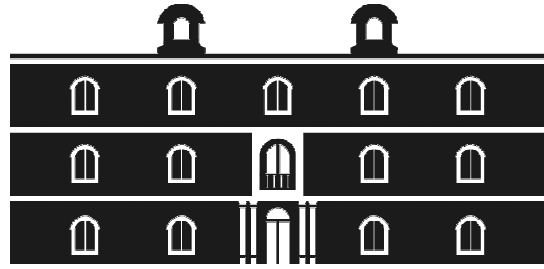




Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Caracterización Térmica y Mecánica de Nuevos Nanocomposites Reforzados con Nanotubos de Carbono

Titulación: Ingeniería Industrial
Alumno: Jorge Lizana Garrido
Director/codirector: Francisco José Carrión Vilches
María Dolores Bermúdez
Olivares

Cartagena, 11 de Junio de 2010

Dr. Francisco José Carrión Vilches y Dra. María Dolores Bermúdez Olivares,
profesores del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación de la
Universidad Politécnica de Cartagena,

Certifican:

Que D. Jorge Lizana Garrido ha realizado bajo su dirección el presente Proyecto
Fin de Carrera, titulado “Caracterización Térmica y Mecánica de Nuevos
Nanocomposites Reforzados con Nanotubos de Carbono”.

Y para que conste, a los efectos oportunos, firman el presente certificado en
Cartagena a 11 de Junio de 2010.

Fdo. Francisco José Carrión Vilches

Fdo. M^a Dolores Bermúdez Olivares

Índice de contenidos

Lista de abreviaturas.....	1
Lista de figuras	3
Lista de tablas	7
1. Introducción	9
1.1. Viscoelasticidad en polímeros	12
1.1.1. Introducción.....	13
1.1.2. Modelos mecánicos	14
1.1.3. Módulo de relajación viscoelástico	15
1.1.4. Fluencia viscoelástica.....	16
1.1.5. Equivalencia tiempo - temperatura.....	19
1.1.6. Propiedades dinámicas.....	20
1.2. Técnicas de análisis térmico en polímeros	21
1.2.1. Análisis dinámico mecánico (DMA)	22
1.2.2. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	31
1.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	32
1.3. Nanotubos de carbono y nanocomposites.....	33
1.3.1. Introducción.....	33
1.3.2. Historia.....	34
1.3.3. Estructura de los nanotubos.....	34
1.3.4. Propiedades de los nanotubos	37
1.3.5. Métodos de obtención	38
1.3.6. Aplicaciones de los nanotubos	39

1.3.7. Nanocomposites.....	41
1.4. Antecedentes	41
1.4.1. Materiales utilizados.....	42
1.4.2. Análisis dinámico mecánico.....	43
2. Objetivos.....	45
3. Materiales y equipos.....	47
3.1. Materiales	48
3.1.1. Poliestireno (PS).....	48
3.1.2. Polimetilmetacrilato (PMMA).....	52
3.1.3. Líquido iónico.....	57
3.1.4. Nanotubos de carbono	61
3.2. Equipos utilizados en la preparación de materiales	62
3.2.1. Molino.....	62
3.2.2. Horno	63
3.2.3. Extrusora.....	63
3.2.4. Inyectora	65
3.3. Equipos utilizados en la caracterización.....	68
3.3.1. Calorímetro diferencial de barrido.....	68
3.3.2. Termobalanza	69
3.3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	70
3.3.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	71
3.4. Equipos utilizados en ensayos	71

3.4.1. Analizador dinamo - mecánico	71
4. Métodos experimentales	78
4.1. Obtención de probetas	79
4.1.1. Modificación de nanotubos con líquidos iónicos	79
4.1.2. Preparación de los nanocomposites de PS y PMMA.....	80
4.2. Parámetros utilizados en la caracterización físico - química	82
4.2.1. Calorimetría diferencial de barrido	82
4.2.2. Análisis termogravimétrico.....	83
4.2.3. Análisis dinámico mecánico.....	84
4.3. Parámetros utilizados en la caracterización estructural	88
4.3.1. Microscopía electrónica de barrido.....	88
5. Análisis y discusión de resultados.....	90
5.1. Introducción	91
5.2. Caracterización térmica	91
5.2.1. Calorimetría diferencial de barrido	91
5.2.2. Análisis termogravimétrico.....	93
5.3. Determinación de propiedades viscoelásticas: DMA.....	96
5.3.1. Determinación de la T_g	96
5.3.2. Ensayos multifrecuencia	102
5.3.3. Energías de activación	106
5.3.4. Curvas maestras.....	110

6. Conclusiones.....	112
6.1. Introducción	115
6.2. Caracterización térmica	115
6.3. Propiedades viscoelásticas.....	116
Referencias bibliográficas	118

Lista de abreviaturas

PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PET	Polietilentereftalato
PC	Policarbonato
PF	Resina fenol formaldehído
RE	Resina epoxi
HDPE	Polietileno de alta densidad
PEO	Polióxido de etileno
PB	Polibuteno
PMMA	Polimetilmetacrilato
SAN	Estireno – acrilonitrilo
ABS	Acrilonitrilo – butadieno – estireno
HIPS	Poliestireno de alto impacto
EPS	Poliestireno expandible
MMA	Metacrilato de metilo
σ	Tensión
ε	Deformación
D	Docilidad de fluencia
E	Módulo de relajación
t	Tiempo
η	Coefficiente de viscosidad
τ	Tiempo de relajación
δ	Ángulo de desfase
p	Fuerza
T	Temperatura
T_g o T_α	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
T_γ	Temperatura de transición gamma
T_β	Temperatura de transición beta
a_T	Factor de desplazamiento
ω	Frecuencia
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
E^*	Módulo complejo
$\tan \delta$	Factor de pérdida

NT	Nanotubo de carbono
SWNT	Nanotubo de carbono de pared única
MWNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple
DWNT	Nanotubo de carbono de pared doble
PCNF	Nanofibras de carbono
C_h	Vector quiral
ϑ	Ángulo quiral
d_t	Diámetro del nanotubo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
XRD	Difracción de rayos X
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
SEM	Microscopía electrónica de barrido
FESEM	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
DMA	Análisis dinámico mecánico
WLF	Williams-Landel-Ferry
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
A	Fragilidad
E_a	Energía de activación
R	Constante universal de los gases perfectos
f	Frecuencia
T_{onset}	Temperatura de onset
TTS	Principio de superposición tiempo – temperatura
LI	Líquido iónico
C_p	Capacidad calorífica
NTm	Nanotubos de carbono modificados con líquido iónico
PS+NT	PS reforzado con nanotubos de carbono
PS+NTm	PS reforzado con nanotubos de carbono modificados
PMMA+NT	PMMA reforzado con nanotubos de carbono
PMMA+NTm	PMMA reforzado con nanotubos de carbono modificados

Lista de figuras

Figura 1.1: Carga frente a tiempo, donde la carga es aplicada instantáneamente a un tiempo t_a y se retira a t_r . Para el ciclo de carga tiempo en (a), la deformación frente al tiempo para una respuesta totalmente elástica (b), viscoelástica (c), y viscosa (d).

Figura 1.2: Modelos viscoelásticos de Maxwell (izquierda) y Voigt - Kelvin (derecha).

Figura 1.3: Variación del módulo de relajación con el tiempo.

Figura 1.4: Variación del módulo de relajación con el tiempo.

Figura 1.5: Zonas de comportamiento mecánico de un polímero.

Figura 1.6: Construcción de la curva maestra a partir de las curvas de módulo obtenidas a distintas temperaturas, mediante el método de los factores de desplazamiento.

Figura 1.7: Comportamiento de un material perfectamente elástico.

Figura 1.8: Comportamiento de un material perfectamente viscoso.

Figura 1.9: Comportamiento de un polímero real.

Figura 1.10: Relación entre módulo real, imaginario y complejo.

Figura 1.11: Modelo del cigüeñal.

Figura 1.12: Transiciones de un polímero.

Figura 1.13: Métodos de obtención de la T_g .

Figura 1.14: Variación frecuencial de la evolución de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura.

Figura 1.15: Representación tipo Arrhenius de las distintas T_g .

Figura 1.16: Energía de activación.

Figura 1.17: Curvas maestras de E' , E'' y $\tan \delta$.

Figura 1.18: Imagen de nanotubos de carbono vistos al TEM.

Figura 1.19: SWNT (izquierda) y MWNT (derecha).

Figura 1.20: Tipos de NT de pared simple, a) quiral, b) en forma de sillón, c) en zig-zag.

Figura 1.21: Nanobud.

Figura 1.22: Sección de un nanotubo de pared múltiple.

Figura 3.1: Estructura molecular del PS.

Figura 3.2: Estructura molecular del polimetilmetacrilato.

Figura 3.3: Estructura molecular del LI L108.

Figura 3.4: Molino RETSCH ZM200.

Figura 3.5: Extrusora LEISTRITZ ZSE18 HP.

Figura 3.6: Inyectora DEU 250H55 mini VP.

Figura 3.7: Diseño general de una inyectora.

Figura 3.8: Probeta inyectada y canal de alimentación.

Figura 3.9: Calorímetro 822e de Mettler-Toledo.

Figura 3.10: Termobalanza Mettler-Toledo TGA 1HT.

Figura 3.11: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI NOVA
200 NanoLab

Figura 3.12: Analizador dinamo-mecánico TA Q800.

Figura 3.13: Partes del DMA Q800.

Figura 3.14: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el
modo multifrecuencia.

Figura 3. 15: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el
modo multitensión.

Figura 3. 16: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el
modo creep/relajación de tensiones.

Figura 3. 17: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el
modo rampa de tensión/deformación.

Figura 3. 18: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el
modo tensión/deformación constante.

Figura 3.19: Modos de flexión a tres puntos (izquierda) y en viga biempotrada
(derecha).

Figura 4.1. Geometría de las probetas para ensayos mecánicos.

Figura 4.2: Determinación del midpoint para DSC.

Figura 4.3: Determinación del midpoint paraTGA.

Figura 4.4: Aproximación de la sección del canal de alimentación a sección rectangular (arriba) y sección real (abajo).

Figura 4.5: Determinación del onset de E' para DMA.

Figura 4.6: Variación de la curva de E' con la frecuencia.

Figura 4.7: Diagrama de Arrhenius de las distintas T_g .

Figura 4.8: Curva maestra de E' .

Figura 4.9: Imágenes al SEM de fracturas de PS+NT (izquierda) y PS+NTm (derecha).

Figura 4.10: Imágenes al SEM de fracturas de PMMA+NT (izquierda) y PMMA+NTm (derecha).

Figura 5.1: Curvas DSC para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.2: Curvas DSC para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Figura 5.3: Curvas TGA para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.4: Curvas TGA para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Figura 5.5: Gráfica de E' vs T para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.6: Gráfica de E'' vs T para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.7: Gráfica de $\tan \delta$ vs T para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.8: Gráfica de E' vs T para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Figura 5.9: Gráfica de E'' vs T para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Figura 5.10: Gráfica de $\tan \delta$ vs T para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Figura 5.11: Variación de módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la frecuencia para PS.

Figura 5.12: Variación de módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la frecuencia para PMMA.

Figura 5.13: Variación de T_g con la frecuencia para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.14: Variación de T_g con la frecuencia para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Figura 5.15: Gráfico de Arrhenius para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.16: Gráfico de Arrhenius para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Figura 5.17: Energías de activación para PS, PMMA y sus nanocomposites.

Figura 5.18: Curvas maestras de E' para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.19: Curvas maestras de E'' para PS, PS+NT y PS+NTm.

Figura 5.20: Curvas maestras de E' para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Figura 5.21: Curvas maestras de E'' para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Lista de tablas

Tabla 3.1: Propiedades del PS.

Tabla 3.2: Aplicaciones del PS.

Tabla 3.3: Principales fabricantes de PS.

Tabla 3.4: Propiedades del PMMA.

Tabla 3.5: Características y propiedades físicas del L108.

Tabla 3.6: Características principales de los NT.

Tabla 3.7: Características del molino RETSCH ZM200.

Tabla 3.8: Características de la extrusora LEISTRITZ ZSE18.

Tabla 3.9: Características de la inyectora DEU 250H55 mini VP.

Tabla 3.10: Características del calorímetro 822e de Mettler-Toledo.

Tabla 3.11: Características de la termobalanza Mettler-Toledo TGA 1HT.

Tabla 3.12: Características del analizador dinamo-mecánico TA Q800.

Tabla 4.1. Condiciones de extrusión de las muestras.

Tabla 4.2. Condiciones de inyección de las muestras.

Tabla 5.1: Datos DSC del PS, PS+NT y PS+NTm.

Tabla 5.2: Datos DSC del PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Tabla 5.3: Datos TGA del PS, PS+NT y PS+NTm.

Tabla 5.4: Datos TGA del PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Tabla 5.5: Resumen de los datos de DMA para PS, PS+NT y PS+NTm.

Tabla 5.6: Resumen de los datos de DMA para PS, PS+NT y PS+NTm.

Tabla 5.7: Variación de Tg frente a frecuencia para PS, PS+NT y PS+NTm.

Tabla 5.8: Variación de Tg frente a frecuencia para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Tabla 5.9: Parámetros de las líneas de tendencia para PS, PS+NT y PS+NTm.

Tabla 5.10: Parámetros de las líneas de tendencia para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Tabla 5.11: Parámetros de las rectas de regresión de la ecuación de Arrhenius para PS, PS+NT y PS+NTm.

Tabla 5.12: Parámetros de las rectas de regresión de la ecuación de Arrhenius para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Tabla 5.13: Resumen de datos obtenidos de las curvas maestras.

1. Introducción

1. Introducción

El desarrollo de la industria de los polímeros en la segunda mitad del siglo XX, ha sido muy importante y muestra signos de crecimiento constante para las próximas décadas. Actualmente, los polímeros son materiales de gran relevancia en nuestras sociedades modernas. Esta importancia se hace presente en numerosos ámbitos de nuestra vida cotidiana, y los encontramos en nuestros hogares, tejidos, electrodomésticos, automóviles, y en aplicaciones donde los requerimientos son muy exigentes como es el sector aeroespacial.

Los polímeros son materiales que están constituidos por gran cantidad de unidades que se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas. Entre las principales ventajas que presentan podemos destacar:

- Baja densidad.
- Posibilidad de obtener piezas de geometrías complejas.
- Capacidad de modificación de propiedades mediante aditivos.
- Baja temperatura de procesado.
- Buenos aislantes térmicos y eléctricos.
- Bajos costes de producción.

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Son poco resistentes a la abrasión y al desgaste.
- Sufren degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

El crecimiento de la industria del plástico ha ido acompañado de un desarrollo espectacular en el campo de los aditivos. Estos compuestos que son añadidos prácticamente a todos los polímeros, mejoran, incorporan o modifican las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos. Probablemente los aditivos más llamativos son las tintas y colorantes, pero podemos encontrar una gran variedad de sustancias que se utilizan como aditivos.

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que anteriormente citábamos. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

Clasificación de los polímeros

Estos materiales admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Una clasificación ampliamente admitida es la que atiende al comportamiento frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales, así encontramos los termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí. Se ablandan sin descomposición y pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que se ven disminuidas generalmente si se funden y se moldean varias veces.

Polímeros como el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polietilentereftalato (PET), la poliamida 6 (PA6) y el policarbonato (PC), son ejemplos que pertenecen a este grupo.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales.

Presentan algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos: mayor resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas cabe citar las dificultades encontradas en su procesado (necesidad de curado), el carácter frágil del material y la imposibilidad de su reciclado.

Entre los más utilizados se encuentran la baquelita, una resina tipo fenol formaldehído (PF) utilizada principalmente en la industria electrónica y las resinas epoxi (RE) utilizadas como adhesivos y en plásticos reforzados.

1.1. Viscoelasticidad en materiales poliméricos

1.1.1. Introducción

Es común describir el comportamiento a tensión de los materiales con el módulo de elasticidad, ya que relaciona de forma lineal la tensión con la deformación elásticas que se recupera. Otros parámetro importante es la tensión de fluencia, que da idea de la máxima tensión que puede ser aplicada antes de que tenga lugar el proceso de deformación plástica, no recuperable. Puede haber variaciones de estos valores en función de la velocidad de deformación y temperatura pero el comportamiento mecánico en la zona elástica es adecuadamente descrito, presentando los parámetros que hemos citado.

Lo que distingue y diferencia a los materiales poliméricos es que virtualmente a todas las temperaturas no se adaptan al simple modelo del comportamiento, habitual de los materiales metálicos. La fluencia en polímeros es sin embargo diferente de los metales ya que en el caso de los metales no es recuperable cuando se retira la carga. El comportamiento de los polímeros se puede modelizar por la combinación de un elemento elástico, representado por un muelle y otro viscoso tal como un émbolo con un fluido interior de cierta viscosidad.

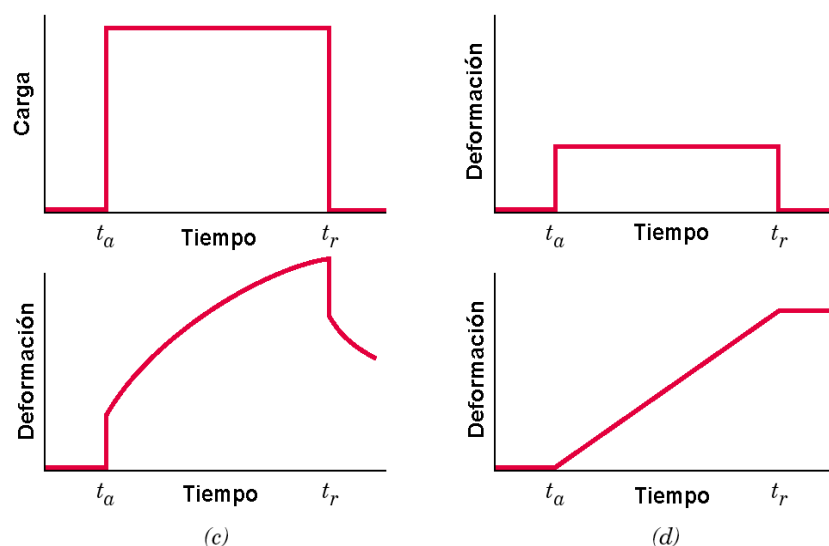


Figura 1.1: Carga frente a tiempo, donde la carga es aplicada instantáneamente a un tiempo t_a y se retira a t_r . Para el ciclo de carga tiempo en (a), la deformación frente al tiempo para una respuesta totalmente elástica (b), viscoelástica (c), y viscosa (d).

La diferencia entre la respuesta normal y la viscoelástica cuando es aplicada una carga se muestra en la figura anterior:

- La *figura 1.1.a* ilustra el programa de carga al cual se va a someter a los distintos materiales.
- La *figura 1.1.b* representa la respuesta de un sólido elástico frágil. Si se aplica una tensión que no excede la tensión de rotura del material, instantáneamente se deforma e inmediatamente recupera cuando se retira la carga.
- La *figura 1.1.c* ilustra el caso de un material con comportamiento de endurecimiento por deformación plástico-elástico. La aplicación de la carga permite que la deformación sea la suma de una deformación elástica y plástica. Ya que los materiales se endurecen con el incremento de la deformación, la deformación plástica parará cuando la tensión aplicada iguale el nuevo incremento de tensión de fluencia.
- La *figura 1.1.d* muestra la respuesta viscoelástica. Un rápido incremento en deformación (respuesta elástica instantánea) rápidamente alcanza una curva tiempo deformación con una pendiente la cuál decrece con el tiempo. Esta deformación está constituida tanto elástico como viscosa.

La fluencia viscosa se atribuye al deslizamiento de las cadenas unas contra otras. Para la mayoría de los polímeros la deformación total tiende a un valor límite y la pendiente de la curva eventualmente llega a cero. La descarga permite una rápida recuperación de la deformación elástica instantánea y un retraso de la deformación de recuperación. La componente de fluencia viscosa se mantendrá. En el caso de los polímeros la viscosidad es muy alta, excepto para polímeros amorfos por encima de la temperatura de transición vítrea la componente viscosa puede ser desestimada. La componente viscosa puede ser despreciada enteramente para polímeros cristalinos y entrecruzados.

1.1.2. Modelos mecánicos

Al comportamiento viscoelástico de un polímero contribuye, por un lado, el carácter elástico reversible de las cadenas macromoleculares y, por otro, el comportamiento como fluido viscoso.

Para analizar el comportamiento global de un polímero se recurre a modelos en los que la contribución elástica se representa mediante un muelle ideal de

módulo constante E_0 , y la viscosa mediante un émbolo que se desplaza en el seno de un fluido de viscosidad también constante, η .

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \dot{\varepsilon} \quad (1.1)$$

donde $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de deformación.

Existen dos modelos sencillos en función de las distintas disposiciones posibles entre estos dos elementos: *modelo de Maxwell*, si muelle y émbolo se disponen en serie; *modelo de Voigt - Kelvin*, si ambos elementos se disponen en paralelo.

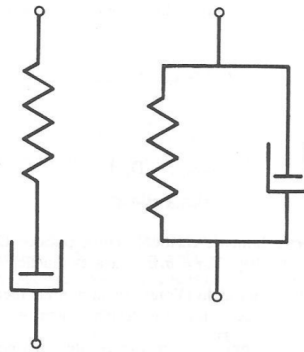


Figura 1.2: Modelos viscoelásticos de Maxwell (izquierda) y Voigt - Kelvin (derecha).

En el modelo de Maxwell [1], si se aplica una tensión ésta es soportada tanto por el muelle como por el émbolo. La velocidad de deformación es suma de la contribución de cada uno de estos elementos:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{elastica} + \dot{\varepsilon}_{viscosa} \quad (1.2)$$

donde:

$$\dot{\varepsilon}_{elastica} = \dot{\sigma}/E_0 \quad (1.3)$$

$$\dot{\varepsilon}_{viscosa} = \sigma/\eta \quad (1.4)$$

La variación del módulo de relajación con el tiempo puede deducirse a partir de la ecuación resultante de sustituir las ecuaciones (1.3) y (1.4) en (1.2), pudiendo demostrarse que:

$$E(t) = E_0 e^{-t/\tau} \quad (1.5)$$

donde τ es el *tiempo de relajación*:

$$\tau = \eta/E_0 \quad (1.6)$$

Si representamos el E en función del tiempo observamos que para cualquier polímero sometido a una deformación permanente, la σ_0 se va disipando a lo largo del tiempo. Esto es aplicable al campo de los materiales utilizados como juntas de cierre, donde el par de apriete inicial se va relajando en función del tiempo. En algunas aplicaciones, conocer el tiempo al cual el material ha relajado un determinado porcentaje de la tensión es crucial para evitar fugas y fallos catastróficos.

Para el modelo de Voigt [1], tanto la deformación como la velocidad de deformación son iguales para el muelle y émbolo, siendo la tensión total suma de las tensiones soportadas por cada uno de estos elementos:

$$\sigma = \sigma_{elastica} + \sigma_{viscosa} \quad (1.7)$$

donde:

$$\sigma_{elastica} = \varepsilon E_0 \quad (1.8)$$

$$\sigma_{viscosa} = \dot{\varepsilon} \eta \quad (1.9)$$

A partir del ensayo de fluencia podemos determinar la variación temporal de la susceptibilidad de fluencia, pudiéndose demostrar el siguiente resultado:

$$D(t) = D_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1.10)$$

La consecuencia es que, cuando un material está sometido a una fuerza constante, su deformación varía en el tiempo independientemente del valor de la fuerza.

1.1.3. Módulo de relajación viscoelástico

El comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos depende del tiempo y de la temperatura. Para estudiar y medir este comportamiento se utilizan varias técnicas experimentales. Las medidas del *esfuerzo de relajación* representan una posibilidad. Este ensayo consiste en deformar rápida y levemente una probeta hasta un nivel predeterminado. El esfuerzo necesario para mantener esta deformación a temperatura constante se mide en función del tiempo. El esfuerzo decrece con el tiempo debido al fenómeno de relajación molecular que ocurre dentro del polímero. Se puede definir el *módulo de relajación* ($E(t)$), un módulo elástico dependiente del tiempo para polímeros viscoelásticos:

$$E(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0 \quad (1.11)$$

donde $\sigma(t)$ es el esfuerzo medido que depende del tiempo y ε_0 es el nivel de deformación, que permanece constante.

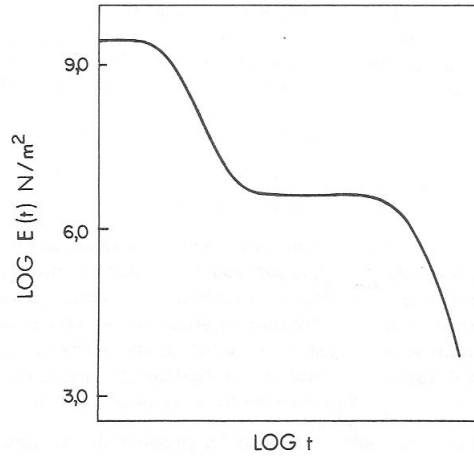


Figura 1.3: Variación del módulo de relajación con el tiempo.

Para caracterizar completamente el comportamiento viscoelástico de un polímero se deben determinar los esfuerzos de relajación para un intervalo de temperaturas, puesto que la magnitud del módulo de relajación depende de la temperatura. La *figura 1.3* es la gráfica del logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo de la temperatura para un polímero que presenta un comportamiento viscoelástico. De esta figura cabe destacar la disminución de $E(t)$ con el tiempo (correspondiente a la disminución del esfuerzo) y el desplazamiento de de las curvas a valores inferiores de $E(t)$ al aumentar la temperatura.

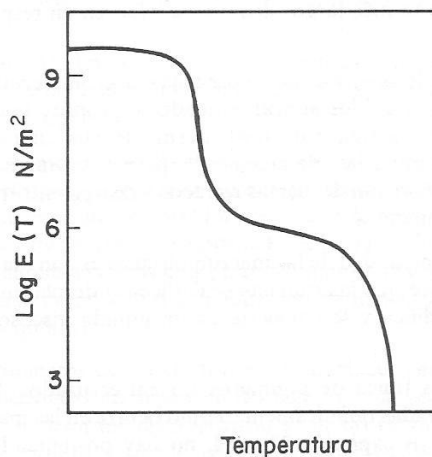


Figura 1.4: Variación del módulo de relajación con el tiempo.

