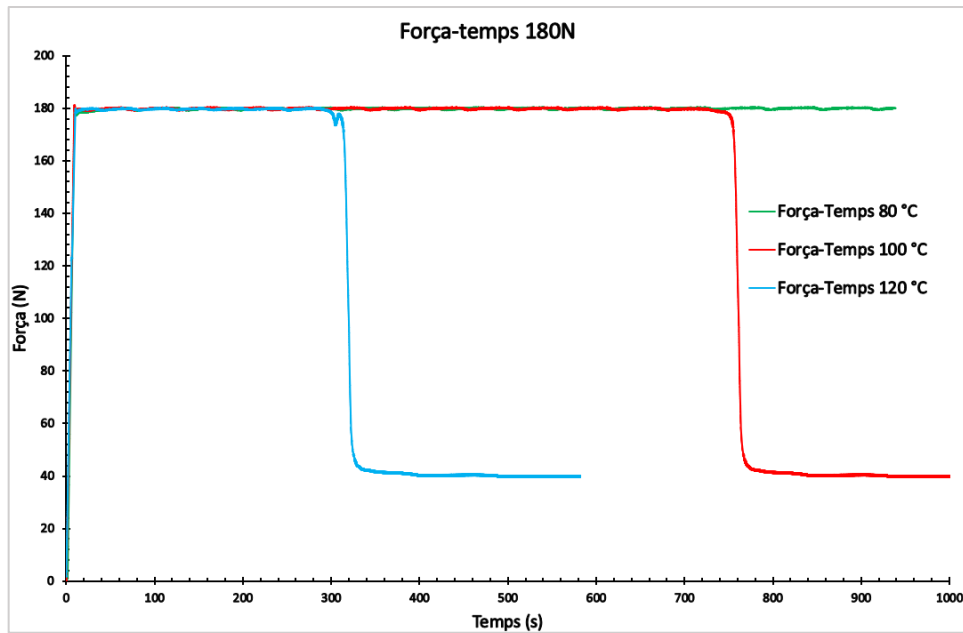


Figura 85. Temps en que tarda en desmantellar-se a diferents temperatures i a una força de 180 N.

Els resultats obtinguts dels gràfics mostren que a una temperatura de 80 °C la mostra no es desmantella, mantenint la força constant durant un mínim de 15 minuts. Això indica que a aquesta temperatura, el material no experimenta suficient relaxació per permetre el desmantellament, tot i que si es mantingués durant un període de temps més llarg de temps possiblement la unió acabaria fallant. No obstant això, quan la temperatura s'incrementa, es pot observar que el material es desmantella molt ràpidament, a causa de la relaxació citada.

Per poder comprovar que el desmantellament és purament per relaxació vítria i no per que se supera la resistència mecànica del material a aquesta temperatura, es va dur a terme un assaig de tracció a 80°C. Aquest assaig es va realitzar gràcies a una càmera tèrmica que mantenia constant la temperatura de la mostra durant tot l'assaig. Es va seguir el mateix procediment que es descriu al punt 4.7 del present treball, assegurant la consistència en la metodologia i la comparabilitat dels resultats.



Figura 86. Màquina de tracció amb càmera tèrmica instal·lada.

L'assaig de tracció a 80 °C va permetre determinar com es comporta el material sota tensió a aquesta temperatura específica.

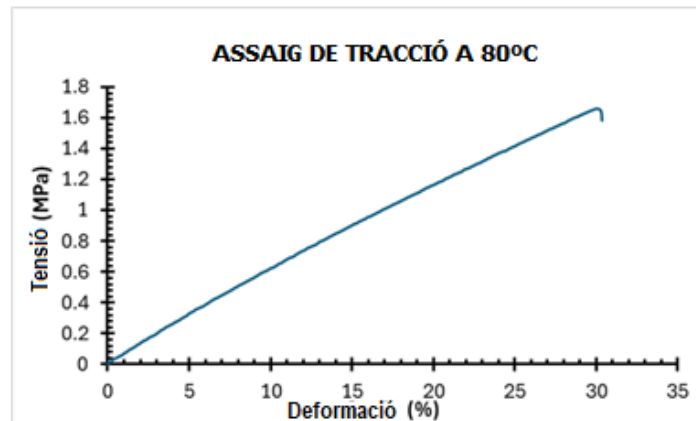


Figura 87. Resultats assaig de tracció a 80 °C del material S3 IPDI 0.6.

Un cop establerta la tensió màxima que suporta el material en l'estat gomós (1.66 MPa) es confirma que el desmantellament del material es produeix per relaxació i no per trencament mecànic, ja que el desmantellament es realitza a una tensió d'1MPa, tensió a la qual, si no existís el comportament vitrimèric, el material resistiria.

Finalment caldria remarcar que a temperatures més altes la relaxació del material esdevé més ràpida, permetent un desmantellament més eficient. Així, l'increment de temperatura facilita el procés de "debonding", fent que el material es relaxi ràpidament adquirint propietats viscoelàstiques que permeten una separació controlada sense comprometre la integritat estructural dels components adherits assegurant un reprocessat i un cicle de vida més eficient de l'adhesiu..

5.5. Recipient a pressió

Per verificar la funcionalitat i l'eficàcia dels materials desenvolupats, s'ha simulat un experiment de reparació d'una canonada a pressió amb una esquerdada. Aquest experiment es va realitzar utilitzant una cantimplora d'alumini (simulant un recipient a pressió de paret prima i, per tant, caracteritzable segons la Llei de Laplace, explicada a l'annex 10), a la qual se li aplicava una pressió determinada per replicar les condicions d'una canonada a pressió en servei..

L'experiment es va dur a terme en dues fases. En la primera fase, es va provar la cantimplora verge, sense cap esquerdada, per establir una línia de base de comportament sota pressió. En la segona fase, es va realitzar una esquerdada a la cantimplora i es va reparar utilitzant el material adhesiu S3 IPDI 0.6. Aquest material va ser seleccionat per la seva fàcil manipulació en l'estat intermedi.

L'objectiu principal d'aquest experiment és avaluar si el material S3 IPDI 0.6 pot restablir la integritat estructural de la cantimplora reparada, suportant la pressió aplicada de manera similar a la cantimplora verge (sense reparació).

5.5.1. Procediment experimental

Per poder fer aquest experiment correctament, en primer lloc s'analitza si el material intermedi aplicat durant el procés de curat es desprèn de la superfície, és a dir,

si el material es torna tant líquid que es precipita i regalima dins de la cantimplora. Per poder comprovar-ho en primer lloc se secciona una cantimplora i es realitza una esquerda en la mateixa. S'aplica el material intermedi S3 IPDI 0.6 i es realitza la segona etapa de curat posicionant la cantimplora de forma que l'esquerda quedi a la part superior.

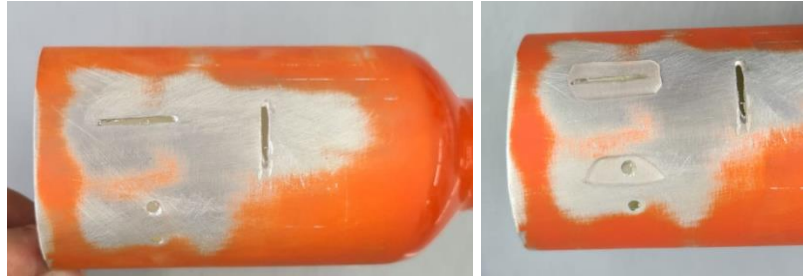


Figura 88. Cantimplora seccionada i amb esquerdes per reparar (esquerre), material intermedi aplicat a les esquerdes (dreta).



Figura 89. Resultats de la prova de precipitació durant el curat.

Es va comprovar que el material no regalimava durant el curat i es mantenia en la posició inicial. Això implica que, en condicions reals, la reparació no suposaria contaminació del líquid que transportaria la canonada.

A continuació es va passar a la prova de pressió. En primer lloc es prepara la cantimplora verge, sense cap esquerda, per a ser assajada. Per tal de monitoritzar les deformacions de la cantimplora en aplicar pressió es van enganxar a la superfície de la cantimplora unes galgues extensiomètriques col·locades a 90° entre elles, de forma que una d'elles mesurava deformacions circumferencials mentre que l'altra longitudinals. Aquestes tenien un factor de galga de $2.15 \pm 2\%$ i una resistència interna de $120 \pm 0.5 \Omega$.



Figura 90. Procediment d'enganxat i connexionat de la galga extensiomètrica.

Un cop la connexió de les galgues fou correcta i per tal de monitoritzar les deformacions que les galgues mesurarien en forma de resistència, es realitza una connexió de tipus $\frac{1}{4}$ de pont amb tres fils a l'equip P3 (VishayMeasurements) per al connexionat elèctric de les galgues utilitzat al laboratori. Aquest equip sol·licita com punts de partida el factor de galga, la resistència de les mateixes, els canals a mesurar i el tipus de connexió. A l'Annex 10 es descriu el procediment per garantir la bona adherència de les galgues.



Figura 91. Equip P3 (Vishay Measurements) i connexió $\frac{1}{4}$ de pont amb 3 fils, cada canal representa una deformació (longitudinal o circumferencial).

Finalment, s'introdueix pressió a la cantimplora mitjançant una bomba hidràulica manual del laboratori i es monitoritzen les micro-deformacions en les dues direccions.



Figura 92. Connexió final per realitzar l'experiment.

El mateix procediment es realitza per la cantimplora amb l'esquerda reparada.



Figura 93. Esquerda reparada per l'assaig de pressió.

Cal esmentar que en primera instància es va enganxar la galga en la part de la cantimplora no esquerdada, però en un segon moment es va col·locar a la mateixa línia d'acció de l'esquerda per poder realitzar comparacions dels resultats.

Aquestes dues cantimplores es van sotmetre a 5 cicles de pressió a 7 i 10 bar. Les consideracions més importants que es van tenir en compte en aquesta anàlisi són:

- Radi de la cantimplora: 32.4 mm. Obtingut de fer la mitjana de 10 mostres extretes amb el peu de rei.
- Espessor de la cantimplora: 0.74 mm. Obtingut de fer la mitjana de 10 mostres extretes amb el peu de rei.
- Mòdul de Young E de la cantimplora (alumini): 70000MPa.
- Coeficient de Poisson (ν) de la cantimplora (alumini): 0.33.
- En un recipient a pressió les tensions circumferencials han de ser el doble que les longitudinals segons la Llei de Laplace. A l'annex 10 s'explica amb més detall quines són les tensions d'un recipient a pressió i la Llei de Laplace.

Degut al fet que l'equip mesura micro-deformacions i el que es pretén és comparar tensions, s'utilitzen les següents expressions.

$$Tensió circumferencial (MPa) = \frac{E}{1-\nu^2} \cdot (\varepsilon_{circumferencial} + \varepsilon_{longitudinal} \cdot \nu) \quad (18)$$

$$Tensió longitudinal (MPa) = \frac{E}{1-\nu^2} \cdot (\varepsilon_{longitudinal} + \varepsilon_{circumferencial} \cdot \nu) \quad (19)$$

5.5.2. Resultats obtinguts

A continuació es mostren les taules resum dels experiments realitzats per comprovar que l'adhesiu pot funcionar per reparació de canonades a pressió.

Taula 27. Resultats de l'assaig de pressió de la cantimplora sense esquerdada.

Cantimplora Sense Reparar						
CICLE	PRESSIÓ (bar)	Micro-deformacions		Tensions (MPa)		Relació tensions
		CIRCUMFERENCIAL	LONGITUDINAL	CIRCUMFERENCIAL	LONGITUDINAL	
1	7	487	92	40.64	19.85	2.05
1	10	582	115	48.70	24.12	2.02
2	7	479	91	39.99	19.57	2.04
2	10	628	125	52.57	26.10	2.01
3	7	495	87	41.14	19.67	2.09
3	10	633	127	53.02	26.39	2.01
4	7	479	89	39.93	19.41	2.06
4	10	613	118	51.21	25.16	2.04
5	7	493	86	40.96	19.54	2.10
5	10	631	116	52.58	25.47	2.06

Taula 28. Resultats de l'assaig de pressió de la cantimplora amb esquerdada reparada.

Cantimplora amb esquerdada reparada						
CICLE	PRESSIÓ (bar)	Micro-deformacions		Tensions (MPa)		Relació tensions
		CIRCUMFERENCIAL	LONGITUDINAL	CIRCUMFERENCIAL	LONGITUDINAL	
1	7	489	110	41.26	21.32	1.94
1	10	587	128	49.43	25.27	1.96
2	7	475	103	39.98	20.40	1.96
2	10	637	139	53.64	27.43	1.96
3	7	493	113	41.66	21.66	1.92
3	10	632	137	53.20	27.15	1.96
4	7	484	109	40.85	21.11	1.93
4	10	615	132	51.73	26.31	1.97
5	7	490	112	41.40	21.50	1.93
5	10	641	145	54.11	28.01	1.93

Dels resultats obtinguts s'observa que les dues cantimplores, amb esquerdada reparada o sense, tenen un comportament en quant a tensions pràcticament igual ja que les tensions generades a les dues cantimplores amb l'aplicació de pressió pràcticament coincideixen. A més, la relació entre la tensió circumferencial i longitudinal és aproximadament 2 en totes les situacions estudiades, confirmant per tant que l'experiment ha estat satisfactori. La cantimplora amb l'esquerdada suporta perfectament la pressió aplicada, sense produir-se cap fuga, confirmant que l'adhesiu és efectiu amb equips a pressió.

Com s'ha esmentat anteriorment, es va voler comprovar si la realització i reparació de l'esquerdada havia afectat l'estat tensional de la cantimplora al suportar pressions. Per fer-ho es va enganxar una galga en la línia d'acció de l'esquerdada, tal i com s'observa a la següent imatge.

**Figura 94.** Galga enganxada a la línia d'acció de l'esquerdada.

A continuació es mostren els resultats obtinguts.

Taula 29. Resultats de l'assaig de pressió de la cantimplora amb esquerra reparada i galga a la línia d'acció de l'esquerda.

Cantimplora amb esquerra reparada i galga a la línia d'acció de l'esquerda.						
CICLE	PRESSIÓ (bar)	Micro-deformacions		Tensions (MPa)		Relació tensions
		CIRCUMFERENCIAL	LONGITUDINAL	CIRCUMFERENCIAL	LONGITUDINAL	
1	7	406	39	32.90	13.59	2.42
1	10	504	53	40.97	17.23	2.38
2	7	403	37	32.62	13.35	2.44
2	10	538	55	43.69	18.27	2.39
3	7	418	38	33.82	13.82	2.45
3	10	523	52	42.43	17.64	2.41
4	7	406	37	32.85	13.43	2.45
4	10	508	49	41.18	17.02	2.42
5	7	407	37	32.93	13.46	2.45
5	10	541	54	43.90	18.27	2.40

De la taula anterior es desprèn que la reparació mitjançant l'adhesiu ha modificat l'estat tensional de la cantimplora en la zona propera a l'esquerda, s'observa un augment de la rigidesa del conjunt (les tensions generades són menors) i també una relació entre tensions diferent a dos. Aquesta diferència en la relació és generada per una disminució en les tensions longitudinals, es a dir, les tensions en direcció de l'esquerda són inferiors a les de la cantimplora verge (o a les de la cara simètrica oposada a l'esquerda de la cantimplora reparada). Un augment de la rigidesa del material per l'aplicació de l'adhesiu i una falta de continuïtat en la cantimplora (esquerda) ha generat aquesta diferència significativa en les tensions longitudinals, probablement degut a una redistribució no lineal de les tensions al voltant de l'esquerda i que no es detecta en zones allunyades de la mateixa. Tot i això, s'ha comprovat que l'adhesiu suporta perfectament la pressió aplicada.

5.6. Potencialitat dels materials

Per concloure l'anàlisi de la funcionalitat dels adhesius desenvolupats en aquest projecte, es presenten una sèrie d'experiments amb un caràcter més visual o qualitatiu. Aquests experiments s'han dissenyat per demostrar de manera més pràctica i evident les capacitats dels adhesius, destacant-ne les aplicacions reals i les avantatges que ofereixen.

Els experiments visuals no solament corroboren els resultats tècnics obtinguts a través de les proves de laboratori, sinó que també proporcionen una demostració tangible de com els adhesius poden ser utilitzats en entorns industrials i de consum. Aquesta part del treball pretén oferir una comprensió més clara i accessible de les innovacions aconseguides, destacant les possibilitats d'implementació i l'impacte potencial dels materials creats.

5.6.1. Simulació d'unió de canonades

Per demostrar la força d'unió dels adhesius desenvolupats, s'ha dissenyat una prova específica que simula l'ús d'aquests materials en la unió de canonades. En aquesta

prova, les canonades s'han simulat utilitzant pipetes de vidre, un material conegut per la seva dificultat d'adhesió. L'objectiu és destacar l'eficàcia del material adhesiu S3 IPDI 0.6, fins i tot en condicions adverses. Les pipetes de vidre es van unir mitjançant un collarí fabricat amb l'adhesiu S3 IPDI 0.6, creant una unió ferma entre les superfícies de vidre.

Per posar a prova la resistència de la unió, es va penjar un pes considerable del conjunt, simulant el pes real del líquid que passaria per una canonada en servei. Aquesta configuració permet avaluar la capacitat de l'adhesiu per mantenir una unió segura i resistent sota càrrega estàtica.

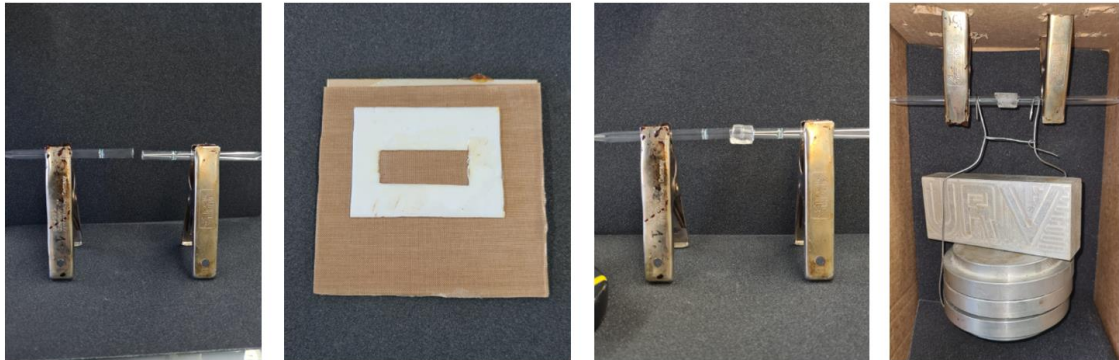


Figura 95. Prova de simulació d'unions de canonades.

L'experiment va demostrar que el collarí d'adhesiu S3 IPDI 0.6 pot suportar amb èxit el pes de 3.5 kg (35 Newtons aproximadament) simulat, proporcionant una evidència visual i pràctica de la seva alta força d'unió. Aquesta primera prova subratlla la capacitat dels nous materials adhesius per adherir-se a superfícies difícils i suportar càrregues significatives, reforçant la seva idoneïtat per a aplicacions industrials exigents.

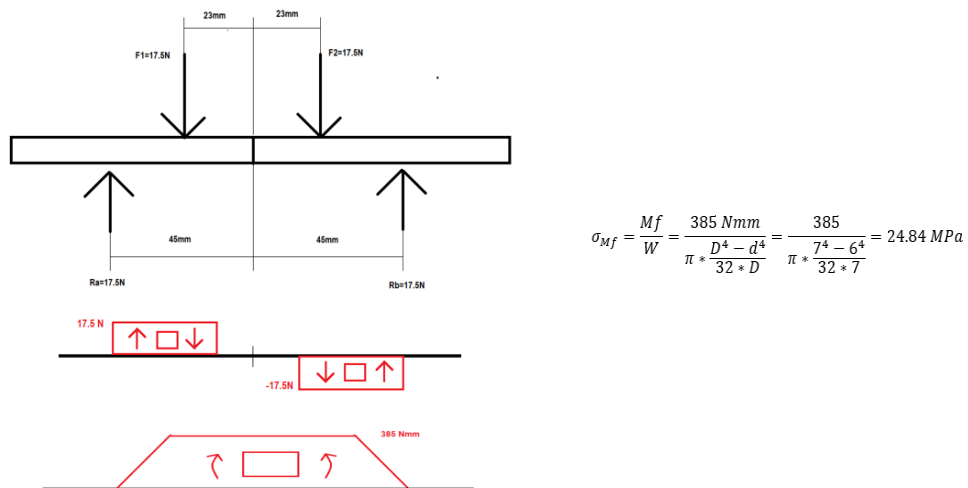


Figura 96. Diagrama d'esforços de l'experiment realitzat i tensió generada al collarí per flexió pura.

5.6.2. Adhesió de geometries complexes

Una altra prova interessant per demostrar la funcionalitat dels adhesius desenvolupats ha estat l'avaluació de la seva adherència a superfícies amb geometries complexes. Aquesta prova és crucial per demostrar la versatilitat i la facilitat de manipulació dels adhesius en estat intermedi, especialment en aplicacions on les superfícies d'unió no són planes ni regulars.

Per aquesta prova, es va utilitzar el material adhesiu S3 IPDI 0.6, conegut per la seva mal·leabilitat i eficàcia en l'estat intermedi. Es van seleccionar diverses superfícies amb geometries adverses, incloent corbes pronunciades, angles aguts i superfícies irregulars. L'adhesiu S3 IPDI 0.6 es va aplicar a aquestes superfícies per crear unions fermes.

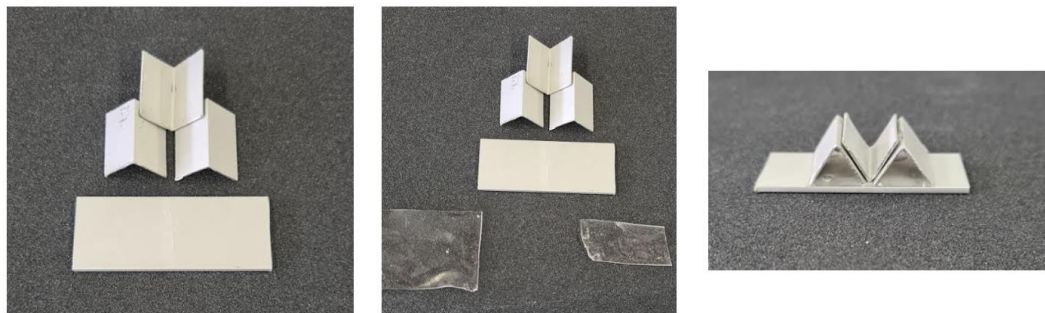


Figura 97. Adhesió de superfícies amb angles aguts.

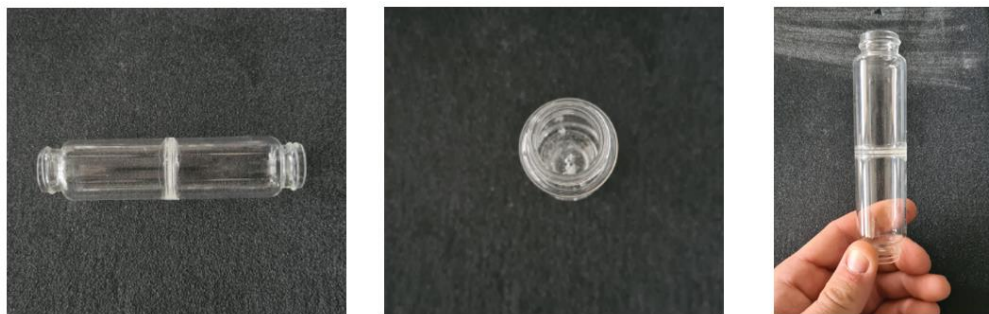


Figura 98. Adhesió de superfícies irregulars.

Els resultats de la prova van mostrar que l'adhesiu S3 IPDI 0.6 podia adherir-se eficaçment a una varietat de superfícies amb formes irregulars, mantenint una unió robusta i durable. Aquesta capacitat d'adaptació demostra el potencial dels adhesius per ser utilitzats en aplicacions industrials i tecnològiques on les superfícies d'unió no són ideals i requereixen una solució flexible però resistent.

6. Conclusions

Sobre la base dels estudis previs desenvolupats per l'equip d'investigació FuncMat de la Universitat Rovira i Virgili, atesos els objectius principals exposats que fan de guia del projecte, realitzats els experiments i assajos de caracterització dels materials seguint la normativa d'aplicació més actualitzada, segons la disponibilitat de materials, eines, aparells i equips en el laboratori de la Universitat Rovira i Virgili, considerades les limitacions sorgides durant el període d'estudi i realització del treball i vistos els resultats dels processos experimentals, s'arriba a les següents conclusions:

S'han dissenyat dos adhesius funcionals a partir d'un polímer termoestable amb xarxes d'enllaços covalents adaptables i, per tant, amb propietats vitrimèriques, obtinguts a partir de curats duals. Les propietats químiques i mecàniques del material obtingut permeten que pugui ser utilitzat com a adhesiu reversible i reciclable mitjançant un adequat control de temperatura sense destruir els substrats.

Els materials presenten un curat dual a temperatura baixa i durant poc temps, cosa que garanteix l'estabilitat dels materials a adherir. A més, les temperatures de transició vítria obtingudes són superiors a la temperatura ambient (amb la qual cosa l'adhesiu és rígid i elàstic a temperatura d'ús) i no es produeixen reaccions secundàries, obtenint-se els materials mitjançant reaccions ràpides i controlades.

Els materials intermedis obtinguts, després del primer curat, disposen d'un temps de latència mínim de 3 hores. Durant aquest període, els materials poden ser aplicats sense perdre les propietats d'adhesió i sense que es curi completament la mostra. Aquesta característica és crucial per a l'eficiència en el procés d'aplicació, ja que permet un marge de temps adequat per a la manipulació i aplicació dels materials sense comprometre'n la qualitat final. L'anàlisi de la viabilitat comercial dels adhesius en forma de bicomponents desenvolupats en aquest projecte ha demostrat resultats prometedors. Les parts A (BGTBD i TIOL S3) i B (DGEBA, IPDI i 1-MI) han mostrat la capacitat de mantenir les seves propietats reactives durant períodes prolongats d'emmagatzematge, concretament fins a 6 setmanes.

Els adhesius han mostrat que poden ser reciclats i re-processats fins dos cicles seguits sense alterar significativament la seva estructura química, cosa que permet mantenir les seves propietats originals. Les anàlisis calorimètriques diferencials d'escaneig (DSC) i els assajos termomecànics han corroborat que les propietats tèrmiques i termomecàniques dels materials reciclats es mantenen estables, cosa que assegura la seva funcionalitat contínua. Tot i que s'han detectat algunes variacions en les propietats mecàniques, aquestes són gestionables i no comprometen la viabilitat general dels materials reciclats. Aquesta capacitat de reciclatge es tradueix en una reducció significativa de residus i promou l'ús sostenible dels recursos, fent que aquests adhesius siguin una opció atractiva i ecològica.

Els adhesius obtinguts tenen unes temperatures de degradació tèrmica altes, amb propietats mecàniques comparables als adhesius d'ús comú, que no flueixen a temperatura ambient, i que poden ser reconfomats a temperatures per sobre de la temperatura vitrimèrica definida en cada cas, totes elles moderades. L'adhesió mostra una força màxima suportada considerablement bona, de l'ordre de 20 MPa. Així doncs,

gràcies a les propietats químiques, tèrmiques, mecàniques i termo-mecàniques determinades es demostra que els adhesius creats en el present projecte tenen un ordre de magnitud pel que fa a la seva efectivitat assimilable al dels adhesius comercials escollits i als creats pel grup d'investigació del laboratori previs a aquest projecte.

Els resultats obtinguts en l'experiment de reparació d'un recipient de pressió amb l'adhesiu posen en evidència que, en primer lloc, en condicions reals la reparació no suposaria contaminació del líquid que transportaria la canonada pressuritzada ja que s'ha demostrat que el material no regalima un cop aplicat. En segon lloc, les propietats mecàniques del recipient estudiat no es veuen afectades amb motiu de trencament i posterior reparació sempre i quan no es localitzin en la línia d'acció de l'esquerda, ja que les tensions monitoritzades en ambdós casos (recipient inicial i recipient amb esquerda reparada) no presenten variacions significatives. D'altra banda, els resultats de la monitorització de l'aplicació de tensions en la línia de l'esquerda posen de manifest que l'estat tensional queda modificat amb valors que generen micro-deformacions menors en quant a la direcció longitudinal, per tant el recipient quedaria reforçat.

Els diferents experiments de potencialitat dels adhesius han permès verificar que, gràcies al característic procés de curat dual, els materials intermedis obtinguts són fàcilment mal·leables i aplicables, eliminant els problemes típics de regalim dels adhesius d'ús comú. Aquesta característica assegura una adhesió precisa i neta, millorant l'eficàcia i la qualitat de les unions.

7. Normes i referències

7.1. Normativa aplicada

En el present projecte s'han utilitzat totes aquestes disposicions legals i normes, per poder caracteritzar els materials i les unions, per mitjà dels procediments estandarditzats establerts a les següents normes:

- **UNE-EN ISO 527-2:2012**, sobre les condicions d'assaig de plàstics per emmotllament i extrusió, per la determinació de les propietats a tracció.
- **ASTM D638-14**, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- **UNE-EN ISO 6721-11:2019**, Glass transition temperature.
- UNE-EN ISO 1465:2009, sobre la determinació de la resistència a la cisalla per tracció de muntatges pegats solapats.
- **ASTM D1002-10**, Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesiveley Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal).
- **UNE-EN ISO 13887:2004**, sobre la guia per la preparació de superfícies de metalls i de plàstics prèviament a l'encolat amb adhesius.

7.2. Bibliografia i webgrafia

La informació complementària consultada durant el present projecte ha estat la següent:

- [1] Jean-Pierre Pascault, Roberto J. J. Williams "Thermosetting Polymers", 2013. ISBN:9780470630327.
- [2] M. E. Grigore, "Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers," *Recycling 2017*, 2 (4), 24.
- [3] X. Ramis et al. Chapter 16 – "Click-based dual-curing thermosets and their Applications", *Q. Guo (Ed.), Thermosets Struct. Prop. Appl. Second Ed., Elsevier, 2018: pp. 511–541*
- [4] W. Post, A. Susa, R. Blaauw, K. Molenveld, R.J.I. Knoop, "A Review on the Potential and Limitations of Recyclable Thermosets for Structural Applications", *Polym. Rev. 60 (2020) 359–388*
- [5] Anandvijay Karupiah, "Predicting the influence of weave architecture on the stress relaxation behavior of woven composite using finite element based micromechanics", *ResearchGate (2016)*.
- [6] C.J. Kloxin, T.F. Scott, B.J. Adzima, C.N. Bowman, "Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers", *Macromolecules 43 (2010) 2643–2653*.
- [7] W. Alabiso, S. Schlogl, "The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Applications", *Polymers (Basel). 12 (2020) 1660*.
- [8] W. Denissen, J.M. Winne, F.E. Du Prez, "Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity", *Chem. Sci. 7 (2015) 30–38*.
- [9] Pablo Wessig and Gunnar Müller, "The Dehydro-Diels–Alder Reaction", *Chemical Reviews 108 (2008), 2051-2063*.

- [10] Stéphanie Engelen, Filip Van Lijsebetten, Resat Aksakal, Johan M. Winne, and Filip E. Du Prez, "Enhanced Viscosity Control in Thermosets Derived from Epoxy and Acrylate Monomers Based on Thermoreversible Aza-Michael Chemistry", *Macromol.* *56* (2023), 7055-7064.
- [11] Damien Montarnal, Mathieu Capelot, François Tournilhac, and Ludwik Leibler, "Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks", *Science* *334* (2011), 965-968.
- [12] Maarten Delahaye, Johan M. Winne, and Filip E. Du Prez, "Internal Catalysis in Covalent Adaptable Networks: Phthalate Monoester Transesterification As a Versatile Dynamic Cross-Linking Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.* *141* (2019), 15277-15287.
- [13] Francesco Gamardella, Sara Muñoz, Silvia De la Flor, Xavier Ramis and Àngels Serra, "Recyclable Organocatalyzed Poly(Thiourethane) Covalent Adaptable Networks", *Polymers* *12* (2020), 2913.
- [14] Adrià Roig, Pere Hidalgo, Xavier Ramis, Silvia De la Flor, and Àngels Serra, "Vitrimeric Epoxy-Amine Polyimine Networks Based on a Renewable Vanillin Derivative", *ACS Applied Polym. Mater.* *4* (2022), 9341-9350.
- [15] W. Denissen, J. M. Winne and F. E. D. Prez, "Vitrimers: Permanent orgànic networks with glass fluidity", *Chem. Sci.* *7* (2016), 30-38.
- [16] F. Gamardella, F. Guerrero, S. De la Flor, X. Ramis, A. Serra, A. Serra, "A new class of vitrimers based on aliphatic poly(thiourethane) networks with shape memory and permanent shape reconfiguration", *Eur. Polym. J.* *122* (2019), 109361.
- [17] A. Belmonte, X. Fernández-Francos, A. Serra, S. De la Flor, "Phenomenological characterization of sequential dual-curing of off-stoichiometric thiol-epoxy systems: Towards applicability", *Mater. Des.* *113* (2017) 116-127.
- [18] D.P. Nair, N.B. Cramer, J.C. Gaipa, M.K. McBride, E.M. Matherly, R.R. McLeod, R. Shandas, C.N. Bowman, "Two-Stage Reactive Polymer Network Forming Systems", *Adv. Funct. Mater.* *22* (2012) 1502-1510.
- [19] Departamento Técnico de Locitite, "Tecnología de la Adhesión," España Madrid. <https://es.scribd.com/document/14494450/tecnad> (accessed Aug. 18, 2022).
- [20] "Los Polímeros en los Adhesivos." Disponible: <https://todoenpolimeros.com/2020/09/10/lospolimeros-en-los-adhesivos/> (accessed Aug. 18, 2022).
- [21] Claves para una unión adhesiva perfecta: Diseño de uniones adhesivas. Disponible: <https://converzar.com/disenio-de-uniones-adhesivas/>
- [22] W.G. Klemperer, S.D. Ramamurthi "A Flory-Stockmayer analysis of silica sol-gel polymerization", *J. Non-Cryst. Solids* *121* (1990) 16-20.
- [23] Francesco Gamardella, Valentina Sabatinia, Xavier Ramis, Àngels Serra, "Tailor-made thermosets obtained by sequential dual-curing combining isocyanate-thiol and epoxy-thiol click reactions", PhD Thesis, 2021.
- [24] Sasan Moradi, Xavier Fernandez-Francos, Osman Konuray, Xavier Ramis, "Recyclable dual-curing thiol-isocyanate-epoxy vitrimers with sequential relaxation profiles" *Eur. Polym. J.* *196* (2023), 112290.

[25] David Santiago, Dailyn Guzmán, Jesús Padilla, Pere Verdugo, Silvia De la Flor, and Àngels Serra, "Recyclable and reprocessable epoxy vitrímer adhesives", *ACS Applied Polym. Mater.* 5 (2023), 2006-2015.

[26] Pere Verdugo, David Santiago, Silvia De la Flor, and Àngels Serra, "A biobased epoxy vitrímer with dual relaxation mechanism", *ACS Sustain. Chem. Eng.* 12 (2024), 5965-5978.

[27] M.D. Banea, L.F.M. da Silva, R.J.C. Carbas, "Debonding on command of adhesive joints for the automotive industry", *Int. J. Adhes. Adhes.* 59 (2015) 14-20.

[28] Guess, T R; Reedy, E D; Stavig, M E, "Mechanical properties of Hysol EA-9394 structural adhesive", *Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States)*

[29] J. Phys., "Fragility in Liquids and Polymers: New, Simple Quantifications and Interpretations", *Chem. B* 103 (1999), 3991-3996.

Pere Hidalgo Puigvert

**ADHESIUS REVERSIBLES I REUTILITZABLES BASATS
EN SISTEMES DE CURAT DUAL TIOL-ISOCIANAT-
EPOXI**

**Treball Fi de Màster
dirigit per el Dr. Adrià Roig Gibert**

Màster en Enginyeria Industrial

**DOCUMENT BÀSIC 3: ANNEXOS A LA
MEMÒRIA**



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**Tarragona
2024**

DOCUMENT BÀSIC 3: ANNEXOS A LA MEMÒRIA

8. ANNEXOS

8.1. Annex 1: Preparació dels materials

En aquest Annex es mostra informació més detallada referent a la preparació dels materials presents en aquest treball.

8.1.1. Components químics utilitzats

A continuació es mostra amb més detall cada component i les seves característiques intrínseques (Consultar Annex 1 per més informació):

- **DGEBA:** La resina epoxi DGEBA, amb el seu nom comercial "Bisphenol A diglycidyl ether", és la part d'epoxi del termoestable de curat dual. Aquesta es caracteritza per ser de color transparent, amb una gran viscositat i amb olor gairebé inexistent. Proporcionada per l'empresa HUNTSMAN. Per poder ser usada, ha estat prèviament secada durant 8 hores a 80°C a l'estufa de buit a fi d'eliminar totes les possibles impureses generades per la humitat ambiental. Aquest compost s'utilitza en una àmplia gamma d'aplicacions, inclosos adhesius, recobriments i materials compostos, gràcies a les seves excel·lents propietats mecàniques, resistència al calor i adhesió. S'ha de tenir especial cura a l'hora de manipular-lo ja que un contacte prolongat amb la pell o ulls pot generar irritacions.
- **Tiol S3:** El "*trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)*" és un agent d'entrecruament tri-funcional que conté tres grups mercaptan (SH, és a dir, un grup funcional que consta d'un àtom de sofre (S) enllaçat a un àtom d'hidrogen (H)), el que significa que té tres punts en què pot unir-se amb altres molècules per formar enllaços covalents, ajudant a crear una xarxa tridimensional i donant com a resultat una matriu sòlida. Aquest compost s'utilitza especialment en la fabricació d'adhesius, recobriments i altres materials compostos, on la seva funció principal és millorar les propietats mecàniques i la resistència dels materials. Aquest presenta un color transparent, amb una olor forta similar a l'all o ceba. En el cas del S3 utilitzat, aquest està subministrat per l'empresa Sigma Aldrich i es pot utilitzar sense cap procediment previ.
- **Isocianat IPDI:** "*L'isophorone diisocyanate*" és un diisocianat cíclic utilitzat com a component en la fabricació de tiouretans. És un líquid incolor a temperatura ambient i té una olor característica. La seva estructura molecular conté dos grups isocianat (-NCO), els quals són altament reactius amb grups funcionals de hidroxil (-OH) per formar enllaços uretà i, per tant, poliuretans o tiouretans. El IPDI s'utilitza en una àmplia gamma d'aplicacions, incloent la producció de pintures, adhesius, recobriments, entre d'altres. És apreciat per la seva resistència a la calor, la humitat i l'abradió, i també per la seva baixa volatilitat, la qual cosa el fa útil en aplicacions on s'exigeixen propietats mecàniques i químiques excepcionals. Tanmateix, com amb tots els di-isocianats, cal tenir precaució en la manipulació i l'exposició, ja que pot resultar irritant per a la pell, els ulls i les vies respiratòries. En el cas del IPDI utilitzat, aquest està subministrat per l'empresa Sigma Aldrich i es pot utilitzar sense cap procediment previ.

- **1-methylimidazole:** És un líquid incolor o lleugerament groguenc que té una olor característica. S'utilitza com a catalitzador en la reacció, especialment com a iniciador per a les reaccions de curat del tiol-isocianat i del tiol-epoxi. Aquest també troba aplicacions en la síntesi de fàrmacs, en la fabricació de colorants i en altres processos químics. És important destacar que, com amb molts compostos químics, s'han de prendre precaucions en la manipulació i l'emmagatzematge del 1-metilimidazol, ja que pot ser irritant per a la pell, els ulls i les vies respiratòries. En el cas del 1-MI utilitzat, aquest està subministrat per l'empresa BASF i es pot utilitzar sense cap procediment previ.
- **BG-TBD:** El BG-TBD és un generador de base latent a partir de TBD i Tetrafenilborat de sodi (BG-TBD) i s'ha utilitzat com a catalitzador per a l'activació de les reaccions d'intercanvi de vincles. Aquest generador de base serà clau per a la bona relaxació del material, ja que amb temperatura s'activa per poder iniciar els intercanvis de vincle del material. Aquest producte s'ha sintetitzat seguint (*Recyclable Organocatalyzed Poly(Thiourethane) Covalent Adaptable Networks*) i és un sòlid blanc sense olor, el qual es pot manipular fàcilment.

8.1.2. Expressions per al càlcul de les quantitats de cada compost

A continuació es mostren les equacions necessàries per al càlcul de les quantitats necessàries de cada component.

$$1g \text{ IPDI} \cdot \frac{1 \text{ mol IPDI}}{222.28 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ eq ISO}}{1 \text{ mol}} = 0.009 \text{ eq ISO} \quad (20)$$

$$0.009 \text{ eq ISO} \cdot \frac{1 \text{ eq Tiol}}{x \text{ eq ISO}} = z \text{ eq Tiol} \quad (21)$$

$$z \text{ eq Tiol} \cdot \frac{1 \text{ mol S3}}{3 \text{ eq Tiol}} \cdot \frac{398.53 \text{ g}}{1 \text{ mol S3}} = y \text{ g S3} \quad (22)$$

$$0.009 \text{ eq ISO} \cdot \frac{1 \text{ eq Tiol}}{1 \text{ eq ISO}} \cdot \frac{1 \text{ mol S3}}{3 \text{ eq Tiol}} \cdot \frac{398.53 \text{ g}}{1 \text{ mol S3}} = w \text{ g S3 stoich} \quad (23)$$

$$y \text{ grams S3} - w \text{ grams s3 stoich} = v \text{ g S3} \quad (24)$$

$$v \text{ g S3} \cdot \frac{1 \text{ mol S3}}{398.53 \text{ g}} \cdot \frac{3 \text{ gr tiol}}{1 \text{ mol s3}} \cdot \frac{1 \text{ gr epòxid}}{1 \text{ gr tiol}} \cdot \frac{1 \text{ mol DGEBA}}{2 \text{ gr epòxid}} \cdot \frac{340.25 \text{ g}}{1 \text{ mol DGEBA}} = u \text{ g DGEBA} \quad (25)$$

$$\text{massa total (g)} = y \text{ grams S3} + 1 \text{ gram IPDI} + u \text{ grams DGEBA} \quad (26)$$

$$\text{Quantitat 1MI} = \text{massa total} \cdot \frac{0.025}{100} \quad (27)$$

$$\text{Quantitat BGTBD} = \text{massa total} \cdot \frac{0.05}{100} \quad (28)$$

De les equacions anteriors:

- X és el rati de tiol-isocianat.
- u , v , w , i z són els resultats d'aplicar les fórmules.

8.1.3. Elements de protecció personal, elements auxiliars i normes de seguretat

Aquests elements de seguretat, estipulats a les normes bàsiques de seguretat de convivència al laboratori d'obligat compliment estipulades per la Universitat Rovira i Virgili, són els següents:

- Ulleres de seguretat homologades contra esquitxos, per protegir els ulls envers productes químics.
- Bata de laboratori, per protegir la pell i la roba envers esquitxos i precipitacions de productes químics.
- Guants de nitril, vinil o similars per poder manipular els productes químics sense contacte amb la pell.
- Guants tèrmics, per protegir envers cremades per manipulació del forn elèctric.



Figura 99. EPIs necessaris al laboratori.

A més dels elements de seguretat esmentats, a continuació es presenta una llista amb diversos materials necessaris per poder preparar els adhesius:

- Vials de vidre amb tap per pesar els diferents compostos.
- Espàtules d'alumini de diferents mesures per poder pesar compostos i barrejar els mateixos.
- Pipetes de vidre per poder moure els compostos líquids (DGEBA, S3, IPDI i 1-MI).
- Succionadora de goma per col·locar a la punta de les pipetes per recollir els materials gràcies al buit.
- Balança electrònica model METTLER TOLEDO XA105 Dual Range.
- Placa de tefló amb forma rectangular i amb orifici a la mateixa on es col·locarà la barreja resultant i es posarà a curar, de manera que s'aconseguirà una proveta per assajar-la.
- Pinceres metàl·liques per poder subjectar la placa de tefló.
- Recipients de vidre amb els diferents components químics que formen part del adhesiu.
- Imant cilíndric i pesca-imants per agitar.
- Bany calefactor i agitador magnètic.

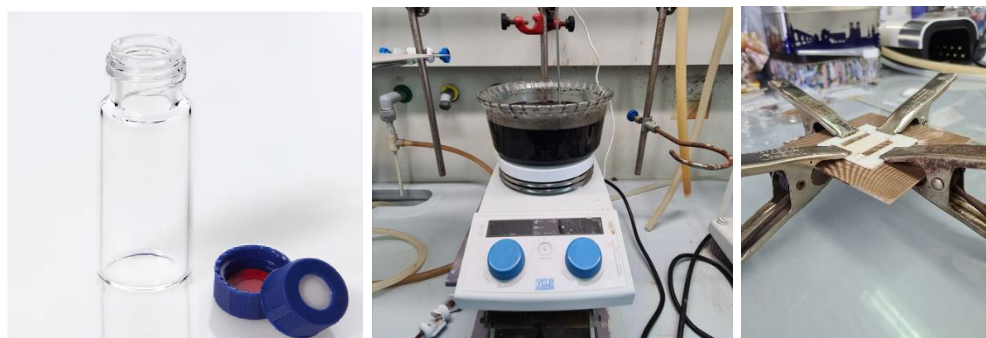


Figura 100. Diferents elements auxiliars necessaris.

8.2. Annex 2: Tècnica de caracterització química amb infraroig (IR)

En aquest Annex es mostra informació més detallada referent a la caracterització química mitjançant la tècnica de IR.

8.2.1. L'espectrometria d'infraroig

L'espectroscòpia d'infraroigs (IR) és una tècnica analítica que s'utilitza per identificar i caracteritzar els components moleculars d'una mostra analitzant la interacció de la llum infraroja amb la matèria. Aquesta tècnica s'aplica àmpliament en la caracterització de polímers per diverses raons:

- Identificació de compostos: Permet identificar els diversos components o grups funcionals presents en un polímer, com ara enllaços C-C, C-H, C=O, O-H, N-H, entre d'altres. Cada grup funcional té una signatura d'absorció d'IR única, cosa que facilita la seva identificació.
- Determinació de l'estructura química: L'anàlisi d'espectres d'IR pot proporcionar informació sobre la configuració i la estructura química dels polímers, com ara si contenen enllaços simples, dobles o triples, o si tenen grups funcionals específics com ara esters, amines, alcohols, etc.
- Estudi de la polimerització i el procés de curat: L'anàlisi d'IR pot seguir els canvis estructurals durant els processos de polimerització i curat, permetent entendre com es produeixen aquests processos i controlar-los de manera efectiva.
- Investigació de propietats físiques i mecàniques: L'IR pot ajudar a comprendre com l'estructura molecular influeix en les propietats físiques i mecàniques dels polímers, com ara la seva resistència, flexibilitat, duresa, etc.

8.2.2. Principis bàsics de IR

En un gràfic típic obtingut d'espectroscòpia d'infrarojos (IR), se sol observar una sèrie de pics o bandes d'absorció que corresponen als diversos grups funcionals presents en la mostra analitzada. Cadascun d'aquests pics representa l'absorció de llum infraroja per part d'un determinat grup vibracional de les molècules presents en la mostra. Aquí tens una descripció del que se sols observar en un gràfic IR:

- Eix de les ordenades (Intensitat de la absorció): Indica la intensitat de la absorció de la llum infraroja per part de la mostra en funció de la freqüència o el nombre d'ona.

- Eix de les abscisses (Nombre d'ona o longitud d'ona): Representa la freqüència o el nombre d'ona de la llum infraroja, normalment en centímetres⁻¹ o micròmetres.
- Pics d'absorció: Els pics d'absorció apareixen com a pics al gràfic i corresponen a les vibracions específiques dels grups funcionals presents en la mostra. Cada grup funcional té un patró d'absorció únic, el que permet la seva identificació. Els pics s'identifiquen per la seva posició en el gràfic (nombre d'ona) i la seva intensitat.
- Bandes d'absorció característiques: Algunes bandes d'absorció són més prominents i característiques de certs grups funcionals, com ara la banda d'absorció de l'OH a prop de 3300 cm⁻¹ o la banda d'absorció dels enllaços C=O a prop de 1700 cm⁻¹.
- Regió d'empremta digital: La combinació única de pics d'absorció en el gràfic d'IR actua com una "empremta digital" de la composició química i l'estructura molecular de la mostra. Això permet identificar i caracteritzar els components de la mostra.