Para representar la influencia de la temperatura se toman datos puntuales correspondientes a un determinado tiempo de las gráficas de $\log E(t)$ frente a $\log t$, y luego se hace la gráfica del logaritmo de $E(t)$ frente a la temperatura. La *figura 1.4* es una gráfica de este tipo correspondiente a un polímero amorfo. En la gráfica se distinguen varias regiones:

- *Zona 1.* A bajas temperaturas el polímero se encuentra en estado vítreo. El comportamiento en esta zona es rígido y frágil, permitiendo sólo pequeñas deformaciones. El valor de $E(t)$ es el del módulo elástico, que inicialmente es independiente de la temperatura. El movimiento molecular está restringido a grupos laterales y tramos muy cortos de la cadena principal.
- *Zona 2.* Al aumentar la temperatura se produce una fuerte caída de tres órdenes de magnitud en el valor de $E(t)$ en un intervalo de temperatura de 20 °C. Se produce la *transición vítrea*, en la que comienzan a moverse tramos importantes de la cadena principal. En esta zona todavía no se dan deformaciones importantes.
- *Zona 3.* Comienza al superarse la *temperatura de transición vítrea* (T_g). Calentando a estas temperaturas, el material experimenta una transformación gradual desde el estado sólido elástico blando al líquido viscoso. El comportamiento del polímero es altamente deformable y elástico, debido a que se mueven tramos de cadena cada vez más largos ante la acción de una fuerza externa. El carácter elástico lo confieren fuerzas de tipo entrópico que se oponen a la rotación de las cadenas moleculares, necesaria para su fluencia.
- *Zona 4.* La acción de la fuerza externa provoca un deslizamiento de unas cadenas respecto a otras. El polímero fluidifica al alcanzar la *temperatura de fusión* (T_m). Esto no ocurre en el caso de polímeros de cadenas entrecruzadas, en los que el módulo alcanzado en la zona 3 se mantiene constante con la temperatura.

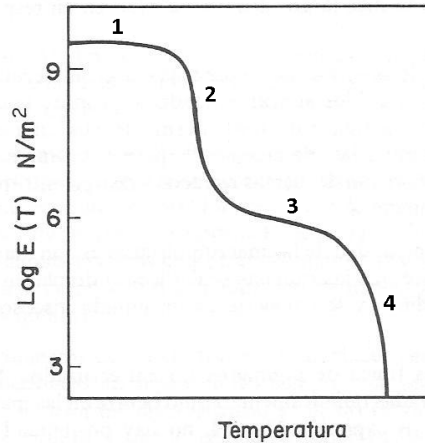


Figura 1.5: Zonas de comportamiento mecánico de un polímero.

La velocidad de aplicación del esfuerzo también influye en las características viscoelásticas. El incremento de la velocidad de aplicación del esfuerzo ejerce el mismo efecto que la disminución de la temperatura.

1.1.4. Fluencia viscoelástica

Muchos materiales experimentan una deformación que depende del tiempo al aplicarles un esfuerzo constante. Esta deformación se denomina fluencia viscoelástica. Este tipo de deformación puede ser significativa a temperatura ambiente y con esfuerzos inferiores al límite elástico del material. El ensayo de fluencia de los polímeros se realiza de la misma manera que para los metales. Normalmente se aplica instantáneamente un esfuerzo de tracción y se mantiene constante mientras se determina la deformación en función del tiempo. Además, el ensayo se realiza en condiciones isotermas. Los resultados de fluencia se representan por la *susceptibilidad de fluencia* ($D(t)$), que depende del tiempo y se define como:

$$D(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0 \quad (1.12)$$

donde σ_0 es el esfuerzo constante aplicado y $\varepsilon(t)$ es la deformación que depende del tiempo. La susceptibilidad de fluencia también es sensible a la temperatura, y aumenta con ella.

Respecto a la influencia de la estructura molecular en las características de fluencia, por regla general la susceptibilidad de fluencia disminuye al aumentar el grado de cristalinidad.

1.1.5. Equivalencia tiempo – temperatura

En función del tipo de material ensayado, la curva módulo – tiempo de la *figura 1.3* puede abarcar un rango de tiempos muy amplio, desde pocos segundos hasta varios años. Este intervalo puede ser excesivo para su medida, por lo que se suele recurrir a métodos indirectos para predecir el comportamiento de un material en el futuro.

Para el modelo de Maxwell, la ecuación que proporciona la variación del módulo en función del tiempo (*ecuación (1.7)*) depende tanto del tiempo t como de la temperatura, al depender τ de ésta (pues E_0 y η varían con la temperatura). Por tanto, es posible obtener la misma variación del módulo de relajación variando el parámetro t/τ de dos formas distintas, bien modificando el tiempo o bien la temperatura.

El *método de los factores de desplazamiento* [2, 3] se basa en la realización de una serie de ensayos a distintas temperaturas y para periodos de tiempo relativamente pequeños, para luego trasladar los valores obtenidos a un rango de tiempos mayor, y a una temperatura de referencia (T_0). Para transformar un valor de módulo medido a la temperatura (T) a un valor correspondiente a la temperatura de referencia, es necesario desplazarlo horizontalmente una cantidad dada por el *factor de desplazamiento* ($\log a_T$), obtenido de forma empírica:

$$E_T(\log t) = E_{T_0}(\log t - \log a_T) \quad (1.13)$$

Para acoplar los valores de módulo medidos a distintas temperaturas en una sola curva, correspondiente a la temperatura de referencia, se requieren valores distintos del factor de desplazamiento. La ley de variación de a_T con el tiempo viene dada por la *ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF)* [2]:

$$\log a_T = -\frac{C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (1.14)$$

Esta ecuación es válida para el intervalo $T_g \leq T_0 < T_g + 100 \text{ }^\circ\text{C}$, siendo C_1 y C_2 constantes determinadas empíricamente. Cuando $T_0 = T_g$, la *ecuación (1.14)* se conoce como *ecuación WLF universal*, con $C_1 = 17,44$ y $C_2 = 51,60$.

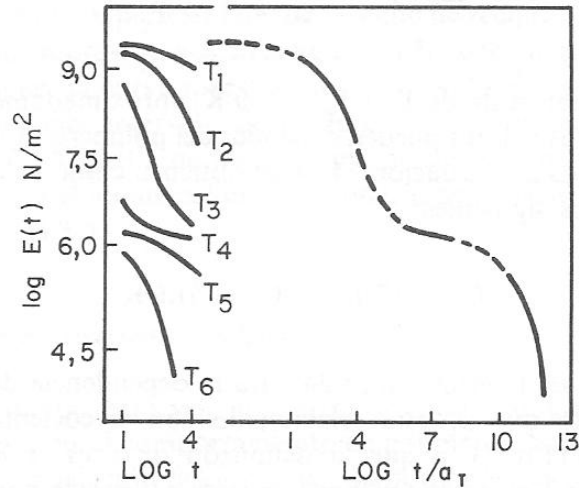


Figura 1.6: Construcción de la curva maestra a partir de las curvas de módulo obtenidas a distintas temperaturas, mediante el método de los factores de desplazamiento.

1.1.6. Propiedades dinámicas

La respuesta de un polímero ante una fuerza cambiante en el tiempo difiere de su comportamiento ante cargas estáticas [1]. Si imponemos a un material una deformación periódica ($\varepsilon(t)$) de tipo sinusoidal, la velocidad de deformación vendrá dada por la expresión:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (1.15)$$

$$\dot{\varepsilon}(t) = \varepsilon_0 \omega \cos \omega t = \varepsilon_0 \omega \sin(\omega t + \pi/2) \quad (1.16)$$

siendo ω la frecuencia en rad/s.

Para el caso de un material cuyo módulo de relajación varíe según la ecuación dada por el modelo de Maxwell (ecuación (1.7)), la tensión correspondiente a la deformación aplicada puede obtenerse aplicando la integral de convolución e integrando:

$$\sigma(t) = E_0 \dot{\varepsilon} \int_0^t e^{-(t-t')/\tau} \cos \omega t dt' \quad (1.17)$$

$$\sigma(t) = \frac{E_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \varepsilon_0 \sin \omega t + \frac{E_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \varepsilon_0 \cos \omega t = \frac{E_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \varepsilon(t) + \frac{E_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \dot{\varepsilon}(t) / \omega \quad (1.18)$$

Como se puede observar en la ecuación anterior, la tensión varía periódicamente con la misma frecuencia que la deformación. Además, la tensión tiene dos

componentes: una de ellas ($\sigma'(t)$) está en fase con la deformación aplicada; la otra ($\sigma''(t)$) está en fase con la velocidad de deformación, es decir, tiene un desfase de $\pi/2$ rad respecto a la deformación aplicada:

$$\sigma(t) = \sigma'(t) + \sigma''(t) \quad (1.19)$$

$$\sigma'(t) = E'(\omega) \varepsilon(t) \quad (1.20)$$

$$\sigma''(t) = E''(\omega) / \omega \dot{\varepsilon}(t) \quad (1.21)$$

donde:

$$E'(\omega) = \frac{E_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.22)$$

$$E''(\omega) = \frac{E_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.23)$$

El coeficiente E' recibe el nombre de *módulo de almacenamiento*, y cuantifica la energía que el material almacena de forma reversible en un ciclo de carga, es decir, representa el comportamiento elástico del material. Por el contrario, el coeficiente E'' se denomina *módulo de pérdida*, y representa el comportamiento viscoso debido a la pérdida irreversible de energía por efecto de la fricción interna entre cadenas moleculares, al desplazarse unas respecto a otras para permitir la deformación macroscópica.

1.2. Técnicas de análisis térmico en polímeros

Las técnicas de caracterización físico-químicas se utilizan para determinar diferentes propiedades de un material estudiado. Entre ellas, las técnicas de análisis térmico son las más importantes, tanto por su utilización como por la cantidad de información que proporcionan [28].

Las técnicas de análisis térmico permiten medir una propiedad física o química de un material en función de la temperatura. Son ampliamente utilizadas para la caracterización de polímeros debido a que sus condiciones de procesado, así como su historia y tratamiento térmico, influyen de forma decisiva en las propiedades últimas del material, resultando imprescindible en la fabricación de cualquier pieza el control de las características térmicas del mismo.

Todas estas técnicas de análisis térmico se basan en la medida de la propiedad correspondiente, bien en función de la temperatura mientras se somete la muestra a una velocidad de calentamiento controlada, o en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante.

Las principales técnicas de caracterización físico-química son:

- Análisis dinámico mecánico (DMA).
- Calorimetría de barrido diferencial (DSC).
- Análisis termogravimétrico (TGA).

1.2.1. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El *análisis dinámico mecánico* (DMA) o *análisis térmico dinámico mecánico* (DTMA) es una técnica utilizada para determinar las propiedades mecánicas de diversos materiales, entre ellos los polímeros.

Como ya se expuso anteriormente, los polímeros se comportan a la vez como sólidos elásticos y como fluidos viscosos, es decir, tienen un comportamiento viscoelástico. A diferencia de otros métodos de medida de propiedades mecánicas, el DMA es capaz de evaluar no sólo la componente elástica sino también el comportamiento viscoso o inelástico del material, que está relacionado con propiedades tan importantes como la resistencia al impacto.

Según vimos, al aplicar un esfuerzo (o al imponer una deformación) sinusoidal el material experimenta una deformación (o soporta una tensión) también sinusoidal. Ambas ondas están desfasadas un ángulo δ , que puede tomar valores entre 0 y 90° dependiendo de la naturaleza del material [30]:

- En materiales puramente elásticos, tensión y deformación están en fase, con $\delta = 0^\circ$.

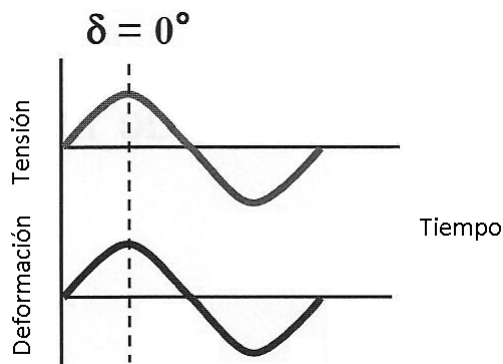


Figura 1.7: Comportamiento de un material perfectamente elástico.

- Si el material es idealmente viscoso, el desfase entre tensión y deformación será máximo, $\delta = 90^\circ$.

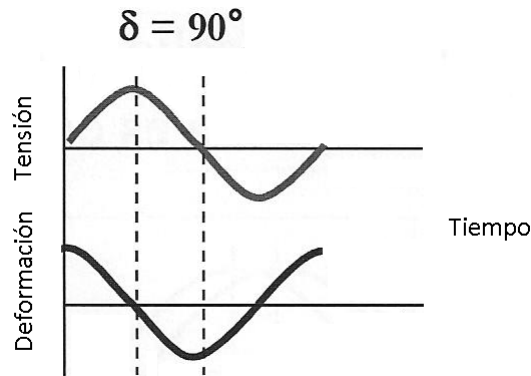


Figura 1.8: Comportamiento de un material perfectamente viscoso.

- Para materiales reales el desfase toma valores intermedios. Los valores típicos para polímeros están en torno a $\delta = 30^\circ$.

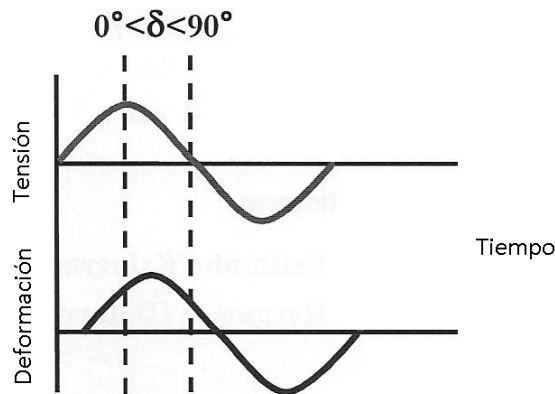


Figura 1.9: Comportamiento de un polímero real.

Para la determinación de las propiedades viscoelásticas del material, el DMA se basa en la medida de la fuerza máxima aplicada (p_0), la amplitud de la deformación obtenida (ϵ_0) y el desfase entre ambas (estando la fuerza y la tensión siempre en fase). Para una probeta de sección rectangular (de longitud L , ancho w y espesor t) ensayada en modo viga empotrada, las expresiones para el cálculo de la tensión y la deformación se exponen a continuación. A partir de

estos parámetros se pueden obtener tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdida [26, 31]:

$$\sigma = \frac{6 p_0 L}{w t^2} \quad (3.1-1.23)$$

$$\varepsilon = \frac{3 \varepsilon_0 F_c}{L^2 \left[1 + \frac{12}{5} (1 + \nu) \left(\frac{t}{L} \right)^2 \right]} \quad (3.2-1.24)$$

$$E' = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon} \right) \cos \delta \quad (3.3-1.25)$$

$$E'' = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon} \right) \sin \delta \quad (3.4-1.26)$$

siendo F_c un factor de corrección de la mordaza.

Se puede comprobar que $\tan \delta = E''/E'$, que se conoce como *factor de pérdida*.

Generalmente suelen representarse los módulos de pérdida y almacenamiento junto al ángulo de desfase en un diagrama como el de la figura siguiente. Se define entonces el *módulo complejo* como la suma compleja del *módulo de almacenamiento o real* y el *módulo de pérdida o imaginario*:

$$E^* = E' + iE'' \quad (3.5-1.27)$$

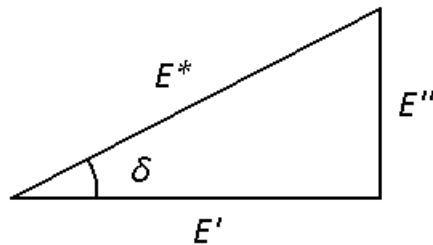


Figura 1.10: Relación entre módulo real, imaginario y complejo.

Ensayos tiempo – temperatura: transiciones térmicas

Uno de los ensayos más frecuentemente realizados es el llamado ensayo tiempo – temperatura, en el que se somete al material a una deformación sinusoidal y a un incremento de la temperatura con el tiempo. Para la caracterización de un polímero, la evolución de los parámetros que determinan sus propiedades viscoelásticas permite distinguir una serie de transiciones.

Las transiciones térmicas pueden explicarse en términos de variaciones en los tiempos de relajación de un material polimérico, al variar la movilidad de sus cadenas moleculares con la temperatura.

Una explicación simplificada del fenómeno la ofrece el *modelo del cigüeñal* [31], que describe a la molécula como una serie de segmentos articulados. Al aumentar la temperatura se produce una dilatación del material, aumentando el volumen libre de un determinado segmento de la cadena molecular y, por tanto, su movilidad. Realizando un ensayo tiempo – temperatura podemos observar las siguientes transiciones para un polímero amorfo:

- A muy bajas temperaturas sólo se producen movimientos locales. A medida que la temperatura aumenta empiezan a tener lugar movimientos de los átomos pertenecientes a los grupos laterales de la cadena. Este fenómeno se conoce como *transición gamma* (T_γ).
- Conforme aumenta la temperatura, comienza a permitirse el movimiento de los grupos laterales completos, ocurriendo la *transición beta* (T_β). Esta transición está relacionada con una variación de la resistencia al impacto del material.
- Si la temperatura continua aumentando hasta alcanzar la *zona de transición vítrea* (T_g o T_α) tiene lugar un descenso dramático de las propiedades mecánicas del polímero. La razón de esta pérdida de propiedades es que empiezan a moverse segmentos de la cadena principal cada vez más largos, que permiten un deslizamiento parcial de unas cadenas respecto a otras.
- Cuando toda la cadena se moviliza y se desliza totalmente alcanzamos el *punto de fusión* (T_m), en el que tiene lugar la fluencia del material. Para polímeros termoestables, esta transición no tiene lugar [32].

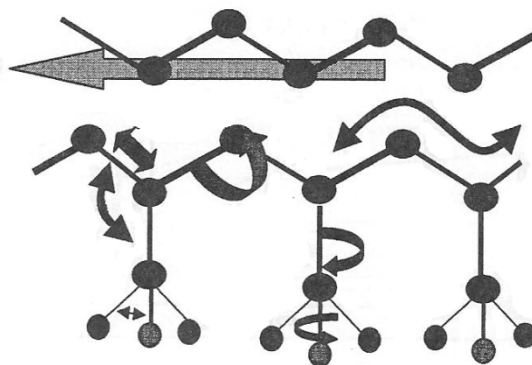


Figura 1.11: Modelo del cigüeñal.

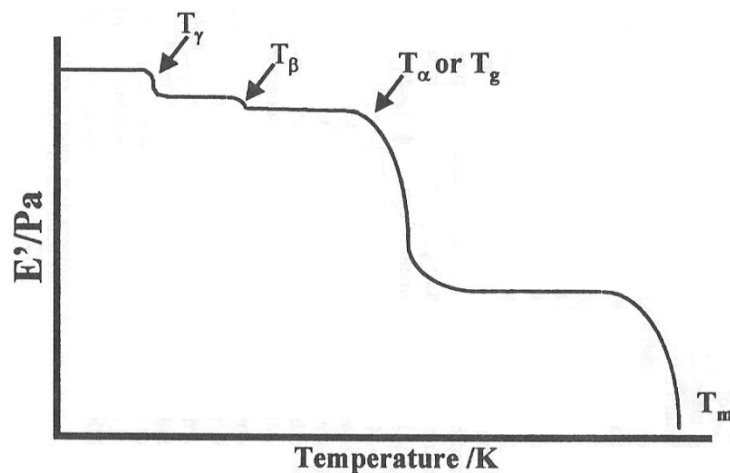


Figura 1.12: Transiciones de un polímero.

En la figura anterior podemos observar la evolución típica de los módulos de pérdida y de almacenamiento y del factor de pérdida. Cuando los tiempos de deformación molecular son del orden de los tiempos de las oscilaciones mecánicas impuestas por el ensayo, la energía disipada por fricción interna es máxima, y por tanto el módulo de pérdida alcanza su máximo. A su vez, el módulo de almacenamiento cae bruscamente en la zona de transición vítrea, por lo que el factor de pérdidas aumenta hasta alcanzar su máximo en el punto de estabilización del módulo de almacenamiento. Posteriormente, el factor de pérdidas disminuye motivado por el descenso del módulo de almacenamiento, una vez superado su máximo.

Determinación de la T_g

La temperatura de transición vítrea de un material puede evaluarse de tres maneras distintas:

- A través del *onset* de la curva de módulo de almacenamiento.
- Mediante el pico máximo del módulo de pérdida.
- A partir del máximo de la curva del factor de pérdida.

Las tres maneras descritas proporcionan valores de temperatura de transición vítrea que pueden llegar a ser significativamente distintos entre sí. El pico máximo del factor de pérdida proporciona el valor máximo de T_g , mientras que el *onset* (punto de corte de la tangente a la curva en el punto de comienzo de

pérdida de E' con la tangente en el punto de inflexión) de la curva de E' nos da el menor de los valores.

La norma ASTM D 4065-2001 recomienda la evaluación de la temperatura de transición vítrea basada en el pico máximo de E'' [30]. Sin embargo, por cuestiones técnicas se han tomado en este estudio las T_g basada en el onset de la curva de E' .

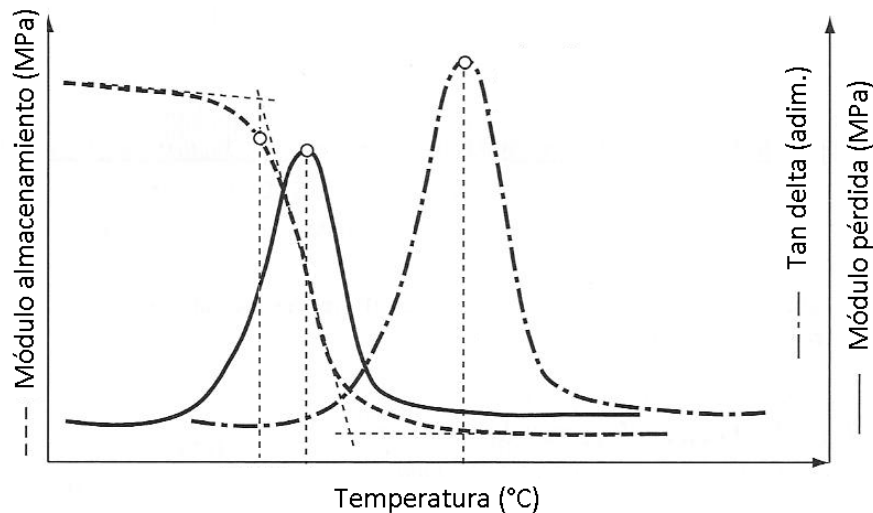


Figura 1.13: Métodos de obtención de la T_g .

Análisis multifrecuencia

En desarrollos anteriores llegamos a la conclusión de que tanto el módulo de pérdidas como el de almacenamiento dependían de la frecuencia. Es de esperar, por tanto, cierta dependencia de las temperaturas a las cuales ocurren las transiciones al variar la frecuencia. El DMA es capaz de realizar experimentos en los que la frecuencia varía para una misma temperatura, permitiendo observar el efecto de la frecuencia (o el tiempo) en la respuesta de un polímero.

De forma teórica, es posible predecir que altas frecuencias inducen un comportamiento elástico en el material [1]. Como se puede deducir del comportamiento del modelo de Maxwell, al aumentar la frecuencia (y por tanto disminuir el tiempo) se incrementa el valor del módulo de almacenamiento para una misma temperatura. A la par que aumenta la energía almacenada también disminuye la energía disipada, con lo que a altas frecuencias disminuye el valor del módulo de pérdidas.

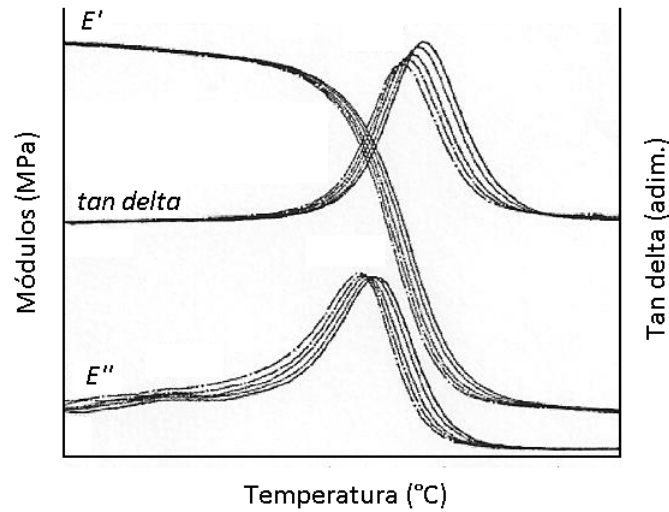


Figura 1.14: Variación frecuencial de la evolución de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura.

La variación frecuencial de la temperatura a la cual tiene lugar una transición del material depende de la naturaleza de la transición. La T_g aumenta al aumentar la frecuencia dado que al disminuir los tiempos en la deformación macroscópica se dificulta la coordinación entre los movimientos de las distintas cadenas macromoleculares, necesarios para la transición vítrea. No ocurre así con las transiciones sub- T_g , pues no precisan dichos movimientos de las cadenas.

Podemos predecir la temperatura de transición vítrea de un material para una frecuencia no ensayada mediante la ecuación de *Vogel-Fulcher-Tammann* (VFT), cuya expresión matemática, para el caso de que la variable sea la frecuencia (f), es [33]:

$$f(T) = B e^{-A/(T-T_0)} \quad (1.28)$$

donde:

B : constante pre-exponencial

A : fragilidad

T : temperatura absoluta

T_0 : temperatura de Vogel

Si para un determinado rango de valores la tendencia es lineal, entonces podemos ajustar la nube de puntos con una ecuación tipo Arrhenius, sin más que hacer el parámetro $T_0 = 0$ y cambiar el signo de la pendiente. La ecuación de Arrhenius para este caso tiene la forma [34]:

$$f(T) = C e^{-E_a/RT} \quad (1.29)$$

donde:

C: constante pre-exponencial

R: constante universal de los gases perfectos

Representando las T_g a las distintas frecuencias ensayadas y utilizando la ecuación de Arrhenius como modelo de regresión lineal entre las variables f y $1/T$ (figura 1.15) podemos predecir la temperatura a la que tendrá lugar la transición para una frecuencia dada [35].

Podemos observar que, para un determinado rango de frecuencias, la respuesta es lineal. A partir de la pendiente de la recta de regresión (m) se puede determinar la *energía de activación* (E_a), ya que:

$$\ln f = \ln C - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.30)$$

con $E_a/R = m$

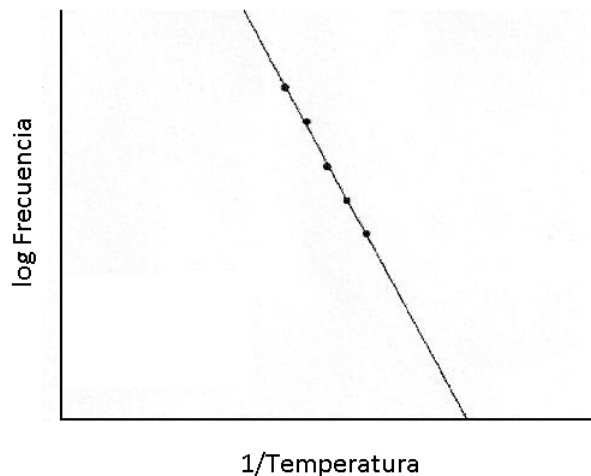


Figura 1.15: Representación tipo Arrhenius de las distintas T_g .

La energía de activación de un proceso activado térmicamente representa la cantidad de energía que es necesario aportar para iniciar dicho proceso. Para el caso que nos ocupa, el proceso es la transición entre el estado vítreo y el estado gomoso de un material polimérico. Una vez aportada la energía de activación (en KJ/mol) las cadenas poliméricas adquieren la movilidad necesaria para desplazarse de forma coordinada.

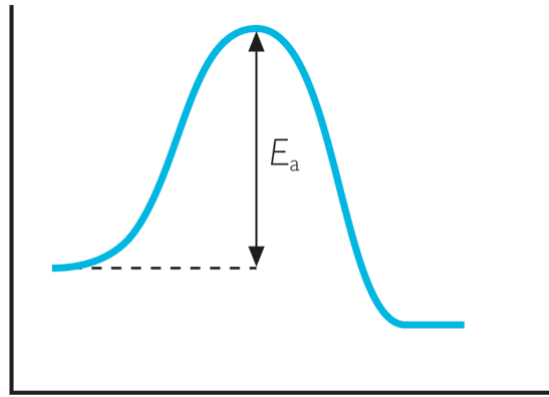


Figura 1.16: Energía de activación.

Curvas maestras

Dado que la frecuencia es la inversa del periodo, podemos utilizar el análisis frecuencial para determinar el comportamiento de un material en un periodo de tiempo. Para predecir dicho comportamiento en un periodo de tiempo muy largo tendríamos que someter al material a un ensayo a un rango de frecuencias muy grande. Sin embargo, el análisis frecuencia de un material está limitado por el rango de operación de los instrumentos de medida.

El *principio de superposición tiempo-temperatura* (TTS) descrito por Ferry [36] consiste en realizar ensayos a distintas frecuencias en un rango de relativamente pequeño y a distintas temperaturas, para después superponer las curvas obtenidas y construir una *curva maestra* en un rango de frecuencias mucho mayor que el original. Para conseguir esta superposición es necesario trasladar la escala de temperatura a tiempo (o frecuencia), para lo cual han sido desarrollados varios modelos. El más utilizado y conocido es el modelo WLF (ec. (1.14)), que proporciona los factores de desplazamiento que ya vimos con anterioridad:

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

Los valores de las constantes C_1 y C_2 son determinados por el software del equipo de DMA, elaborando de manera automática la curva maestra a partir de las gráficas obtenidas para los ensayos multifrecuencia. Con este procedimiento se obtiene una única curva módulo-tiempo (o módulo-frecuencia), correspondiente a la temperatura de referencia T_0 .

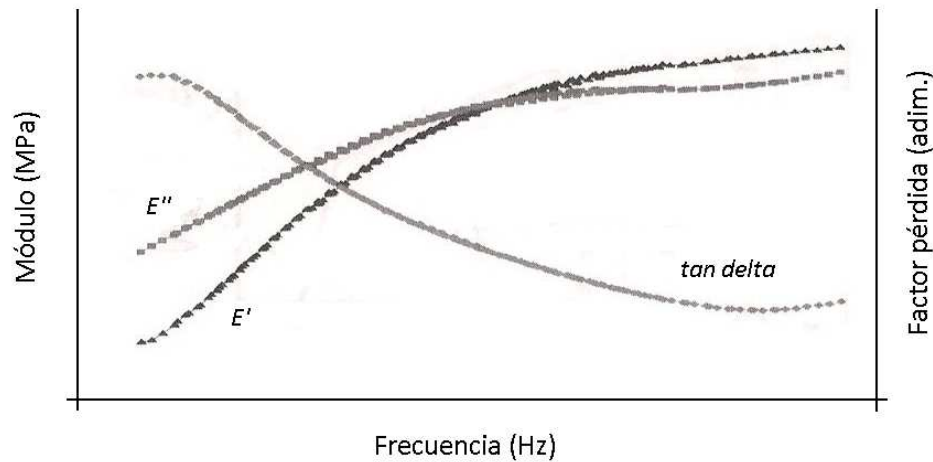


Figura 1.17: Curvas maestras de E' , E'' y $\tan \delta$.

Así como la curva maestra módulo de almacenamiento-tiempo da información sobre el comportamiento futuro de un material desde el punto de vista resistente, la curva maestra módulo de pérdidas-frecuencia proporciona el rango de frecuencias en las que el material absorbe la máxima cantidad de energía. A estas frecuencias se observa un máximo en el módulo de pérdidas debido a que la energía perdida por fricción interna se maximiza, al ser los tiempos de deformación molecular del orden de los tiempos de aplicación de las oscilaciones.

1.2.2. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor de una muestra en relación con un crisol vacío de referencia sometido al mismo programa de temperatura [28]. Ésta es una característica fundamental, ya que perturbaciones en la temperatura o en la atmósfera, afectan a los dos sistemas por igual y, por tanto, son compensadas al medir la diferencia entre las dos señales individuales.

Se trata de una técnica en la cual la velocidad del flujo de calor de la muestra es monitorizada frente a la temperatura o el tiempo, según un programa al que se somete la misma en una atmósfera específica y controlada.

Esta técnica permite realizar ensayos en modo isotérmico, esto es, midiendo el flujo de calor en función del tiempo a una temperatura constante, o en modo

dinámico, donde se mide el flujo de calor en función de la temperatura. Ambos modos de ensayo se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

Entre los efectos térmicos que se pueden estudiar en estos polímeros mediante la técnica de DSC cabe citar la fusión, cristalización, temperatura de transición vítrea, reacción de oxidación y degradación térmica del material.

Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero (área del pico). La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que si se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. En caso contrario es indicio de descomposición.

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos, la T_g es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte, en los cristalinos la T_g es más difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero.

1.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de analizar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero [28].

Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico.

1.3. Nanotubos de carbono y nanocomposites

1.3.1. Introducción

Los *nanotubos de carbono* (NT) son formas alotrópicas del carbono con estructura cilíndrica, basadas en la red hexagonal de átomos de carbono, unidas mediante enlace covalente [4]. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrolladas sobre sí misma [5]. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los NT son sistemas unidimensionales y pueden ser considerados como moléculas individuales debido a su pequeño tamaño (1 o 2 nanómetros de diámetro).

El descubrimiento de los nanotubos de carbono, y el estudio posterior realizado por Iijima en 1991 [6], es considerado como uno de los grandes avances en la Ciencia de los Materiales de los últimos tiempos. Gran cantidad de trabajos y patentes se han desarrollado en estos años abarcando distintos aspectos y desarrollando nuevas aplicaciones. Pero sin lugar a dudas, donde se ha realizado mayor énfasis ha sido en el estudio, desarrollo y producción de nuevos materiales compuestos utilizando estas nuevas nanofases. Los estudios teóricos y experimentales en diferentes campos tales como la mecánica, la óptica y la electrónica se han centrado en las propiedades físicas y en las posibles aplicaciones de los nanotubos de carbono.

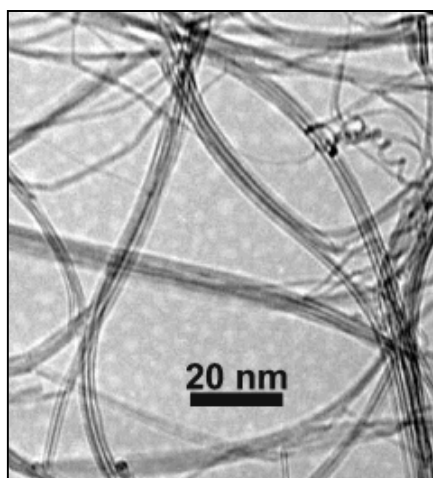


Figura 1.18: Imagen de nanotubos de carbono vistos al TEM.

1.3.2. Historia

El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor se debe a Hugues y Chambers, que patentaron en EE.UU en 1889 un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro.

En 1952 Radushkevich y Lukyanovich, dos científicos rusos, realizaron un interesante trabajo y publicaron imágenes de nanotubos de carbono. Sin embargo este descubrimiento pasó desapercibido por ser publicado en Rusia en plena Guerra Fría.

En 1985 tiene lugar un descubrimiento importante, el de los *fulerenos*, formas alotrópicas del carbono con forma esférica. Fueron descubiertos accidentalmente por los grupos de Smalley y de Kroto, siendo galardonado su descubrimiento con el premio Nobel de química en 1996.

En 1991 S. Iijima intenta producir fulerenos dopados con metales, obteniendo como resultado el descubrimiento de los nanotubos, a los que inicialmente denominó *buckytubes*. Los nanotubos obtenidos eran cilindros cerrados en los extremos por un casquete esférico con la estructura de un fullereno.

1.3.3. Estructura de los nanotubos

Fundamentalmente existen dos tipos principales de NT [4], *de pared única* (SWNT) y *de pared múltiple* (MWNT).

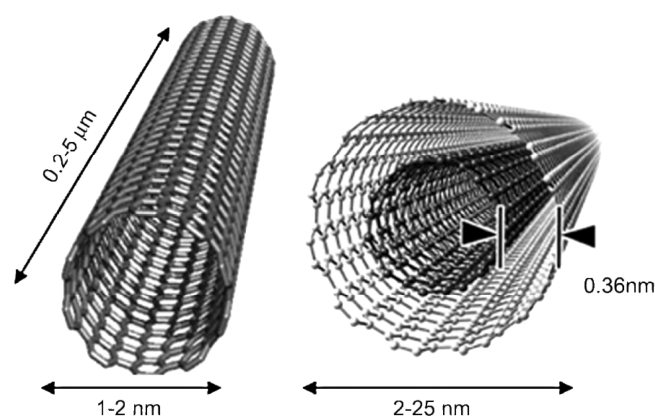


Figura 1.19: SWNT (izquierda) y MWNT (derecha).

Nanotubos de pared única (SWNT).

Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo de cómo se enrollan las láminas de grafeno, encontramos tres tipos de nanotubos [4]: nanotubos quirales, en forma de sillón y en zig-zag .

Los diferentes tipos se explican en términos de las celdas unidad de carbono, que es el grupo más pequeño de átomos que forman la estructura de un nanotubo de carbono.

Los parámetros geométricos que definen dicha estructura son [7]:

- El *vector quiral* (C_h): $C_h = nA_1 + mA_2$, donde A_1, A_2 son vectores unitarios en la red hexagonal de dos dimensiones y n, m son números enteros.
- El *ángulo quiral*, (ϑ), que es el ángulo formado por la dirección del vector quiral con respecto a la dirección definida por A_1 .

$$\vartheta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (1.24)$$

- El *diámetro del nanotubo* (d_t): $d_t = C_h / \pi$

Los diferentes valores de n y m dan lugar a las tres diferentes estructuras de nanotubos:

- *Nanotubos quirales*. n y m son tales que $0 < \vartheta < 30^\circ$.
- *Nanotubos en forma de sillón*. $n = m$, con lo que $\vartheta = 30^\circ$.
- *Nanotubos en zig-zag*. $m = 0$, $\vartheta = 0^\circ$.

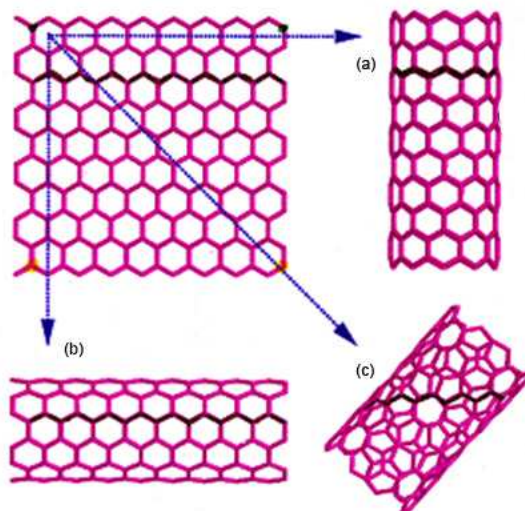


Figura 1.20: Tipos de NT de pared simple, a) quiral, b) en forma de sillón, c) en zig-zag.

Los nanotubos de pared simple pueden ser abiertos en sus extremos, o bien estar cerrados por una cúpula semiesférica similar a medio fullereno. Recientemente han sido descubiertas unas estructuras resultantes de combinar un nanotubo con un fullereno, llamadas *nanobud*. Estas estructuras tienen la ventaja de combinar ciertas propiedades de los nanotubos y los fullerenos.

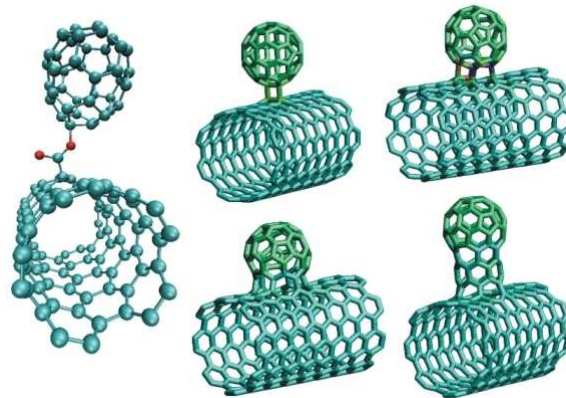


Figura 1.21: Nanobud.

Nanotubos de pared múltiple (MWNT).

Este tipo de nanotubos constan de varias capas de grafito enrollado sobre sí mismas para formar una estructura tubular. El resultado es el de varios nanotubos de pared simple y con distintos diámetros colocados concéntricamente unos dentro de otros.

Los nanotubos de doble pared (DWNT) son el único tipo de MWNT con la morfología y propiedades similares a los de pared simple, mejorando incluso su resistencia química.

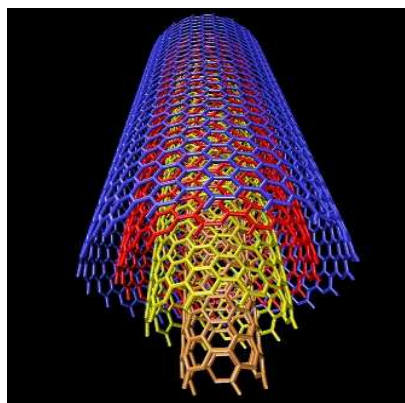


Figura 1.22: Sección de un nanotubo de pared múltiple.

Defectología

Los nanotubos de carbono pueden tener defectos en su estructura que alteran en mayor o medida sus propiedades:

- *Huecos atómicos.* La inexistencia de átomos en lugares que debían ocupar puede generar un gran descenso en la tenacidad de los nanotubos.
- *Piedra de Gales.* Se crea una disposición especial de átomos de carbono en forma de par heptágono-pentágono, en vez de los habituales hexágonos. Este cambio puede producir grandes variaciones en la tensión de los nanotubos.

1.3.4. Propiedades de los nanotubos

Propiedades eléctricas

Los nanotubos se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica. Estas estructuras pueden comportarse de muy diversas maneras, presentando desde un comportamiento semiconductor hasta, en algunos casos, superconductividad [5]. Este amplio margen de conductividades viene dado en función de su diámetro, torsión (quiralidad) y el número de capas.

En cuanto a la capacidad para transportar corriente, se sabe que puede llegar a 10^9 A/cm². Conviene precisar que todas estas propiedades no dependen del largo del tubo, a diferencia de lo que ocurre en los cables metálicos.

Propiedades mecánicas

La estabilidad de los enlaces entre los átomos de carbono proporciona a los nanotubos de carbono la resistencia más alta conocida hasta la fecha. Su módulo de Young podría llegar a oscilar entre 1,3 y 1,8 TPa, si bien hasta la fecha sólo se han podido obtener experimentalmente hasta los 0,8 TPa [5]. Por otro lado, frente a esfuerzos de deformación muy intensos son capaces de deformarse notablemente manteniéndose en régimen elástico.

Propiedades térmicas

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6.000 W/m K a temperatura ambiente. Asimismo son enormemente estables térmicamente, siendo aún estables a 2.800 °C en el vacío y a 750 °C en el aire [5].

1.3.5. Métodos de obtención

Ablación láser

La ablación láser es un proceso que consiste en vaporizar mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor.

Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso, y produce nanotubos de pared simple con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura en el interior del reactor.

Descarga de arco

Consiste provocar un arco eléctrico de unos pocos cientos de A entre dos electrodos de grafito. En dicho proceso, el carbono contenido en el electrodo negativo sublima debido a las altísimas temperaturas alcanzadas, para después condensar en forma de nanotubos.

Esta técnica es el método más importante usado en la síntesis de nanotubos, puesto que fue la primera en la que la producción de esta forma alotrópica era apreciable. El rendimiento típico, usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto SWNT como MWNT, de una longitud típica de unas 50 micras.

Deposición catalítica en fase de vapor

La deposición catalítica en fase de vapor (CVD) fue descrita por primera vez en 1959, pero no fue hasta 1993 cuando los nanotubos se pudieron sintetizar.

En la CDV, se prepara un sustrato con una capa de partículas de metal, que se calienta aproximadamente a unos 700 °C. Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en la reacción, uno de proceso y otro que se usa como fuente de carbono (acetileno, etileno, etanol, metano, etc.). El gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman.

1.3.6. Aplicaciones de los nanotubos

Electroquímicas

- *Supercondensadores.* Consisten en dos electrodos de nanotubos de carbono separados por una membrana permeable de iones sumergidos en un electrolito. Los SWNT tienen la mayor relación superficie/volumen de cualquier material de carbono, de forma que sus átomos son los que forman la superficie del electrodo. Los supercondensadores mejorados con nanotubos combinan la larga durabilidad y alta potencia de los supercondensadores comerciales con la mayor densidad de almacenamiento propia de las baterías químicas [8].
- *Almacenamiento de hidrógeno.* La gran superficie y estructura tubular de los NT hace que puedan ser útiles para el almacenamiento de hidrógeno. Se cree que el hidrógeno queda incorporado al nanotubo por quimisorción [5], puesto que los enlaces de los carbonos que forman el nanotubo ofrecen capacidad hasta su saturación incorporando hidrógenos.
- *Células solares.* Gracias a las singulares propiedades eléctricas de los nanotubos se cree que puedan resultar eficaces en la conversión de energía solar en eléctrica. Se pueden utilizar dos procedimientos para el uso de los nanotubos en las células solares: bien excitar directamente los nanotubos semiconductores, o bien usarlos como conductos para mejorar el transporte de carga en los colectores de luz nanoensamblados.

Electrónica

De entre las múltiples aplicaciones de los nanotubos de carbono, quizá las más interesantes se encuentren en el dominio de la electrónica, ya que éstos pueden desempeñar el mismo papel que el silicio en los dispositivos electrónicos pero a escala molecular, donde los semiconductores dejan de funcionar.

- *Transistores.* Se pueden introducir SWNT semiconductores entre dos electrodos para la construcción de transistores de efecto de campo (FET). Como resultado, los NTFET conmutarían sin error y consumiendo menos energía que un dispositivo de silicio. Además, las velocidades de conmutación pueden llegar a los THz, lo que supone conmutar 10^4 veces más rápido que en los procesadores actuales [8].
- *Memorias.* Otros dispositivos que podrían experimentar grandes avances con la introducción de nanotubos de carbono en su construcción es la memoria de acceso aleatorio (RAM). Las “nano-RAM” (NRAM) han sido propuestas como sustitutas de las DRAM, que son los dispositivos de memoria más utilizados en los equipos informáticos. Las NRAM superarían el problema de límite de tamaño mínimo de las DRAM, además de ser una forma de memoria no volátil, que conserva la información una vez que se deja de aplicar corriente.

Otras aplicaciones industriales

- *Materiales estructurales.* Los *nanocomposites* ofrecen amplias posibilidades de desarrollo de nuevos materiales para su empleo en la industria. Al agregar pequeñas cantidades de nanotubos a distintos materiales (sobre todo polímeros), se pueden modificar sus propiedades mecánicas, aprovechando la alta resistencia y elasticidad de los nanotubos de carbono.
- *Biomedicina.* Actualmente se está investigando la posibilidad de hacer crecer células nerviosas en sustratos cubiertos por redes de nanotubos de carbono, encontrando un aumento de la señal neuronal transferida entre células [8]. Como los NT son similares en forma y tamaño a las células nerviosas pueden ayudar a reestructurar y reconectar neuronas dañadas.

- *Adsorbentes.* Los nanotubos de carbono poseen una elevada área superficial, y su estructura porosa en capas es ideal para almacenar diversos elementos y sustancias químicas. En estudios recientes los nanotubos han sido adsorbentes de distintos compuestos orgánicos volátiles. Sus futuras aplicaciones se proyectan en el cuidado del medio ambiente [5].

1.3.7. Nanocomposites

Los nanocomposites son materiales de matriz polimérica o metálica a los que se añaden refuerzos de materiales nanométricos bien dispersados. En este contexto, resulta especialmente interesante la utilización de matrices poliméricas, tanto termoplásticas como termoestables, reforzadas con nanotubos de carbono, que permitirían conseguir altos valores de la relación resistencia / peso.

Las principales características de estos nanomateriales vienen determinadas por alto valor del área interfacial [4]. La superficie de contacto en la dispersión entre los NT y el material de la matriz crece espectacularmente respecto a los rellenos convencionales. Sin embargo, se plantea como un problema la tendencia de los NT a aglomerarse en lugar de dispersarse homogéneamente en la matriz.

Se han propuesto diferentes técnicas para realizar una adecuada dispersión de estas nanofases de carbono en una matriz polimérica, como la utilización de ultrasonidos. El objetivo de estos procesos es separar los NT para obtener una dispersión homogénea a través de toda la matriz, mientras la *funcionalización química* intenta además, crear adhesión entre los NT y el polímero, aumentando la efectividad en la transferencia de carga hacia la interfase.

1.4. Antecedentes

Las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de composites reforzados con materiales de tamaño nanométrico (nanocomposites) han sido ampliamente estudiadas hasta la fecha. El estudio que nos ocupa tiene como precedente gran

cantidad de investigaciones, realizadas por equipos de todo el mundo, en las cuales nos apoyaremos a la hora de tomar decisiones y sacar conclusiones.

El comportamiento viscoelástico es el objeto de gran cantidad de publicaciones. La mayoría de las investigaciones realizadas sobre nanocomposites tienen como objetivo la determinación de propiedades reológicas en estado fundido [9-14] o en disolución acuosa [14], utilizando para ello reómetros de platos paralelos. Las propiedades dinamo-mecánicas del estado sólido también han sido estudiadas para diversos materiales, pero con menor frecuencia [9, 13, 15, 16].

La caracterización de los nanocomposites se completa en muchos casos con ensayos de calorimetría de barrido diferencial (DSC), termogravimetría (TGA), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) [14-17].

También encontramos publicaciones referentes a la resistencia de nanocomposites al rayado y a la indentación [18-20], así como estudios sobre diversas propiedades de los nanotubos de carbono, como su inflamabilidad [17], sus propiedades dieléctricas [13] y su resistencia a la fatiga [21].

1.4.1. Materiales utilizados

Como matriz de los nanocomposites estudiados se han utilizado gran variedad de polímeros, la mayoría de ellos termoplásticos como el poliestireno (PS) [11, 22], polietileno de alta densidad (HDPE) [23], poliprolileno (PP) [12, 16], policarbonato (PC) [18], polióxido de etileno (PEO) [14], polibuteno (PB) [13], poliamida 66 [24], polimetacrilato de metilo (PMMA) [17] y poly(phenylene sulfide) (PPS) [15]. También se han usado copolímeros como el estireno-acrilonitrilo (SAN) [25] y polímeros termoestables como resinas epoxi [20] y resinas de vinyl ester-polyester [9, 26].

Para reforzar las matrices poliméricas se han utilizado mayoritariamente nanotubos de carbono, tanto de pared simple (SWNT) como de pared múltiple (MWNT), con una concentración de entre el 0,05 y el 7% en peso. También constan estudios realizados a composites reforzados con nanopartículas de sílica, alúmina, dióxido de titanio (1% en volumen) y óxido de cinc (entre 0,5 y 20 % en volumen) [18, 22, 24, 25], nanoarcillas (del 1 al 2,5% en peso) [17, 26], nanoplaquetas de grafito (del 1 al 2,5% en peso) [26] y nanofibras de carbono (PCNF) (hasta el 8% en volumen) [16].

La baja interacción entre las superficies de la matriz y del refuerzo ha llevado a preparar nanocomposites con nanopartículas o nanotubos funcionalizados con distintos compuestos orgánicos:

- Mitchell y cia. [11] compararon las propiedades viscoelásticas de nanocomposites de PS con SWNT sin funcionalizar con los mismos nanocomposites con SWNT funcionalizados con 4-(10-Hydroxydecyl)benzoate.
- Goel y cia. [25] estudiaron la influencia de nanopartículas de sílica funcionalizadas mediante un tratamiento llamado *grafted*, sobre matrices de estireno-acrilonitrilo.
- En un estudio de Seyhan y cia. [9, 9], la funcionalización de nanotubos se consigue adicionando grupos amino, para conseguir nanocomposites de vinyl ester-polyester y MWNT-NH₂.

En cuanto a los métodos de preparación de los nanocomposites, se han obtenido por disolución del polímero en disolvente (tolueno) y posterior mezcla con los nanotubos [11], por mezcla mecánica y posterior extrusión e inyección [16] y utilizando el método de polimerización *in situ* de la mezcla reactivos-nanotubos [9, 25]. En casi todos los casos en los que ha sido preciso mezclar nanotubos con una fase líquida se han aplicado ultrasonidos.

1.4.2. Análisis dinámico mecánico (DMA)

La mayoría de los estudios realizados a nanocomposites se centra en propiedades reológicas, aunque también existen numerosas publicaciones referentes a análisis dinamo-mecánico y determinación de propiedades mecánicas:

- Formann y cia. [16] utilizan ensayos vibración forzada a 10 Hz y una amplitud de 20 nm, utilizando el modo de deformación en viga empotrada. El rango de temperatura varía desde -40 a 180°C, con una variación de 2°C/min.
- Seyhan y cia. [9] realizan ensayos en modo tensión a 10 Hz, con unas deformaciones estática del 0,6% dinámica a 0,1%. El rango de temperatura es -50 a 200°C, con una rampa de 3°C/min. También realiza análisis multifrecuencia.