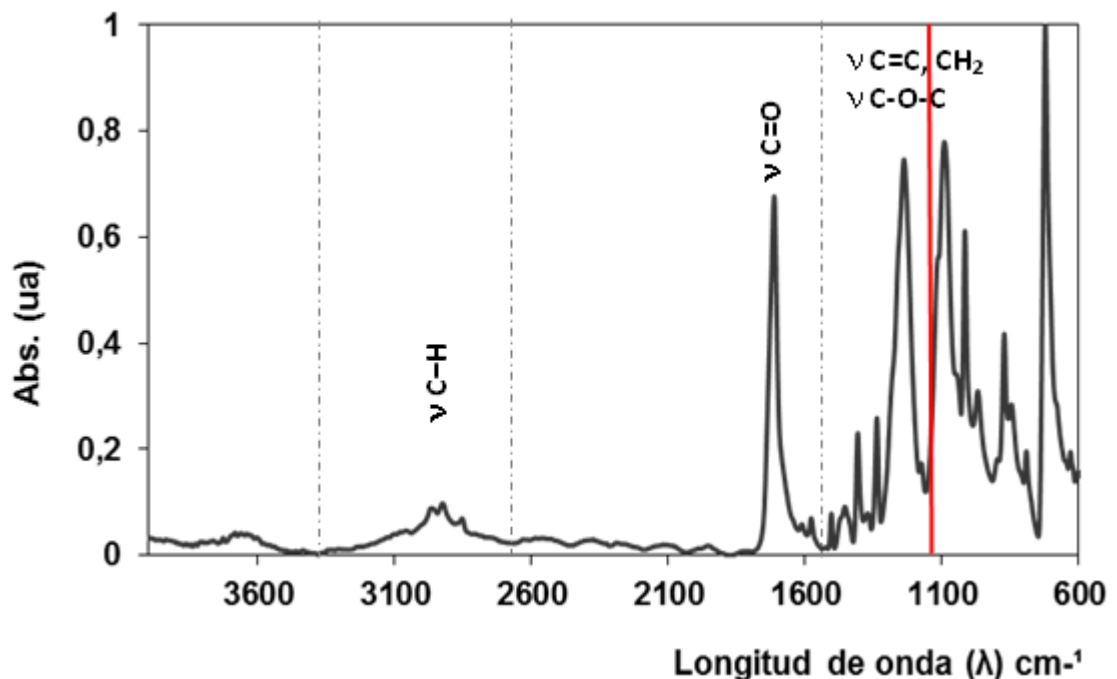


Figura 101. Exemple de gràfic típic obtingut d'un anàlisi amb IR.

Aquesta senyal obtinguda al detector es transmet a un ordinador on es mitjançant la transformació de Fourier es converteixen les dades originals en l'espectre FT-IR. El principi que permet seguir la reacció de curat mitjançant mesures de transformada de Fourier en espectroscòpia infraroja FT-IR és la llei de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot L \quad (29)$$

On:

- A és l'absorbància de l'espècie a una freqüència determinada, que mesura la quantitat de llum absorbida per la mostra.

- ϵ és el coeficient d'absorció molar de la substància, que és una constant que depèn de les característiques de la substància i de la longitud d'ona de la llum utilitzada.
- C és la concentració de la substància en la solució, expressada en mols per unitat de volum.
- L és la longitud del camí de la llum a través de la solució, expressada en unitats de longitud.

8.2.3. Equip utilitzat en el projecte

L'equip emprat és l'espectròmetre FT/IR-6700 FT-IR de Jasco, un instrument analític que utilitza la tècnica de transformada de Fourier (FT) per a l'anàlisi d'espectres d'infrarojos (IR). Aquest tipus d'espectròmetre presenta diverses característiques tècniques clau:

- Òptica d'alta precisió: L'espectròmetre està equipat amb òptica de gran qualitat per a la generació i la detecció de la llum infraroja. Això permet una resolució òptima dels senyals d'absorció de la mostra de 0.25 cm^{-1} .
- Detector sensible: Disposa d'un detector altament sensible que pot capturar senyals d'absorció infraroja en una àmplia gamma d'ones, des de 25000 fins 20 cm^{-1} .
- Sistema de transformada de Fourier: Utilitza un sistema de transformada de Fourier per processar els senyals infrarojos i convertir-los en espectres. Aquest sistema proporciona una alta resolució espectral i una resposta ràpida.
- Sistema d'anàlisi de dades: Incorpora un sistema de software per a l'anàlisi i la interpretació dels espectres obtinguts. Aquest sistema permet la identificació i la caracterització de grups funcionals, enllaços químics i altres característiques moleculars presents en les mostres.
- Versatilitat: És capaç d'analitzar mostres sòlides, líquides i gasoses en una àmplia gamma de freqüències infraroges. Això fa que sigui útil per a una varietat d'aplicacions analítiques en camps com la química, la biologia, la farmàcia, la indústria alimentària i la recerca de materials.



Figura 102. Equip Jasco FTIR/6700 utilitzat.

8.3. Annex 3: Caracterització tèrmica amb DSC i TGA

En aquest Annex es mostra informació més detallada referent a la caracterització tèrmica mitjançant les tècniques de Differential Scanning Calorimetry (DSC) i Thermogravimetric Analysis (TGA).

La caracterització tèrmica amb DSC (Differential Scanning Calorimetry) i TGA (Thermogravimetric Analysis) són tècniques analítiques utilitzades per estudiar les propietats tèrmiques dels materials, incloent-hi polímers. En DSC es mesura la calorimetria diferencial mentre el material s'escalfa o es refreda, permetent identificar canvis en la calor específica, transicions de fase, com ara temperatures de fusió o cristal·lització, i altres fenòmens tèrmics. Aquesta tècnica proporciona informació sobre la estabilitat tèrmica, la cinètica de reacció, i altres propietats relacionades amb la temperatura.

Per contra, en TGA es mesura la pèrdua de pes del material com a funció de la temperatura o el temps, sotmetent la mostra a un augment de temperatura en una atmosfera controlada. Aquesta tècnica permet determinar la composició del material, incloent-hi contaminants, estabilitat tèrmica, descomposició, i altres propietats relacionades amb la degradació tèrmica.

Ambdós mètodes es complementen per proporcionar una visió completa de les propietats tèrmiques dels materials. A través de la caracterització tèrmica amb DSC i TGA, es pretén comprendre com els materials reaccionen a canvis de temperatura, identificar transicions de fase, determinar la composició, i avaluar la seva estabilitat tèrmica sota diferents condicions.

8.3.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

El DSC (Differential Scanning Calorimetry) és una tècnica d'anàlisi que mesura els fluxos de calor associats amb les transicions en els materials mentre s'escalfen o es refreden de manera controlada. A través d'aquesta tècnica, es poden obtenir diverses característiques dels materials, com ara:

1. **Punts de fusió i cristal·lització:** El DSC permet detectar les temperatures en les quals els materials passen de l'estat sòlid a l'estat líquid (fusió) o de l'estat líquid a l'estat sòlid (cristal·lització).
2. **Transicions de fase:** S'identifiquen altres transicions de fase, com ara transicions vítries o d'ordre-desordre, que poden donar informació sobre l'estructura i la dinàmica molecular del material.

En el present projecte es vol trobar la temperatura de transició vítria. La temperatura de transició vítria (T_g) d'un material és una temperatura crítica en la qual el material canvia de manera significativa de comportament físic. En molts materials, especialment en els polímers, la T_g marca el límit entre la fase rígida i la fase amorfa o més flexible.

La T_g és una propietat clau en la caracterització dels polímers per diverses raons:

- Indica la temperatura de treball segura: La T_g dona una indicació de la temperatura màxima a què es pot utilitzar el polímer sense risc de deformació irreversible o falla estructural.

- Revela la naturalesa del polímer: La T_g és específica de cada material i depèn de la seva composició química i estructura molecular. Per tant, proporciona informació sobre les propietats intrínseques del polímer.
 - Impacte en les propietats mecàniques: La transició vítria afecta significativament les propietats mecàniques dels polímers, com la rigidesa, la tenacitat i la resistència al trencament. Per tant, és crucial per a la comprensió i el disseny de materials en aplicacions reals.
3. **Estabilitat tèrmica:** Es pot avaluar la temperatura a la qual comencen a produir-se descomposicions o reaccions químiques, proporcionant informació sobre la seva estabilitat tèrmica. Tot i que és possible realitzar aquest punt amb el DSC, el TGA serà l'encarregat de caracteritzar aquest punt.
4. **Entalpia de reacció:** Mesura els canvis d'entalpia associats amb reaccions químiques, com la reacció tiol-epoxi que s'ha mencionat. Aquest canvi d'entalpia reflecteix l'energia lliurada o absorbida durant la reacció. En el cas de la reacció tiol-epoxi, es generen vincles covalents entre els grups tiol (-SH) i els grups epoxi (-O-), generant una estructura reticulada. Aquesta reacció produeix un canvi d'entalpia específic que usualment es troba entre 110 i 130 kJ/equivalent. Aquest valor reflecteix l'energia necessària per a formar els nous enllaços covalents i, per tant, proporciona informació sobre la naturalesa i la intensitat de la reacció.

8.3.1.1. Gràfics esperats d'aquest experiment

El gràfic típic esperat d'un experiment amb DSC depèn principalment de la mostra que introduïm, es a dir, si el material es intermedi o està en el seu estat final. Aquests dos gràfics esperats tenen les següents particularitats:

1. Material intermedi (abans del curat final):

- En aquesta etapa, el material encara no s'ha curat completament. Potser hi ha components reactius que encara no han experimentat la reacció completa.
- Al gràfic de DSC, es pot observar un pic agut o un canvi d'entalpia abrupte. Aquest canvi indica que s'està produint una reacció química significativa, com ara la polimerització, el curat o altres reaccions químiques relacionades amb el material.
- La temperatura a la qual es produeix aquest canvi d'entalpia pot correspondre a la temperatura de curat o altres temperatures rellevants per al procés.

2. Material final (després del curat):

- En aquesta etapa, el material s'ha curat completament i ha assolit la seva estructura i propietats finals desitjades.
- Al gràfic de DSC, ja no es veu un canvi d'entalpia abrupte. En lloc d'això, es pot observar una transició suau o no es detecta cap canvi significatiu en l'entalpia.
- La temperatura a la qual es troba la transició vítria (T_g) pot ser un indicador crucial en aquest estat. La T_g reflectirà la transició del material de l'estat rígid a l'estat vítria o més flexible.

A continuació es mostra un gràfic resum extret de ([Differential Scanning Calorimetry | Thermal Analysis | Hitachi High-Tech \(hitachi-hightech.com\)](#)) on s'explica a que es refereix cada punt característic de la corba del DSC.

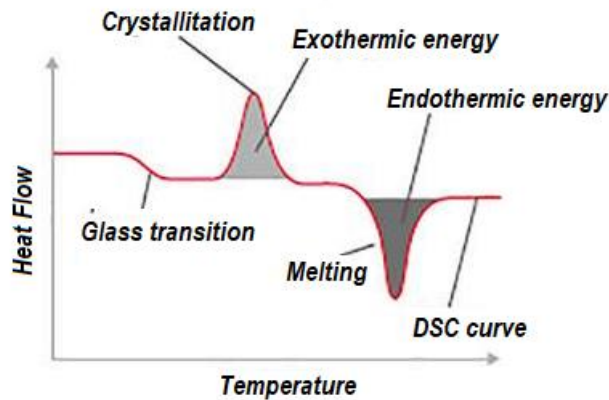


Figura 103. Gràfic resum de la corba del DSC amb els punts característics.

8.3.1.2. Caracterització de la temperatura de transició vítria (T_g)

Per trobar la temperatura de transició vítria (T_g) a partir d'un gràfic de Heat Flow vs. Temperatura obtingut mitjançant DSC, s'ha de buscar el punt on hi ha un canvi abrupte o una inflexió en la corba. Per poder seleccionar correctament aquets punt d'inflexió, es segueixen els següents passos:

- Observar la corba: Buscar una regió on hi hagi un canvi pronunciat en la corba del gràfic. Aquest canvi indica el pas d'una fase rígida a una fase més flexible o vítria.
- Trobar el punt d'inflexió: La T_g correspon al punt d'inflexió de la corba de DSC. És el punt on la pendent de la corba canvia bruscament. En aquest punt, el Heat Flow ja no augmenta o disminueix tan ràpidament com abans.
- Determinar la temperatura: Per trobar la T_g a partir del gràfic de DSC, cal buscar el punt mitjà entre l'interval de temperatures que generen la variació escalonada de la capacitat calorífica. Aquesta variació es presenta com un pic o una depressió en el gràfic de capacitat calorífica en funció de la temperatura. Per tant, aquesta temperatura correspondrà al punt mig de la tangent de la corba entre els dos punts de l'interval de temperatures on es produeix el canvi abrupte. En aquest projecte aquest punt mig s'ha determinat gràcies al programa *StarE, Thermal Analysis Software*.

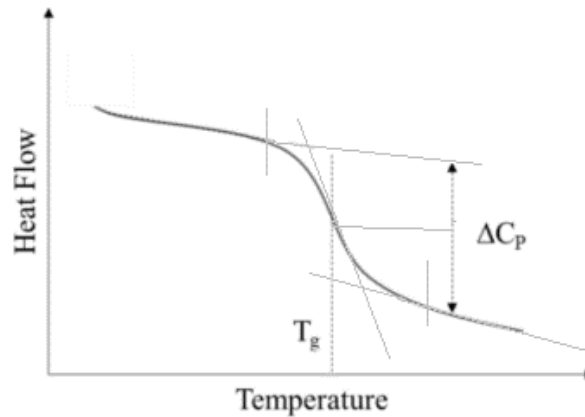


Figura 104. T_g del material com el punt mig entre la tangent de la corba i el canvi d'entalpia.

8.3.2. Thermogravimetric Analysis (TGA)

L'anàlisi termogravimètrica (TGA) és una tècnica d'anàlisi tèrmic que s'utilitza per determinar la composició d'un material i les seves propietats de degradació amb el canvi de temperatura. En aquesta tècnica, la massa d'una mostra es mesura de manera contínua mentre s'incrementa la temperatura en una atmosfera controlada.

El procediment implica sotmetre una mostra a un augment gradual de temperatura mentre s'observa la seva massa. A mesura que la temperatura augmenta, els components de la mostra poden experimentar diversos processos de degradació, com ara descomposició, piròlisi, sublimació o oxidació. Aquests processos poden donar lloc a la pèrdua de massa, la qual es registra al llarg del temps.

Els resultats característics de l'experiment TGA inclouen:

- Termogravimetria: Representació gràfica de la pèrdua de massa en funció de la temperatura o del temps. Aquesta gràfica pot revelar diversos processos de degradació que es produeixen en la mostra.
- Temperatura inicial de descomposició o temperatura a la que es perd l'1% de la massa total: La temperatura a la qual comença la descomposició o degradació de la mostra. Aquesta temperatura pot indicar la temperatura de descomposició dels components de la mostra.
- Temperatura màxima de descomposició: La temperatura a la qual es produeix la màxima taxa de degradació o pèrdua de massa. Aquesta temperatura pot ser indicativa del punt crític de descomposició dels components de la mostra.
- Residu final o Char Yield (%): La massa residual de la mostra després de completar la descomposició. Això pot proporcionar informació sobre la composició inorgànica o altres components estables presents a la mostra.

8.3.2.1. Gràfics esperats d'aquest experiment

Els gràfics esperats en l'anàlisi termogravimètrica (TGA) solen ser el de la pèrdua de massa en funció de la temperatura i el de la derivada de la pèrdua de massa en funció de la temperatura (DTG).

- Gràfic de pèrdua de massa en front temperatura: Aquest gràfic mostra com la massa de la mostra canvia a mesura que s'incrementa la temperatura.

Normalment, es veurà una disminució gradual de la massa a mesura que la temperatura augmenta, degut a la degradació o descomposició del material.

- Gràfic DTGA (derivada de la pèrdua de massa en front temperatura): Aquest gràfic mostra la taxa de canvi de la pèrdua de massa en funció de la temperatura. Els pics en aquest gràfic corresponen a canvis significatius en la taxa de degradació de la mostra i poden indicar punts crítics de descomposició o processos de degradació específics.

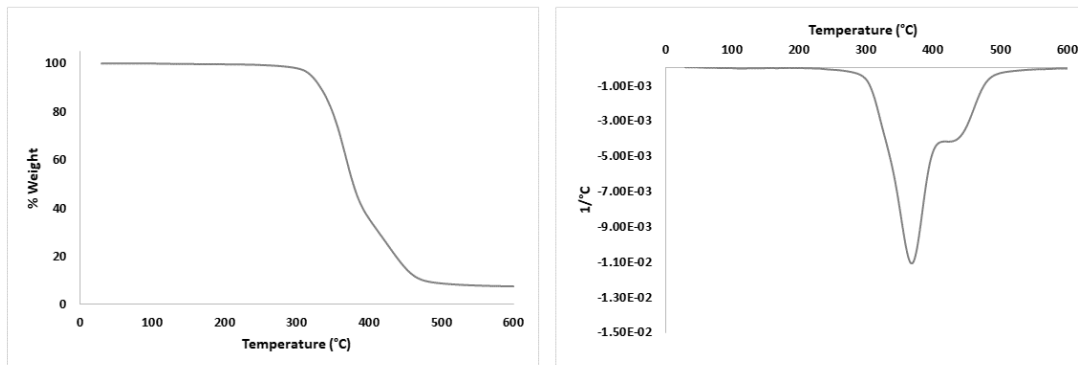


Figura 105. Gràfic que es pretén obtenir del experiment TGA (esquerra), gràfic DTGA (dreta).

Dos o mes pics en la corba DTGA (derivada de la pèrdua de massa en front temperatura) poden indicar dos processos de degradació diferents o dues etapes de descomposició en el material. Cada pic representa un canvi en la taxa de pèrdua de massa en funció de la temperatura.

En molts casos, el primer pic correspon a una etapa de descomposició primària o un procés de degradació inicial, mentre que el segon pic pot indicar una etapa de descomposició secundària o un procés de degradació posterior. Això suggereix que el material pot estar compost de diversos components o tenir una estructura complexa que es degrada en diferents temperatures o en diferents etapes. Tot i això, aquest punt de descomposició múltiple queda fora de l'abast del projecte i solament s'analitzarà el punt de màxima degradació (pic mes pronunciat).

8.3.3. Procediment experimental

En aquest sub-apartat, i a fi d'alliberar la memòria, s'expliquen els procediments requerits per poder realitzar els anàlisis amb DSC i TGA.

Els equips utilitzats per la caracterització tèrmica de les diferents mostres són el Mettler DSC 3+ i la termobalança Mettler Toledo TGA-2.



Figura 106. Mettler Dsc 3+ (esquerra) i Mettler TGA2 (dreta).

El procediment per caracteritzar els materials al DSC segueix la següent seqüència:

1. Realitzar un procediment d'inici del DSC, on es pujarà la temperatura fins 400 °C i s'eliminarà tota la humitat possible acumulada. Aquest punt és molt important ja que la humitat pot afectar al punt de partida de l'experiment.
2. Encapsulat de la mostra (material a caracteritzar) en càpsula d'alumini especial per DSC. Aquesta càpsula esta formada per dos parts, una part inferior on disposarem la mostra i una tapa on serà necessari realitzar una incisió. La mostra en qüestió es prepararà amb dimensions adients per a que entri a la càpsula. Per al material intermedi viscos, serà necessari la utilització d'una espàtula d'alumini per poder introduir-la.



Figura 107. Càpsules per DSC.

3. Pesat de la mostra (amb mesures adients per introducció a la càpsula) a la balança Mettler Toledo AX105. Les mostres pesades disposaven d'entre 3 i 40 mil·ligrams de pes. Per fer-ho en primer lloc es col·loca la part inferior de la càpsula i es tarava a 0 la balança. A continuació s'introdueix la mostra ja preparada per comprovar el seu pes.



Figura 108. Balança Mettler Toledo AX 105.

4. Tancament de la càpsula unint les dues parts amb la mostra al seu interior (inferior i tapa).
5. Introducció de la càpsula al forn del equip DSC 3+ en posició correcta (segons marca sensor).



Figura 109. Sensor intern del forn on es col·loca la càpsula.

6. Inici del programa experimental, en el que s'ha introduït prèviament el pes de la mostra. En aquest cas el programa varia segons els dos experiments esmentats al apartat anterior.
7. Anàlisi de resultats amb el programa *StarE, Thermal Analysis Software*. Amb aquest programa es troba quina és la temperatura de transició vítria de les dos etapes del material (primer curat i segon curat) i també el canvi d'entalpia generat per la reacció tiol-epoxi. A més, permet passar l'anàlisi a format de text per posteriorment graficar-ho.

El procediment per caracteritzar els materials al TGA segueix la següent seqüència:

1. Introducció de la càpsula especial per TGA a la termobalança interna i tarat de la mateixa.



Figura 110. Càpsules de ceràmica per TGA.

2. Un cop tarada la termobalança, introducció de la mostra (amb mesura i forma adient) dins la càpsula prèviament introduïda.
3. Inici del programa experimental, en el que el pes de la mostra queda introduït automàticament.
4. Anàlisi de resultats amb el programa StarE, Thermal Analysis Software. Amb aquest programa es defineix quina és genera una Taula on s'observa com es va degradant la mostra (en percentatge de pes) i a quina temperatura. També es pot generar la derivada del gràfic obtingut amb TGA (gràfic DTGA) per obtenir la temperatura de màxima degradació. A més, permet passar l'anàlisi a format de text per posteriorment poder fer la gràfica de resultats.

8.4. Annex 4: Caracterització termomecànica

La caracterització termomecànica amb DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) és una tècnica d'anàlisi instrumental que s'utilitza per avaluar les propietats mecàniques i tèrmiques dels materials polimèrics. Aquesta tècnica mesura com varien les propietats mecàniques d'un material sota l'acció de forces mecàniques i canvis de temperatura.

Els principis bàsics de la DMTA es basen en l'aplicació d'una força mecànica cíclica (generalment en forma de vibracions) sobre una mostra del material mentre es sotmet a un gradient de temperatura controlat. A mesura que la temperatura de la mostra augmenta o disminueix, el DMTA mesura els canvis resultants en les propietats mecàniques, com ara la rigidesa, la flexibilitat i la viscositat.

La normativa ISO 6721-11 proporciona orientació sobre els procediments d'assaig i els requisits tècnics per a la caracterització termomecànica dels materials polimèrics amb la tècnica DMTA. Aquesta normativa estableix els paràmetres d'assaig, les condicions d'assaig i els mètodes d'interpretació de les dades obtingudes mitjançant la DMTA. Això inclou la cal·libració de l'equip, la preparació de les mostres, els procediments d'assaig i l'anàlisi de les dades per determinar les propietats mecàniques i tèrmiques del material. En definitiva, la normativa ISO 6721-11 ofereix un marc estandarditzat per a l'avaluació i la comparació de les propietats termomecàniques dels materials polimèrics mitjançant la tècnica DMTA.

8.4.1. Principis bàsics de la caracterització termomecànica amb DMTA

L'aplicació d'una deformació sinusoidal sobre el material genera una tensió resultant també en forma de sinusoide amb un desplaçament entre elles, veure Figura 50.

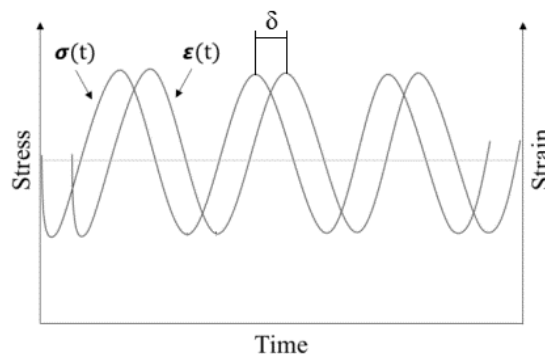


Figura 111. Tensió aplicada i deformació generada en funció del temps.

Del gràfic de la Figura 50, tensió-deformació, es poden obtenir les següents expressions que descriuen el comportament d'aquestes en funció del temps.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (30)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (31)$$

D'aquestes expressions, cada element és:

- δ és l'angle de desfasament entre les dos corbes.
- ε_0 és l'amplitud de la deformació.
- ω és la freqüència d'oscil·lació.
- t és el temps de l'experiment.