- Wu y cia. [15] utiliza el modo de deformación de 3 puntos a 5 Hz y 5°C/min, desde 30 hasta 200°C, así como ensayos multifrecuencia.
- Siengchin y cia. [22] realizan ensayos en viga empotrada para un rango de frecuencias de 0,1 a 10 Hz, con una tensión aplicada de 0,46 MPa. También realiza ensayos de creep.
- Almagableh y cia. [26] utilizan el ensayo de viga empotrada para realizar ensayos de frecuencia desde 0,01 hasta 10 Hz (3 décadas), variando la temperatura desde 30 a 150 °C con una rampa de temperatura de 4°C.

En líneas generales, los estudios concluyen que un aumento en la proporción de nanotubos o nanopartículas conlleva un aumento en el valor de los módulos de almacenamiento y pérdida [16] y de la T_g [26]. Tanto estos módulos como la temperatura de transición vítrea experimentan un ligero aumento en el caso de aditivos funcionalizados [9].

Cabe mencionar el estudio teórico de Akinay y Brostow [27], en el que se desarrolla un método para predecir los factores de desplazamiento necesarios para la construcción de curvas maestras a partir de ensayos a un nivel de tensión distinto.

En algunos estudios de reología se construyen curvas maestras de los nanocomposites [11, 23], así como publicaciones que estudian el comportamiento a diferentes frecuencias para materiales sólidos [24, 26]. Resulta especialmente interesante el artículo publicado por Almagableh y cia. [26], en el que se estudia la respuesta comparativa de varios materiales a diferentes frecuencias, para después construir las curvas maestras para el módulo de almacenamiento.

2. Objetivos

2. Objetivos

Con los antecedentes descritos nos planteamos, al inicio de este trabajo, alcanzar los siguientes objetivos:

1. Modificar nanotubos de carbono de pared simple con líquido iónico.
2. Obtener nuevos nanocomposites de matriz termoplástica por adición de nanotubos de carbono y nanotubos modificados con líquido iónico a poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA).
3. Realizar la caracterización térmica, utilizando Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA), de los nuevos nanocomposites de matriz de PS y PMMA, reforzados con nanotubos de carbono y modificados.
4. Realizar la caracterización térmica de los nanocomposites anteriormente citados utilizando el Análisis Dinamo – Mecánico (DMA).
5. Estudiar la influencia de los nanotubos de carbono y nanotubos de carbono modificados por líquidos iónicos en las propiedades viscoelásticas de los materiales de base.
6. Construir las curvas maestras para todos los nuevos materiales
7. Evaluar la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica mediante microscopía electrónica.

3. Materiales y equipos

3. Materiales y equipos

3.1. Materiales

3.1.1. Poliestireno (PS)

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico económico y resistente [37]. Este polímero admite una gran variedad de formas de presentación y modificaciones, por lo que a partir de ahora nos referiremos al homopolímero.

El poliestireno utilizado es de calidad GPC (Ref: 182427) suministrado por Sigma-Aldrich Química, S.A (Tres Cantos-Madrid).

Entre sus propiedades, cabe destacar su peso molecular promedio de 280.000, una densidad de 1,047 g/cm³ a 25°C, una temperatura de transición vítrea de 100 °C y un alto índice de transmisión de luz.

Esta calidad de poliestireno presenta una excelente procesabilidad en moldeo por inyección y puede emplearse para propósitos que requieran buena fluidez a temperaturas de transformación moderadas.

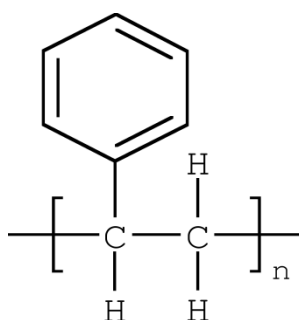


Figura 3.1: Estructura molecular del PS.

Propiedades

A temperaturas de uso habituales, el PS es un sólido amorfo, duro, resistente al agua, transparente, fácilmente moldeable y barato, pero poco resistente a la intemperie y fácilmente fracturable. El PS transmite el 90% de la luz visible y el 1% de la luz UV. Su principal propiedad como espuma es la combinación de ligereza, resistencia mecánica y bajísima conductividad térmica.

La transición vítrea del PS ocurre a un intervalo de 74 a 110°C, pero la temperatura máxima de uso depende de la existencia de tensiones residuales provocadas por la historia térmica del material. En ausencia de dichas tensiones, la temperatura límite de uso llega hasta 80 o 90°C.

A unos 140 o 150°C ya es fluido y fácilmente moldeable por compresión, inyección, extrusión transferencia y formación de láminas. Para el caso de la inyección se emplean temperaturas de entre 180 y 230°C, manteniendo el molde entre 20 y 60°C.

La conductividad térmica del PS es muy baja, con un coeficiente de expansión térmica ligeramente superior al de metales o vidrio.

Una limitación en sus propiedades mecánicas es la tendencia a formar pequeñas grietas al someterlo a esfuerzos externos a temperaturas de servicio. Estas grietas, denominadas *crazing*, se extienden por planos perpendiculares a la dirección del esfuerzo y acaban siendo visibles a simple vista.

El PS no absorbe agua y es resistente a al ataque de algunas sustancias como ácidos, bases, aminas alifáticas y aceites. Sin embargo, no resiste ante hidrocarburos, aminas aromáticas, aldehidos, ésteres y cetonas. La modificación con acrilonitrilo mejora su resistencia química.

Tabla 3.1: Propiedades del PS.

	PS	Espuma PS	PS + 20% Fibra Vidrio	HIPS
Resistencia tracción (MPa)	32,4 - 56,5	0,017 - 0,052	68,9 - 82,7	16 - 41,3
Módulo tracción (GPa)	3,1 - 3,3	-	6,2 - 8,3	1,7 - 2,6
Módulo flexión (GPa)	3,1 - 3,5	-	6,6 - 7,6	1,8 - 2,7
Alargamiento (%)	1,2 - 3,6	-	1,5	1 - 1,5
Absorción de agua, 24h (%)	0,01 - 0,03	2,1 - 3	0,01 - 0,07	0,05 - 0,07
Resistencia dieléctrica (KV/mm)	19,7	-	16,7	11,8 - 19,72

Síntesis

De forma industrial, el estireno se obtiene del petróleo. El PS se obtiene en el laboratorio por polimerización radical, aniónica o catiónica del estireno, aunque industrialmente sólo tiene interés la polimerización radical.

La reacción de polimerización del estireno es muy exotérmica y llega a alcanzar una temperatura de 177 °C, por encima de la cual se produce la reacción inversa (despolimerización a monómero). Por esta razón es necesario controlar la temperatura de la reacción, lo que se consigue mediante dos técnicas: la polimerización en disolución y la polimerización en suspensión.

Aplicaciones

El poliestireno se presenta comercialmente como plástico y como espuma:

- Como plástico rígido se emplea en numerosos tipos de envases para uso alimentario y diversos artículos de consumo.

- Como espuma (de extrusión, de PS expandible o espumas estructurales) se emplea en bandejas para alimentos, embalajes, etc. El PS actúa como una excelente barrera contra microbios, por lo que se emplea en el campo médico para la fabricación de cajas Petri y distintos contenedores.

También tienen gran importancia los copolímeros de PS con otros monómeros:

- Los copolímeros de estireno-butadieno, en bloques (SBN) o al azar (SBR), que se utilizan en neumáticos.
- El copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) y de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) mejoran algunas de las propiedades del homopolímero, como su resistencia mecánica y a los disolventes.

Mezclas de PS con otros polímeros, como el Noryl (mezcla compatible de PS y polióxido de fenileno), se emplean en carcasas de electrodomésticos.

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es una mezcla incompatible de PS con polibutadieno, que mejora considerablemente la resistencia al impacto del homopolímero.

Tabla 3.2: Aplicaciones del PS.

Método Fabricación	Usos
Moldeo por inyección	Juguetes Carcasas electrodomésticos Partes automóbiles Instrumental médico Menaje doméstico Tapones de botellas
Moldeo por soplado	Botellas Contenedores Partes automóbiles
Extrusión y termoconformado	Partes electrodomésticos Equipajes Embalajes alimentarios
Extrusión	Películas protectoras Perfilería Reflectores de luz Cubiertas de construcción

Historia

Las primeras propuestas de comercialización del PS datan de 1911, pero entonces era caro y se formaban en él grietas que acababan produciendo su rotura, por lo que no se extendió su uso. En los años treinta, Bakelite Corporation y Dow Chemical Company iniciaron su comercialización. Durante la segunda guerra mundial, el estireno fue empleado en la fabricación de cauchos SBR, iniciándose más tarde su empleo masivo en piezas de moldeo cuya utilidad se basaba en sus propiedades ópticas y dieléctricas.

Hacia 1950, Dow Chemical comercializó las espumas de PS obtenidas por extrusión como aislante térmico, y apareció en el mercado el poliestireno expandible (EPS). Las espumas estructurales de PS obtenidas por inyección del polímero y un agente espumante se comercializaron en los años setenta.

Principales fabricantes

Tabla 3.3: Principales fabricantes de PS.

Fabricante	Nombre comercial
Dow Chemical	Styrofoam Styron
Atocina	Cosden Fina
BASF	Styropor
Dainippon Inf & Chemicals	Dicstyrene
LG Chemical	LG Styrene
Huntsman	Replay

3.1.2. Polimetilmetacrilato (PMMA)

Uno de los plásticos más empleados en ingeniería es el polimetilmetacrilato (PMMA), un polímero termoplástico acrílico [28]. La presentación más frecuente

en la industria del plástico es en granza (*pellets*) o en láminas. La granza se emplea en el proceso de inyección o extrusión y las láminas o perfiles para termoformado o para mecanizado.

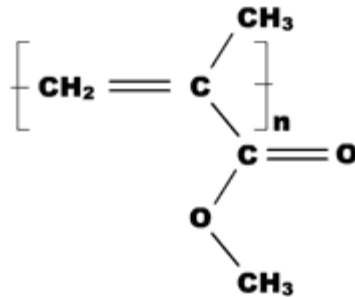


Figura 3.2: Estructura molecular del polimetilmetacrilato.

Compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el policarbonato (PC) o el poliestireno (PS), pero el acrílico destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

Propiedades

El polimetilmetacrilato comercial (PMMA) es un material transparente, duro, rígido y amorfo. Como consecuencia de una temperatura de transición vítrea de 104°C, con su naturaleza amorfa, el PMMA comercial se presenta como un material plástico transparente duro en condiciones normales de uso.

Los PMMA comerciales tienen muy buena resistencia a la intemperie en comparación con otros termoplásticos.

Otras propiedades destacables son las que se exponen a continuación:

- Transparencia, alrededor del 93%. El más transparente de los plásticos.
- Alta resistencia al impacto, de unas 10 a 20 veces la del vidrio.
- Resistente a la intemperie y a los rayos ultravioleta. No hay un envejecimiento apreciable en 10 años de exposición exterior.
- Excelente aislante térmico y acústico.

- Ligero en comparación con el vidrio (aproximadamente la mitad), con una densidad de unos 1.190Kg/m^3 es sólo un poco más pesado que el agua.
- De dureza similar a la del aluminio, se raya fácilmente con cualquier objeto metálico.
- De fácil combustión, no se apaga al ser retirado del fuego. No produce ningún gas tóxico al arder por lo que lo podemos considerar un producto muy seguro para elementos próximos a las personas.
- Gran facilidad de mecanización y moldeo.
- Se comercializa en planchas rectangulares de entre 2 y 120 mm. de espesor. Existe con varios grados de resistencia (en unas doce calidades diferentes) y numerosos colores. Se protege su superficie con un film de polietileno para evitar que se raye al manipularlo.
- Se puede mecanizar en frío pero no doblar (serrado, esmerilado, acuchillado, pulido, etc.).
- El metacrilato presenta gran resistencia al ataque de muchos compuestos pero es atacado por otros, entre ellos: acetato de etilo, acetona, ácido acético glacial, ácido sulfúrico bicromático, alcohol amílico, benzol, butanol, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tolueno.

Las propiedades ópticas del PMMA son particularmente interesantes ya que absorbe muy poca luz con un 4% de reflexión en la interfase polímero-aire. Así pues, la transmisión de la luz de la luz incidente normal a través de una hoja paralela de material acrílico libre de manchas es de aproximadamente del 92%.

Tabla 3.4: Propiedades del PMMA.

Módulo de Young (MPa)	3300
Alargamiento (%)	5,5
Tensión de rotura (MPa)	77
Resiliencia (KJ/m^2)	20
Densidad (g/cm^3)	1,19
Factor de transmisión (%)	92
Índica de reflexión (%)	1,49

Síntesis

La mayoría de los productos acrílicos se obtienen a partir del monómero del metacrilato de metilo (MMA). La producción de MMA es un proceso de dos pasos utilizando, cianuro de hidrógeno y metanol.

Los acrílicos se obtienen por polimerización de radicales libres que se inicia por un catalizador de peróxido, o por polimerización redox. Son varios los procesos de polimerización que se pueden emplear para producir resinas acrílicas: a granel, suspensión, emulsión y solución.

El proceso de producción del monómero se consigue a partir de acetona. Los pasos a seguir son los siguientes:

- La acetona se hace reaccionar primero con ácido cianhídrico para dar una acetona cianhídrica.
- A continuación, el producto es tratado con ácido sulfúrico al 98% dando lugar a un sulfato. Finalmente, la mezcla de la anterior reacción se trata con metanol, obteniendo el monómero metilmetacrilato.
- El metilmetacrilato es separado y purificado por una destilación más profunda, para separarlo del resto de producto de reacción como es agua, metanol o ácido sulfúrico.

Debido a las precauciones en el uso del HCN, se han desarrollado otros procesos a partir de la oxidación de C_4 que ahora sustituyen al antiguo procedimiento de obtención a partir de acetona.

La polimerización es un proceso químico por el que los monómeros (compuestos de bajo peso molecular) se agrupan químicamente entre sí, dando lugar a una molécula de gran peso, llamada polímero, bien una cadena lineal o una macromolécula tridimensional.

La técnica que se utiliza comercialmente para el caso del polimetilmetacrilato es la polimerización radical a temperaturas de hasta 100°C . La presencia de oxígeno en el sistema afectará a la velocidad de reacción, debido a la formación de peróxidos de metacrilato, por lo que es una práctica común polimerizar en ausencia de oxígeno cubriendo el monómero con un gas inerte.

Existen dos técnicas de polimerización: la polimerización a granel, muy utilizada en la fabricación de perfiles, varillas y en menor medida de tubos; la polimerización en suspensión, que puede llevarse a cabo rápidamente,

normalmente en menos de una hora, ya que no presenta graves problemas de reacción exotérmica.

Aplicaciones

Uno de los principales usos del PMMA se deriva de su alta transmisión de luz y buenas propiedades a la intemperie. Es también un material de moldeo útil para aplicaciones donde la apariencia, la resistencia y la rigidez son requisitos que justifican el coste adicional del polímero, comparado con otros plásticos.

El material se utiliza perfectamente para señalización, así como para uso interior y exterior debido fundamentalmente a las buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Es sobre todo en aparatos de iluminación donde el PMMA tiene una de sus principales aplicaciones sobre todo por su eficacia en la difusión de las fuentes de luz.

En aeronáutica también es muy empleado sobre todo aviones que vuelan a velocidades inferiores a Mach 1. También encontramos este material en el cuerpo de la burbuja de los helicópteros.

Además el PMMA está también presente en films transparentes para los productos alimenticios así como máquinas incubadoras de bebé.

Debido a sus excelentes propiedades a la intemperie, transparencia y el peso ligero en comparación con el vidrio se utiliza para la cúpula en forma de tapas de los colectores solares. En esta aplicación es importante utilizar una película resistente al calor entre la cúpula de acrílico y el material absorbente, tanto para reducir la pérdida de calor como para proteger el material acrílico. El PMMA ha sido utilizado también como base en las lámparas ultravioleta.

Las propiedades ópticas de PMMA, son también muy utilizadas en el desarrollo de fibras ópticas. Sin embargo, su aceptación a gran escala en el campo de las fibras ópticas se ha visto obstaculizada por problemas de obtención de material de un nivel aceptable de pureza.

El uso de materiales acrílicos para prótesis dentales es otra de las aplicaciones típicas de este material.

3.1.3. Líquido iónico

Los líquidos iónicos (LI), son sales que funden a temperaturas inferiores a 100°C [29, 38]. La mayoría son líquidos a temperatura ambiente, de hecho, son los que presentan su punto de fusión por debajo de esta temperatura los que despiertan más interés en la mayoría de las aplicaciones. La principal característica que comparten con las sales fundidas es el amplio intervalo de temperaturas en las que se encuentran en estado líquido. Sin embargo, la diferencia entre éstos y las sales fundidas reside en que los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido a temperaturas muy inferiores.

Los líquidos iónicos están compuestos por un catión orgánico que contiene nitrógeno, fósforo o azufre. Los más comunes son los derivados de imidazolio o amonio con aniones como tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, bis(trifluorometilsulfonyl)amida, etc. Existen numerosos cationes y aniones cuyas combinaciones pueden dar lugar al descubrimiento de un gran número de líquidos iónicos diferentes. Obtener un nuevo líquido iónico es relativamente fácil, pero la dificultad está en caracterizarlo según sus propiedades y definir sus aplicaciones concretas.

El líquido iónico (LI) empleado en el presente estudio es una sal formada por el catión orgánico 1-metil-3-octilimidazolio y el anión inorgánico tetrafluoroborato (L108). Esta sal, líquida a temperatura ambiente, fue suministrado por *Fluka Chemie GmbH* (Alemania).

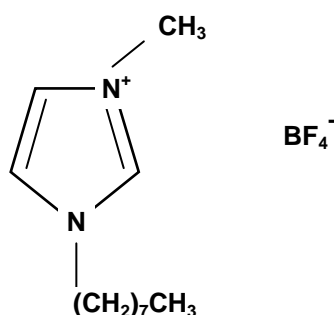


Figura 3.3: Estructura molecular del LI L108.

Este líquido se ha utilizado como modificador de los nanotubos de carbono. Los datos de propiedades físicas corresponden a los facilitados por el fabricante del líquido iónico, que en algunos casos han sido completados con los recogidos en la bibliografía.

Tabla 3.5: Características y propiedades físicas del L108.

Fórmula lineal	$C_{12}H_{23}BF_4N_2$
Peso molecular	282,13
Densidad	1,12g/ml a 20°C (1l)
Temperatura de fusión	- 82°C.
Temperatura descomposición	417°C
Densidad (a 20 °C)	1,12g/cm ³
Viscosidad (a 20 °C)	344,35mm ² /s

Propiedades

Las propiedades de los líquidos iónicos que han hecho que se utilicen en lubricación son, además de su estabilidad térmica y su bajo punto de fusión, las siguientes:

- Volatilidad despreciable.
- Inflamabilidad nula.
- Miscibilidad con compuestos orgánicos y con agua.
- Alta polaridad. En efecto, su naturaleza iónica hace que sus moléculas puedan orientarse y ser adsorbidas por las superficies en deslizamiento.
- Capacidad para dar lugar a reacciones triboquímicas. La presencia de elementos como Boro, Nitrógeno, Fósforo o Flúor en su formulación hace que puedan formarse tribocapas protectoras que contengan fluoruros, fosfatos, óxidos e incluso nitruros y boruros.

Los líquidos iónicos son fluidos nanoestructurados con dominios polares y no polares, que los convierten en compuestos capaces de interactuar tanto con superficies metálicas como con cerámicas y polímeros. Todas estas características son las que los convierten en potenciales lubricantes capaces de competir con los aceites minerales, los lubricantes sintéticos o los derivados fluorados, e incluso con lubricantes sólidos.

Otras propiedades interesantes son:

- Bajo punto de fusión.
- Elevada estabilidad térmica y química.
- Alta conductividad térmica.
- Alta capacidad calorífica.

- Amplia ventana de potencial electroquímico.

Aplicaciones

Los primeros líquidos iónicos fueron sintetizados con fines electroquímicos para utilizarlos en baterías, ya que se caracterizan, como hemos mencionado anteriormente, por tener un amplio rango de estabilidad electroquímica, altas conductividades, alta estabilidad térmica y un punto de fusión relativamente bajo. La constatación posterior de que éstos presentaban una gran utilidad como medios de reacción tanto en procesos químicos como bioquímicos, suscitó un interés creciente, consolidando su estudio y potenciando el desarrollo de nuevos líquidos iónicos.

Debido a su extremadamente baja volatilidad, se conoce a los líquidos iónicos como materiales “verdes”. En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales “verdes”:

- *Sistemas de energía solar.* La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado las características térmicas y de corrosión de varios LI que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares, debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.
- *Industria electroquímica.* La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y 10 mS cm⁻¹ respectivamente) de los LI, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc.
- *Cristales líquidos.* Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI.
- *Membranas líquidas soportadas (SLM).* Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo,

tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.

- *Química analítica.* Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.
- *Plastificantes.* La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA.
- *Dispersantes y tensioactivos.* En general, se han utilizado LI como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.
- *Biosensores.* Se ha demostrado recientemente que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.
- *Combustible para reactores de uso espacial.* La naturaleza de los LI está siendo investigada para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.
- *Lubricantes.* Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En este sentido, se han utilizado como lubricantes de contacto metal-metal y metal-cerámico, así como aditivos autolubricantes de polímeros.

Líquidos iónicos y nanocomposites

Las líneas que muestran un mayor interés en la actualidad son las que están comenzando a utilizar las características únicas de los líquidos iónicos para el desarrollo de nuevas nanoestructuras mixtas inorgánica/orgánica y nuevos materiales nanoestructurados.

Se ha demostrado que los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTLIs) del tipo imidazolio son una nueva clase de dispersante para los NT. A diferencia de otros compuestos dispersantes, donde es necesaria la utilización de disolventes, los RTLIs presentan la característica de dispersar y actuar como disolventes a temperatura ambiente, obteniéndose una dispersión en forma de gel. Este gel permite posteriormente utilizarse para la obtención de materiales compuestos,

además de ser conductores eléctricos. La microscopía Raman ha mostrado como la utilización de los RTLIs el proceso de dispersión tan solo tiene un carácter electrostático no formándose enlaces químicos con la superficie. En el caso de la obtención de nanocomposites con matriz de PS, se ha estudiado como las moléculas de RTLIs se adsorben y apilan sobre la superficie del CNT sin la formación de enlace covalentes.

Los RTLIs aparecen como opción más que interesante para la modificación tanto de nanopartículas cerámicas como de nanotubos de carbono. Trabajos previos ya han demostrado la capacidad de los RTLIs como agentes lubricantes. Esta línea de trabajo que por primera vez se desarrolló en nuestro grupo, modificando superficialmente nanopartículas e incluyéndolas en una matriz termoplástica, por lo que parece también como una opción posible de utilización con CNT.

3.1.4. Nanotubos de carbono

Los nanotubos empleados para el refuerzo estructural de las matrices poliméricas estudiadas son del tipo de pared simple. Para más información acerca de los nanotubos de carbono, ver el apartado 1.2. *Nanotubos de carbono y nanocomposites*.

A continuación se detallan las características más importantes del material empleado:

Tabla 3.6: Características principales de los NT.

Nombre del producto	Single-walled nanotubes (SWNTs)
Pureza	>95% volumen nanotubos de carbono >90% volumen nanotubos de pared simple
Diámetro	1-2 nm
Longitud	5-30µm
Superficie específica	400m ² /g
Color	Negro
Método de obtención	Catalítico CVD

La información que facilita el proveedor del análisis del producto es la siguiente:

- *Diámetro exterior promedio:* 1,1 nm.
- *Contenido porcentual de los componentes:*
 - Carbono (C): 96,30%.
 - Aluminio (Al): 0,08%.
 - Cloro (Cl): 0,41%.
 - Cobalto (Co): 2,91%.
 - Azufre (S): 0,29%.

3.2. Equipos utilizados en la preparación de materiales

3.2.1. Molino

La molienda de la grana de PS se ha realizado en un molino ultracentrífugo RETSCH, modelo ZM 200 como el que se muestra en la figura.



Figura 3.4: Molino RETSCH ZM200.

Este molino se emplea para la molienda fina y ultrarrápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos. La trituración se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor. Éste es proyectado radialmente hacia afuera por la aceleración centrífuga y choca con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituración gruesa. La trituración fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituración en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican. El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.

En la tabla siguiente se resumen las principales características del equipo:

Tabla 3.7: Características del molino RETSCH ZM200.

Granulometría de entrada	Hasta 10 mm
Granulometría final	< 40 μ m
Velocidad del motor a 50 Hz	6.000 - 18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9 - 92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1.300 W

3.2.2. Horno

Para el secado y calentamiento de la granza se empleó un horno marca HOBERSAL con una potencia de 1.200 W y una tensión de alimentación de 220 V. La temperatura máxima que alcanza es de 1.200 °C.

3.2.3. Extrusora

Para obtener una mezcla homogénea en las probetas de PS y PMMA obtenidas mediante inyección, se utilizó una extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.



Figura 3.5: Extrusora LEISTRITZ ZSE18 HP.

La extrusión es un proceso continuo utilizado para obtener una mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc. Durante el proceso de extrusión, el termoplástico se funde y mezcla con los aditivos, mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina y por la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación).

Durante el proceso, el material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determina la forma final del producto.

De manera general, una extrusora está compuesta por una tolva, un husillo y un sistema atemperador. Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Para facilitar la alimentación del material, suele dotarse de un dispositivo de agitación suplementario o bien de un pequeño tornillo que permite controlar la velocidad de alimentación.

El husillo desempeña multitud de funciones como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. En general, dispone de tres zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de los termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su transporte y fundido. En esta zona, los elementos del tornillo son filetes separados y con una profundidad de canal mayor que en las otras zonas. En la zona de compresión el material fundido es compactado gracias a la profundidad del filete cada vez menor. En la zona de plastificado se compacta y homogeneiza el material y se aplica la presión suficiente para que adopte la forma de la boquilla. Dependiendo del tipo de

cabezal o boquilla que se coloque a la salida de la extrusora podemos obtener granza, lámina, tubo, etc.

Para conseguir la fusión total del material dentro de la extrusora, además de la fricción, es necesario un aporte externo de calor mediante un sistema de atemperado. Este sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se puede conseguir la distribución de temperatura deseada dentro del cilindro. El control de las temperaturas se efectúa mediante termopares.

La extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP utilizada es de doble husillo corrotante y dispone de siete zonas distintas de calefacción/refrigeración independientes. En la tabla se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

Tabla 3.8: Características de la extrusora LEISTRITZ ZSE18.

Largo del módulo principal	40 D = 712 mm
Número de tornillos	2
Diámetro del tornillo	17,8 mm
Largo del tornillo	712 mm
Sentido de giro del tornillo	Ambos izquierda
Par de husillo	2 x 35,5 Nm
Temperatura del cilindro	Máximo 400° C

Se usó el cabezal de granza para obtener tanto la granza de los polímeros puros como de las distintas mezclas de éstos con nanotubos de carbono.

3.2.4. Inyectora

Para la fabricación de las probetas de PS y PMMA tanto puras como modificadas con los nanotubos se utilizó una máquina de inyección DEU 250H55 mini VP.

Como se puede ver en el esquema de la figura, consta de una unidad de inyección (o de plastificación) compuesta esencialmente de un cilindro rodeado por un sistema de calefacción y en su interior un husillo que tiene dos

movimientos: gira sobre sí mismo y además se mueve hacia delante y atrás en la dirección de su eje.

En un extremo del cilindro se encuentra la tolva de alimentación y el panel que permite ajustar y controlar los parámetros del proceso. En el otro extremo se encuentra una boquilla que conecta con la unidad de cierre. La función de esta unidad es fundir el polímero, homogeneizarlo, transportarlo, dosificarlo e inyectarlo en el molde.



Figura 3.6: Inyectora DEU 250H55 mini VP.

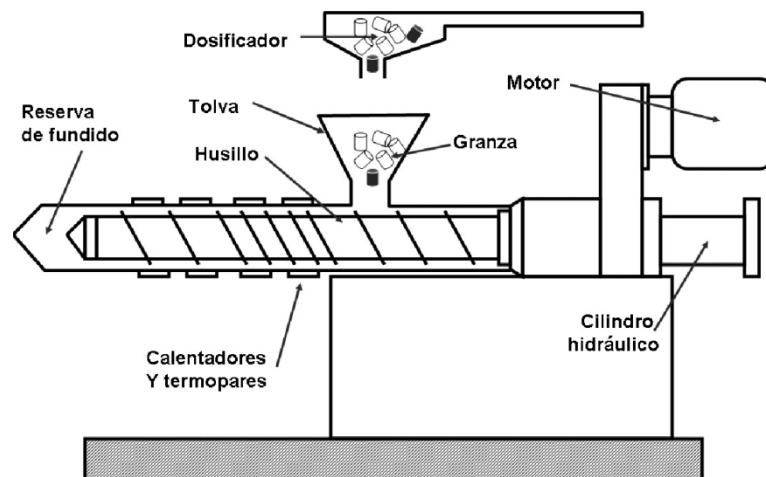


Figura 3.7: Diseño genérico de una inyectora.

En cuanto a la unidad de cierre, el elemento más importante es el molde que se divide en dos partes como mínimo, y que se fijan a las placas de sujeción. Normalmente una parte del molde permanece fija, unida a una placa estática, mientras que la otra se desplaza, unida a una placa móvil. Ésta se mueve sobre unas guías mediante un sistema de accionamiento hidráulico.

Como se puede observar en la figura, el molde instalado en la máquina permite obtener tres tipos de probetas distintas. En el presente proyecto, se han obtenido probetas para ensayos mecánicos.



Figura 3.8: Probeta inyectada y canal de alimentación.

Además del molde y del sistema de accionamiento, la máquina dispone de un sistema de atemperado que permite mantener constante la temperatura del molde. La función esencial de la unidad de cierre es obtener una pieza con una determinada forma, en las mejores condiciones. Durante la inyección del material dentro del molde se han controlado los parámetros de velocidad de inyección, presión de inyección y tiempo de enfriamiento, los cuales afectan a las propiedades finales de las piezas.

En la tabla siguiente se recogen las principales características técnicas de la inyectora utilizada:

Tabla 3.9: Características de la inyectora DEU 250H55 mini VP.

Diámetro nominal del husillo	20 mm
Presión de inyección máxima	210 MPa
Volumen de inyección máximo	25 cm ³
Relación L/D del husillo	20
Fuerza máxima de cierre	250 kN

3.3. Equipos utilizados en la caracterización

3.3.1. Calorímetro diferencial de barrido

Para la determinación de las características térmicas del líquido iónico y de los polímeros, tanto puros como modificados, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido *DSC-822e* de *Mettler-Toledo*.



Figura 3.9: Calorímetro 822e de Mettler-Toledo.

Tabla 3.10: Características del calorímetro 822e de Mettler-Toledo.

Intervalo de temperatura (°C)	de -150 a 700
Exactitud térmica (°C)	± 0,2
Reproducibilidad térmica (°C)	< 0,1
Velocidad calentamiento (°C/min)	200
Incremento temperatura (°C)	0,01
Tiempo respuesta (s)	< 2,3
Resolución (μW)	0,04
Posiciones del robot	34

3.3.2. Termobalanza

El análisis termogravimétrico de las muestras de polímero, se realizó en una microbalanza *Mettler-Toledo TGA 1HT*. Al analizador puede acoplarse a un detector para el análisis de los gases desprendidos. Para ello se cuenta con:

- Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier *Thermo Nicolet 5700*.
- Espectrómetro de masas de cuadrupolo, *ThermoStar QMS 300M3* de *Balzers*, con un rango de barrido de 1 a 300 uma, de 0,2 a 10 s/uma.



Figura 3.10: Termobalanza Mettler-Toledo TGA 1HT.

Tabla 3.11: Características de la termobalanza Mettler-Toledo TGA 1HT.

Intervalo de temperatura (°C)	hasta 1600
Exactitud térmica (°C)	± 0,5
Reproducibilidad térmica (°C)	< 0,3
Deriva de la línea base (µg)	< 2
Caudal de purga (ml/min)	200
Resolución (µg)	0,1
Posiciones del robot	34

3.3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología [28]. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

En el SEM el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable y su función, además de hacer conductora la superficie, es eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica.

Para la observación de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) en el modo de alta resolución de la compañía FEI modelo NOVA 200 NanoLab.



Figura 3.11: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI NOVA 200 NanoLab.

3.4. Equipos utilizados en ensayos

3.4.1. Analizador dinamo - mecánico

Partes

El equipo utilizado para realizar los ensayos dinamo-mecánicos es el analizador DMA Q800 de *TA Instruments* [39].

Tabla 3.12: Características del analizador dinamo-mecánico TA Q800.

Fuerza Máxima	18 N
Fuerza Mínima	0,0001 N
Resolución de Fuerza	0,00001 N
Resolución de Deformación	1 nanómetro
Rango de Módulo	103 a 3×10^{12} Pa
Precisión de Módulo	$\pm 1\%$
Sensibilidad de tan	0,0001
Resolución de tan	0,00001
Rango de Frecuencia	0,01 a 200 Hz
Rango de Deformación Dinámica	$\pm 0,5$ a 10.000 μm
Rango de Temperatura	- 150 a 600 $^{\circ}\text{C}$
Ritmo de Calentamiento	0,1 a 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Ritmo de Enfriamiento	0,1 a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Estabilidad Isotérmica	$\pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$



Figura 3.12: Analizador dinamo-mecánico TA Q800.

Este equipo consta de los siguientes elementos principales:

- *Motor.* El DMA Q800 utiliza un motor de transmisión directa sin contacto para proporcionar la fuerza oscilatoria o estática requerida. La corriente del motor puede modificarse rápidamente y en pequeños incrementos para entregar fuerzas totalmente reproducibles.
- *Cojinetes de aire.* El disco motor transmite la fuerza a una corredera rectangular que conecta con el eje impulsor y la mordaza. Esta corredera está guiada por ocho cojinetes de deslizamiento de aire (o nitrógeno) a presión hechos de carbón poroso, que permiten a la corredera “flotar” sin rozamiento.
- *Codificador óptico.* El desplazamiento se mide sobre la base de patrones de difracción de la luz a través de dos rejillas, una fija y otra móvil. La alta resolución del codificador permite apreciar amplitudes de oscilación de hasta 1 nanómetro.
- *Horno.* Para controlar la temperatura de ensayo, el DMA Q800 tiene un horno de apertura y cierre automáticos, que facilita las operaciones experimentales. En combinación con el sistema de refrigeración es capaz de conseguir rampas de temperatura estables así como condiciones isotermas.
- *Sistema de refrigeración.* El sistema de refrigeración puede inyectar aire o nitrógeno, dependiendo de la temperatura de enfriamiento deseada, regulada por un sistema de control de temperatura.
- *Mordazas.* Las mordazas se unen al eje impulsor a través de una cola de milano. El DMA Q800 dispone de gran variedad de mordazas, que permiten distintos modos de deformación. Precisan de una calibración individual para asegurar la exactitud de los datos obtenidos.
- *Pantalla táctil.* El DMA Q800 puede ser controlado mediante software instalado en un PC, pero también a través de una pantalla táctil adosada a su carcasa.
- *Armazón.* Todos los elementos descritos anteriormente están montados sobre un armazón de aluminio de temperatura controlada, que minimiza las vibraciones y las variaciones de temperatura.

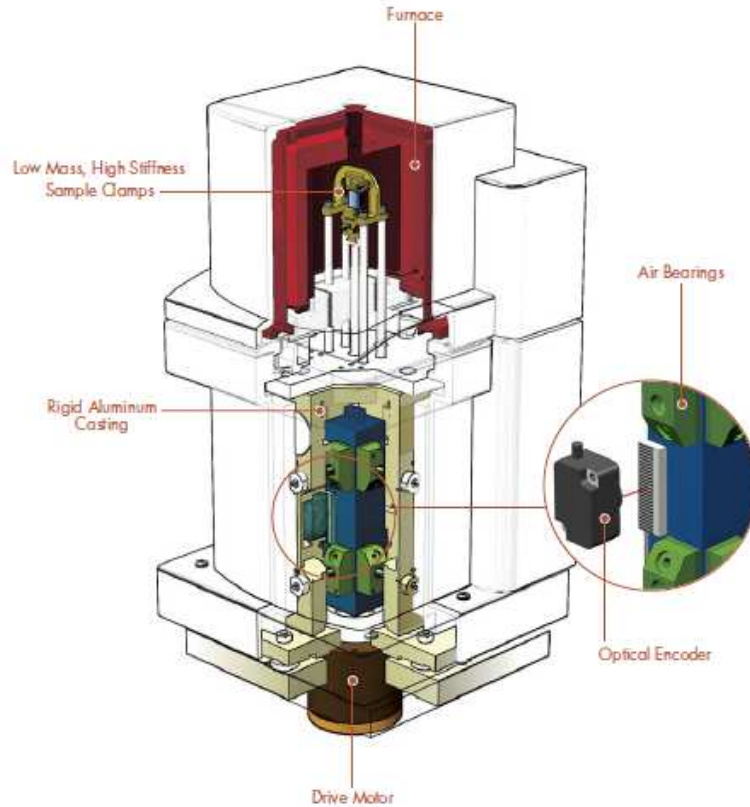


Figura 3.13: Partes del DMA Q800.

Modos de operación

Dependiendo del tipo de información que deseemos obtener, el DMA Q800 es capaz de trabajar con diferentes modos de ensayo [31, 39]:

- *Modo multifrecuencia.* Se utiliza para evaluar las propiedades viscoelásticas en función de la frecuencia, mientras que la amplitud de oscilación se mantiene constante. Estas pruebas pueden hacerse a una frecuencia única o múltiple, y en condiciones isotermas o con rampa de temperatura.

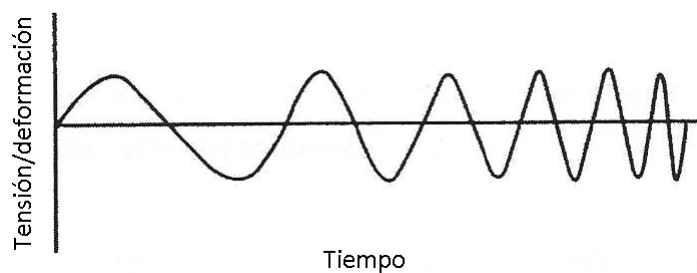


Figura 3.14: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo multifrecuencia.

- *Modo multitensión.* La frecuencia y la temperatura se mantiene constante, variando la amplitud de la tensión. Este modo se utiliza principalmente para identificar el rango viscoelástico de un material.

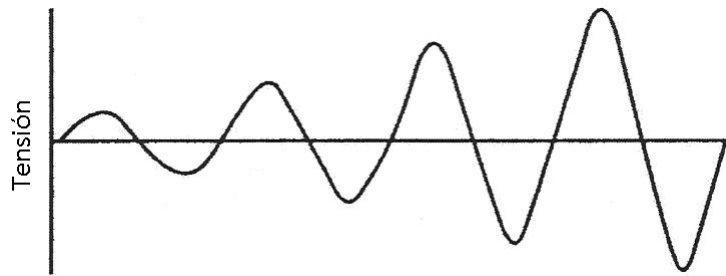


Figura 3. 15: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo multitensión.

- *Creep / Relajación de tensiones.* En el ensayo de creep, la tensión se mantiene constante y la deformación se monitoriza en función del tiempo. En relajación de tensiones se monitoriza la evolución de la tensión, manteniendo una deformación constante.

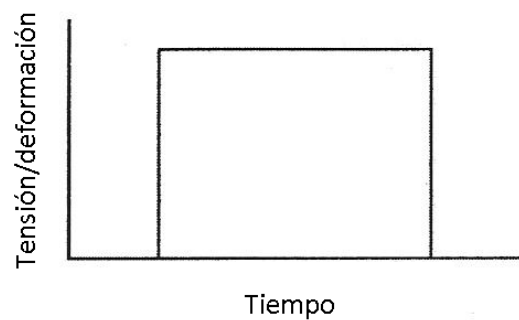


Figura 3. 16: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo creep/relajación de tensiones.

- *Rampa de tensión / deformación.* La tensión o la deformación aumentan a una velocidad constante, manteniendo condiciones isotermas.

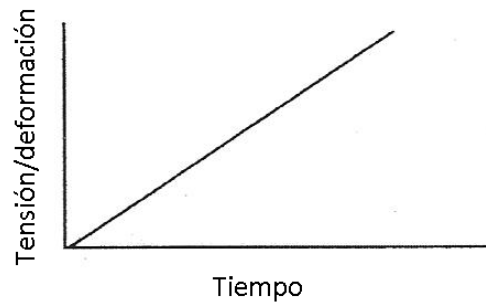


Figura 3. 17: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo rampa de tensión/deformación.

- *Tensión constante.* La tensión (o deformación) se mantiene constante durante una rampa de temperatura, para monitorizar la evolución de la deformación (o tensión).

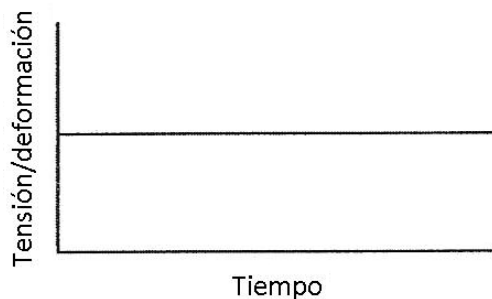


Figura 3. 18: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo tensión/deformación constante.

Modos de deformación

En el DMA Q800 es posible configurar distintos modos de deformación, en función del tipo de material que estemos ensayando. Para ello, es necesario el montaje del sistema de mordazas adecuado. Para el análisis de los materiales ensayados en este estudio existen tres modos de deformación alternativos [31, 39]:

- *Flexión a tres puntos.* Los extremos de la probeta se apoyan libremente en los extremos, aplicándose la carga en su punto medio. Este tipo de flexión se considera puro, ya que los extremos libres aseguran la ausencia de momentos de reacción. La flexión a tres puntos es adecuada para materiales con gran rigidez como metales y cerámicos, no así para polímeros, que experimentan un ablandamiento excesivo para temperaturas superiores a T_g . Para evitar efectos indeseados provocados por el esfuerzo de cizalladura es necesario emplear una relación adecuada entre los parámetros geométricos de la probeta que, para el caso de polímeros termoplásticos o termoestables de sección rectangular, son $L/T > 10$ (L longitud y T espesor).
- *Flexión en viga biempotrada.* Los extremos de la probeta se fijan a las mordazas impidiendo cualquier movimiento, y se aplica la carga en su punto medio. Este modo de deformación es conveniente en análisis de materiales de gran rigidez y polímeros en general, incluso por encima de su temperatura de transición vítrea. Para el caso de termoplásticos o termoestables de sección rectangular es aconsejable respetar la relación $L / T > 10$ en las dimensiones de la probeta.
- *Flexión en viga empotrada.* Este modo de deformación es muy parecido al anterior, con la diferencia de que sólo se inmoviliza un extremo de la probeta y se aplica la carga sobre el otro extremo, al cual se ha impedido su rotación mediante un empotramiento. Esta configuración se utiliza en los mismos casos que la anterior, resultando muy adecuada para materiales con un alto componente viscoso. Las dimensiones aconsejables para la probeta deben guardar la misma relación $L / T > 10$.



Figura 3.19: Modos de flexión a tres puntos (izquierda) y en viga biempotrada (derecha).

4. Métodos experimentales

4. Métodos experimentales

4.1. Obtención de probetas

4.1.1. Modificación de nanotubos con líquido iónico

Para la preparación de los nanocomposites tanto de PS como de PMMA se ha utilizado dos tipos de nanotubos de carbono:

- *Nanotubos puros (NT)*. Los nanotubos en forma de polvo, vienen en bolsas de polietileno, no necesitan proceso adicional previo a la mezcla mecánica con el polímero en polvo.
- *Nanotubos modificados con líquido iónico (NTm)*.

Estos nanotubos modificados se obtienen a partir del procedimiento siguiente [28]:

- En un vaso de precipitados de 50 ml se vierte el líquido iónico necesario y se añaden los nanotubos de carbono en proporción de 0,5% en peso respecto del total de la mezcla.
- La mezcla se somete a ultrasonidos, utilizando la máquina de ultrasonidos de alta potencia con la aguja. La máquina se ajusta con los siguientes parámetros: ciclo 1, amplitud 100%, con cuidado de que la aguja no toque el cristal del vaso, durante 1 hora.
- Una vez transcurrido ese tiempo, se vierte la mezcla realizada en tubos de ensayo de polipropileno y se somete a centrifugación durante unos 10 minutos. Los tubos de ensayos con el líquido de mezcla deben estar dispuestos de manera que esté todo en equilibrio de masas.

- A continuación se extrae el sobrenadante transparente (altísimo en líquido iónico), con ayuda de una pipeta. El sobrenadante se retira para su posterior reutilización.
- Se añade a la fase rica en nanotubos que queda en los tubos de ensayo acetónitrilo para lavar el excedente de líquido iónico, se mezcla o agita con la ayuda de una pipeta y se centrifuga dicha mezcla. El sobrenadante se retira con pipetas Pasteur a un matraz donde posteriormente se extraerá el líquido iónico para su reutilización. Esta operación se repite cuatro o cinco veces para eliminar el líquido excedente y evitar problemas de segregación de líquido iónico en los discos de nanocomposite durante los ensayos.
- Posteriormente se coge el contenido de los tubos de ensayos, una especie de polvo húmedo apelmazado, y se vierte con la ayuda de acetónitrilo y pipeta a un vaso de precipitados pequeño. Se extrae el acetónitrilo con una pipeta y se deja secar.
- Finalmente se mete en la estufa a unos 70°C durante 24 horas, para que se evaporen los restos de acetónitrilo.

4.1.2. Preparación de los nanocomposites de PS Y PMMA

Para el presente estudio, se han preparado un total de seis materiales diferentes, a partir de los cuales se han obtenido probetas para ensayos mecánicos mediante moldeo por inyección:

- PS puro.
- PS + 1% NT.
- PS + 1% NTm.
- PMMA puro.
- PMMA + 1% NT.
- PMMA + 1% NTm.

Las probetas se prepararon a partir de polvo (granza previamente molida) calentado a 90°C durante 16 horas. Realizadas las mezclas en las proporciones adecuadas, tanto las muestras puras como modificadas se procesaron en la extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP, utilizando una relación L/D de 40 y las condiciones de extrusión recogidas en la *tabla 5.1* [28].

Tabla 4.1. Condiciones de extrusión de las muestras.

	PS	PMMA
Velocidad de los husillos (rpm)	200	200
Temperatura boquilla (°C)	230	250
Índice de carga (%)	55-60	60-65

Obtenidas las distintas muestras de granza pura y modificada con NT y NTm, las probetas para ensayos mecánicos, se fabricaron mediante moldeo por inyección, utilizando la máquina y el molde descritos en el apartado 4.3 y fijando los parámetros de inyección recogidos en la *tabla 5.2*.

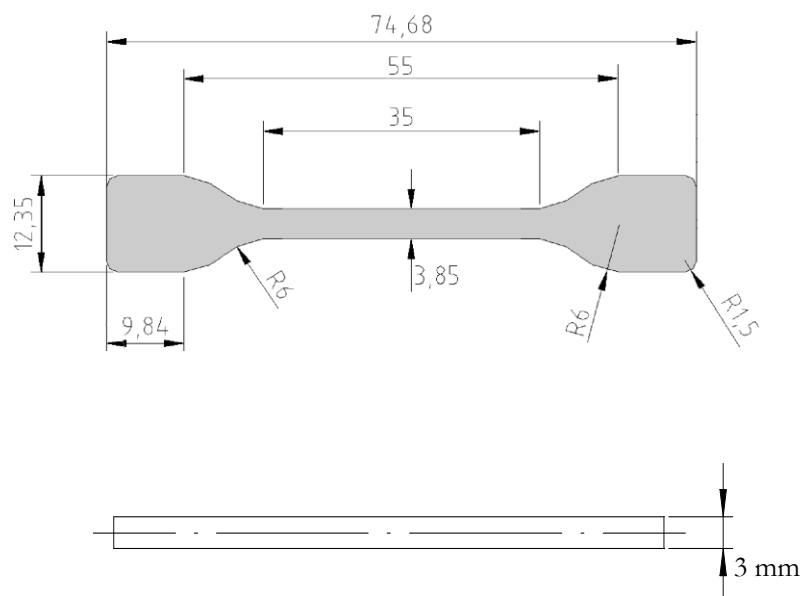


Figura 4.1. Geometría de las probetas para ensayos mecánicos.

Tabla 4.2. Condiciones de inyección de las muestras.

	PS	PMMA
Temperatura de Inyección (° C)	230	225
Presión de Inyección (MPa)	12	10
Temperatura del molde (° C)	55	55
Presión mantenimiento (MPa)	9	7
Tiempo de enfriamiento (s)	15	30

4.2. Parámetros utilizados en la caracterización físico-química

4.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

Se empleó un equipo DSC Mettler Toledo DSC-822e (ver apartado 4.3.1), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos.

Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg. La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra para cada ensayo.

Los ensayos se realizaron en atmósfera inerte, con un flujo constante de 50 l/min de N₂. El programa utilizado se describe a continuación:

- Rampa constante de temperatura, de 0 a 200°C (20°C/min).
- Periodo isoterma, a 200°C (5 min).
- Rampa constante de temperatura, de 200 a 0°C (20°C/min).

- Periodo isoterma, a 0°C (5 min).
- Rampa constante de temperatura, de 0 a 200°C (20°C/min).

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición. Este método se basa en el método DSC normalizado (ISO 11357-1) e implica la determinación de una temperatura inicial, otra final (extrapoladas) y el punto medio (*midpoint*) de la transición [37].

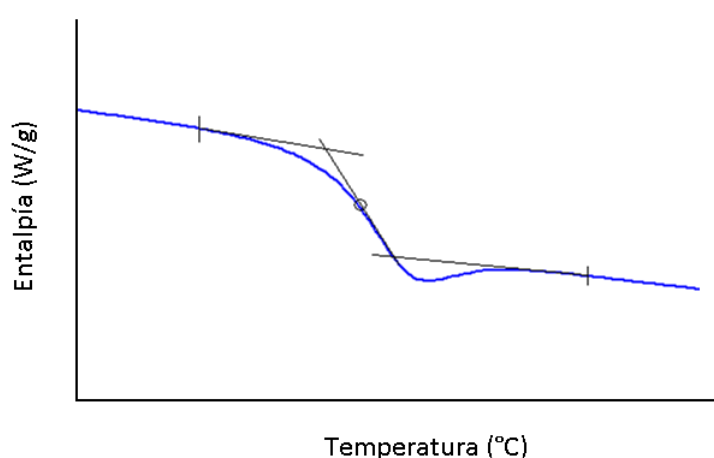


Figura 4.2: Determinación del *midpoint* para DSC.

4.2.2. Análisis termogravimétrico

Los termogramas se registraron con una termobalanza Shimadzu TGA-50 (apartado 4.3.2), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 20°C/min, con muestras de unos 10 mg bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura 50 - 700 °C.

Cada una de las muestras se ensayó por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de degradación (temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado), determinando el *midpoint* (punto medio) por medio del software del equipo.

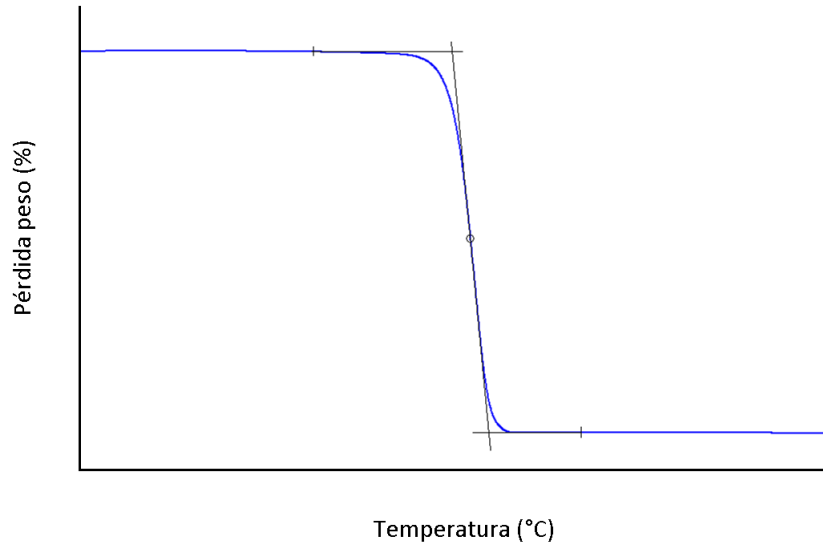


Figura 4.3: Determinación del midpoint para TGA.

4.2.3. Análisis dinámico mecánico

Utilizando el equipo de análisis dinámico mecánico descrito en el apartado 4.4.1, se han realizado diferentes ensayos para comparar las propiedades de los materiales estudiados.