Sempre que l'acció aplicada estigui dins del règim viscoelàstic lineal del material, el mòdul complex d'elasticitat (mòdul elàstic complex) pot ser definit com el quocient entre l'amplitud de la tensió i de la deformació, seguint l'expressió següent:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} \quad (32)$$

Aquest mòdul complex d'elasticitat està representat per dues parts, una part real i una d'imaginària (a 90° o desfasada). D'aquestes dues parts, la part real es coneix com "storage modulus" (E') i la part imaginària com "loss modulus" (E''), expressats els dos en MPa. Aquestes variables representen el següent:

- "Storage modulus": també conegut com a mòdul d'emmagatzematge o mòdul elàstic, és una propietat mecànica que representa la capacitat d'un material per emmagatzemar energia elàstica quan es sotmet a una càrrega o deformació. Aquest mòdul mesura la rigidesa del material i indica la seva capacitat per resistir deformacions elàstiques reversibles.
- "Loss modulus": també conegut com a mòdul de pèrdua o mòdul viscos, és una propietat mecànica que representa la capacitat d'un material per dissipar energia durant una deformació mecànica. Aquest mòdul mesura la viscositat del material i indica la seva capacitat per absorbir i dissipar energia durant deformacions viscoses o irreversibles.

La relació entre l'storage modulus (mòdul d'emmagatzematge) i el loss modulus (mòdul de pèrdua) en l'anàlisi termomecànica (DMTA) proporciona informació crucial sobre el comportament mecànic i viscoelàstic del material sota càrregues dinàmiques i en condicions de temperatura variables. En general, la relació entre aquests dos mòduls, expressada com a tangent de delta ($\tan \delta$), es defineix com la relació entre el loss modulus i l'storage modulus. Segueix la següent expressió:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (33)$$

Aquesta relació reflecteix la proporció entre l'energia dissipada (pèrdua) i l'energia emmagatzemada (elàstica) durant una deformació mecànica del material. En altres paraules, la $\tan \delta$ mesura l'esmoreïment mecànic o la fricció interna en un sistema viscoelàstic.

Una $\tan \delta$ elevada indica una alta pèrdua d'energia en relació amb l'energia emmagatzemada, el que suggeriria un comportament viscoelàstic dominant en el material. D'altra banda, una $\tan \delta$ baixa indica que la major part de l'energia es conserva com a energia elàstica, el que suggereix un comportament predominantment elàstic.

8.4.2. Procediment experimental

El procediment experimental per poder caracteritzar els adhesius consta dels següents passos:

1. Assegurar la uniformitat de les provetes. Aquestes han de tenir un espessor constant i han de ser completament rectangulars. Si cal, s'ha de realitzar un procés de llimat de les mostres per assegurar aquesta uniformitat.
2. Mesurar les mostres, tant gruix (e) com ample (w). El programa de temperatura sol·licita com a entrada inicial que inserim les mesures de la mostra.

The screenshot shows a software interface with the following sections:

- Sample:** HIPU_S3_IPDI_BGTBD_04_tand
- Clamp:** Dual Screw Film Clamp
- Rectangular sample dimensions:**
 - Length: [] mm
 - Width: [] mm
 - Thickness: [] mm
- Use constant volume (true stress/strain)
- Constants
- Notes
- Oscillation Temperature Ramp:**
 - Strain: 0.1 %
 - Frequency: 1.0 Hz
 - Initial/preload force: 0.01 N
 - Use Force Track: 125.0 %
 - Use current temperature
 - Ramp from: -25 °C to 180 °C
 - Ramp rate: 2.0 °C/min
 - Soak times:
 - at Start temperature: 3.0 min
 - at End temperature: 0.0 min

Figura 112. Mesures necessàries que s'han d'introduir al programa de l'equip.

3. Col·locació de la mostra a les mordasses de tracció, que estan col·locades dins del forn del DMA. S'ha d'assegurar la verticalitat de la mostra i que està ben subjectada. Tancar el forn del DMA i assegurar-lo.

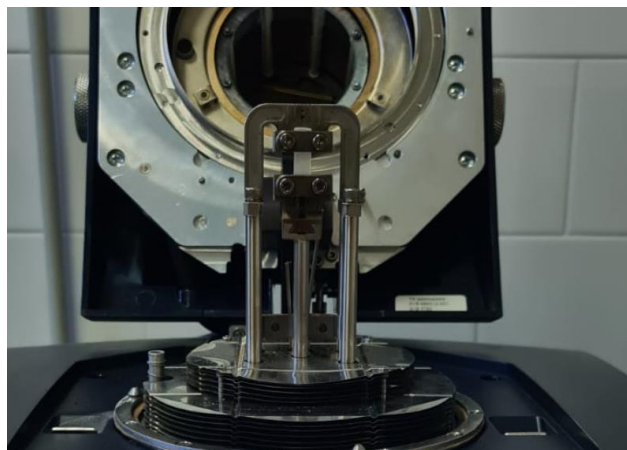


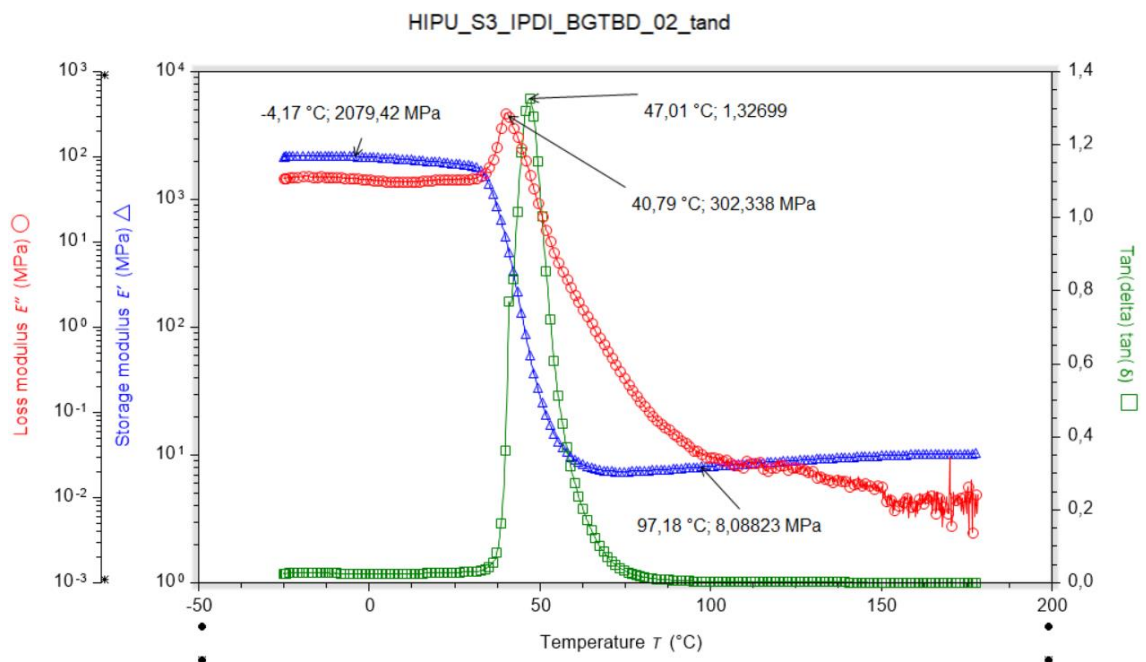
Figura 113. Inserció de la proveta a l'equip.

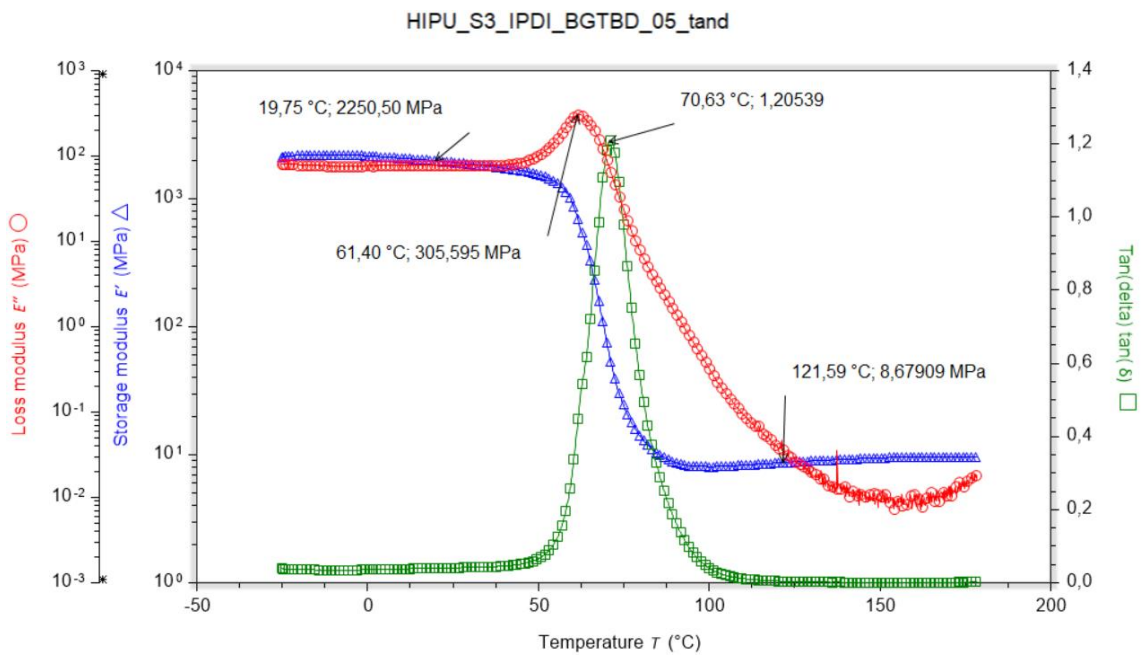
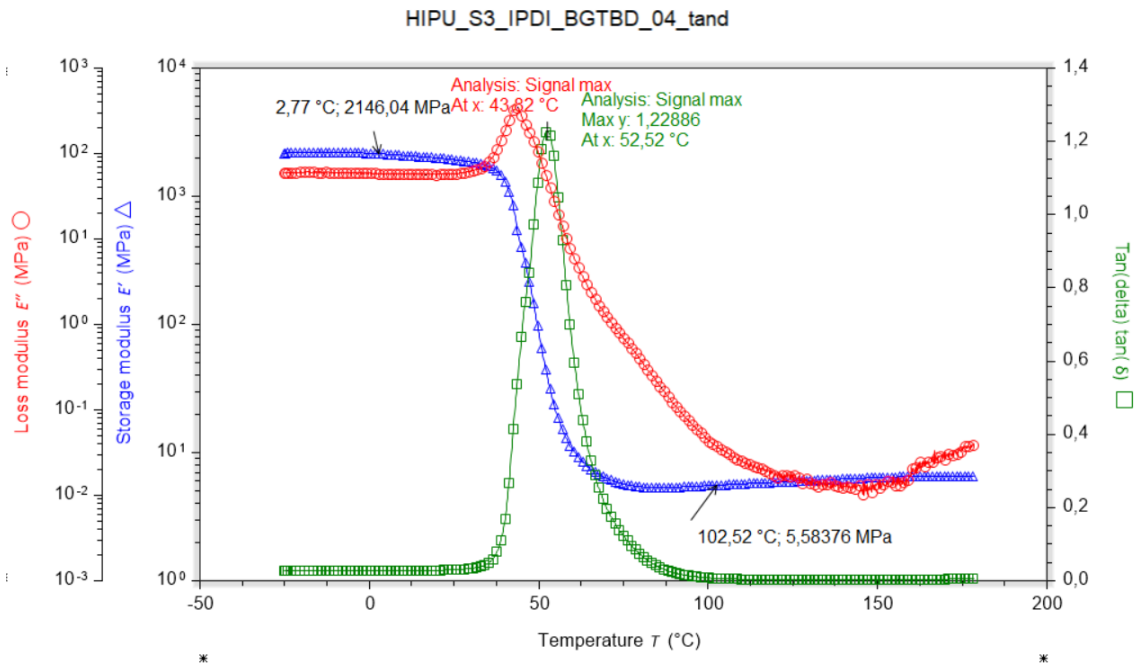
4. Introducció del nom de la proveta, les mesures realitzades i el programa de temperatura esmentat.
5. Assegurar-se que l'equip de refrigeració (cooler) està vinculat amb el DMA.
6. Iniciar l'experiment.

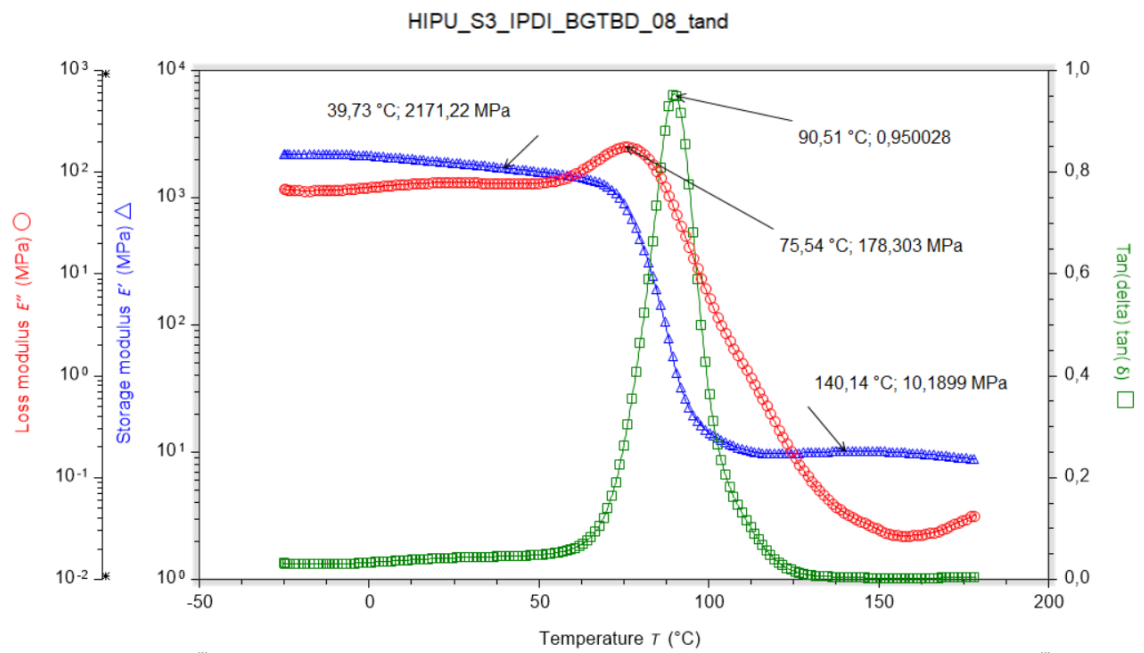
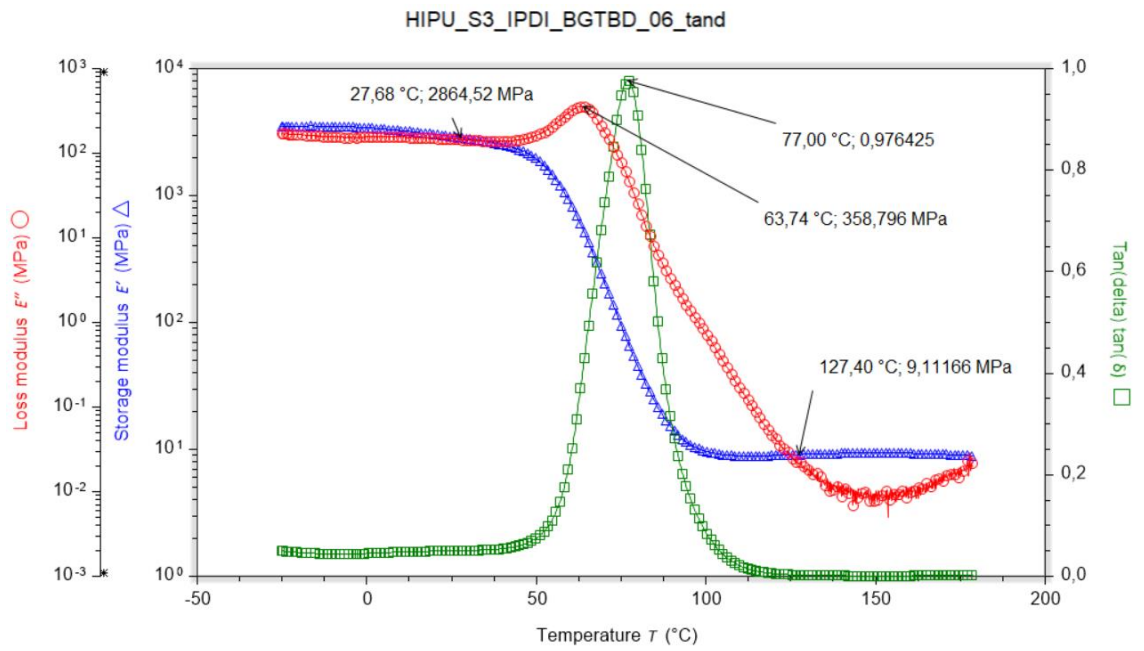
8.4.3. Resultats obtinguts del programa

A continuació es mostren els gràfics obtinguts directament del programa TRIOS on es mostren els valors presents a l'apartat de resultats de la caracterització termomecànica. Cal esmentar que cada gràfic té el seu títol a la part superior segons el material analitzat.

Com s'ha comentat a la memòria, els valors de E'_{Glassy} i E'_{Rubbery} es mostren a pic de $\tan \delta \pm 50^\circ\text{C}$.







8.5. Annex 5: Caracterització viscoelàstica

En aquest Annex es mostra informació més detallada referent a la caracterització viscoelàstica dels materials estudiats.

8.5.1. Diagrama de fragilitat d'Angell

El diagrama de fragilitat d'Angell va ser proposat per C. Austen Angell, un reconegut científic en el camp dels materials vidriosos i la física de l'estat sòlid. Angell va introduir aquest diagrama per classificar materials vidriosos segons la seva fragilitat, proporcionant una eina visual per entendre millor el comportament dinàmic dels materials a prop de la seva temperatura de congelació topològica (T_v).

El diagrama de fragilitat d'Angell és una representació gràfica que s'utilitza per caracteritzar la fragilitat dels materials vítrics o líquids subrefredats. Aquest diagrama es basa en la relació entre la temperatura de congelació topològica (T_v) i la variació de la viscositat en funció de la temperatura. En l'Angell Plot, es representen els logaritmes de la viscositat en funció de la inversa de la temperatura (T_v/T o T_g/T en funció si d'un material és superior la T_g o la T_v obtinguda), on es poden observar diferents comportaments per a diferents tipus de materials. La fragilitat d'un material en aquest context es refereix a com el material respon davant els canvis de temperatura en relació amb la viscositat.

Descripció del Diagrama:

- **Eix X:** Sovint es representa la temperatura inversa normalitzada respecte a la temperatura de transició vítria o temperatura de congelació topològica, T_g/T o T_v/T .
- **Eix Y:** La viscositat del material o la difusió logarítmica de la viscositat.

Valors Resultants que es volen Obtenir:

- **Viscositat (η):** La viscositat dels materials es mesura en funció de la temperatura. En un Diagrama de fragilitat d'Angell, aquesta viscositat es representa en una escala logarítmica per a mostrar clarament la variació amb la temperatura.
- **Índex de Fragilitat (m):** La fragilitat d'un material es defineix com la pendent de la corba logarítmica de la viscositat respecte a la temperatura normalitzada (T_g/T o T_v/T). Aquesta fragilitat es pot quantificar matemàticament amb la següent expressió:

$$m = \frac{d \log_{10}(\eta)}{d \left(\frac{T_g}{T} \text{ o } \frac{T_v}{T} \right)} \quad (34)$$

- **Energia d'activació (E_a):** De l'expressió anterior de l'índex de fragilitat, es pot obtenir la següent expressió per trobar l'entalpia d'activació de la reacció (la nostra energia d'activació), tot seguint la següent seqüència:

La viscositat (η) d'un material segueix una relació d'Arrhenius en funció de la temperatura:

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{\Delta h}{RT} \quad (35)$$

On:

- Δh és l'entalpia d'activació de la reacció.
- R és la constant dels gasos ideals.
- T és la temperatura.

A prop de la temperatura de transició vítria (T_g) o vitrímica (T_v), es pot simplificar l'equació considerant una fracció de temperatures normalitzades, per tant, si $\ln(\eta_0)=0$ i T_g o $T_v \approx T$:

$$m = \frac{\Delta h}{R \cdot T \cdot \frac{(T_g \text{ o } T_v)}{T}} = \frac{\Delta h}{R \cdot T_g \text{ o } T_v} \quad (36)$$

Per convertir de logaritme natural (ln) a logaritme base 10 (log):

$$\ln(x) = \log(x) \cdot \log(10) \quad (37)$$

Finalment queda:

$$m = \frac{\Delta h}{R \cdot T_g \text{ o } T_v \cdot \ln(10)} \quad (38)$$

En un Diagrama de fragilitat d'Angell, els materials es classifiquen en dues categories principals segons la seva fragilitat:

- **Materials forts:** Aquests materials mostren una variació més suau de la viscositat amb la temperatura, és a dir, la viscositat canvia gradualment a mesura que s'acosta a T_v . Al diagrama, aquesta corba és relativament plana.
- **Materials fràgils:** Aquests materials presenten una variació més abrupta de la viscositat prop de T_v , indicant un canvi dràstic en la mobilitat molecular. Al diagrama, aquesta corba és més pronunciada o escarpada.

La representació gràfica de fragilitat de cada material sempre va acompanyada de la recta de la sílica. La sílica fosa és un material àmpliament estudiat i conegut per la seva estructura i propietats. Això permet que sigui un punt de referència fiable. Aquest material es considera un líquid "fort", cosa que significa que la seva viscositat canvia de manera més suau i gradual amb la temperatura. Aquest comportament és l'extrem oposat als materials "fràgils", que tenen una variació més abrupta de la viscositat.

Aquest material, pres com a referència, permet comparar fàcilment la fragilitat d'altres materials. Si un material té una corba molt més pronunciada que la sílica, es considera fràgil, mentre que una corba més plana indica un comportament més fort, similar al de la sílica. És considerat una base comuna de referència per a la comparació de diversos materials i facilita la interpretació dels resultats.

8.5.2. Càlcul d'errors i intervals dels experiments

La representació gràfica en forma de regressió lineal de les dades experimentals obtingudes, així com els valors objectius de realitzar aquestes representacions tenen associats uns errors o incertesa que pot fer variar els resultats finals obtinguts. La incertesa de regressió és una mesura de la precisió dels paràmetres estimats en una anàlisi de regressió, com la pendent i la intersecció en una regressió lineal. Aquesta incertesa quantifica l'error associat amb aquestes estimacions i proporciona informació sobre la fiabilitat dels resultats del model de regressió.

Calcular la incertesa de les regressions lineals és important per diverses raons que estan relacionades amb la precisió, la fiabilitat i la interpretació correcta dels resultats. A continuació es detallen els principals motius de realitzar aquest càlcul.

Avaluar la precisió dels Paràmetres Estimats:

- **Pendent i Intersecció:** La incertesa de la pendent (m) i la intersecció (b) ens indica la precisió amb què aquests paràmetres han estat estimats. Una incertesa baixa significa que els paràmetres són estimats amb alta precisió, mentre que una incertesa alta indica una menor precisió.
- **Significativitat:** Permet determinar si la relació observada entre les variables és real o si podria ser producte de l'atzar.

Interval de Confiança:

- **Rang de Valors:** L'interval de confiança proporciona un rang dins del qual es troba el valor real del paràmetre amb un cert nivell de confiança (per exemple, el 95%). Això és crucial per avaluar la fiabilitat de les prediccions del model.
- **Decisions Informades:** Ajuda en la presa de decisions basades en dades, ja que ofereix una mesura de la incertesa associada amb les estimacions.

Anàlisi de la Bondat de l'Ajust:

- **Fiabilitat del Model:** Una incertesa baixa en els paràmetres estimats suggereix que el model s'ajusta bé a les dades. En canvi, una alta incertesa pot indicar que el model no captura correctament la relació entre les variables.
- **Validesa del Model:** Permet verificar la validesa del model de regressió per a les dades específiques.

Predicció i Extrapolació:

- **Precisió en Prediccions:** Les prediccions realitzades amb el model de regressió lineal tindran una incertesa associada. Conèixer aquesta incertesa és fonamental per avaluar la precisió de les prediccions.
- **Extrapolació:** Quan es fan prediccions fora del rang de dades observades, la incertesa pot augmentar. Calcular-la ajuda a comprendre millor els límits de la predictibilitat del model.