Determinación de la T_g

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea de los materiales ensayados se utilizó el modo de ensayo *multifrecuencia*, manteniendo la frecuencia constante y provocando una *rampa de temperatura*. Los parámetros introducidos en el software del equipo para la realización del ensayo son:

- Modo de deformación: flexión en viga empotrada.
- Amplitud de la deformación: 0,5 %.
- Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- Rango de temperaturas: 40 – 130 °C.
- Pendiente de la rampa de temperatura: 3 °C/min.
- Frecuencia: 1 Hz.
- Coeficiente de Poisson: 0,44.

Los ensayos se realizaron por duplicado para después obtener los valores medios.

Dado que las probetas utilizadas en estos ensayos son de sección irregular, se aproxima a sección rectangular con medidas aproximadas: longitud $l = 17 \text{ mm}$; anchura $w = 4 \text{ mm}$; espesor $t = 2,5 \text{ mm}$. Utilizando el microscopio óptico, comparamos la geometría de la sección real de las probetas con una sección rectangular, estimando el error cometido:

$$A_{aprox} = 1,01 \text{ mm}^2$$

$$A_{real} = 0,89 \text{ mm}^2$$

$$Error(\%) = \frac{A_{aprox} - A_{real}}{A_{real}} \cdot 100 = 11,35 \%$$

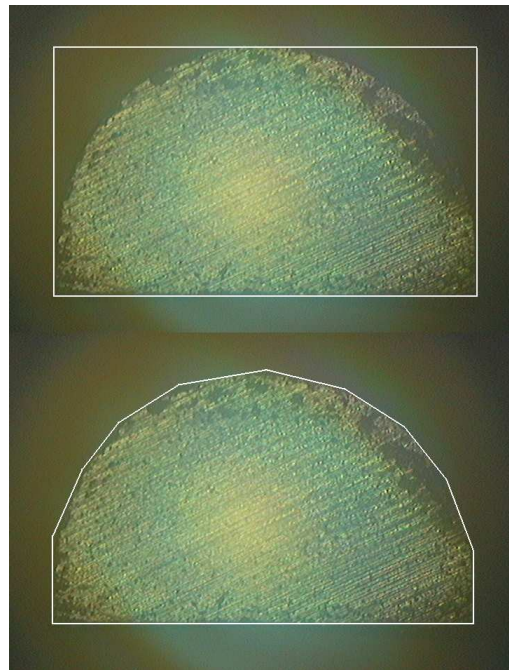


Figura 4.4: Aproximación de la sección del canal de alimentación a sección rectangular (arriba) y sección real (abajo).

La temperatura de transición vítrea se evaluó a través del *onset point* en la curva de módulo de almacenamiento E' , es decir, la temperatura extrapolada a la cual comienza la transición vítrea. Así mismo, se obtuvo información acerca de la evolución con la temperatura tanto del módulo de almacenamiento como del de pérdida E'' y del factor de pérdida $\tan \delta$. El análisis gráfico se realizó utilizando el software *TA Universal Analysis 2000*.

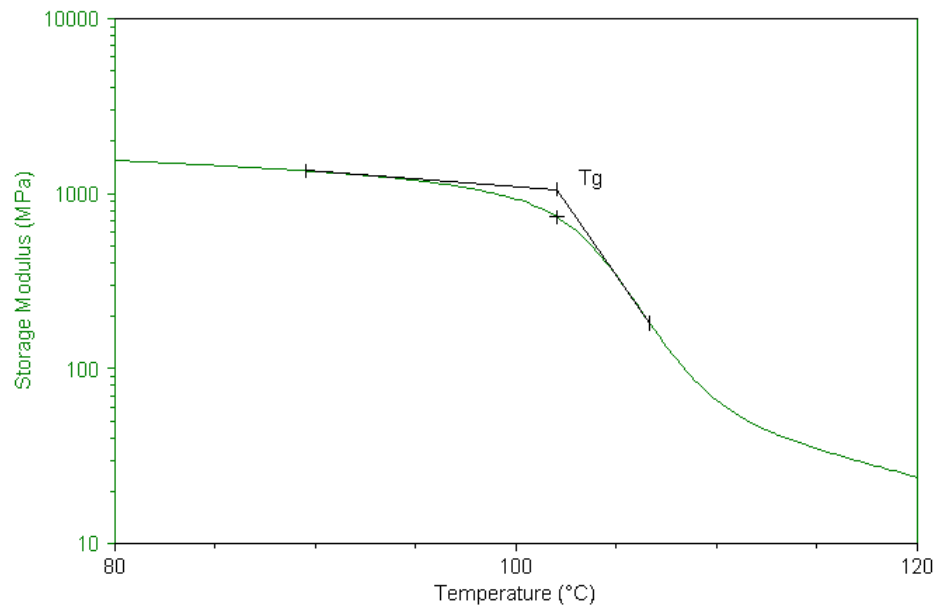


Figura 4.5: Determinación del onset de E' para DMA.

Ensayos multifrecuencia

Con objeto de evaluar la influencia de la frecuencia (o el tiempo) de aplicación de la carga, se han realizado ensayos multifrecuencia. Estos ensayos consisten en hacer variar la frecuencia manteniendo constante la temperatura, repitiendo este procedimiento para cada uno de los escalones de temperatura correspondientes a una rampa de temperatura.

El modo de ensayo es el *multifrecuencia*, y el tipo de ensayo realizado corresponde a un *barrido de frecuencia*. Los parámetros del ensayo se enumeran a continuación:

- Modo de deformación: flexión en viga empotrada.
- Amplitud de la deformación: 10 μ m.
- Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- Rango de temperaturas: 35 – 130 °C.
- Escalón de temperatura: 3 °C.
- Rango de frecuencias: 0,1 – 10 Hz.
- Coeficiente de Poisson: 0,44.

La variación de la temperatura de transición vítrea con la frecuencia se ha evaluado a través de los *onset points* de las curvas de módulo de almacenamiento generadas para las distintas frecuencias. Este análisis gráfico se ha realizado con el software *TA Universal Analysis 2000*.

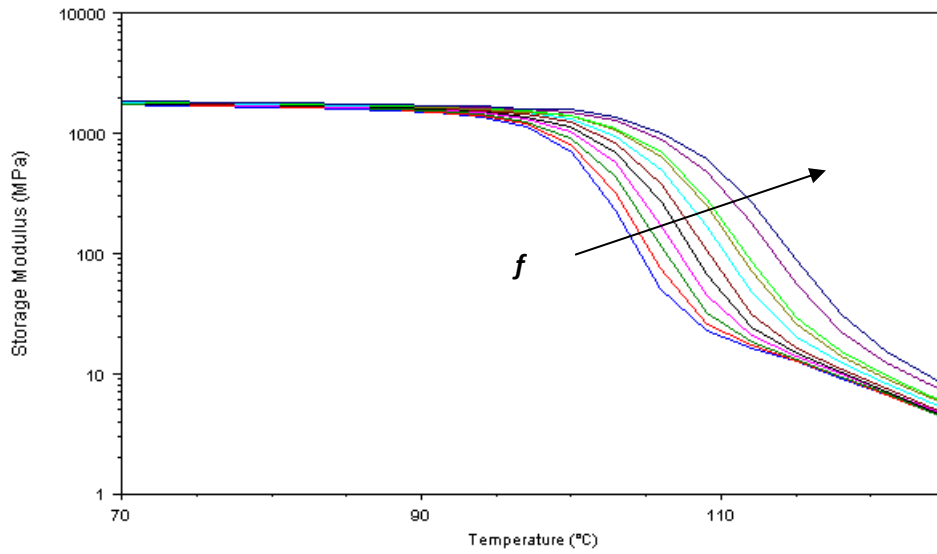


Figura 4.6: Variación de la curva de E' con la frecuencia.

Representando estas temperaturas de transición vítrea en un diagrama de Arrhenius se obtuvieron las energías de activación de los distintos materiales, así como la recta de regresión lineal que ajusta la nube de puntos.

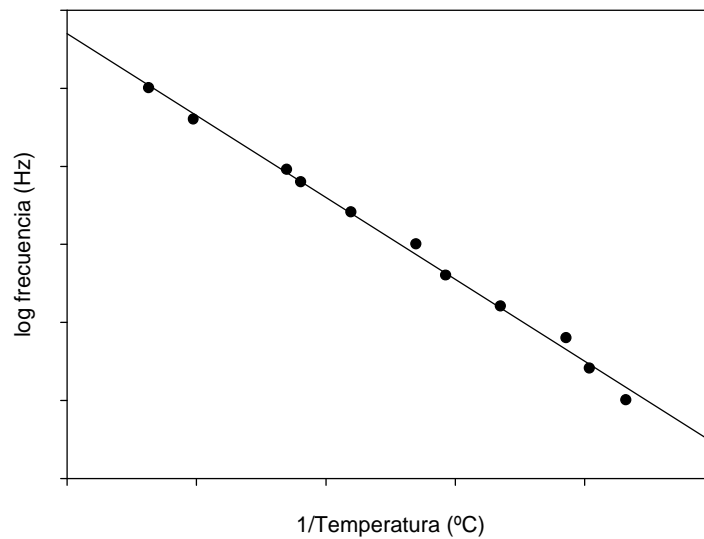


Figura 4.7: Diagrama de Arrhenius de las distintas T_g .

A partir de las curvas obtenidas en los ensayos de frecuencia, y utilizando el *software TTS Data Analysis*, se han construido las curvas maestras para los distintos materiales ensayados. Estas curvas se construyen introduciendo como parámetro de entrada la temperatura de referencia. Para cada material se obtuvieron dos curvas maestras, tomando como temperatura de referencia la T_g y una temperatura de servicio de 40°C.

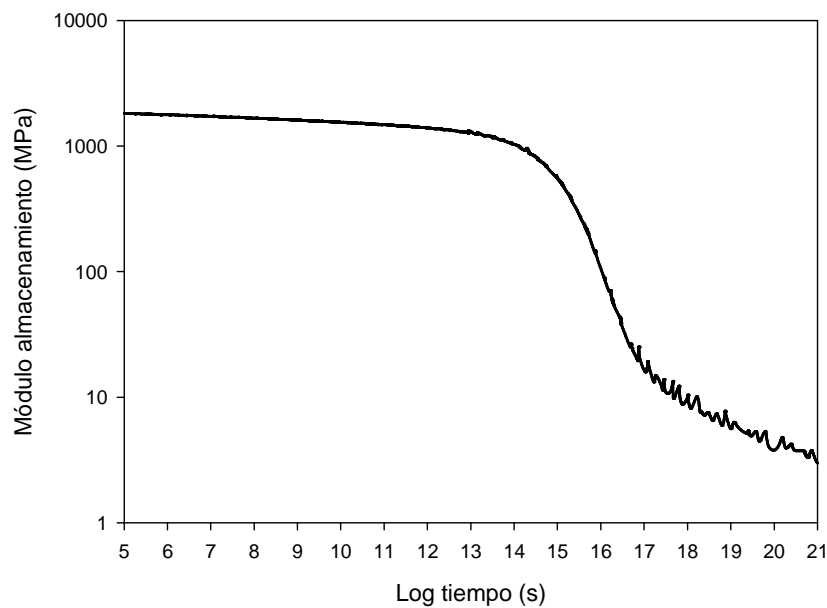


Figura 4.8: Curva maestra de E'.

4.3. Parámetros utilizados en la caracterización estructural

4.3.1. Microscopía electrónica de barrido

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) de la compañía FEI modelo NOVA 200 NanoLab, descrito en el apartado 4.3.3 para realizar la caracterización microscópica de las superficies de fractura en el modo de alta resolución, tanto de las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones.

Las muestras fueron sometidas a un esfuerzo de tracción hasta su fractura con una velocidad de deformación de 2mm/min, utilizando una máquina de ensayo universal MTS Insight 10, siendo a continuación recubiertas con una capa de Au/Pd utilizando un recubridor marca GATAN modelo PECS.

Todas las probetas preparadas para la observación microscopica se observaron a 5 KV de voltaje y con distancias de trabajo de 5 mm, en modo de alta resolución.

Las *figuras 5.9 y 5.10* muestran la presencia de los nanotubos de carbono en las matrices de poliestireno y polimetacrilato. Se puede observar cómo los nanotubos aparecen orientados en la dirección de la deformación.

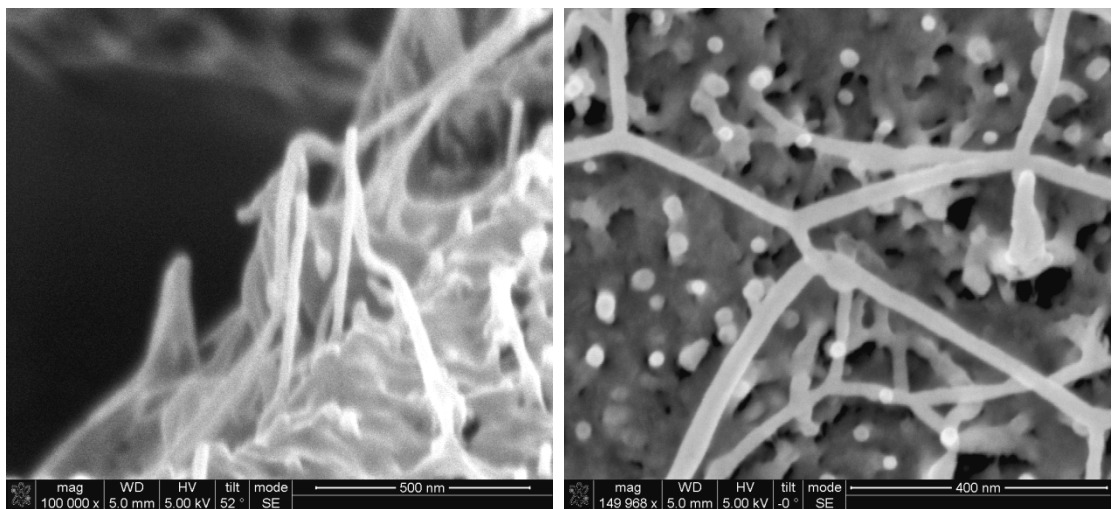


Figura 4.9: Imágenes al SEM de fracturas de PS+NT (izquierda) y PS+NTm (derecha).

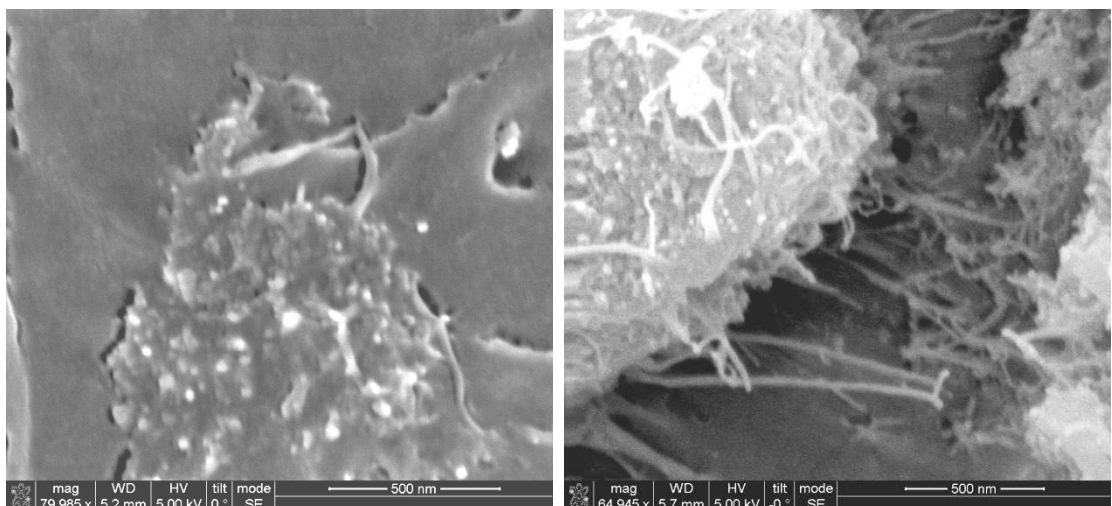


Figura 4.10: Imágenes al SEM de fracturas de PMMA+NT (izquierda) y PMMA+NTm (derecha).

5. Análisis y discusión de resultados

5. Análisis y discusión de resultados

5.1. Introducción

Una vez descritos los ensayos que se han realizado, en este apartado vamos a analizar la información obtenida y a discutir las conclusiones que de ella se desprenden.

La información recogida de dichos ensayos hace referencia, en primer lugar, a una caracterización térmica convencional, esto es, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría; en segundo lugar, se plantea un estudio más detallado de las propiedades viscoelásticas del material, a través del análisis dinámico mecánico.

5.2. Caracterización térmica

5.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

Utilizando los parámetros descritos en el *apartado 1.2.2*, se han realizado ensayos de calorimetría diferencial de barrido a muestras de PS y PMMA, tanto puros como reforzados con NT y NTm. Las representaciones gráficas de dichos ensayos se exponen a continuación:

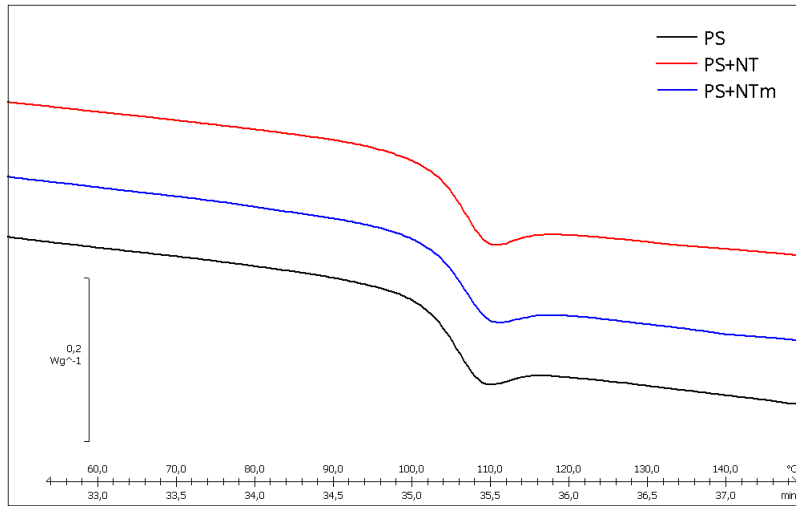


Figura 5.1: Curvas DSC para PS, PS+NT y PS+NTm.

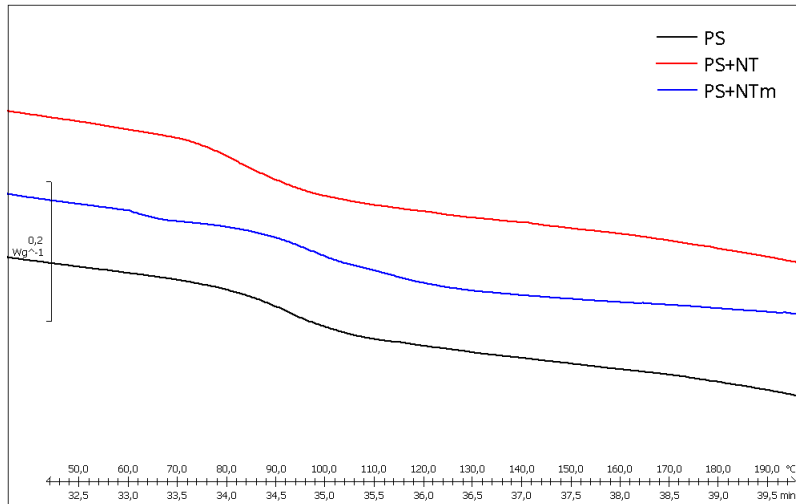


Figura 5.2: Curvas DSC para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Los parámetros obtenidos como resultado del análisis gráfico se han obtenido siguiendo los procedimientos de cálculo descritos en la norma ASTM y se presentan en la tabla siguiente. En ella se exponen los valores obtenidos de temperatura en el punto medio de la transición y las variaciones de *capacidad calorífica* (ΔC_p):

Tabla 5.1: Datos DSC del PS, PS+NT y PS+NTm.

Material	T_g (°C)	ΔC_p (J/g K)
PS	$103,98 \pm 0,73$	$0,23 \pm 0,02$
PS+NT	$104,33 \pm 0,35$	$0,24 \pm 0,01$
PS+NTm	$104,99 \pm 0,17$	$0,24 \pm 0,01$

Tabla 5.2: Datos DSC del PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Material	T_g (°C)	ΔC_p (J/g K)
PMMA	$92,14 \pm 3,52$	$0,17 \pm 0,02$
PMMA+NT	$100,73 \pm 6,16$	$0,16 \pm 0,01$
PMMA+NTm	$91,71 \pm 5,35$	$0,20 \pm 0,01$

Como se puede comprobar, para el caso del PS no parece haber variación alguna en la T_g al reforzar el polímero con NT o NTm, siendo las medias de los ensayos muy próximas entre sí (menos de 1°C de diferencia) y las desviaciones típicas inferiores 1 en cualquiera de los casos. Tan solo en el caso del PS+NTm se observa un ligero incremento (+1°C) en la T_g , debido al efecto de refuerzo con la consiguiente pérdida de movilidad de las cadena.

Por el contrario, la temperatura de transición vítrea del PMMA se modifica al añadir nanotubos a la matriz polimérica. Como muestra la tabla de resultados, existe un incremento apreciable en el valor de T_g del material reforzado con NT respecto a la T_g del material puro, demás de 9°C. Sin embargo, cuando el material se refuerza con nanotubos modificados con LI la T_g no se incrementa de forma significativa.

5.2.2. Análisis termogravimétrico

Los ensayos de termogravimetría han sido realizados en las condiciones descritas en el apartado 1.2.3. Los resultados de todos los ensayos, así como sus valores medios y su representación gráfica se exponen a continuación.

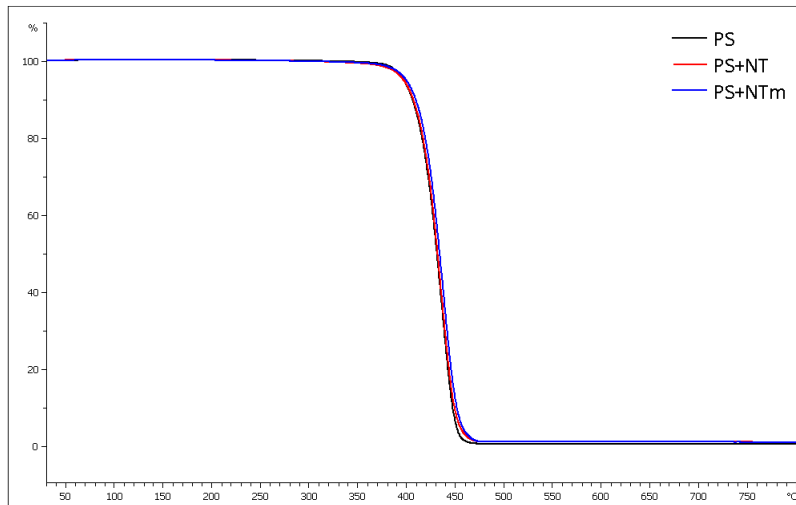


Figura 5.3: Curvas TGA para PS, PS+NT y PS+NTm.

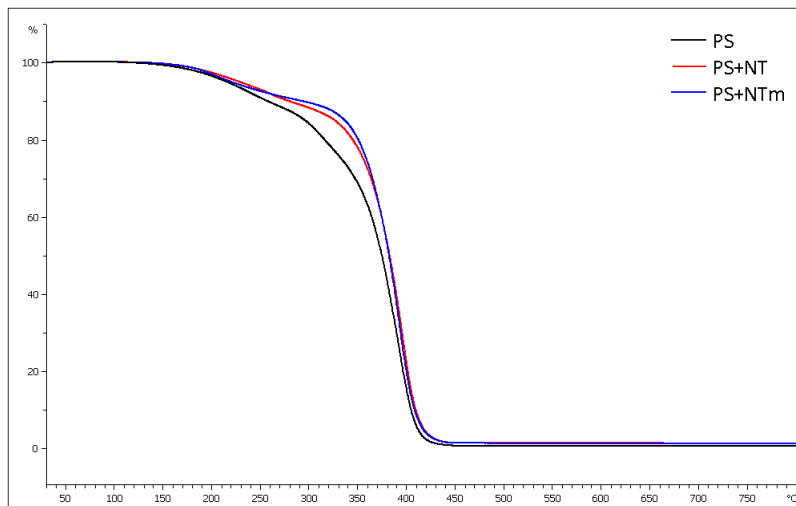


Figura 5.4: Curvas TGA para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

La tabla de resultados recoge tanto el punto en el cual comienza la pérdida de peso (T_{onset}) como la temperatura a la cual tiene lugar una pérdida del 50% del peso:

Tabla 5.3: Datos TGA del PS, PS+NT y PS+NTm.

Material	T onset (°C)	50% Pérd. Peso (°C)
PS	408,29 ± 0,83	425,26 ± 0,85
PS+NT	409,94 ± 0,08	428,04 ± 0,06
PS+NTm	407,72 ± 0,06	425,94 ± 0,21

Tabla 5.4: Datos TGA del PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Material	T onset (°C)	50% Pérd. Peso (°C)
PMMA	337,73 ± 1,81	369,22 ± 0,84
PMMA+NT	349,35 ± 0,39	376,52 ± 0,26
PMMA+NTm	349,86 ± 0,89	377,56 ± 0,46

Los resultados obtenidos presentan un aumento de la temperatura a la cual tiene lugar el 50% de pérdida de peso del PMMA al reforzarlo con NT y NTm, mientras que en el caso del PS no se modifica de forma apreciable en ninguno de los casos estudiados (menos de 3°C respecto al material puro). La presencia de los nanotubos aumenta la estabilidad térmica de los nuevos nanocomposites, de una forma más apreciable con los NT puros en el caso de la matriz de PS. Cuando observamos los datos obtenidos para el PMMA, vemos que los nuevos nanocomposites preparados presentar claramente una mayor estabilidad térmica con temperaturas superiores a 8°C.

Atendiendo a la temperatura a la cual comienza la degradación del material (T_{onset}), se observa una tendencia todavía más notable, siendo las diferencias entre las temperaturas del PS y sus nanocomposites de menos de 2°C, mientras que la variación entre el PMMA y sus composites el superior a los 12°C.