Comunicació de Resultats:

- **Transparència:** Proporcionar la incertesa associada amb les estimacions fa que la comunicació dels resultats sigui més transparent i fiable.
- **Credibilitat:** Els resultats que inclouen la incertesa són més creïbles per a la comunitat científica i per a la presa de decisions informades.

Per aquests motius en el treball realitzat es realitza el càlcul de la incertesa de regressió.

Per poder calcular aquesta incertesa es segueix el següent model de càlcul:

1. Mitjana aritmètica dels valors de la component x.

- Es la mitja dels valors de la component x (en el cas del model d'Arrhenius és $1/T$, en el diagrama de fragilitat d'Angell és T_g/T o T_v/T , en el diagrama de $\log_{10}(\text{visc})$ – temperatura és la temperatura en Kelvin).

$$\text{Mitjana } X = \frac{\sum X_i}{n} \quad (39)$$

2. Diferència de quadrats.

- És la diferència entre el valor de la component X i la mitja elevada al quadrat.

$$\text{Diferència de quadrats } i = (X_i - \text{Mitjana } X)^2 \quad (40)$$

3. Sumatori de quadrats.

- Es la suma de la diferència de quadrats.

$$\text{Sumatori de quadrats} = \sum \text{Diferència quadrats} \quad (41)$$

4. Error típic.

- L'error típic en una regressió lineal es refereix a una mesura de la variabilitat dels punts de dades al voltant de la línia de regressió ajustada. En altres paraules, indica quant es desvien les dades reals de les dades predites pel model de regressió lineal.
- Aquest valor s'obté de realitzar un anàlisi de dades de tipus regressió lineal amb un full de càlcul Excel.

5. Desviació estàndard de cada valor (SE).

- La desviació estàndard de cada valor, que proporciona una mesura de la incertesa associada amb aquestes estimacions.

$$SE = \text{Error típic} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \frac{\text{Diferència quadrats}_i}{\text{Sumatori quadrats}}} \quad (42)$$

6. Interval de confiança (Ic).

- L'interval de confiança per als paràmetres estimats, que indica el rang dins del qual és probable que es trobin els valors reals dels paràmetres amb un cert nivell de confiança.

$$IC = \text{Valor } Y \pm t \cdot SE \quad (43)$$

- L'interval de on t és el valor crític de la distribució t de Student amb $n-1$ graus de llibertat.

Amb aquest procediment ja es poden calcular els errors i intervals de la recta de regressió i trobar els intervals de la T_v i de l'energia d'activació de cada experiment. Cal esmentar que l'eina anàlisi de dades del full de càlcul Excel genera tant l'error típic com la pendent i la ordenada de la recta de regressió amb els corresponents intervals de confiança al 95%, per tant és molt útil per calcular els errors de la T_v i de l'energia d'activació.

8.6. Annex 6: Caracterització reològica

En aquest Annex es mostra informació més detallada referent a la caracterització reològica dels materials estudiats.

La caracterització reològica d'un material polimèric implica l'estudi de les seves propietats de flux i deformació sota diferents condicions de tensió i temperatura. La reologia examina com els materials responen a l'aplicació de forces, ja siguin forces de cisallament o de tensió, i mesura la seva viscositat, elasticitat i altres comportaments viscoelàstics.

En la caracterització reològica, es mesuren paràmetres com la viscositat, l'elasticitat, el mòdul de rigidesa, el mòdul de pèrdua, la tensió de ruptura, la deformació, entre altres. Aquestes mesures es realitzen sota diferents condicions de temperatura, freqüència, velocitat de deformació i altres factors que poden influir en el comportament del material. Els instruments utilitzats per a la caracterització reològica inclouen reòmetres i viscosímetres, que permeten aplicar forces controlades sobre les mostres de material i mesurar les seves respostes.

8.6.1. Principis bàsics de la caracterització reològica.

En aquest tipus de caracterització s'aconsegueix valors característics de cada material en quant a:

1. Viscositat:

- És la mesura de la resistència d'un fluid al flux. En materials polimèrics, la viscositat pot dependre de la temperatura, la velocitat de cisallament i el temps.

2. Elasticitat:

- És la capacitat del material de retornar a la seva forma original després de l'aplicació d'una deformació. Els materials polimèrics solen mostrar un comportament viscoelàstic, combinant propietats viscoses i elàstiques.

3. Mòdul de cisallament (G):

- Descríu la rigidesa del material en resposta a una tensió de cisallament. Té dues components:
 - **Mòdul d'emmagatzematge o "storage modulus" (G')**: Mesura l'energia emmagatzemada i recuperable.
 - **Mòdul de pèrdua o "loss modulus" (G'')**: Mesura l'energia dissipada com a calor.

Per poder realitzar aquest tipus de caracterització, l'equip utilitzat és un reòmetre. És l'instrument principal utilitzat per caracteritzar les propietats reològiques. Pot aplicar forces de cisallament o tensió controlades i mesurar la resposta del material. En el present projecte el reòmetre utilitzat es de tipus rotacional: Mesuren la viscositat i el comportament viscoelàstic aplicant una tensió de cisallament o torsió a diferents velocitats i freqüències.

Les caracteritzacions reològiques presenten unes corbes característiques que representen diverses propietats dels materials. Aquestes són:

- **Corbes de Viscositat:**
 - Mostren com la viscositat varia amb la velocitat de cisallament i la temperatura.
- **Corbes de mòdul de Cisallament:**
 - Representen els mòduls G' i G'' i la $\tan \delta$ en funció de la freqüència o la temperatura.
 - Indiquen la transició vidre-goma o goma-vidre i altres comportaments viscoelàstics. El punt d'entrecruament entre les dues corbes representa el moment en el que el material es cura.

8.6.2. Resultats experimentals.

A continuació es mostren els gràfics obtinguts directament del programa TRIOS on es mostren els valors presents a l'apartat de resultats de la caracterització reològica. Cal esmentar que cada gràfic té el seu títol a la part superior segons el material analitzat.

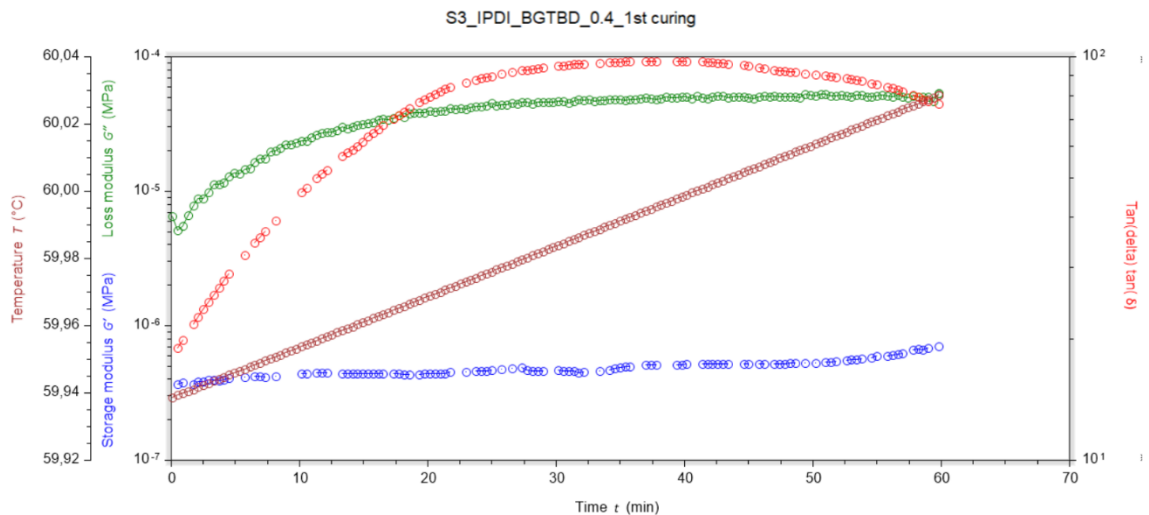


Figura 114. 1r Curat material S3 IPDI 0.4 on no s'observa creuament.

D'aquest gràfic es pot observar que en la primera etapa de curat, el storage i el Loss no es creuen en cap moment, indicant que a en aquesta etapa no es cura el material. A més la $\tan \delta$ es manté invariable, no perd propietats en cap moment.

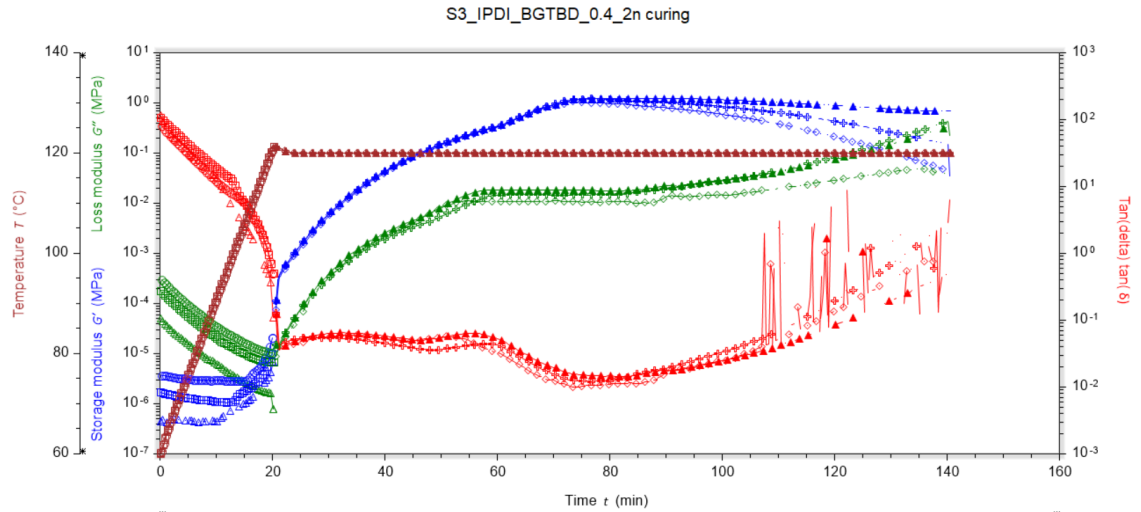


Figura 115. 2n Curat material S3 IPDI 0.4 on s'observa creuament i pèrdua de propietats de la $\tan \delta$.

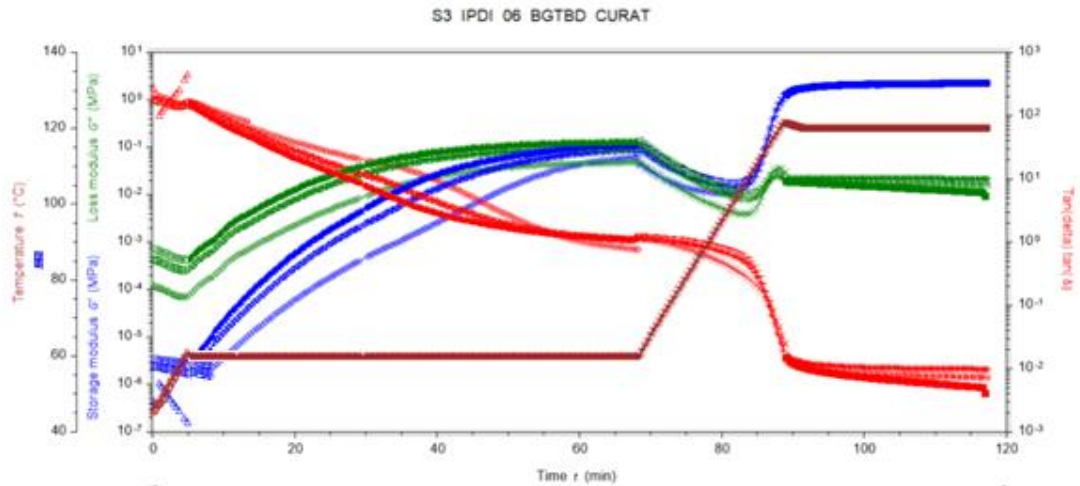


Figura 116. Curat complet material S3 IPDI 0.6 on s'observa el creuament a la primera etapa de curat. El curat total s'observa a la segona rampa de temperatura.

8.7. Annex 7: Caracterització del comportament a tracció

En aquest Annex es mostra informació més detallada referent a la caracterització del comportament a tracció dels materials estudiats.

L'assaig de tracció és una prova mecànica fonamental utilitzada per avaluar les propietats mecàniques d'un material polimèric sota una força de tracció o tensió. Aquesta prova consisteix en aplicar una força unidireccional de tracció a una mostra del material fins a la seva ruptura, mesurant diferents propietats mecàniques al llarg del procés. L'objectiu principal d'aquest assaig és determinar com es comporta el material quan se sotmet a forces que intenten estirar-lo, cosa que és crucial per a moltes aplicacions pràctiques.

Aquest assaig permet determinar diverses propietats mecàniques que són essencials per al disseny i l'ús de materials polimèrics en aplicacions pràctiques. Les propietats obtingudes proporcionen informació sobre la resistència, la rigidesa, la ductilitat i la tenacitat dels materials, ajudant a predir el seu comportament sota condicions de servei reals. A més, aquests assajos permeten comparar diferents materials i formulacions, optimitzar composicions de polímers i garantir que els materials compleixin amb les especificacions i normatives establertes per a aplicacions específiques.

8.7.1. Principis bàsics de l'assaig de tracció

L'assaig de tracció es realitza mitjançant una màquina de tracció o també coneguda com a màquina d'assaig universal (UTM, per les seves sigles en anglès). Aquest equip és un dispositiu que mesura les propietats mecàniques dels materials sotmetent-los a una força de tracció controlada i per generar la corba de tensió-deformació del material.

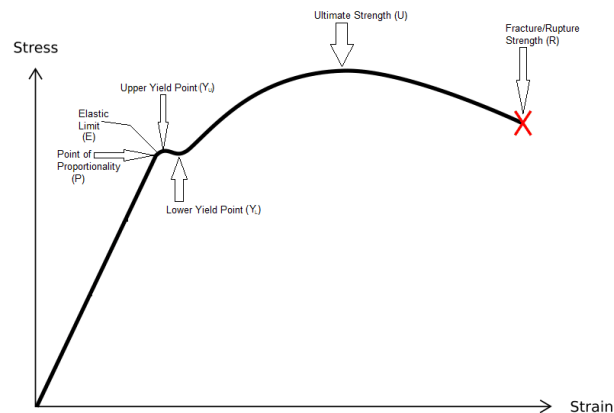


Figura 117. Gràfic tensió-deformació obtingut d'un assaig de tracció.

La corba de tensió-deformació obtinguda en l'assaig de tracció proporciona informació crucial per determinar el tipus de material i les seves característiques mecàniques. A continuació es descriu com es poden identificar diferents tipus de materials a partir de la corba:

Materials fràgils (brittle materials)

- **Característiques de la corba:** Aquests materials mostren una corba amb una pendent inicial pronunciada (alt mòdul de Young) i arriben ràpidament a la seva resistència màxima a la tracció amb poca deformació plàstica abans de trencar-se. La zona plàstica és gairebé inexistent.
- **Exemples:** Vidre, ceràmiques, alguns plàstics rígids.

Materials dúctils

- **Característiques de la corba:** Presenten una zona elàstica inicial seguida d'una zona plàstica pronunciada abans de la ruptura. Aquests materials poden suportar deformacions significatives després de superar el límit elàstic.
- **Exemples:** Metalls com l'acer, alumini, coure.

Elastòmers

- **Característiques de la corba:** Mostren una corba de tensió-deformació que és altament no lineal fins i tot en la zona elàstica. La corba sovint presenta una gran extensió abans de la ruptura, indicant una alta elasticitat. L'energia absorbida és elevada, però amb una baixa resistència a la tracció comparat amb altres materials.
- **Exemples:** Goma, silicona.

Materials fràgils però forts (high-strength brittle materials)

- **Característiques de la corba:** Aquests materials presenten una alta resistència a la tracció amb poca o cap deformació plàstica abans de trencar-se. Tenen un alt mòdul de Young i trencament sobtat.
- **Exemples:** Algunes fibres de carboni, vidres especials.

Materials d'alta ductilitat

- **Característiques de la corba:** Mostren una gran extensió en la zona plàstica amb una resistència a la tracció elevada. La corba presenta una zona de fluència (yielding) molt clara abans de la ruptura.
- **Exemples:** Metalls com el plom, alguns polímers plàstics com el polietilè d'alta densitat (HDPE).

De la corba tensió-deformació s'obtenen els següents resultats característics:

- **Mòdul de Young (E):** És una mesura de la rigidesa del material, determinat per la pendent de la part lineal inicial del gràfic de tensió-deformació. Reflecteix la resistència del material a la deformació elàstica.
- **Límits d'elasticitat:** La tensió màxima que el material pot suportar sense deformació permanent. Representa la transició de la zona elàstica a la zona plàstica.
- **Resistència a la tracció (σ_{UTS}):** La tensió màxima que el material pot suportar abans de trencar-se. Aquesta és la màxima tensió registrada al gràfic.
- **Deformació a la trencada (ϵ_{break}):** La deformació total que experimenta el material abans de trencar-se. És un indicador de la ductilitat del material.
- **Zona elàstica:** Part del gràfic on la relació entre tensió i deformació és lineal. En aquesta zona, la deformació és completament reversible.

- **Zona plàstica:** Part del gràfic on la relació entre tensió i deformació ja no és lineal. La deformació en aquesta zona és permanent i no es recupera quan es retira la força.
- **Energia absorbida:** L'àrea sota la corba tensió-deformació, que representa l'energia absorbida per la mostra fins a la seva trencada. Aquest valor és crucial per avaluar la tenacitat del material.

8.7.2. Normativa ASTM D-638-14

La normativa ASTM D638 és una especificació estàndard utilitzada per a la realització d'assajos de tracció en materials plàstics. Aquesta norma estableix els procediments, les dimensions de les mostres i les condicions d'assaig per determinar les propietats de tracció dels materials plàstics, com ara la resistència a la tracció, l'elongació i el mòdul elàstic. Té com a objectiu proporcionar un mètode estàndard per mesurar les propietats de tracció dels materials plàstics, que inclou la resistència a la tracció, l'elongació i el mòdul de Young.

En quant a la preparació de les mostres, la normativa estipula la forma i mesures que han de tenir les provetes a assajar. Es mostren a la següent Taula extreta de la normativa:

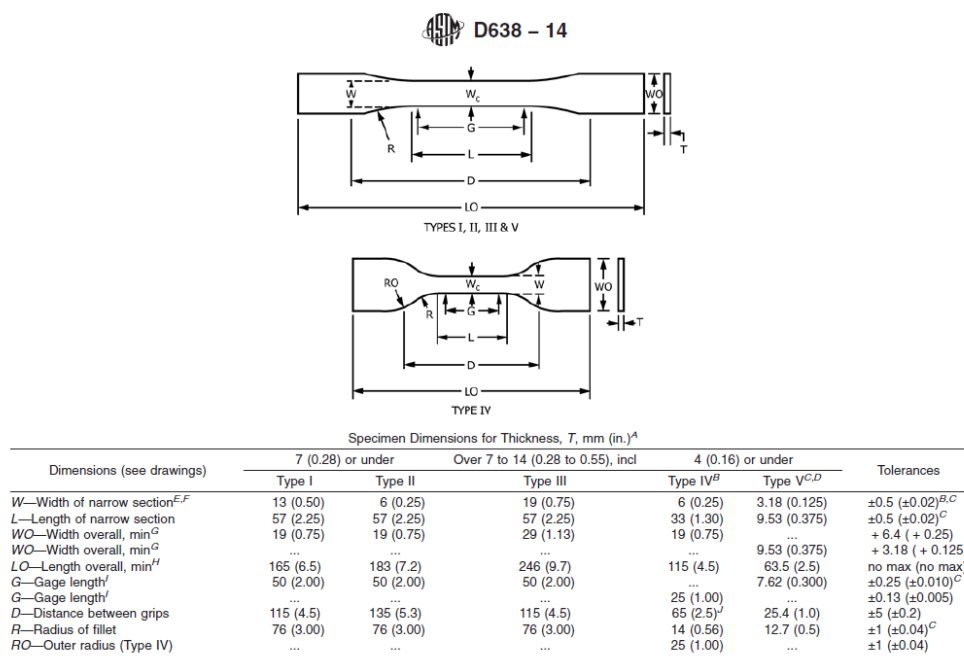


Figura 118. Dimensions de les provetes en funció del tipus, segons ASTM D-638.

Com s'ha comentat a la memòria, la encunyadora del laboratori disposa de la forma de proveta de tipus "Type V" i per tant totes les provetes han de tenir les següents mesures:

- $W = 3.18 \pm 0.03$ mm (0.125 ± 0.001 in.).
- $L = 9.53 \pm 0.08$ mm (0.375 ± 0.003 in.).
- $G = 7.62 \pm 0.02$ mm (0.300 ± 0.001 in.).
- $R = 12.7 \pm 0.08$ mm (0.500 ± 0.003 in.).

Degut a que la norma estipula aquestes mesures i que a l'equip d'assaig s'han de introduir les mesures d'àrea transversal de les mostres, al procediment experimental es detalla com es realitzaran aquestes provetes.

Pel que fa a l'assaig en si, l'ASTM D-638 estipula unes velocitats d'assaig en funció del tipus de proveta. A continuació es mostra la Taula extreta de la normativa d'on s'extreu la velocitat d'assaig:

TABLE 1 Designations for Speed of Testing^A

Classification ^B	Specimen Type	Speed of Testing, mm/min (in./min)	Nominal Strain ^C Rate at Start of Test, mm/mm·min (in./in.·min)
Rigid and Semirigid	I, II, III rods and tubes	5 (0.2) ± 25 %	0.1
		50 (2) ± 10 %	1
		500 (20) ± 10 %	10
	IV	5 (0.2) ± 25 %	0.15
		50 (2) ± 10 %	1.5
		500 (20) ± 10 %	15
	V	1 (0.05) ± 25 %	0.1
		10 (0.5) ± 25 %	1
		100 (5) ± 25 %	10
	Nonrigid	III	50 (2) ± 10 %
500 (20) ± 10 %			10
IV		50 (2) ± 10 %	1.5
		500 (20) ± 10 %	15

Figura 119. Taula de velocitats d'assaig en funció del tipus de proveta segons ASTM D-638.

8.7.3. Procediment experimental de l'assaig

Per poder realitzar aquest assaig, es segueix el següent procediment experimental per poder realitzar l'assaig:

1. Es marca i s'identifica numèricament la proveta:
 - Es traça una línia recta i perpendicular a l'eix de la proveta posicionades als extrems les mordasses de la màquina de tracció subjectaran la mateixa. Aquesta posició ha de ser el punt més ample abans de la reducció d'espessor.
 - Amb les dues línies anteriors, es busca a el centre i es marca amb una línia. Aquest centre serà essencial per saber si la mostra es trenca correctament o no.
 - S'identifica la mostra, posant el número de la mateixa a la part superior i inferior de la proveta.
2. Determinació de les dimensions de la proveta, tant l'amplada (width) i l'espessor (e) amb el peu de rei digital.
 - Es mesura l'amplada de cada mostra (w) en tres posicions diferents, al centre de la mostra i on s'agafen les mordasses.
 - Es mesura l'espessor (e) en tres posicions diferents, al centre de la mostra i on s'agafen les mordasses.
 - De les tres mesures trobades es calcula la mitjana i serà el valor que introduïrem a la màquina de tracció. A la Taula 13 es mostren es mesures de les provetes assajades.
3. S'engega l'ordinador i la màquina de tracció Shimadzu AGS-X per realitzar l'assaig.

4. Es selecciona l'assaig de tracció que volem realitzar, amb una velocitat de 10 mm/min.
5. S'introdueix la proveta ben centrada a les mordasses de la màquina de tracció.

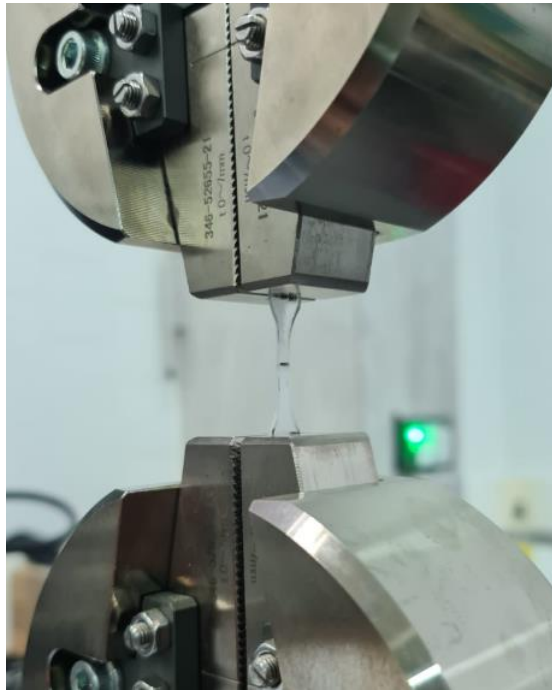


Figura 120. Mostra col·locada a les mordasses, respectant els punts de recolzament i el centrat de la mostra.