5.3. Determinación de propiedades viscoelásticas: DMA

Como ya se expuso en el apartado 1.2, mediante el análisis dinámico mecánico es posible obtener datos para la caracterización del comportamiento viscoelástico del material. A partir de los ensayos realizados hemos obtenido gran cantidad de información sobre la respuesta de los distintos materiales ante condiciones de tensión, deformación, frecuencia y temperatura variables, en términos de su módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' y factor de pérdida $\tan \delta$.

Además de la información obtenida de forma directa de los ensayos realizados, es posible extrapolar datos para conseguir información adicional, como es la energía de activación o las curvas maestras. Además, se determinó la temperatura de transición vítrea mediante el análisis de las curvas de E' , E'' y $\tan \delta$, como se expone a continuación.

5.3.1. Determinación de la T_g

Siguiendo el procedimiento de ensayo y análisis descrito en el apartado 4.2.3, se obtuvieron representaciones gráficas de la evolución de E' , E'' y $\tan \delta$ con respecto a la temperatura, para cada uno de los materiales descritos. Las curvas comparativas de cada uno de los tres parámetros, tanto para los materiales de base PS y PMMA como se detallan a continuación.

Poliestireno y sus nanocompoistes

En las figura 5.5, 5.6 y 5.7 se presentan las gráficas de E' , E'' y $\tan \delta$. En la tabla 5.5 se resumen de los datos obtenidos para la T_g de los distintos materiales, siguiendo los criterios comentados en el apartado 4.2.3 para este fin. Como puede comprobarse en las representaciones gráficas y en las tablas que recogen los datos del análisis gráfico, no se observa modificación importante en la respuesta de los materiales (PS, PS+NT y PS+NTm) al variar la temperatura. Las curvas de E' , E'' y $\tan \delta$ respecto a la temperatura presentan una tendencia casi idéntica.

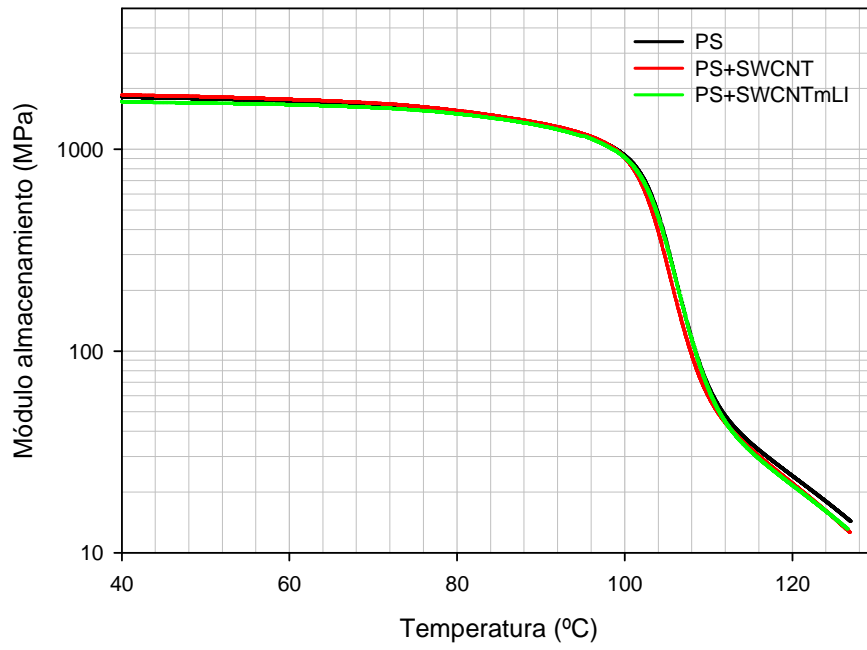


Figura 5.5: Módulo de almacenamiento vs T para PS, PS+NT y PS+NTm.

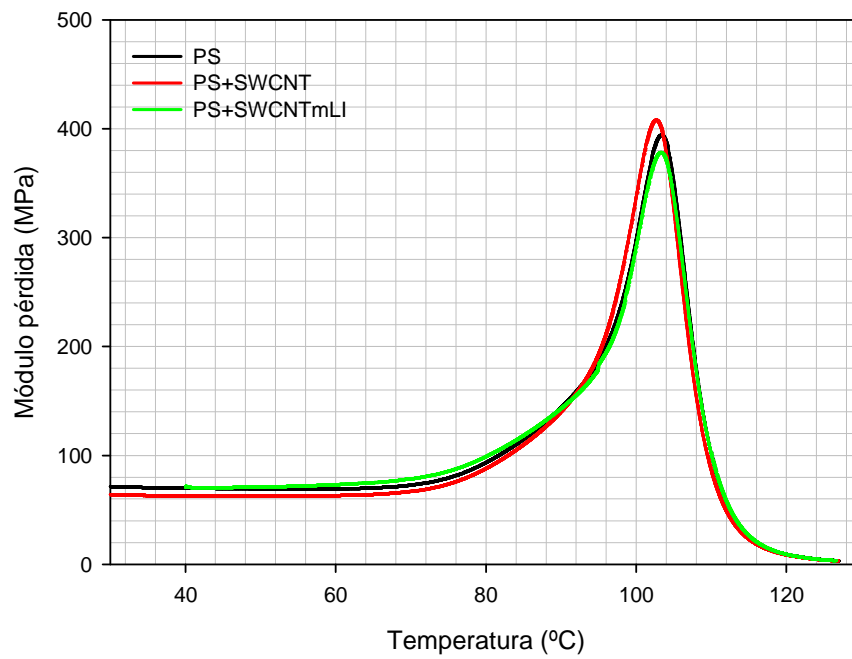


Figura 5.6: Módulo de pérdida vs T para PS, PS+NT y PS+NTm.

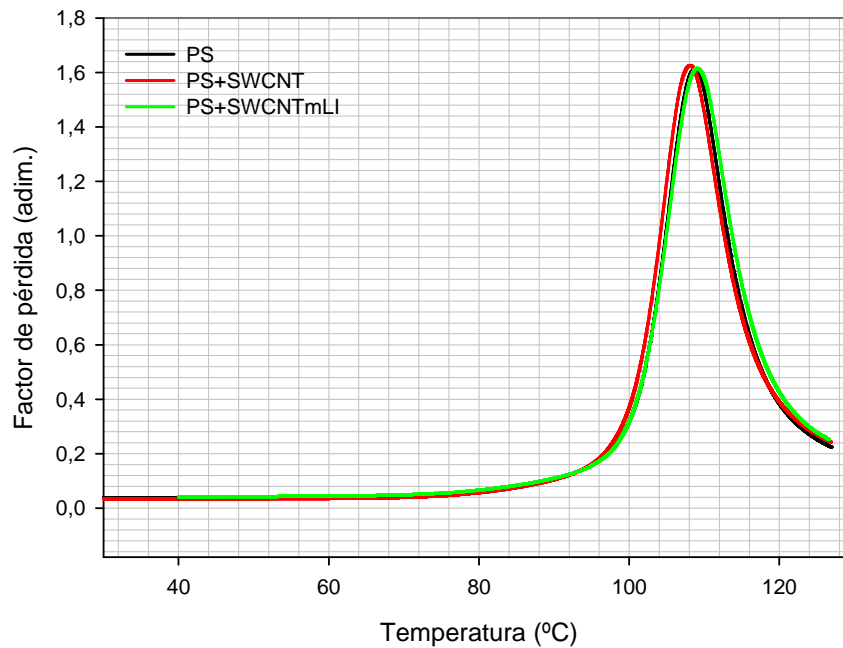


Figura 5.7: Factor de pérdida vs T para PS, PS+NT y PS+NTm.

Las temperaturas a las cuales se producen máximos en E' , E'' y $\tan \delta$ son muy próximas para todos los materiales ensayados, variando entre sí apenas unas décimas de grado. Es destacable también la proximidad en las mediciones de los ensayos realizados para el mismo material, con una desviación típica muy baja para cualquiera de los pares de ensayos realizados.

Para el caso del PS y sus nanocomposites, se observa un ligero descenso en el valor del módulo de almacenamiento al añadir refuerzos al material, más acusado en el caso del refuerzo con NTm que para NT, lo que supone una leve pérdida en la rigidez del material. Debemos recordar que cometemos un error en el cálculo del valor absoluto de E' debido al error de cálculo de la sección de la probeta ensayada, por lo que la información obtenida de dicho módulo (así como de E'') queda restringida a las variaciones experimentadas entre un caso a otro.

La tendencia de T_g a mantenerse constante con la adición de refuerzos a la matriz polimérica concuerda con los datos obtenidos en los ensayos de DSC, en los que la temperatura de transición vítrea del PS también permanecía constante.

Tabla 5.5: Resumen de los datos de DMA para PS, PS+NT y PS+NTm.

Material	PS	PS+NT	PS+NTm
$T_{\text{onset } E'}$ (°C)	101,42	101,20	101,56
$E'_{\text{onset } E'}$ (MPa)	805,30	801,00	773,25
$T_{E''_{\text{max}}}$ (°C)	103,30	102,85	103,26
E''_{max} (MPa)	390,65	409,15	378,20
$T_{\text{tan } \delta_{\text{max}}}$ (°C)	108,69	108,25	109,01
$\text{tan } \delta_{\text{max}}$ (adim.)	1,58	1,64	1,62

Polimetilmetacrilato y sus nanocomposites

De igual forma que se realizó en el caso del PS y sus nanocomposites, se han realizado la caracterización en el DMA para el PMMA y sus nanocomposites. Todos los parámetros utilizados, así como la probetas fueron las mismas que en el caso anterior.

Las gráficas del módulo de almacenamiento, de pérdida y del factor de pérdidas con la temperatura demuestran claramente que existe una variación importante en los valores obtenidos, cuando adicionamos a la matriz de PMMA los nanotubos de carbono puros o modificados.

Como puede observarse en la gráfica del módulo de almacenamiento, la tendencia a variar de la temperatura de transición vítrea se repite tanto si nos fijamos en la caída de E' como si lo hacemos en los máximos de E'' y $\text{tan } \delta$. Recordemos que la T_g ha sido evaluada mediante el onset de la curva de E' .

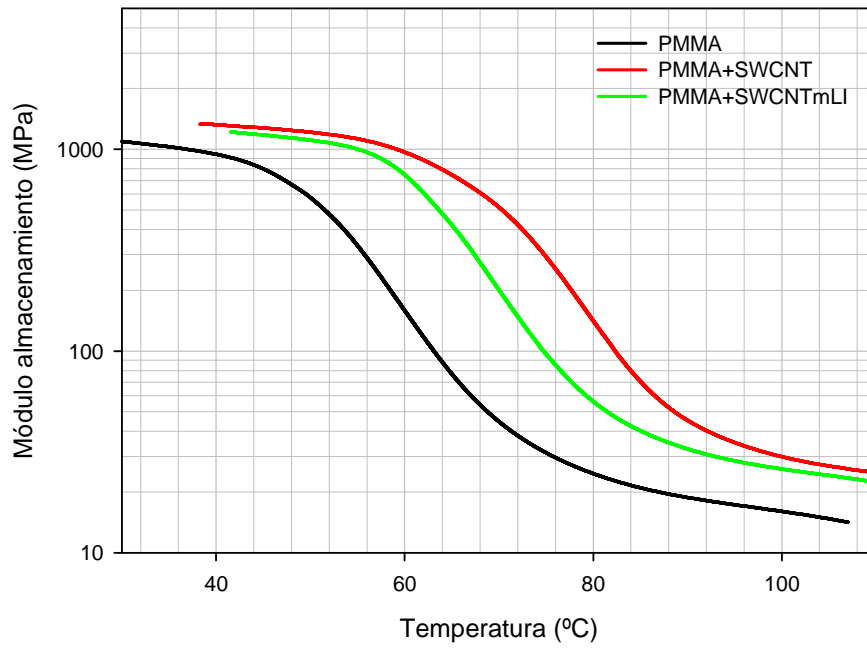


Figura 5.8: Módulo de almacenamiento vs T para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

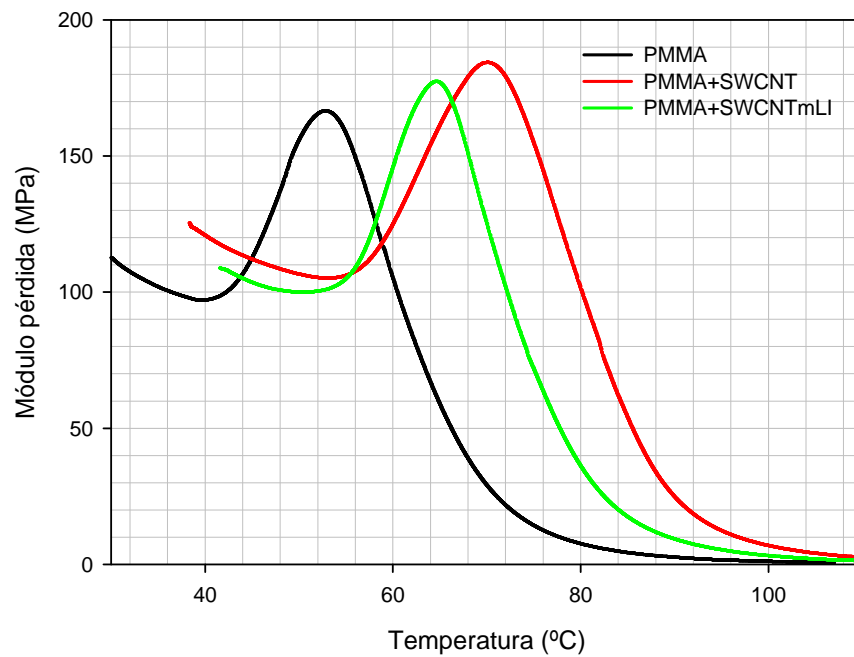


Figura 5.9: Módulo de pérdida vs T para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

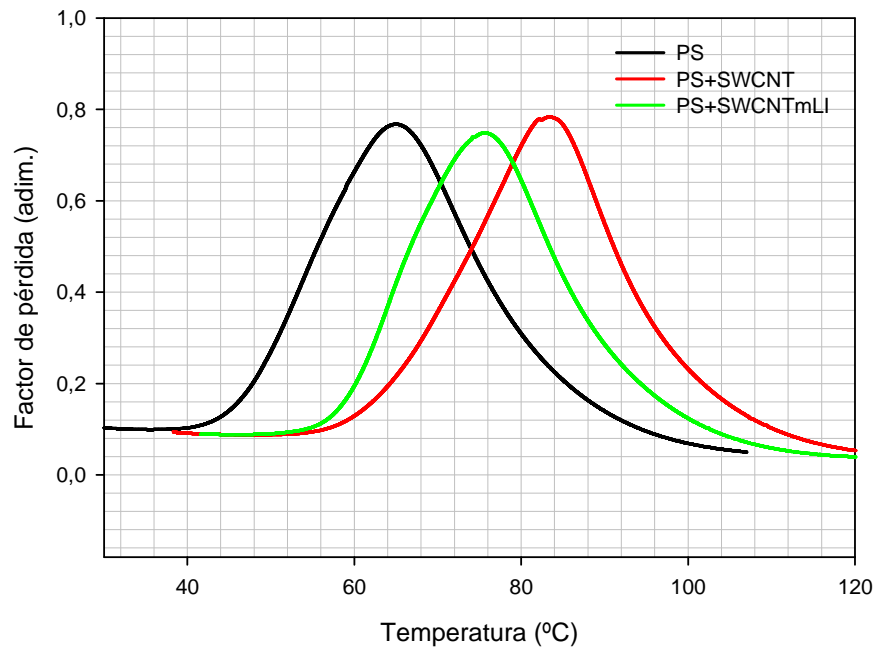


Figura 5.10: Factor de pérdida vs T para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Como demuestran los datos recogidos en la *tabla 5.6*, los resultados de los ensayos DMA son coherentes con los resultados obtenidos del DSC: La temperatura de transición vítrea del PMMA aumenta de forma considerable (más de 15°C) al reforzarlo con NT. Sin embargo, este aumento es más moderado (alrededor de 10°C) si el refuerzo es a base de nanotubos modificados con líquido iónico (recordemos que este aumento era prácticamente inapreciable según los resultados del DSC).

Es a destacar la poca variación de los resultados al repetir cada ensayo realizado, presentando los resultados una desviación típica muy baja en cualquier caso.

Tabla 5.6: Resumen de los datos de DMA para PS, PS+NT y PS+NTm.

Material	PMMA	PMMA+NT	PMMA+NTm
$T_{\text{onset } E'}$ (°C)	49,17	65,99	60,87
$E'_{\text{onset } E'}$ (MPa)	585,10	699,50	729,75
$T_{E''_{\text{max}}}$ (°C)	52,09	69,97	65,52
E''_{max} (MPa)	170,15	189,50	178,25
$T_{\text{tan } \delta_{\text{max}}}$ (°C)	64,89	82,52	76,50
$\text{tan } \delta_{\text{max}}$ (adim.)	0,78	0,75	0,74

5.3.2. Ensayos multifrecuencia

Tal y como se describe en el apartado 4.2.3, se realizaron ensayos variando frecuencia y temperatura, con el fin de observar variaciones en el comportamiento de los distintos materiales en función de la frecuencia. Dichos ensayos se realizaron sobre PS y PMMA, tanto puros como reforzados con NT y NTm, utilizando los parámetros recogidos en el apartado mencionado.

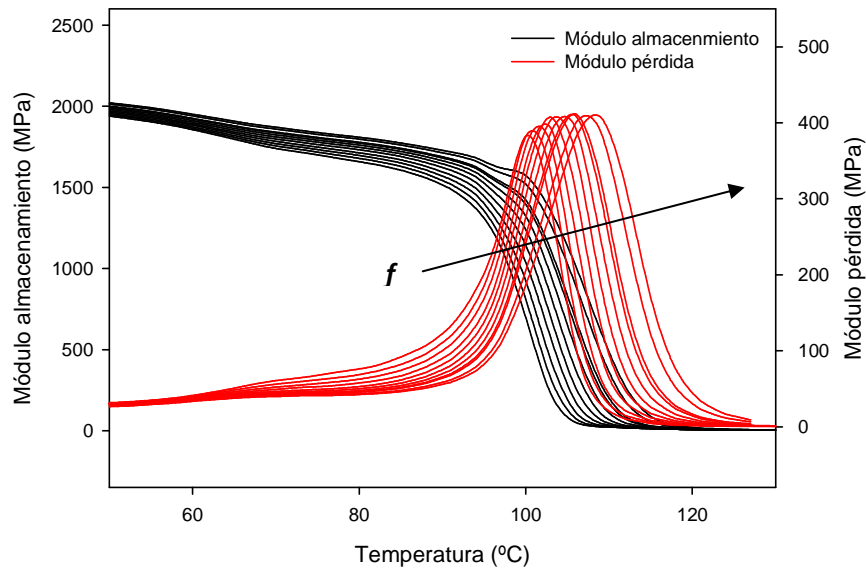


Figura 5.11: Variación de módulo de almacenamiento y pérdida con f para PS.

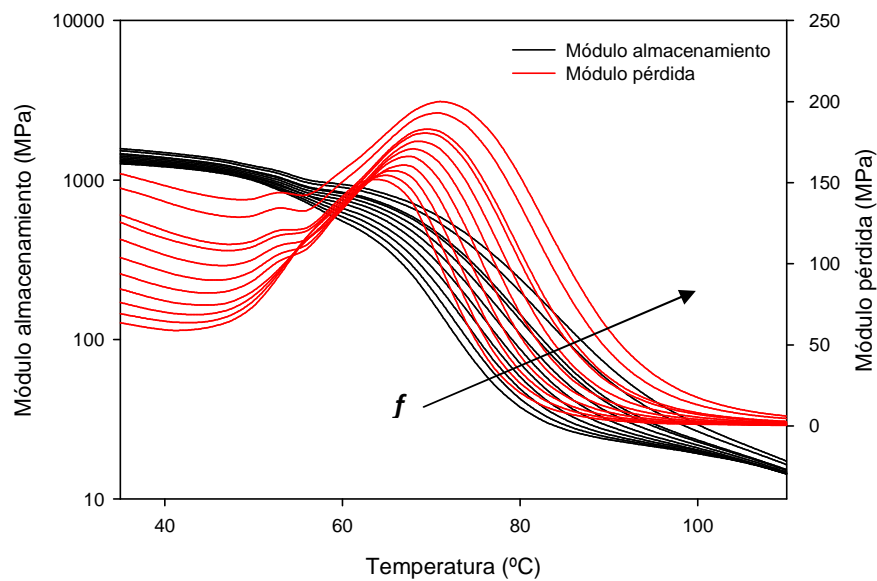


Figura 5.12: Variación de módulo de almacenamiento y pérdida con f para PMMA.

Todos los materiales ensayados presentaron el mismo patrón de comportamiento al variar la frecuencia: conforme aumenta f se observa un retraso de la temperatura de transición vítrea. Este retraso es apreciable sea cual sea la manera de evaluarlo (caída de E' , máximo de E''). Los valores de T_g de todos los materiales ensayados, obtenidos a partir de la curva de E' (onset), se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 5.7: Variación de T_g con f para PS, PS+NT y PS+NTm.

Frecuencia (Hz)	Tg (°C)		
	PS	PS+NT	PS+NTm
0,1	99,33	99,36	98,65
0,16	100,51	99,92	99,97
0,25	101,14	100,28	100,67
0,4	101,61	101,31	101,23
0,63	102,55	102,19	102,12
1	103,52	102,67	103,01
1,6	103,86	103,74	103,57
2,5	104,13	104,58	104,75
3	105,47	104,82	105,17
6,3	106,41	106,43	106,38
10	106,71	107,22	107,64

Tabla 5.8: Variación de T_g con f para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Frecuencia (Hz)	T_g (°C)		
	PMMA	PMMA+NT	PMMA+NTm
0,1	56,72	66,84	62,88
0,16	56,95	67,24	63,31
0,25	58,14	67,73	64,96
0,4	58,34	68,99	65,6
0,63	58,7	69,78	67,18
1	60,04	70,24	67,82
1,6	60,3	71,56	68,29
2,5	60,52	72,13	69,54
3	61,37	72,77	69,76
6,3	61,6	73,95	71,39
10	62,75	74,39	72,08

Como podemos observar, las T_g del PS y PMMA aumentan en la misma proporción (alrededor de 9°C) tanto para el material puro como para el polímero reforzado con NT y NTm. Estos retrasos en la T_g se producen respecto a la temperatura de transición vítrea del material puro que, como vimos anteriormente, era distinta para los casos de PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

El aumento del valor de la T_g al aumentar la frecuencia se puede explicar apoyándonos en lo siguiente:

- A frecuencias bajas (tiempos de carga largos) los tiempos de deformación macroscópica se aproximan al orden de magnitud de los tiempos de deformación microscópica, aumentando la energía disipada por fricción interna y, por tanto, el valor de E'' . El máximo valor de E'' se alcanzará a temperaturas bajas.
- A frecuencias altas (tiempos de carga cortos) queda restringido el movimiento de tramos largos de cadena, por lo que se favorece el comportamiento como sólido del material y se mantiene alto el valor de E' a temperaturas mayores, retrasándose su caída.

Representando gráficamente la evolución de la temperatura de transición vítrea para cada uno de los materiales y nanocomposites ensayados, observamos que la nube de puntos se ajusta a una función de tipo exponencial negativa con un

buen coeficiente R^2 . Esto sugiere la existencia de una asíntota en la temperatura de transición vítrea, es decir, un valor de temperatura a partir del cual la T_g no aumentará más con la frecuencia.

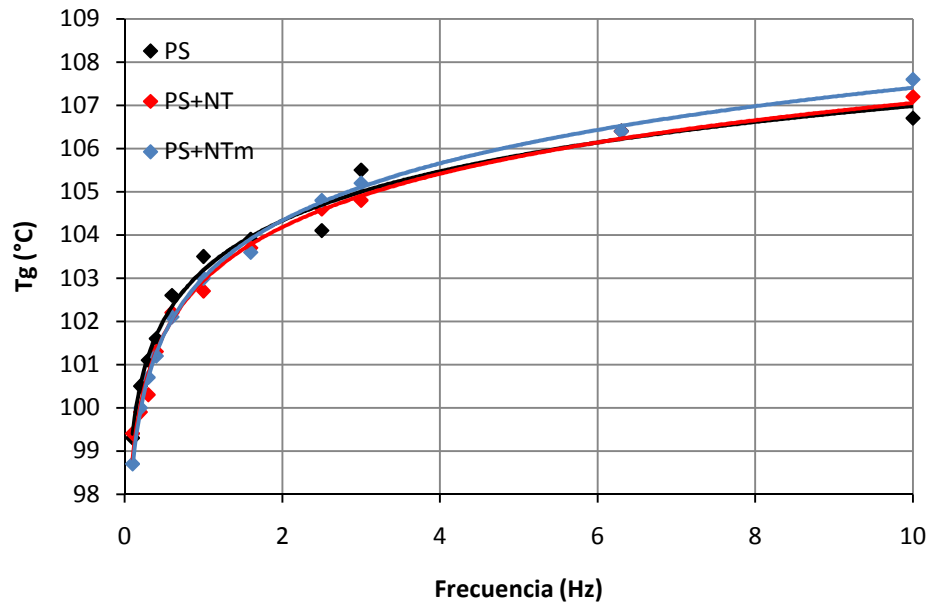


Figura 5.13: Variación de T_g con la frecuencia para PS, PS+NT y PS+NTm.

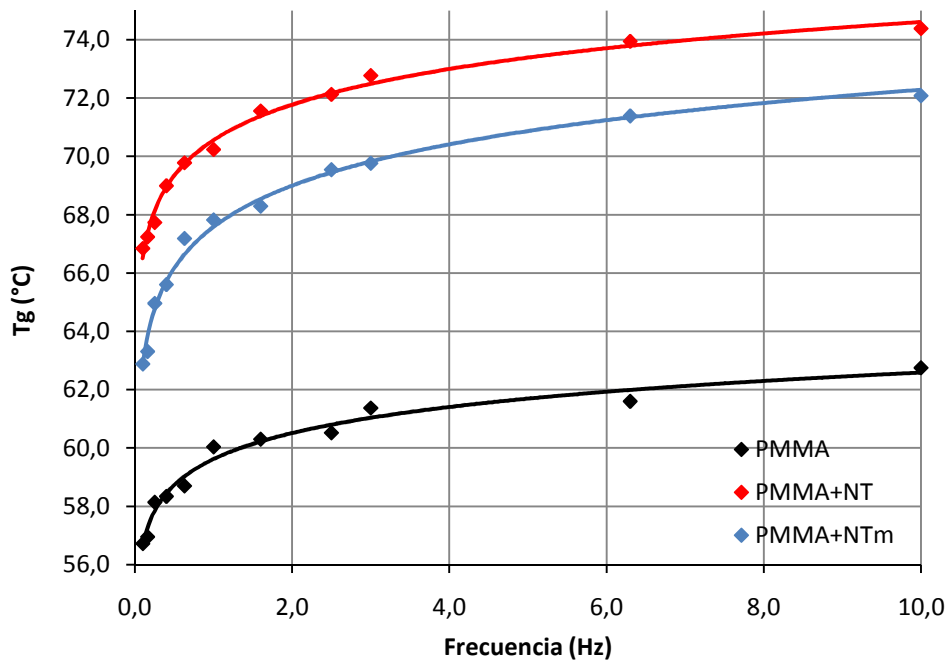


Figura 5.14: Variación de T_g con la frecuencia para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

La ecuación de las líneas de tendencia es del tipo e la *ecuación 5.1*, y los parámetros correspondientes a cada material se recogen en las *tablas 5.9 y 5.10*:

$$T_g = T_{g0} + a \ln(f) \quad (5.1)$$

Tabla 5.9: Parámetros de las líneas de tendencia para PS, PS+NT y PS+NTm.