6. Es mesura la distància real entre les mordasses amb el peu de rei digital. Aquesta distància serà la que s'introduirà al programa com a Gauge Length.
7. S'inicia l'assaig de tracció de les 5 provetes de cada material.

Taula 30. Mesures de les provetes assajades.

Material	Mostra	e (mm)	w (mm)	Gauge length (mm)
S3 IPDI 0.4	1	1.59	2.98	25.70
		1.6	2.89	
		1.61	2.83	
	Mitjana	1.60	2.90	
	2	1.62	3.01	23.40
		1.57	3.00	
		1.59	3.05	
	Mitjana	1.59	3.02	
	3	1.63	2.77	26.50
		1.62	2.77	
		1.62	2.8	
	Mitjana	1.62	2.78	
	4	1.51	3.2	26.20
		1.57	3.15	
		1.55	3.17	
Mitjana	1.54	3.17		
5	1.04	3.30	27.75	
	1.08	3.24		
	1.00	3.28		
Mitjana	1.04	3.27		
S3 IPDI 0.6	1	1.40	2.82	27.58
		1.38	2.84	
		1.37	2.86	
	Mitjana	1.38	2.84	
	2	1.04	2.61	25.31
		1.03	2.43	
		1.01	2.53	
	Mitjana	1.03	2.52	
	3	1.26	2.73	26.94
		1.20	2.69	
		1.15	2.69	
	Mitjana	1.20	2.70	
	4	1.07	3.24	26.60
		1.04	3.08	
		1.12	3.15	
Mitjana	1.08	3.16		
5	1.36	3.00	26.22	
	1.26	3.04		
	1.28	2.94		
Mitjana	1.30	2.99		

8.8. Annex 8: Caracterització de la resistència al cisallament de les unions adhesives solapades

En aquest Annex es mostra informació més detallada referent a la caracterització del comportament dels materials adhesius per mitjà de la resistència al cisallament.

La resistència al cisallament o Lap-Shear test és un tipus d'assaig mecànic utilitzat per avaluar la resistència al cisallament de materials adherents, com ara adhesius, en unions solapades. i consisteix en l'aplicació d'una força de tracció a dues peces de material adherides entre elles amb un adhesiu, de manera que la força es distribueix en direcció paral·lela a la superfície d'unió generant una tensió de cisallament en l'àrea d'unió de l'adhesiu.

8.8.1. Principis bàsics de la caracterització de la resistència al cisallament

En un lap-shear test, s'aplica una força de tracció de manera paral·lela a les superfícies de les peces adherides, generant així una tensió de cisallament a l'àrea d'unió de l'adhesiu. La força s'aplica de manera controlada i contínua fins que la unió adhesiva falla.

En aquests assajos s'obté informació sobre:

1. **Resistència al cisallament màxima (Tensió_{max}):** La màxima tensió de cisallament que l'adhesiu pot suportar abans de trencar-se. Aquesta es calcula com la força màxima aplicada dividida per l'àrea de la unió adhesiva:
2. **Mòdul de cisallament (G):** El pendent inicial de la corba tensió-deformació de cisallament, indicant la rigidesa de l'adhesiu en resposta a la tensió de cisallament.
3. **Deformació de fallida:** La deformació corresponent al punt de fallida, que indica la ductilitat de l'adhesiu.
4. **Comportament de la fractura:** Observació de si la fallida és fràgil (trencament net i sobtat) o dúctil (deformació significativa abans de trencar-se).
5. **Corba força-deformació de cisallament:** La relació entre la força de cisallament aplicada i la deformació resultant, la qual cosa proporciona informació sobre el comportament mecànic de l'adhesiu durant tot l'assaig.

En els assajos de cisallament, s'utilitzen unions a solapament simple. Aquest tipus d'unions adhesives presenten una major resistència quan treballen a cisallament en lloc de tracció. Això es deu al fet que, quan una unió adhesiva es sotmet a tracció, les esquerdes que apareixen poden progressar fàcilment al llarg de la unió. En canvi, sota cisallament, les esquerdes es formen a un angle de 45° respecte a la direcció de la càrrega i avancen fins a arribar a la interfase amb els adherents. Un cop arriben a aquest punt, les esquerdes no poden continuar progressant en la mateixa direcció i canvien de trajectòria.

D'altra banda, cal tenir en compte que en la distribució de tensions en l'adhesiu també influeix la rigidesa dels adherents. D'aquesta manera, com més rígid sigui l'adherent menys es deformarà i, això provocarà que la distribució de tensions sigui més

uniforme al llarg de la unió adhesiva. En el present projecte els adherents seran platines d'alumini amb dimensions normalitzades.

8.8.2. Anàlisi de la normativa aplicable

En el present projecte s'han seguit les següents normatives:

- UNE-EN 1465:2009: Sobre la determinació de la resistència a la cisalla per tracció de muntatges pegats solapats.
- UNE-EN 13887:2004: Sobre la guia per la preparació de superfícies de metalls i de plàstics prèviament a l'encolat amb adhesius.
- ASTM D1002-10: *Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesiveley Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*.

UNE-EN 1465:2009:

La norma UNE-EN 1465:2009 especifica el mètode per determinar la resistència a la cisalla per tracció de les unions adhesives solapades. Aquest assaig s'utilitza per mesurar la força de la unió adhesiva en materials rígids com metalls, plàstics, fusta i compostos. El procediment implica aplicar una càrrega en la direcció del pla de l'adhesiu fins que la unió falli, amb la resistència a la cisalla calculada dividint la força màxima assolida per l'àrea de l'adhesiu.

En quant a les provetes, la norma UNE-EN 1465 recull a l'apartat número 5 un seguit de requeriments a tenir presents, els quals són:

- Les provetes han de ser conformades seguint la següent Figura en el que es refereix a forma, dimensions i alineació, llevat d'especificació en contra. La longitud de solapament (L) recomanada és 12.50 ± 0.25 mm.

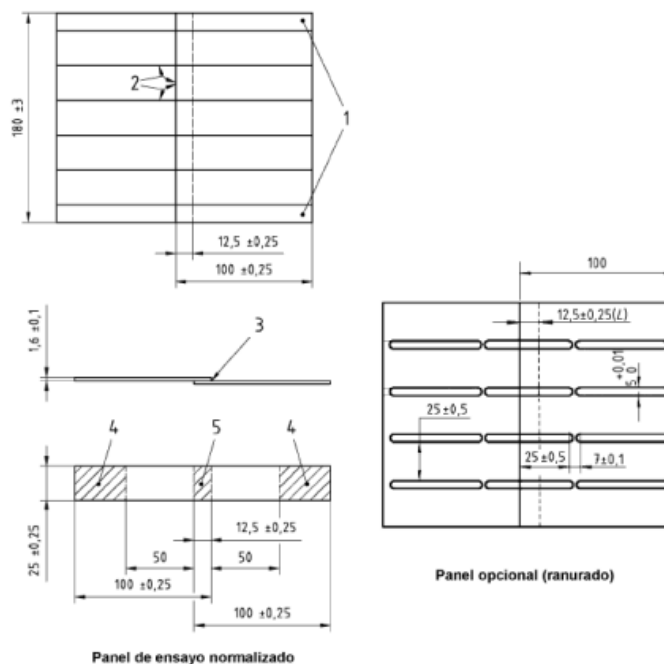


Figura 121. Dimensions normalitzades de les provetes segons UNE-EN 1465.

- Els tractaments superficials de les provetes a assajar han de ser conformes a les instruccions dictades a la norma UNE-EN 13887.
- Cal prestar una atenció especial en la preparació de les provetes individuals per tal de garantir una alineació adequada i, que els espessors de les unions siguin el més uniforme i constants possibles.
- L'espessor de l'adhesiu dependrà de l'ús previst. Un espessor típic és 0.2 mm.
- El número de provetes a depèn de la precisió requerida. Tot i això, els resultats no es consideraran fiables si s'han realitzat menys de 3 observacions. En el present projecte es fan servir 5.
- Les provetes es col·loquen a les mordasses de l'equip a 50 ± 1 mm de la unió adhesiva solapada.

Pel que fa a les condicions d'assaig, la norma UNE-EN 1465 exigeix sotmetre les provetes sota una atmosfera normalitzada de 22 ± 1 °C o temperatura ambient. Altres característiques imposades en quant a la realització de l'assaig són:

- Les provetes s'han de col·locar de manera simètrica a les mordasses, tenint en compte que cada mordassa s'ha de distanciar 50 ± 1 mm de la unió adhesiva solapada, com s'ha comentat anteriorment.
- Es pot utilitzar una gruix a les mordasses, per tal de que la força aplicada es situï al pla de la unió adhesiva i estigui correctament alineada.
- La velocitat d'assaig a la que la màquina de tracció treballarà, ha de permetre que la proveta trenqui en un període de 65 ± 20 s. Aquest punt es molt discutible ja que aconseguir una velocitat ideal per a totes les mostres resulta gairebé impossible per la variabilitat. Per aquest motiu es decideix aplicar la norma ASTM D1002-10, la qual descriu en l'apartat número 5 que la càrrega s'ha d'aplicar mitjançant una velocitat constant de 0.05 in/min, és a dir, una velocitat d'assaig constant de 1.3mm/min.
- La força més elevada durant el trencament es registra com la força de ruptura de la proveta. Els resultats que provinguin de provetes on la ruptura es produeixi a l'adherent (a les platines d'alumini) es descartaran.

UNE-EN 13887:2004:

La norma UNE-EN 13887:2004 proporciona una guia per a la preparació de superfícies de metalls i plàstics abans del seu encolat amb adhesius estructurals. Aquesta norma específica els procediments per assegurar una adequada preparació de les superfícies que maximitzi l'efectivitat de l'adhesió. Inclou mètodes de neteja, desgreixatge, i tractaments superficials que són necessaris per eliminar contaminants i millorar la resistència de les unions adhesives.

Segons aquesta norma, per tal d'aconseguir la durabilitat ambiental òptima d'una unió pegada, la proposta tradicional de preparació consta normalment, tot i que no necessàriament, de les següents 3 etapes:

1. Eliminació dels contaminants.
2. Modificació de la superfície físicament.

3. Tractament químic.

Segons la norma UNE-EN 13887, l'aptitud d'una superfície per a la unió depèn del grau de preparació de la superfície, el disseny de les unions, la seva funció i l'entorn en el que s'han portat a terme.

Els punts claus més importants que afecten a aquest projecte són:

- Les superfícies d'adhesió han de ser tractades a la part on es produirà el contacte directe amb l'adhesiu per maximitzar la penetració de l'adhesiu a les platines.
- Les platines seran d'alumini amb un ample de 25mm, gruix de 2mm i llarg de 100mm.
- Els passos a seguir per poder tractar les superfícies són els següents, queden descrits a la Taula 1 de la norma UNE-EN 13887:
 1. Abrasió en direcció longitudinal a la platina fins que tota la superfície quedi uniformement escarificada.
 2. Abrasió en direcció transversal a la platina fins que totes les traçades d'aquest punt quedin eliminades.
 3. Abrasió circular amb diàmetre inferior a 100mm fins que quedi uniforme tota la superfície i s'eliminin les marques.
 4. Eliminació de les restes de material mitjançant aspirador o aire net i sec.
 5. Neteja de la superfície final per mitjà de dissolvent. En el projecte es neteja amb acetona.

8.8.3. Procediment experimental

En aquest subapartat s'explica el procediment experimental per poder assajar les mostres realitzades. Els passos a seguir són els següents:

1. Marcar una línia a la meitat de l'amplada de la proveta d'alumini (als 12.5 mm), en direcció a l'eix longitudinal de la mateixa proveta.
2. Mesurar amb un peu de rei digital l'espessor del adherent 1, l'espessor del adherent 2 i l'espessor conjunt dels adherents i l'adhesiu. Es mostra a la Taula 22.
3. Engregar l'ordinador i la màquina Shimadzu AGS-X, assegurar-se que estan muntades les mordasses de 10kN.
4. Obrir el mètode d'assaig i imposar una velocitat d'aplicació de la càrrega de 1.3 mm/min.
5. Posar gruixos d'alumini per tal de que la proveta quedi completament alineada i no es produeixi cap excentricitat de la càrrega. Posar la unió solapada simple entre les mordasses de la màquina de tracció, amb l'ajuda d'una clau fixa per assegurar-la.
6. Si és la primera prova que es realitza, es requereix calibrar la màquina. A partir de la segona prova no caldrà calibrar-la.
7. Mesurar la distància entre mordasses (Gauge Length).
8. Posar el desplaçament i la força aplicada a zero.
9. Començar l'assaig per determinar la resistència al cisallament de la unió solapada simple. Una vegada finalitza l'assaig, guardar els resultats a la carpeta desitjada amb el nom corresponent i retirar la proveta de la màquina.

10. Agafar la següent proveta i seguir a partir del punt número 5 del present procediment.

Taula 31. Mesures d'espessor d'adhesiu real de les diferents provetes creades i assajades.

Material	Mostra	e1 (mm)	e2 (mm)	e1+e2+adh. (mm)	Espessor real adhesiu (mm)	Gauge length (mm)
S3 IPDI 0.4	1	2.01	1.99	4.22	0.22	112.54
	2	2.34	2.06	4.63	0.23	118.63
	3	1.98	2.16	4.41	0.27	114.20
	4	1.99	2.03	4.21	0.19	118.05
	5	2.03	2.20	4.43	0.20	116.22
S3 IPDI 0.5	1	2.14	2.17	4.55	0.24	111.20
	2	2.25	2.15	4.55	0.15	109.95
	3	2.05	2.18	4.39	0.16	111.22
	4	2.23	1.96	4.46	0.27	112.9
	5	2.18	1.98	4.4	0.24	110.3
S3 IPDI 0.6	1	2.23	2.13	4.54	0.18	115.81
	2	2	2.1	4.3	0.20	116.62
	3	2.04	2.1	4.29	0.15	112.57
	4	2.04	2.17	4.44	0.23	113.51
	5	2.23	2.25	4.69	0.21	110.47

8.8.4. Anàlisi de resultats

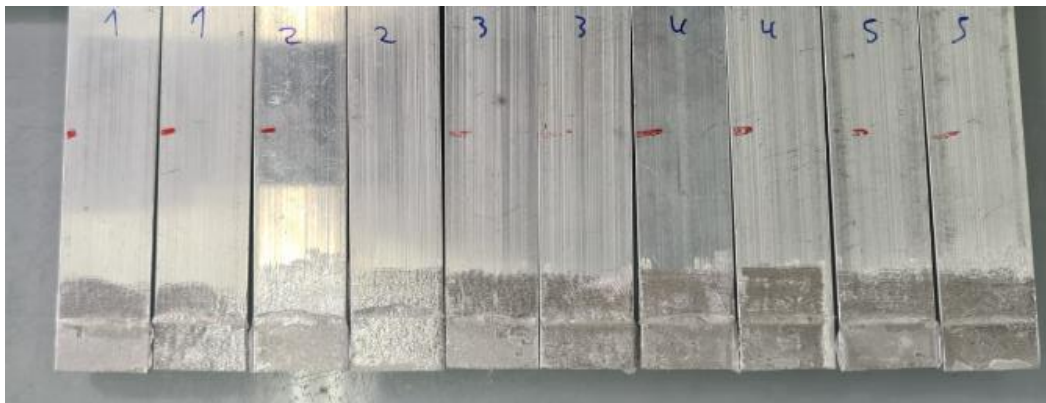


Figura 122. Resultats de les provetes de material amb rati 0.6. S'observa una fallada de tipus mixta que tendeix a adhesiva.



Figura 123. Resultats de les provetes de material amb rati 0.4. S'observa una fallada de tipus mixta que tendeix a adhesiva.



Figura 124. Resultats de les provetes de material amb rati 0.5. S'observa una fallada de tipus mixta que tendeix a adhesiva.

8.8.5. Fitxes de seguretat dels adhesius comercials



Technical Process Bulletin

LOCTITE EA 9394 AERO Epoxy Paste Adhesive (KNOWN AS Hysol EA 9394)

INTRODUCTION

LOCTITE EA 9394 AERO is a two-part structural paste adhesive, which cures at room temperature and possesses excellent strength to 350°F/177°C and higher. Its thixotropic nature and excellent high temperature compressive strength also make it ideal for potting, filling and liquid shim applications. LOCTITE EA 9394 AERO is qualified to MMM-A-132 Rev B, Type I, Class 3, Form 3, Group 1.

The mechanical properties in this data sheet are also valid for LOCTITE EA 9394S AERO. LOCTITE EA 9394S AERO is only available in Semkits and differs from LOCTITE EA 9394 AERO as it has 1 part less thixotrope in the Part B to aid packaging. All other mechanical and handling properties similar.

FEATURES

- Room Temperature Cure
- Good Gap Filling Capabilities
- 350°F/177°C Performance
- Potting Material
- Room Temperature Storage
- Outstanding Mechanical Properties
- Long Pot Life
- Low Toxicity

Uncured Properties

	Part A	Part B	Mixed
Color	Gray	Black	Gray
Viscosity, 77°F Brookfield, HBT	4000-8000 Poise Spdl 7 @ 20 rpm	200-700 Poise Spdl 4 @ 20 rpm	1600 Poise Spdl 5 @ 20 rpm
Viscosity, 25°C Brookfield, HBT	400-800 Pa-S Spdl 7 @ 2.09 rad/sec	20-70 Pa-S Spdl 4 @ 2.09 rad/sec	160 Pa-S Spdl 5 @ 2.09 rad/sec
Density (g/ml)	1.50	1.00	1.36
Shelf Life @ <77°F/25°C	1 year	1 year	

This material will normally be shipped at ambient conditions, which will not alter our standard warranty, provided that the material is placed into its intended storage upon receipt. Premium shipment is available upon request.





Technical Process Bulletin

LOCTITE EA 9394 AERO Epoxy Paste Adhesive (KNOWN AS Hysol EA 9394)

Handling

Mixing - This product requires mixing two components together just prior to application to the parts to be bonded. Complete mixing is necessary. The temperature of the separate components prior to mixing is not critical, but should be close to room temperature (77°F/25°C).

<u>Mix Ratio</u>	<u>Part A</u>	<u>Part B</u>
By Weight	100	17

Note: Volume measurement is not recommended for structural applications unless special precautions are taken to assure proper ratios.

Pot Life (450 gram mass) 90 minutes @ 75°F/25°C
Method - ASTM D 2471 in water bath.

Application

Mixing - Combine Part A and Part B in the correct ratio and mix thoroughly. THIS IS IMPORTANT! Heat buildup during or after mixing is normal. Do not mix quantities greater than 450 grams as dangerous heat buildup can occur causing uncontrolled decomposition of the mixed adhesive. TOXIC FUMES CAN OCCUR, RESULTING IN PERSONAL INJURY. Mixing smaller quantities will minimize the heat buildup.

Applying - Bonding surfaces should be clean, dry and properly prepared. For optimum surface preparation consult the LOCTITE Surface Preparation Guide. The bonded parts should be held in contact until the adhesive is set. Handling strength for this adhesive will occur in 24 hours @ 77°F/25°C, after which the support tooling or pressure used during cure may be removed. Since full bond strength has not yet been attained, load application should be small at this time.

Dual Cartridge Application

We recommend that you do not precondition the kits, dispense adhesive at ambient temperature. If pre-heating is required for the cartridge kits, do not exceed 90°F for a maximum time of four hours.

- Do not assemble the static mixer onto the cartridge while conditioning.
- Do not place the assembled cartridges upright in the oven.
- Seat kit into the cartridge sleeve/tray and ensure proper placement against the gun plungers.
Misalignment during triggering of the plungers can result in kit damage.
- Burp the adhesive at **low pressure** prior to dispensing through the static mixer.
 - Allows for both Piston, A & B sides to be equally level during initial dispensing, thus preventing an adhesive backflow.
 - It's possible that the Piston-B Side may be unlevelled with the Piston-A side due to the heating & positioning of the cartridge. The Part B resin viscosity is much lower than the Part A resin viscosity 200 ml kit failures will occur if the inlet pressure is set too high while triggering the plungers.
- Start the plungers at **low pressure (20 psi)** then increase to the desired pressure
- Over heating of the cartridge in an oven and then applying high pressure can result in **kit damage and/or resin blowback.**





Technical Process Bulletin

LOCTITE EA 9394 AERO Epoxy Paste Adhesive (KNOWN AS Hysol EA 9394)

- Do not allow the adhesive to sit in the static mixer unattended for more than 90 minutes.
 - The material is curing within the static mixer and when pressure is re-applied back onto the plungers, back pressure will occur and potentially result in cartridge failure.

Failure to follow the recommended procedures stated in this TDS will void the Warranty of the Adhesive.

Note: Special precautions are recommended to minimize carbonate formation in large assemblies subject to extended open times in humid environments. A special memo is available upon request from Henkel providing users with suggestions for minimizing carbonate formation.

Curing - LOCTITE EA 9394 AERO may be cured for 3 to 5 days @ 77°F/25°C to achieve normal performance. Accelerated cures up to 200°F/93°C (for small masses only) may be used as an alternative. For example, 1 hour @ 150°F/66°C will give complete cure.

Cleanup - It is important to remove excess adhesive from the work area and application equipment before it hardens. Denatured alcohol and many common industrial solvents are suitable for removing uncured adhesive. Consult your supplier's information pertaining to the safe and proper use of solvents.

Bond Strength Performance

Tensile Lap Shear Strength - tested per ASTM D1002 after curing for 5 days @ 77°F/25°C. Adherends are 2024-T3 bare aluminum treated with phosphoric acid anodized per ASTM D3933.

<u>Test Temperature, °F/°C</u>	<u>Typical Results</u>	
	<u>psi</u>	<u>MPa</u>
-67/-55	3,300	22.7
77/ 25	4,200	28.9
180/82	3,000	20.7
200/93	2,900	20.0
250/121	2,300	15.8
300/149	1,600	11.0
350/177	1,200	8.3
400/204	600	4.1





Technical Process Bulletin

LOCTITE EA 9394 AERO Epoxy Paste Adhesive (KNOWN AS Hysol EA 9394)

After Exposure to/Test Temperature

	Typical Results	
	psi	MPa
Room Temperature Control (no exposure)	4,300	29.6
77°F/25°C Water - 7 days @77°F/25°C	4,100	28.2
Isopropyl Alcohol - 7 days @77°F/25°C	4,000	27.6
Hydraulic Oil - 7 days @77°F/25°C	4,100	28.2
JP-4 Fuel - 7 days @ 77°F/25°C	4,200	28.9

Peel Strength

T-Peel strength tested per ASTM D1876 after curing for 5 days @ 77°F/25°C. Adherends are 2024-T3 AlClad aluminum treated with phosphoric acid anodized per ASTM D3933.

Test Temperature, °F/°C	Typical Results	
	Lb/in	N/2 mm
77/25	5	22

Bell Peel strength tested per ASTM D3167 after curing for 7 days @ 77°F/25°C. Adherends are 2024-T3 AlClad aluminum treated with phosphoric acid anodized per ASTM D3933.

Test Temperature, °F/°C	Typical Results	
	Lb/in	N/25mm
77/25	20	89

Service Temperature

Service temperature is defined as that temperature at which this adhesive still retains 1000 psi/6.9 MPa) using test method ASTM D1002 and is 350°F/177°C.

Bulk Resin Properties

Tensile Properties - tested using 0.125 inch/ 3.18 mm castings per ASTM D638.

Tensile Strength @ 77°F/25°C	6,675 psi	46.0 MPa
Tensile Modulus @ 77°F/25°C	615 ksi	4,237 MPa
Shear Modulus, dry @ 77°F/25°C	212 ksi	1,461 MPa
Shear Modulus, wet @ 77°F/25°C	149 ksi	1,027 MPa
Elongation at Break @77°F/25°C	1.66%	
Shore D Hardness, @ 77°F/25°C	88	
Tg dry	172°F	78°C
Tg wet	154°F	68°C





Technical Process Bulletin

LOCTITE EA 9394 AERO Epoxy Paste Adhesive (KNOWN AS Hysol EA 9394)

Compressive Properties - tested with rectangular specimens 0.5 in/12.7 mm width by 1.0 in/25.4 mm length by 0.5 in/12.7 mm height per ASTM D695.

<u>Compressive Strength, °F/°C</u>	<u>psi</u>	<u>MPa</u>
77/25	10,000	68.9

Electrical Properties - tested per ASTM D149, D150.

	<u>0.1 KHz</u>	<u>1.0 KHz</u>	<u>10.0 KHz</u>
Dielectric Constant	7.72	7.51	7.20
Dissipation Factor	.017	.022	.033
Thermal Conductivity	7.92 x 10 ⁻⁴ cal/sec-cm-°C		[0.331 W/(m·K)]
Volume Resistivity	4.05 x 10 ¹³ ohm-cm		[4.05 x 10 ¹¹ ohm]
Surface Resistivity	4.60 x 10 ¹³ ohm		
Coefficient of Thermal Expansion	55.6µm/m°C @ 40°C		
	80.6µm/m°C @ 100°C		

Handling Precautions

Do not handle or use until the Material Safety Data Sheet has been read and understood.
For industrial use only.

DISPOSAL INFORMATION

Dispose of spent remover and paint residue per local, state and regional regulations. Refer to HENKEL TECHNOLOGIES MATERIAL SAFETY DATA SHEET for additional disposal information.

PRECAUTIONARY INFORMATION

General:

As with most epoxy based systems, use this product with adequate ventilation. Do not get in eyes or on skin. Avoid breathing the vapors. Wash thoroughly with soap and water after handling. Empty containers retain product residue and vapors so obey all precautions when handling empty containers.



Ficha técnica SikaForce® 7888 L10**SikaForce®-7888 L10**

Adhesivo altamente estructural de rápido curado para ensamblaje

Datos Técnicos:

Propiedades	Componente A (Resina) 7888 L10 A	Componente B (Endurecedor) 7888 B
Base química	Poliolés, con cargas	Derivados de isocianato, sin cargas
Mecanismo de reacción	Poliadición	
Contenido en sólidos	100 %	100 %
Color	Negro	Amarillento
Color de la mezcla	Negro	
Densidad (25 °C) (CQP 553-1)	1,66 g/cm ³ aprox.	1,18 g/cm ³ aprox.
Viscosidad (25 °C) (CQP 538-1)	18.000 mPas prox	18.000 mPas aprox.
Viscosidad de la mezcla (CQP 536-1)	65.000 mPas	
Relación de mezcla	en peso 100	70
	en volumen 100	100
Tixotropía	Buena	
Vida de la mezcla 25 °C ¹⁾ (CQP 536-1)	10 min. aprox	
Desarrollo de la resistencia y velocidad de curado	Aún no determinado	
Rango de temperatura de aplicación	15-35 °C	
Dureza Shore-D (DIN 53505/CQP 537-1) ²⁾	70 aprox.	
Resistencia a tracción (ISO 527/CQP 545-1) ²⁾⁴⁾	20 Mpa aprox.	
Alargamiento a rotura (ISO 527/CQP545-1) ²⁾⁴⁾	40% aprox.	
Resistencia a cortadura (DIN EN 1465 /CQP 546-1) ²⁾³⁾	20 Mpa aprox. (depende del sustrato)	
Temperatura de transición vítrea (CQP 509-1)	40 °C aprox	
Vida del producto (en envase original cerrado por debajo de 25 °C) ²⁾	6 meses	

¹⁾ Tiempo para incremento de viscosidad a 150.000 mPas en reómetro²⁾ Temperatura de ensayo: 23 °C, 50% humedad relativa; condiciones de curado: 48 hrs. RT + 3 hrs. 105 °C + 24 hrs. RT⁴⁾ Sustrato: AlCuMg₂ platinada; espesor de capa: 1 mm³⁾ Espesor de capa en el ensayo: 4 mm**Descripción**

SikaForce®-7888 L10 es un adhesivo base poliuretano bicomponente altamente estructural de montaje que cura por reacción química para convertirse en un polímero duradero. Los dos componentes se aplican mediante cartucho por medio de una pistola neumática y un mezclador estático, también mediante el adecuado equipo de mezclado y medida.

SikaForce®-7888 L10 se fabrica de acuerdo con el sistema de calidad ISO 9001/14001 y con un programa de Seguridad Responsable.

Ventajas

- Corta rotura de hilo.
- Buena tixotropía.
- Adecuado tiempo de trabajo a pesar de su rápido curado.
- Rápido desarrollo de la resistencia, curado a temperatura ambiente.

- Muy alta resistencia.
- Elevada elongación (buena resistencia al impacto).
- Resistencia a los esfuerzos dinámicos.
- Buena adhesión sobre una amplia variedad de sustratos.
- No conductor.
- Resistente al envejecimiento.
- Libre de solventes y PVC

Áreas de aplicación

SikaForce®-7888 L10 es adecuado para uniones estructurales que vayan a estar expuestas a esfuerzos dinámicos y donde la necesidad de un rápido desarrollo de la resistencia y curado sea un requisito esencial. SikaForce®-7888 L10 es ideal para el pegado y ensamblado de piezas de elevado tamaño.

Apto para materiales como plásticos y metales, particularmente aluminio (incluido anodizado), acero (incluido fosfatados, cromados, y zincados) imprimaciones de metales y pinturas (sistema 2C), SMC y otros materiales GRP, madera y materiales cerámicos. Téngase en cuenta las indicaciones del fabricante antes de usar sobre plásticos transparentes, que son susceptibles de sufrir rotura por tensión.

Mecanismo de curado

El curado del SikaForce®-7888 L10 tiene lugar por la reacción química entre los dos componentes.

El proceso de curado se acelera a medida que aumenta la temperatura y a la inversa, es decir, al disminuir la temperatura se prolonga el proceso de curado.

Resistencia química

SikaForce®-7888 L10 es resistente a la hidrólisis (excelente resistencia). Como la resistencia ante los agentes químicos depende enormemente del sustrato, de la concentración del agente químico, duración de la exposición y la temperatura es muy recomendable realizar ensayos previos.

Esto mismo es válido para la resistencia a la temperatura.

Si el adhesivo no está expuesto a sustancias químicas el adhesivo resiste permanentemente temperaturas por encima de los 100 °C, resistiendo picos de temperatura por encima de este valor durante breves espacios de tiempo.

En caso de que la junta vaya a estar expuesta a agentes químicos recomendamos realizar ensayos previos.

Método de aplicación

Preparación superficial

El área de pegado debe estar limpia, seca y libre de grasa, aceite y polvo. Si necesita asesoramiento sobre aplicaciones específicas póngase en contacto con el Departamento Técnico de Sika Industria.

Aplicación

Cartuchos de 2-C:

Pistola tanto manual como neumática.

Usar mezclador estático Sulzer Quadro 8,7z. Antes de la aplicación sobre el material es absolutamente necesario aplicar al menos un cordón de 30 cm. Para alcanzar la mejor calidad de la mezcla.

Hobbock: SikaForce®-7888 L10 puede ser aplicado directamente desde hobbocks mediante la utilización de un equipo de bombeo tanto neumático como hidráulico utilizando mezcladores tanto estáticos como dinámicos.

No aplicar a temperaturas inferiores a 15 °C ni superiores a 30 °C. La temperatura óptima de aplicación se sitúa entre los 15 y 30 °C.

Si necesita asesoramiento acerca del adecuado sistema de bombeo por favor póngase en contacto con el Departamento de Ingeniería de Sika Industria.

Limpieza

SikaForce®-7888 L10 no curado puede ser eliminado de las herramientas e instrumentos con Sika® Remove-208, isopropanol, acetona, etc. Una vez curado, los restos

sólo pueden eliminarse mecánicamente.

Las manos y piel expuesta al producto se deben limpiar con toallita Sika Hand® Cleaner o un limpiador industrial y agua. No utilizar solventes.

Condiciones de almacenamiento

La resina y el endurecedor son sensibles a la humedad. Por lo tanto tienen que ser almacenados en los envases bien cerrados. Después de su uso cerrar inmediatamente.

La resina debe ser almacenada entre 5 y 30 °C. Debe ser agitada antes de su uso.

El endurecedor debe almacenarse entre 15 y 30 °C.

Durante la aplicación ambos componentes pueden estar expuestos a temperaturas por debajo de 0 °C como máximo durante 3 días. No usar si está cristalizado o los componentes no se han mezclado homogéneamente.

Más información

Existe a su disposición:

– Hojas de Seguridad e higiene

Tipos de envase

Componente A (Resina)	Hobbock 25 kg
Componente B (Endurecedor)	Hobbock 20 kg
Cartucho 2C + mezclador estático Sulzer 8,7 z	600 ml (componente A+B)

Bases

Todos los datos técnicos dados en esta hoja técnica se basan en ensayos de laboratorio. Las medidas de los datos actuales pueden variar por circunstancias fuera de nuestro control.

Información sobre salud y seguridad

Para información y consejo sobre la manipulación, almacenaje y manejo de productos químicos usados debe remitirse a la actual Hoja de Seguridad del producto la cual contiene datos de seguridad físicos, ecológicos y toxicológicos.

8.9. Annex 9: Reciclatge dels adhesius

8.9.1. Procediment experimental

Per poder reciclar els adhesius es segueix el següent procediment:

1. Triturat mecànic dels adhesius: En aquest primer punt es seleccionen mostres de material verge final que ja s'hagin estudiat i es trituren mitjançant un morter per aconseguir un polsim granulat de material.



Figura 125. Material verge triturat S3 IPDI 0.6.

2. A continuació es disposa aquest material en un motllo d'alumini de dimensions x el qual té les dues superfícies de contacte amb el material folrades amb tefló adhesiu per evitar que el material quedi adherit a l'alumini.
3. Conformat del material reciclat: En aquest punt i per tal d'aconseguir el material reciclat, s'introdueix el motlle a la premsa calefactorsa *Specac Atlas manual 15 T hydraulic hot-press* a una temperatura específica segons material (aquesta temperatura ha de ser una de les utilitzades en l'anàlisi de relaxació de tensions), durant un temps concret i a una pressió estipulada.

Per al material S3 IPDI 0.6 les condicions de l'assaig són:

- Temperatura: 190 °C
- Temps de l'assaig: 2 hores.
- Pressió a la que es sotmet el material: 5 tones que equival a 7.8 MPa.

Per al material S3 IPDI 0.4 les condicions de l'assaig són:

- Temperatura: 175 °C
- Temps de l'assaig: 2 hores.
- Pressió a la que es sotmet el material: 5 tones que equival a 7.8 MPa.

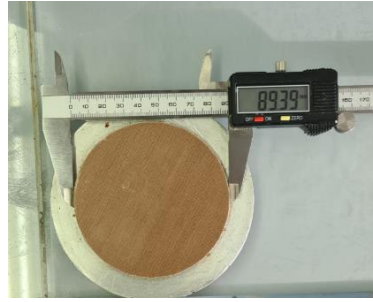


Figura 126. Mesures del motlle.



Figura 127. Premsa calefactora Specac Atlas manual 15 T hydraulic hot-press.

4. Un cop acabat el re-conformat, s'extreu el material del motlle i es deixa refredar a temperatura ambient. Aquest material obtingut és el reciclat.

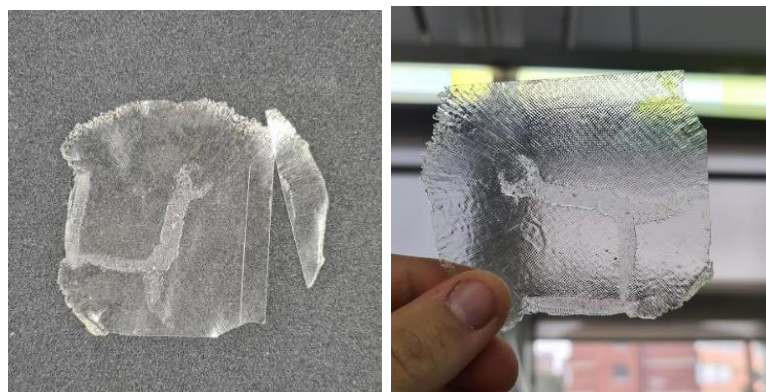


Figura 128. Material reciclat del S3 IPDI 0.6 obtingut després del re-conformat amb premsa.

5. Preparat de mostres i assajos: En aquest pas s'obtenen les mostres per assajar-les. Els assajos que es realitzaran a fi de determinar si els materials reciclats disposen de característiques comparables amb els materials verges són els següents:

- Anàlisi tèrmic amb DSC: Per comprovar que les característiques dels materials finals reciclats i verges concorden.
 - Anàlisi termomecànic amb DMA.
 - Assaig a tracció per comparar el comportament a tracció dels materials.
6. Si un cop analitzades les mostres de materials reciclats les propietats esmentades al punt 5 d'aquest procediment són comparables, es realitzarà un segon reciclat, i així fins que les propietats no siguin comparables.

6.9.2. Resultats obtinguts

En aquest sub-apartat es mostren en primer instant les diferents imatges dels materials obtinguts dels diferents reciclats realitzats.



Figura 129. Primer reciclat del material S3 IPDI 0.6



Figura 130. Segon reciclat del material S3 IPDI 0.6.

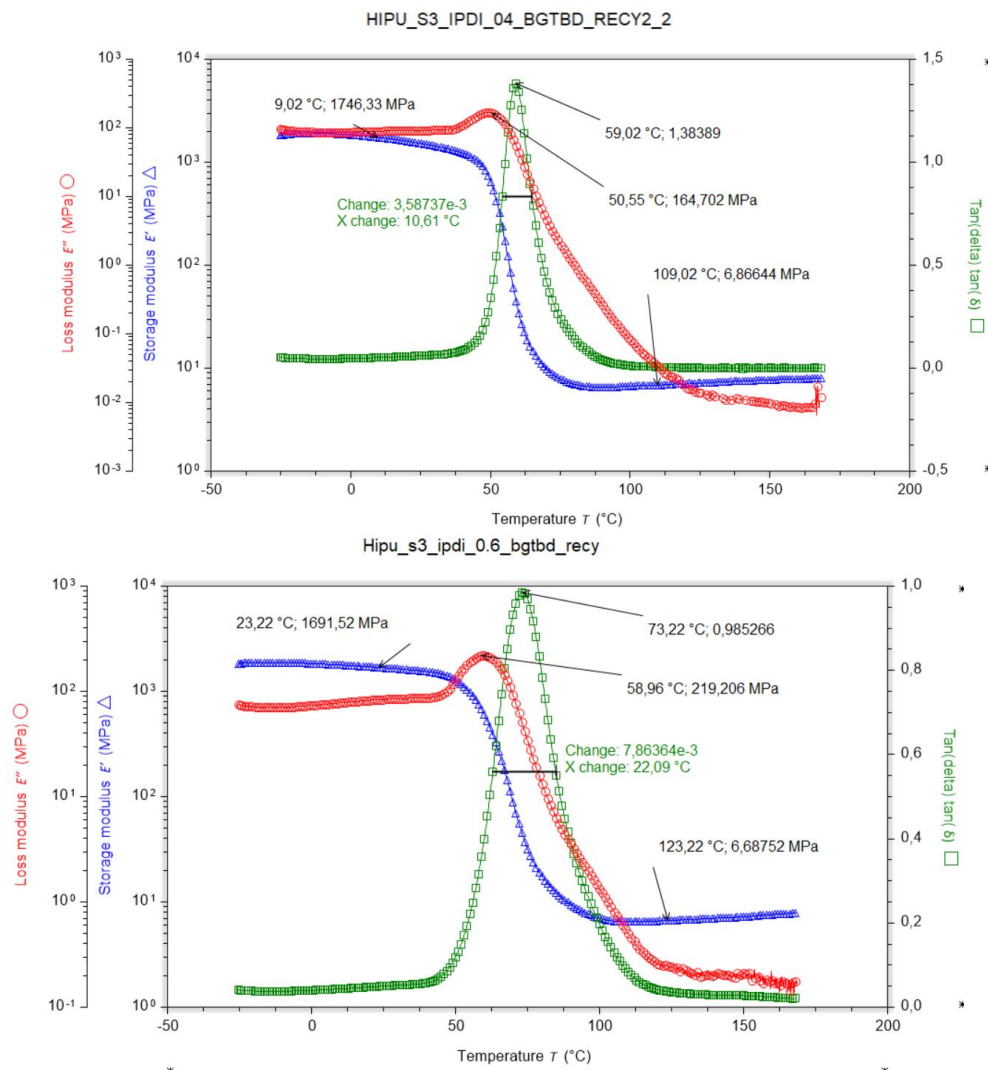


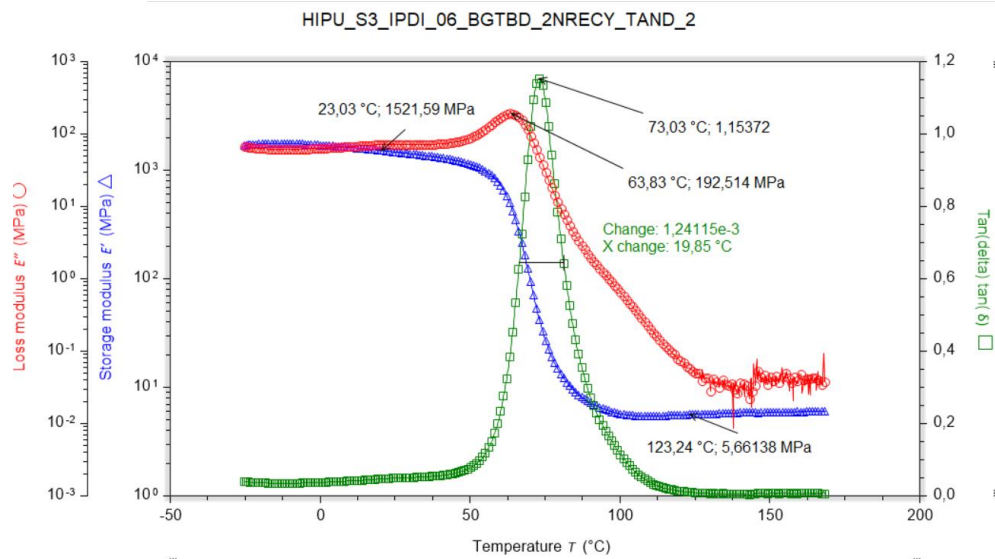
Figura 131. Tercer reciclat del material S3 IPDI 0.6.

Com es pot observar, el tercer reciclat genera un material molt fràgil i trencadís, impossible de caracteritzar i per aquest motiu no es va realitzar cap anàlisi del mateix.



Figura 132. Primer reciclat del material S3 IPDI 0.4.





Taula 32. Mesures de les provetes tipus V de materials reciclats.

Material	Mostra	e (mm)	w (mm)	Gauge length (mm)
S3 IPDI 0.4 1r reciclat	1	1.59	2.98	25.70
		1.6	2.89	
		1.61	2.83	
	Mitjana	1.60	2.90	
	2	1.62	3.01	23.40
		1.57	3.00	
		1.59	3.05	
	Mitjana	1.59	3.02	
	3	1.63	2.77	26.50
		1.62	2.77	
		1.62	2.8	
	Mitjana	1.62	2.78	
S3 IPDI 0.6 1r reciclat	1	1.40	2.82	27.58
		1.38	2.84	
		1.37	2.86	
	Mitjana	1.38	2.84	
	2	1.04	2.61	25.31
		1.03	2.43	
		1.01	2.53	
	Mitjana	1.03	2.52	
	3	1.26	2.73	26.94
		1.20	2.69	
		1.15	2.69	
	Mitjana	1.20	2.70	
4	1.07	3.24	26.60	
	1.04	3.08		
	1.12	3.15		
Mitjana	1.08	3.16		
S3 IPDI 0.6 2n reciclat	1	0.37	3.28	27.23
		0.37	3.33	
		0.38	3.42	
	Mitjana	0.37	3.38	
	2	0.24	3.21	27.21
		0.23	3.25	
		0.27	3.23	
	Mitjana	0.25	3.23	
	3	0.25	3.28	26.42
		0.26	3.33	
		0.28	3.42	
	Mitjana	0.25	3.38	

6.10. Annex 10: Proba recipient a pressió

6.10.1. Enganxat i connexió de galgues

Aquest procediment ha estat extret del guió de PRÀCTICA 4. Extensometria I. Preparació i col·locació de galgues extensomètriques del GEM.

Preparació de la Superfície

L'objectiu d'aquesta part és preparar la superfície per què quedi neta, lliure d'imperficcions físiques i químicament adequada. Consta de diferents parts en funció de com es troba la superfície on encolarem la galga. Normalment es comença amb una primera etapa de neteja general on s'elimina pintura, òxid o altre contaminant. S'elimina, a continuació, qualsevol tipus de protuberància o imperfecció mecànica i es neteja de greix o productes químics. D'aquestes etapes prèvies no totes són necessàries amb la platina del laboratori. Per això es procedirà amb les següents etapes:

1. **Neteja de la superfície** amb acetona per fer una neteja superficial.

2. **Polir de la superfície amb paper de vidre.** Amb això es millorarà la posterior adhesió entre la galga i la platina. S'utilitzarà paper de vidre de gruix decreixent (començant amb el número 2 per anar disminuint progressivament fins al número 00). Sempre s'intentarà polir a $\pm 45^\circ$ de la direcció de mesura de la galga.

3. **Neteja fina.** S'ha d'eliminar qualsevol residu de paper de vidre o pols generat en l'etapa anterior. Per això utilitzarem gasa, o paper que no deixi cap residu, impregnat en acetona. La superfície ha de quedar ben seca i lliure de residus greixosos.

4. **Neutralització de la superfície** per a eliminar els residus àcids que poden impedir el correcte encolat de les galgues. Amb un bastonet de cotó impregnat en amoníac rebaixat, aconseguirem que el pH de la superfície sigui l'adequat. Aquesta etapa pot repetir-se després del marcat de referència si ha estat laboriós.

Marcat de la Superfície

Aquesta etapa s'ha de procurar fer sense contaminar la zona netejada i preparada anteriorment. Per això, si cal, després del marcat, es pot repetir el pas 1 de neteja amb acetona i el pas 4 de neutralització.

L'etapa del marcat té com a finalitat poder alinear correctament les galgues en la direcció de mesura en l'etapa d'encolat. En el nostre cas, el marcat serà en la direcció axial i transversal, per poder centrar perfectament les galgues amb les senyals que porta d'alineació. S'utilitza normalment un llapis dur o una punta de traçar. S'ha de procurar que les marques no alterin la superfície on s'encolaran les galgues i que quedin fora de la zona de col·locació de la galga per a estar segurs de que no interferirà en la mesura.

Encolat de les Galgues

En primer lloc es col·locaran les galgues i els terminals de connexió sobre una superfície neta i seca (en el nostre cas el mirall ben net del maletí). És important que la part posterior de la galga (superfície d'adhesió) estigui sobre el mirall. Per no engreixar o embrutar les galgues caldrà utilitzar les pinces. La distància dels terminals a la galga serà d'uns 2 mm i alineats amb les galgues.

A continuació, i utilitzant una tira de cinta adhesiva, s'agafaran les galgues i els terminals amb un angle de 45° (veure Figura (a)). Es disposarà la cinta adhesiva amb les galgues sobre la superfície marcada de la platina (veure Figura (b)) vigilant que quedin perfectament alineades.

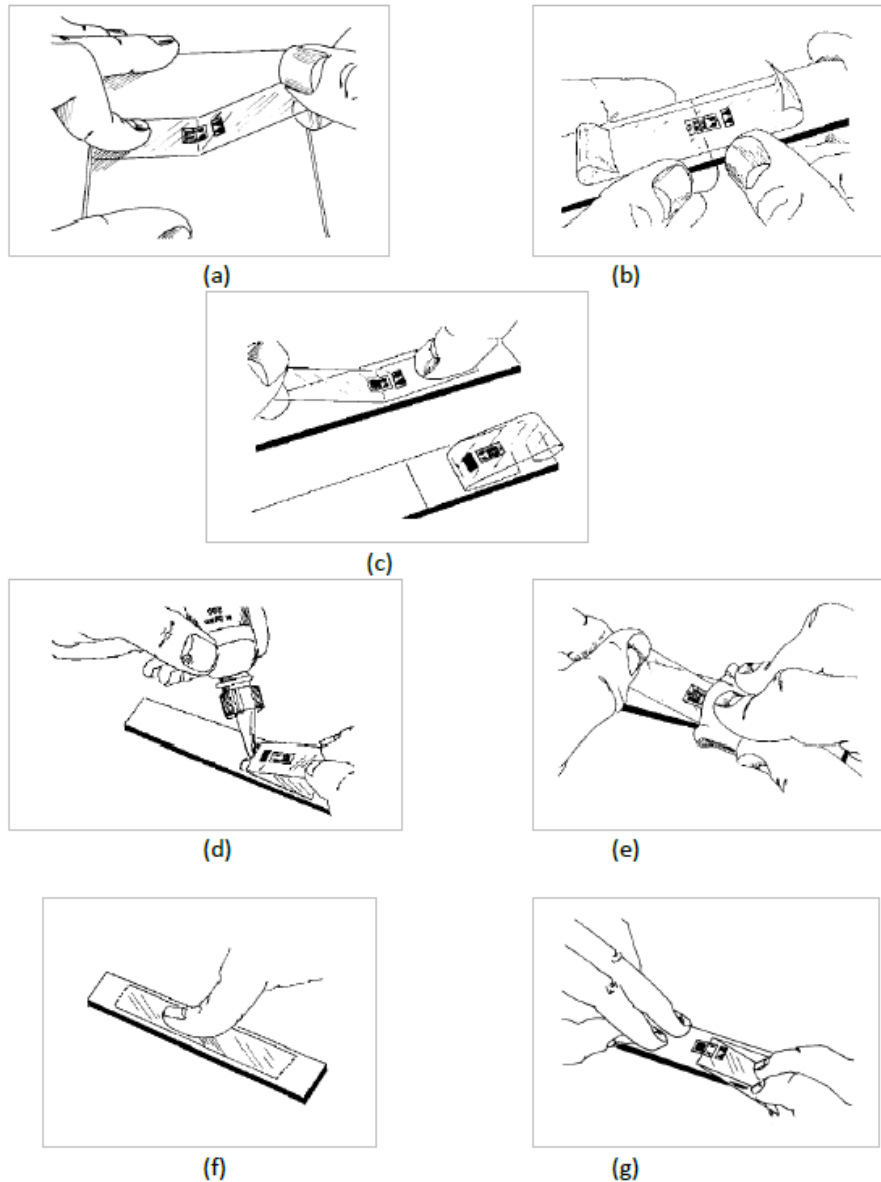


Figura 133. Procediment d'encolat de les galgues.

S'aixeca la cinta adhesiva amb la galga i es doblegarà sobre si mateixa de tal manera que la galga i el terminal quedin exposats amb la part a encolar cap amunt (veure Figura (c)).

S'aplica, a continuació, una capa molt fina de catalitzador sobre la superfície a encolar de la galga i terminals. Esperarem 1 minut. Per aplicar l'adhesiu s'agafa la cinta adhesiva i s'apliquen unes gotes d'adhesiu en la unió entre la cinta i la platina (Figura (d)). Immediatament estirem la cinta adhesiva i amb un tros de paper de tefló o amb una goma d'esborrar, es fa pressió per estendre ben bé l'adhesiu (Figura (e)). Totalment estès l'adhesiu, es farà pressió durant 1 minut (es important seguir les instruccions del fabricant de l'adhesiu) sobre la galga i els terminals amb el dit o amb la goma d'esborrar (Figura (f)). Després de com a mínim dos minuts, es podrà retirar la cinta adhesiva de la galga. Per això s'estirarà de manera progressiva i lentament totalment doblegada sobre si mateixa (Figura (g)).

6.10.2. Tensions en un recipient a pressió i llei de Laplace

La llei de Laplace és un principi que descriu la relació entre la tensió, la pressió i el radi d'una superfície corba, com un recipient a pressió de paret prima. Aquesta llei és especialment important en l'enginyeria de recipients a pressió, així com en camps com la medicina (per exemple, per descriure la tensió en la paret dels vasos sanguinis).

La llei de Laplace per a un recipient cilíndric a pressió es pot expressar en termes de les tensions en les parets del recipient:

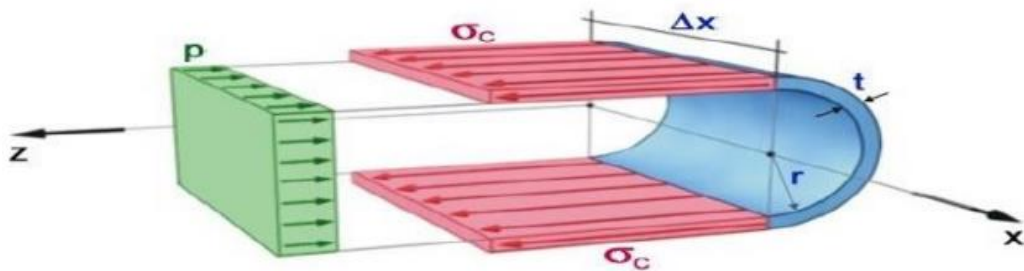
Tensions circumferencials (σ_c)

La tensió circumferencial, també coneguda com a tensió tangencial o de circumferència, és la tensió que actua al llarg de la circumferència del recipient. La seva fórmula és:

$$\sigma_c = P \cdot \frac{r}{t} \quad (44)$$

On:

- σ_c és la tensió circumferencial.
- P és la pressió interna.
- r és el radi intern del recipient.
- t és el gruix de la paret del recipient.



Planteando el equilibrio en z :

$$\sigma_c(2t \Delta x) = p(2r \Delta x)$$

De donde el esfuerzo circumferencial será:

$$\sigma_c = \frac{pr}{t}$$

Figura 134. Equilibri de tensions del pla x-z.

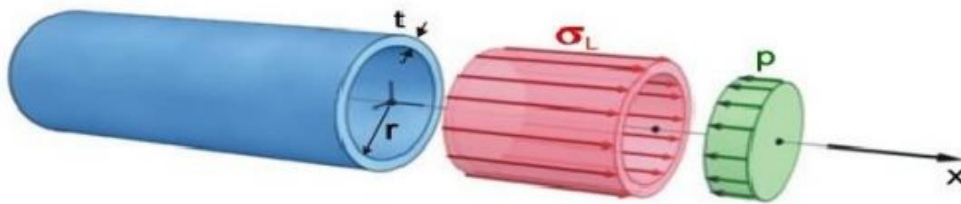
Tensions longitudinals (σ_l)

La tensió longitudinal és la tensió que actua al llarg de l'eix longitudinal del recipient. La seva fórmula és:

$$\sigma_l = P \cdot r / (2 \cdot t) \quad (45)$$

On:

- σ_l és la tensió longitudinal.
- P és la pressió interna.
- r és el radi intern del recipient.
- t és el gruix de la paret del recipient.



La presión y el esfuerzo longitudinal actúa sobre área iguales a πr^2 y $2\pi r t$ respectivamente. Por tanto la ecuación de equilibrio en x será:

$$\sigma_L (2\pi r t) = p(\pi r^2)$$

Luego es esfuerzo longitudinal será:

$$\sigma_L = \frac{p r}{2t}$$

Figura 135. Equilibri de tensions del pla x-y.

Relació entre les tensions circumferencials i longitudinals segons la llei de Laplace

Segons la llei de Laplace, la tensió circumferencial és el doble de la tensió longitudinal en un recipient cilíndric a pressió. Això es pot veure clarament comparant les dues fórmules:

$$\sigma_c = 2 \cdot \sigma_l \quad (46)$$

Aquesta relació es deriva del fet que la pressió interna actua en totes direccions dins del recipient, però la distribució de la tensió en la paret varia depenent de la direcció de l'aplicació de la pressió. En altres paraules, la tensió que s'exerceix al llarg de la circumferència del recipient és més gran que la que s'exerceix al llarg del seu eix longitudinal.

Tota aquesta informació sobre la llei de Laplace en recipients a pressió s'ha extret del següent document: [Presentación de PowerPoint \(uns.edu.pe\)](http://uns.edu.pe)

6.11. Annex 11: Índex de taules i figures**ÍNDIX DE FIGURES**

Figura 1. Estructura de polímers termoplàstics i termoestables [5].	5
Figura 2. Logaritme de la viscositat en funció de la temperatura en funció de T_g respecte T_v	7
Figura 3. Reaccions de bescanvi en els materials d'aquest treball on a) transesterificació i b) transtiocarbamoilació.	7
Figura 4. Esquema del procés seqüencial del curat dual.	9
Figura 5. a) Reacció tiol-isocianat; b) Reacció tiol-epoxi.	10
Figura 6. Parts d'una unió adhesiva. Font: ingeniero-adhesivos.blogspot.com	11
Figura 7. Cohesió i adhesió d'una unió adhesiva.[20]	11
Figura 8. Tipus de fallada dels adhesius.[21]	12
Figura 9 Tipus d'esforços que suporten les unions adhesives. [21]	14
Figura 10. Tipus d'unions adhesives [21].	15
Figura 11. Cinètica del primer curat del material S3_IPDI_0.4 obtinguda amb l'espectròmetre d'IR.	22
Figura 12. Conversió del grup isocianat durant la primera etapa de curat en el material S3_IPDI_0.4.	23
Figura 13. Procés de curat del material S3 IPDI 0.4.	24
Figura 14. Espectres dels materials finals comparats.	24
Figura 15. Gràfic teòric que es pretén obtenir del material intermedi amb DSC.	26
Figura 16. Gràfic teòric que es pretén obtenir del material final amb DSC.	27
Figura 17. Corbes obtingudes per DSC dels materials intermedis.	28
Figura 18. Corbes obtingudes dels DSC dels materials finals.	30
Figura 19. Temperatura de transició vítria dels diferents materials (intermedis blau i finals taronja) segons rati.	31
Figura 20. Gràfic TGA (superior) i DTGA (inferior) dels materials finals segons rati crític.	32
Figura 21. Gràfic característic d'assaig amb DMTA segons ISO 6721-11.	35
Figura 22. TA instruments DMA850 i refrigerador (esquerra) i clamp de tracció (dreta).	36
Figura 23. Resultats obtinguts amb rati 0.2 (esquerra) i 0.4 (dreta).	37
Figura 24. Resultats obtinguts amb rati 0.5 (esquerra) i 0.6 (dreta).	37
Figura 25. Resultats obtinguts amb rati 0.8.	37
Figura 26. Evolució del mòdul d'emmagatzematge (superior) i la $\tan \delta$ (inferior) en front la temperatura per tots els materials obtinguts.	38
Figura 27. Assaig de relaxació de tensions on es pot observar una deformació constant en el temps.	41
Figura 28. Gràfic obtingut de l'assaig de relaxació de tensions.	41
Figura 29. Gràfic de comportament esperat de les relaxacions.	42
Figura 30. Gràfic esperat de la regressió lineal. A és el pendent i B és la ordenada. ...	43
Figura 31. Assaig de fluència on es pot observar una tensió constant en el temps.	44
Figura 32. Gràfic obtingut de l'assaig de fluència dels materials.	44
Figura 33. Gràfic esperat del assaig de fluència continu del material.	45
Figura 34. Representació viscositat envers temperatura per trobar la T_v (dreta) i Representació del diagrama de fragilitat d'Angell (esquerra)	46
Figura 35. Corbes de relaxació normalitzades obtingudes per al rati tiol-isocianat 0.6 amb el 37% de relaxació relativa marcat.	48
Figura 36. Corbes de relaxació normalitzades obtingudes per al rati tiol-isocianat 0.5 amb el 37% de relaxació relativa marcat.	49

Figura 37. Corbes de relaxació normalitzades obtingudes per al rati tiol-isocianat 0.4 amb el 37% de relaxació relativa marcat.	49
Figura 38. Relació d'Arrhenius per als tres materials.....	50
Figura 39. Resultats de l'assaig de fluència del material amb rati 0.4.	52
Figura 40. Resultats de l'assaig de fluència del material amb rati 0.6.	52
Figura 41. Gràfic de $\log_{10}(\text{Viscositat})$ envers Temperatura del material amb rati 0.4 (superior) i amb rati 0.6 (inferior).....	53
Figura 42. Gràfic de fragilitat d'Angell del material amb rati 0.4 (esquerra) i amb rati 0.6 (dreta), amb la referència de Sil·lica.	54
Figura 43. Reòmetre Discovery HR-20 TA Instruments (esquerra) i plats per realitzar les anàlisis (dreta).....	56
Figura 44. Resultats de la prova de viscositat inicial (superior) i intermitja (inferior) del material amb rati 0.4.....	57
Figura 45. Resultats de la prova de viscositat inicial del material amb rati 0.6.....	58
Figura 46. Evolució del mòdul d'emmagatzematge (G') i del mòdul de pèrdues (G'') en funció del temps a diferents freqüències (0.5 Hz, 1.75 Hz i 3 Hz) obtinguts durant el procés de segon curat del material amb rati 0.4.....	59
Figura 47. Evolució del mòdul d'emmagatzematge (G') i del mòdul de pèrdues (G'') en funció del temps a diferents freqüències (0.5 Hz, 1.75 Hz i 3 Hz) obtinguts durant el procés de curat del material amb rati 0.6.	59
Figura 48. Gràfic teòric de l'assaig de tracció en funció del tipus de material polimèric.	60
Figura 49. Gràfic teòric d'un assaig de tracció amb els punts característics marcats. ..	62
Figura 50. Màquina de tracció Shimadzu AGS-X amb mordasses grans.....	64
Figura 51. Mostres del material S3 IPDI 0.6 després de l'assaig.....	65
Figura 52. Gràfic tensió-deformació del material amb rati 0.4 obtingut de l'assaig a tracció.....	65
Figura 53. Gràfic tensió-deformació del material amb rati 0.6 obtingut de l'assaig a tracció.....	66
Figura 54. Comparació tensió-deformació dels dos materials estudiats.....	66
Figura 55. Gràfic que es pretén obtenir de l'assaig de cisallament (Lap-shear) d'unions adhesives.	68
Figura 56. Unió a solapament simple de platines per assajar a cisallament.	69
Figura 57. Assaig teòric de resistència envers cisallament amb unió solapada simple, assegurant la simetria.	69
Figura 58. Abrasió de les platines (esquerra) i platines amb la superfície preparada (dreta).	71
Figura 59. Material intermedi del rati 0.6 amb espessor de 0.2mm (esquerra) i col·locació del mateix sobre la pletina (dreta).	71
Figura 60. Motllo de tefló utilitzat per assegurar la simetria i alineació de les platines.	72
Figura 61. Platines amb material S3 IPDI 0.6 subjectades per mordasses.....	72
Figura 62. Proveta perfectament alineada i llesta per ser assajada.	72
Figura 63. Proveta de material amb rati 0.5 després de ser assajada on es pot observar el tipus de fallada del material.....	73
Figura 64. Gràfic força-desplaçament de la unió adhesiva del material amb rati 0.4 obtingut de l'assaig de cisallament.....	74
Figura 65. Gràfic força-desplaçament de la unió adhesiva del material amb rati 0.5 obtingut de l'assaig de cisallament.....	74
Figura 66. Gràfic força-desplaçament de la unió adhesiva del material amb rati 0.6 obtingut de l'assaig de cisallament.....	75
Figura 67. Latència materials intermedis del adhesiu S3 IPDI 0.6.	81
Figura 68. Latència materials intermedis del adhesiu S3 IPDI 0.4.	81

Figura 69. Vials amb els dos components a l'inici de la prova.....	82
Figura 70. Resultats obtinguts del DSC del primer curat del material obtingut de les parts A i B després de diversos períodes de temps en setmanes.....	83
Figura 71. Procediment experimental per reciclar els adhesius.	84
Figura 72. Comparació material final i material reciclat del S3 IPDI 0.4.	85
Figura 73. Comparació material final i materials reciclats del S3 IPDI 0.6.	85
Figura 74. Comparació resultats primer reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.6.....	86
Figura 75. Comparació resultats primer reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.4.....	86
Figura 76. Comparació resultats primer reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.6.....	86
Figura 77. Comparació resultats primer reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.4.....	87
Figura 78. Gràfic tensió-deformació del material del primer reciclat amb rati 0.6 obtingut de l'assaig a tracció.	88
Figura 79. Gràfic tensió-deformació del material del primer reciclat amb rati 0.4 obtingut de l'assaig a tracció.....	88
Figura 80. Comparació resultats primer i segon reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.6.....	90
Figura 81. Comparació resultats primer i segon reciclat amb material verge del material S3 IPDI 0.6.....	90
Figura 82. Resultats assaig de tracció del material obtingut del segon reciclat del material S3 IPDI 0.6.....	91
Figura 83. Assaig de cisallament de les provetes S3 IPDI 0.6 amb càmera tèrmica. ...	94
Figura 84. Corbes obtingudes de l'assaig de cisalla a 180N a diferents temperatures..	94
Figura 85. Temps en que tarda en desmantellar-se a diferents temperatures i a una força de 180N.	95
Figura 86. Màquina de tracció amb càmera tèrmica instal·lada.	95
Figura 87. Resultats assaig de tracció a 80 °C del material S3 IPDI 0.6.....	96
Figura 88. Cantimplora seccionada i amb esquerdes per reparar (esquerra), material intermedi aplicat a les esquerdes (dreta).....	97
Figura 89. Resultats de la prova de precipitació durant el curat.	97
Figura 90. Procediment d'enganxat i connexionat de la galga extensiomètrica.	97
Figura 91. Equip P3 (Vishay Measurements) i connexió ¼ de pont amb 3 fils, cada canal representa una deformació (longitudinal o circumferencial).....	98
Figura 92. Connexió final per realitzar l'experiment.	98
Figura 93. Esquerda reparada per l'assaig de pressió.....	98
Figura 94. Galga enganxada a la línia d'acció de l'esquerda.....	100
Figura 95. Prova de simulació d'unions de canonades.....	102
Figura 96. Diagrama d'esforços de l'experiment realitzat i tensió generada al collarí per flexió pura.	102
Figura 97. Adhesió de superfícies amb angles aguts.	103
Figura 98. Adhesió de superfícies irregulars.	103
Figura 99. Epi's necessaris al laboratori.	112
Figura 100. Diferents elements auxiliars necessaris.	113
Figura 101. Exemple de gràfic típic obtingut d'un anàlisi amb IR.	114
Figura 102. Equip Jasco FTIR/6700 utilitzat.	115
Figura 103. Gràfic resum de la corba del DSC amb els punts característics.	118
Figura 104. Tg del material com el punt mig entre la tangent de la corba i el canvi d'entalpia.	119

Figura 105. Gràfic que es pretén obtenir del experiment TGA (esquerra), gràfic DTGA (dreta).	120
Figura 106. Mettler Dsc 3+ (esquerra) i Mettler TGA2 (dreta).	121
Figura 107. Càpsules per DSC.	121
Figura 108. Balança Mettler Toledo AX 105.	122
Figura 109. Sensor intern del forn on es col·loca la càpsula.	122
Figura 110. Càpsules de ceràmica per TGA.	123
Figura 111. Tensió aplicada i deformació generada en funció del temps.	124
Figura 112. Mesures necessàries que s'han d'introduir al programa de l'equip.	126
Figura 113. Inserció de la proveta a l'equip.	126
Figura 114. 1r Curat material S3 IPDI 0.4 on no s'observa creuament.	135
Figura 115. 2n Curat material S3 IPDI 0.4 on s'observa creuament i pèrdua de propietats de la tandelta.	136
Figura 116. Curat complet material S3 IPDI 0.6 on s'observa el creuament a la primera etapa de curat. El curat total s'observa a la segona rampa de temperatura.	136
Figura 117. Gràfic tensió-deformació obtingut d'un assaig de tracció.	137
Figura 118. Dimensions de les provetes en funció del tipus, segons ASTM D-638.	139
Figura 119. Taula de velocitats d'assaig en funció del tipus de proveta segons ASTM D-638.	140
Figura 120. Mostra col·locada a les mordasses, respectant els punts de recolzament i el centrat de la mostra.	141
Figura 121. Dimensions normalitzades de les provetes segons UNE-EN 1465.	144
Figura 122. Resultats de les provetes de material amb rati 0.6. S'observa una fallada de tipus mixta que tendeix a adhesiva.	147
Figura 123. Resultats de les provetes de material amb rati 0.4. S'observa una fallada de tipus mixta que tendeix a adhesiva.	148
Figura 124. Resultats de les provetes de material amb rati 0.5. S'observa una fallada de tipus mixta que tendeix a adhesiva.	148
Figura 125. Material verge triturat S3 IPDI 0.6.	156
Figura 126. Mesures del motllo.	157
Figura 127. Premsa calefactora Specac Atlas manual 15 T hydraulic hot-press.	157
Figura 128. Material reciclat del S3 IPDI 0.6 obtingut després del re-conformat amb premsa.	157
Figura 129. Primer reciclat del material S3 IPDI 0.6.	158
Figura 130. Segon reciclat del material S3 IPDI 0.6.	158
Figura 131. Tercer reciclat del material S3 IPDI 0.6.	158
Figura 132. Primer reciclat del material S3 IPDI 0.4.	159
Figura 133. Procediment d'encolat de les galgues.	163
Figura 134. Equilibri de tensions del pla x-z.	164
Figura 135. Equilibri de tensions del pla x-y.	165

INDEX DE TAULES

Taula 1. Components utilitzats en la preparació dels materials.	18
Taula 2. Quantitats de cada compost segons formulació.	19
Taula 3. Percentatge en pes de cada component a cada formulació.	19
Taula 4. Resum de resultats obtinguts de la caracterització tèrmica dels materials intermedis per DSC.	29
Taula 5. T_g dels materials intermedis i finals en funció del rati tiol-isocianat.	31
Taula 6. Resultats obtinguts de la caracterització per TGA dels materials.	32
Taula 7. Propietats termomecàniques de cada formulació.	39
Taula 8. Temps de relaxació a diferents temperatures d'assaig pels diferents materials	50
Taula 9. Resultats d'energia d'activació, T_v (segons equacions 7 i 8 de la llei de Maxwell) i paràmetres d'ajust d'Arrhenius de les diferents mostres.	50
Taula 10. Resultats i característiques obtinguts dels gràfics dels gràfics $\text{Log}_{10}(\text{Viscositat})$ -Temperatura.	53
Taula 11. Resum de resultats de les viscositats obtingudes.	58
Taula 12. Taula resum de resultats de temps que triga la mostra en curar-se segons programa de temperatura.	59
Taula 13. Resultats obtinguts dels assajos de tracció de cada material i proveta.	67
Taula 14. Valors representatius de cada material.	67
Taula 15. Resum dels resultats obtinguts de les provetes assajades.	75
Taula 16. Resultats estadístics de força, tensió i desplaçament dels assajos de cisallament dels diferents materials.	76
Taula 17. Adhesius creats per Francesc Bustamante al TFM: CARACTERITZACIÓ D'UNIONS ADHESIVES OBTINGUDES MITJANÇANT TÈCNiques DE CURAT DUAL PER APLICACIONS ESTRUCTURALS A BAIXA TEMPERATURA, 2019, FuncMat.	77
Taula 18. Adhesius creats per Laura Molina al TFM: ADHESIVOS FUNCIONALES BASADOS EN MATERIALES VITRIMÉRICOS, 2022, FuncMat.	77
Taula 19. Adhesius creats per David Santiago [25].	77
Taula 20. Adhesius creats per Pere Verdugo [26].	78
Taula 21. Propietats dels adhesius comercials Loctite® EA 9364, BETAMATE® 2098 i SikaForce® 7888 L10. Fitxes de seguretat a l'Annex 8.	78
Taula 22. Propietats dels adhesius dissenyats en aquest projecte.	79
Taula 23. Resultats obtinguts de l'anàlisi termomecànic del primer reciclat comparat amb el material verge.	87
Taula 24. Valors representatius mitjans de l'assaig de tracció dels materials obtinguts al primer reciclat.	89
Taula 25. Resultats obtinguts de l'anàlisi termomecànic del primer i segon reciclat del material S3 IPDI 0.6.	90
Taula 26. Valors representatius mitjans de l'assaig de tracció dels materials obtinguts al primer i segon reciclat del material S3 IPDI 0.6.	91
Taula 27. Resultats de l'assaig de pressió de la cantimplora sense esquerra.	99
Taula 28. Resultats de l'assaig de pressió de la cantimplora amb esquerra reparada.	100
Taula 29. Resultats de l'assaig de pressió de la cantimplora amb esquerra reparada i galga a la línia d'acció de l'esquerra.	101
Taula 30. Mesures de les provetes assajades.	142
Taula 31. Mesures d'espessor d'adhesiu real de les diferents provetes creades i assajades.	147
Taula 32. Mesures de les provetes tipus V de materials reciclats.	161