	T _{g0}	a	R ²
PS	27,57	-2849,24	0,9922
PS+NT	25,49	-2623,39	0,9977
PS+NTm	23,98	-2469,41	0,9978

Tabla 5.10: Parámetros de las líneas de tendencia para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

	T _{g0}	a	R ²
PMMA	19,56	-1165,2	0,9882
PMMA+NT	17,24	-1215,08	0,9958
PMMA+NTm	14,08	-949,91	0,9932

5.3.3. Energías de activación

Como ya se expuso anteriormente, la energía de activación representa el salto de energía que es preciso vencer para iniciar un determinado proceso térmico. Para el caso que nos ocupa, dicho proceso es la transición entre el estado vítreo y el estado gomoso de un material polimérico.

A partir de los datos obtenidos mediante los ensayos multifrecuencia, es posible obtener la variación de la energía de activación de los materiales analizados. Podemos representar las temperaturas de transición vítrea de un material obtenidas a distintas frecuencias en un diagrama tipo Arrhenius, es decir, representando el logaritmo de la frecuencia frente a la inversa de la temperatura a la cual transcurre la transición.

Si representamos estos parámetros para cada uno de los materiales ensayados y ajustamos los datos a una ecuación tipo Arrhenius, podemos calcular la E_a de los

materiales a partir de la pendiente de la recta de regresión, apoyándonos en el desarrollo del apartado 1.2.1.

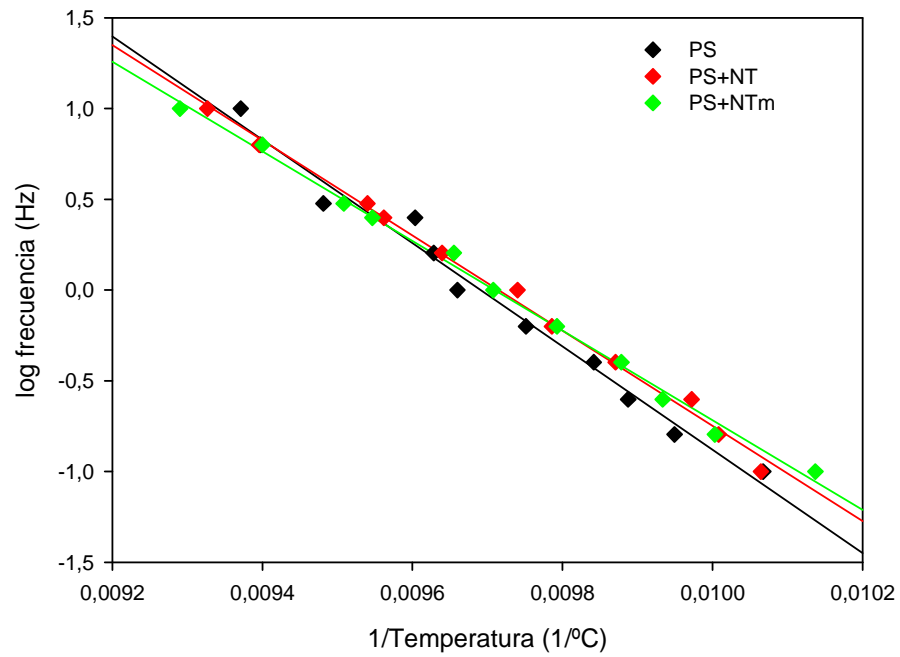


Figura 5.15: Gráfico de Arrhenius para PS, PS+NT y PS+NTm.

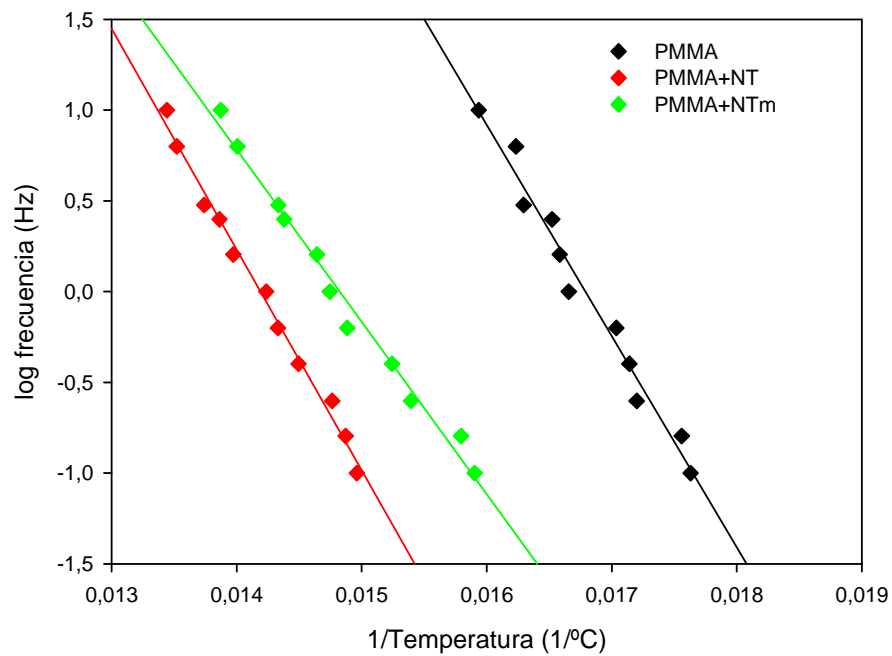


Figura 5.16: Gráfico de Arrhenius para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Las líneas de tendencia son rectas de ecuación:

$$\log f = \log f_0 + m \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.2)$$

Los parámetros de las rectas de regresión de todos los materiales ensayados así como sus coeficientes R^2 se recogen en las *tablas 5.9 y 5.10*. Analizando dichos parámetros se obtuvieron los valores de las energías de activación. Dichos valores se reflejan en el gráfico siguiente:

Tabla 5.11: Parámetros de las rectas de regresión de la ecuación de Arrhenius para PS, PS+NT y PS+NTm.

	$\log f_0$	m	R^2
PS	27,57	-2849,24	0,9922
PS+NT	25,49	-2623,39	0,9977
PS+NTm	23,98	-2469,41	0,9978

Tabla 5.12: Parámetros de las rectas de regresión de la ecuación de Arrhenius para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

	$\log f_0$	m	R^2
PMMA	19,56	-1165,2	0,9882
PMMA+NT	17,24	-1215,08	0,9958
PMMA+NTm	14,08	-949,91	0,9932

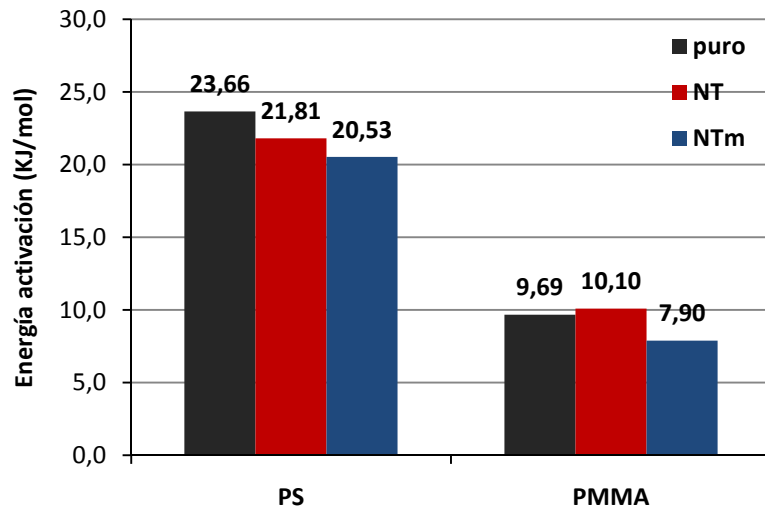


Figura 5.17: Energías de activación para PS, PMMA y sus nanocomposites.

En el gráfico anterior se observa un descenso de la energía de activación del PS al reforzar el material con NT y, sobre todo, al reforzarlo con NTm. Dicho patrón de variación no es tan evidente para el caso del PMMA, aunque sí se cumple que la menor energía de activación obtenida corresponde al caso del PMMA+NTm.

La tendencia descendente en la energía de activación del PS podría explicarse de la siguiente manera: si tenemos en cuenta que el parámetro E_a de la ecuación de Arrhenius es equivalente al parámetro A de la ecuación VFT, que representa la fragilidad de un material, entonces al reforzar la matriz polimérica con NT y NTm se produciría un descenso del parámetro A , lo que supone una menor tendencia a la rotura frágil.

Para el caso del PMMA, parece que el aumento de la temperatura de transición vítrea del material (por adición de NT y NTm) está asociado a un descenso en la energía de activación del proceso térmico. Dicho descenso de E_a estaría relacionado con la propia naturaleza de la transición, es decir, puesto que la transición vítrea de un material está relacionada con el movimiento de las cadenas moleculares, cuanto mayor sea la temperatura a la que se encuentra menor será la energía necesaria para que se produzca la transición.

Del diagrama anterior puede extrapolarse el valor de T_g de un material a una frecuencia no ensayada, siempre y cuando nos mantengamos dentro del intervalo en el cual los datos reflejan una tendencia lineal. Con esto podemos predecir la temperatura a la cual el material pierde capacidad mecánica en el caso de que esté sometido a una carga oscilante de frecuencia conocida.

5.3.4. Curvas maestras

Utilizando las curvas obtenidas en los ensayos multifrecuencia, y aplicando el principio de superposición TTS descrito en el apartado 1.2.1, podemos obtener las curvas maestras de cada material a la temperatura de referencia deseada. La traslación de las curvas, así como el cálculo de los factores de desplazamiento se realizan mediante el software *TTS Data Analysis*.

Dado el enfoque práctico y aplicado que pretendemos dar al estudio realizado, se ha tomado como temperatura de referencia de las curvas maestras una hipotética temperatura de servicio de los materiales, con objeto de evaluar las posibles mejoras en sus propiedades al reforzar las matrices poliméricas. Dicha temperatura es de 40°C, lo que significa que las curvas maestras representan la evolución temporal de las propiedades del material sometido a una carga.

Las curvas de E' , E'' y $\tan \delta$ obtenidas de esta forma se muestran a continuación, comparando los valores registrado para el material puro, reforzado con NT y NTm, tanto para PS como para PMMA:

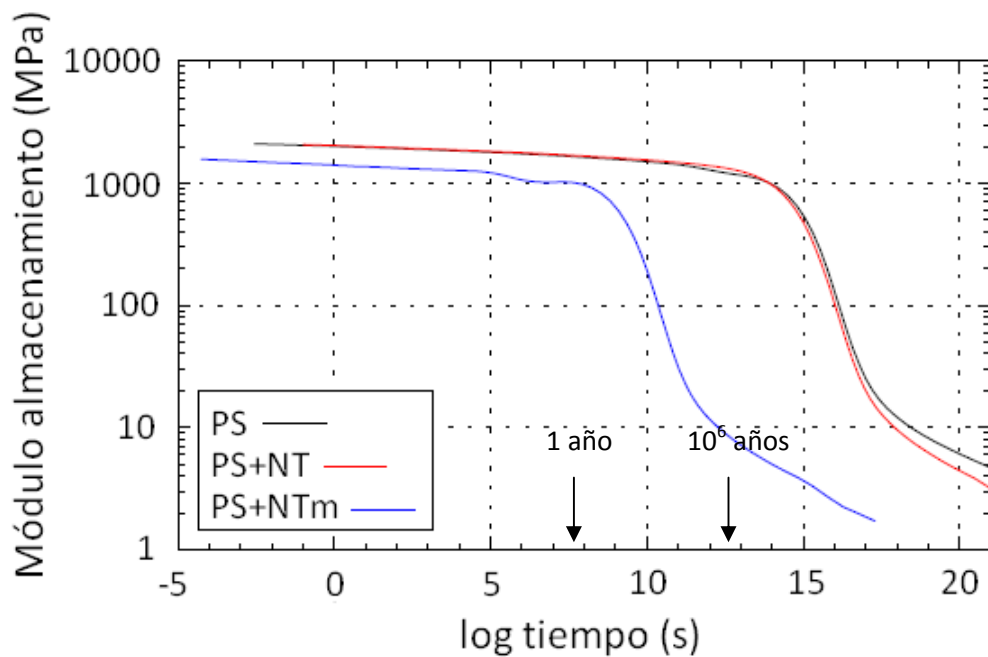


Figura 5.18: Curvas maestras de E' para PS, PS+NT y PS+NTm.

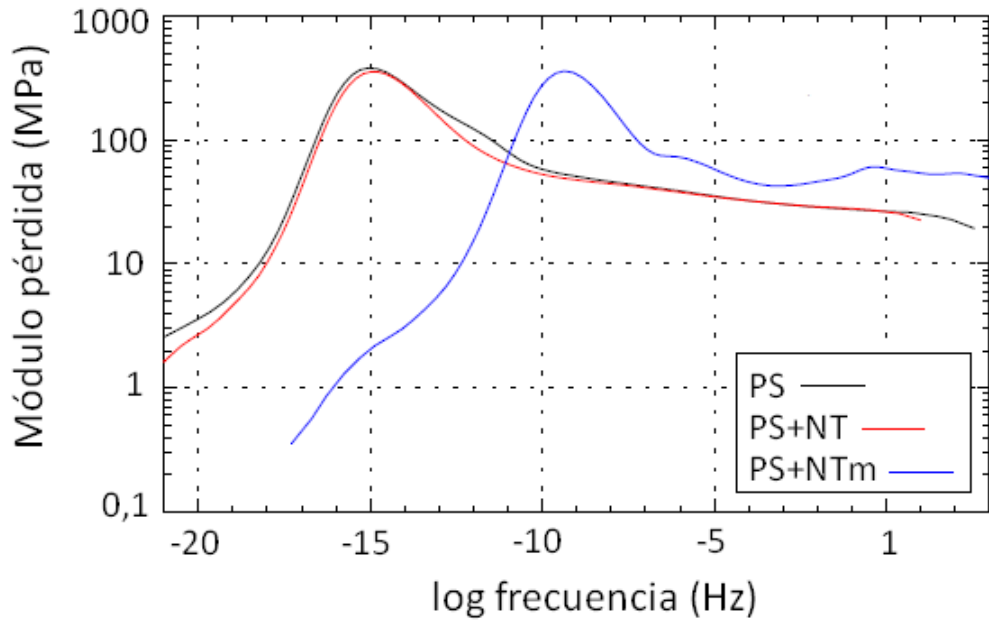


Figura 5.19: Curvas maestras de E'' para PS, PS+NT y PS+NTm.

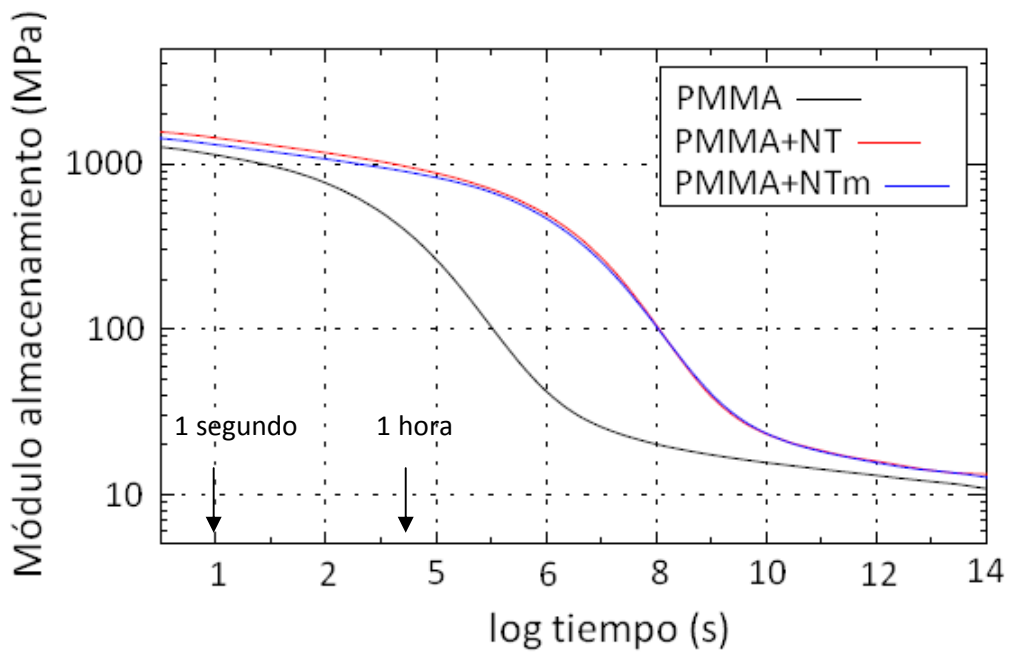


Figura 5.20: Curvas maestras de E' para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

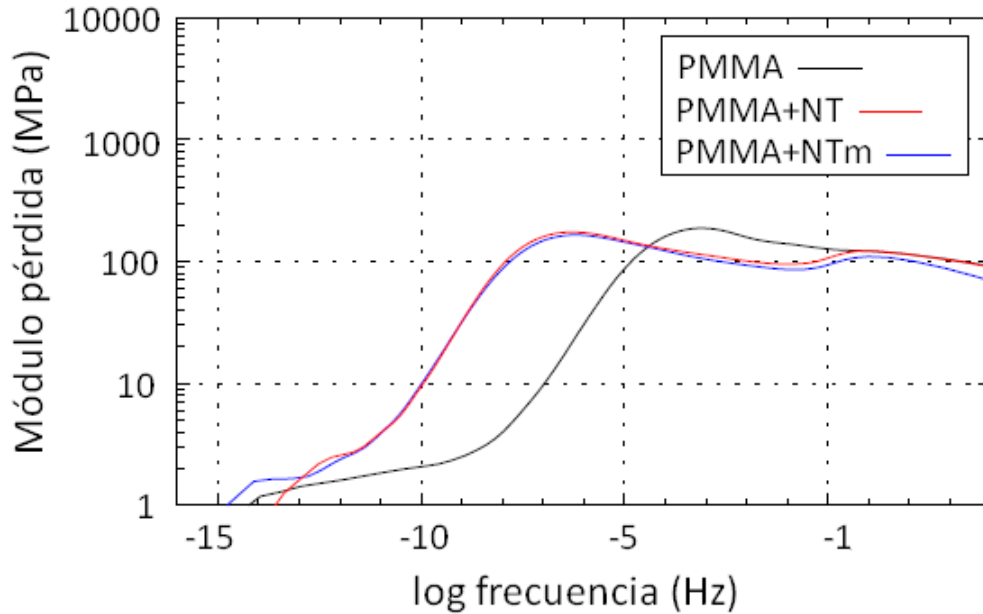


Figura 5.21: Curvas maestras de E'' para PMMA, PMMA+NT y PMMA+NTm.

Para el caso del PMMA, las gráficas demuestran que existe un retraso notable en el tiempo al cual se produce un descenso acusado del valor del módulo de almacenamiento (unas 400 horas, evaluado a través del onset de la curva de E'). Esto supone que las propiedades mecánicas del material se mantienen durante más tiempo al añadir refuerzos a la matriz polimérica. Esta mejora experimentada por el material tiene, aparentemente, igual magnitud para el caso de que la matriz esté reforzada con NT o con NTm.

Para el caso del PS, los resultados obtenidos indican un patrón de comportamiento distinto al reforzarlo. En concreto, se observa que la caída de propiedades mecánicas se produce en el mismo intervalo de tiempos para el PS puro y para el PS+NT. Sin embargo, en el caso de PS+NTm se observa un adelanto del onset de la curva de E' (26 millones de años). Esto supone un descenso del tiempo de servicio del material en condiciones de carga.

Las curvas maestras de módulo de pérdidas se han representado en frecuencias para determinar a qué frecuencias se produce una mayor disipación de energía en el material, es decir, a qué frecuencias tiene un mayor comportamiento viscoso. Así, para los materiales de base PS se observa una disminución en dicha frecuencia al reforzar la matriz con NT y NTm, estando el pico máximo de E'' para PS a uno $4 \cdot 10^{-10}$ Hz y a $1 \cdot 10^{-15}$ Hz para PS+NT y PS+NTm. De igual manera, el máximo valor de E'' se retrasa desde los $5 \cdot 10^{-4}$ Hz para PMMA hasta los $4 \cdot 10^{-7}$ para PMMA+NT y PMMA+NTm.

Cabe comentar que la gran diferencia entre los órdenes de magnitud de los retrasos en las curvas experimentados por el PS y PMMA se debe a que, para el caso del PMMA (con retrasos relativamente bajos), estamos evaluando el comportamiento a una temperatura cercana a su T_g ($T_{ref} = 40^\circ\text{C}$ y $T_{g\ media} = 49,17^\circ\text{C}$ para PMMA puro), mientras que para el PS ambas temperaturas se encuentran muy distantes ($T_{ref} = 40^\circ\text{C}$ y $T_{g\ media} = 101,42^\circ\text{C}$ para PS puro).

En cuanto a los valores de los módulos, observamos que no existe una variación apreciable como consecuencia del adelanto o retraso experimentado. Los datos comentados extraídos de las gráficas se recogen en la tabla siguiente:

Tabla 5.13: Resumen de datos obtenidos de las curvas maestras.

Material	Onset E' (s)	E' onset (MPa)	Max E'' (Hz)	E'' max (MPa)
PS	1,00E+15	1050	1,00E-15	350
PS+NT	6,31E+14	1050	1,00E-15	300
PS+NTm	1258925	1010	7,94E-7	295
PMMA	1023	750	7,94E-4	205
PMMA+NT	1258925	755	2,24E-7	195
PMMA+NTm	1584893	700	2,24E-7	190

6. Conclusiones

6. Conclusiones

6.1. Introducción

En el presente estudio se ha realizado la caracterización físico-química y estructural de los nuevos nanocomposites de base PS y PMMA reforzada con nanotubos de carbono (NT) puros y modificados con líquido iónico L108. También se han comparado las propiedades viscoelásticas de dichos nanocomposites con las propiedades de los materiales de base puros.

Recordemos que para la caracterización y evaluación de propiedades de los materiales se han realizado ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y análisis dinámico mecánico (DMA), así como observaciones al microscopio electrónico (TEM).

A la vista de los resultados obtenidos de dichos ensayos (expuestos durante todo el *capítulo 6*), estamos en condiciones de sacar algunas conclusiones respecto al comportamiento de los materiales estudiados.

6.2. Caracterización térmica

Los ensayos de DSC realizados al PS y a sus nanocomposites sugieren la poca influencia de los refuerzos de NT y NTm en la temperatura de transición vítrea de dichos materiales, observándose una leve variación en las T_g de PS+NT y PS+NTm respecto a la T_g del PS. Esta poca influencia en el comportamiento térmico de los materiales de base PS queda confirmada por los resultados de los ensayos de TGA, que muestran muy poca variación de la temperatura de degradación de los nanocomposites respecto al PS puro, de $\pm 1^\circ\text{C}$ si la evaluamos a través del onset de la curva y de menos de 3°C si la evaluamos mediante el punto en el que se produce la pérdida del 50% del peso.

Para el caso de los materiales de base PMMA si se observa una mayor dependencia del comportamiento térmico del material con el tipo de refuerzo de

la matriz. En concreto, los ensayos de DSC revelan un aumento significativo en la temperatura de transición vítrea para el PMMA+NT (de más de 9°C) respecto a la T_g del PMMA puro. Sin embargo, no ocurre lo mismo con la T_g del PMMA+NTm, que no experimenta una variación apreciable respecto a la del material de base (-1°C). La adición de refuerzos a la matriz polimérica también modifica notablemente la temperatura de degradación, registrándose mediante los ensayos de TGA aumentos del orden de los 12°C en la temperatura de inicio de la pérdida de peso y de 7°C en la temperatura de pérdida del 50% del peso, tanto para PMMA+NT como para PMMA+NTm.

6.3. Propiedades viscoelásticas

La temperatura de transición vítrea de los nanocomposites de PS no depende del tipo de refuerzo añadido. Los ensayos de DMA demuestran una T_g sin cambios para PS, PS+NT y PS+NTm, aunque sí existen pequeñas variaciones en los valores de módulo de almacenamiento y pérdida de los nanocomposites medidos a dicha temperatura, respecto al PS: E' disminuye para PS+NTm (unos 30 MPa) y E'' aumenta en el PS+NT (casi 20 MPa). Estos datos sugieren una pequeña variación en la rigidez y en la capacidad de disipación de energía del material al reforzarlo con NT y NTm, aunque sin un patrón claro de comportamiento.

La dependencia de la T_g con el tipo de refuerzo sí es apreciable en nanocomposites de PMMA. En los resultados del DMA se observan un aumento de entre 2 (para PMMA+NTm) y 7°C (para PMMA+NT) en la temperatura de transición vítrea de los nanocomposites de PMMA. También es más claro el aumento en la rigidez del material al reforzarlo con nanotubos, registrándose aumentos de 15 MPa para el PMMA+NT y de 45 MPa para el PMMA+NTm en el valor módulo de almacenamiento a la T_g .

Ensayos multifrecuencia

Los ensayos multifrecuencia realizados demuestran la dependencia del valor de la temperatura de transición vítrea con la frecuencia. Todos los materiales ensayados presentaron el mismo patrón de comportamiento, aumentando el valor de T_g al aumentar la frecuencia de aplicación de la carga. Dicho aumento es más notable para el caso de materiales reforzados con NTm (9°C para PS+NTm y 10°C para PMMA+NTm), seguido de los reforzados con NT (de 8°C para PS+NT y

PMMA+NT) y de los materiales puros (7°C para PS+NTm y 7°C para PMMA+NTm). Es posible ajustar la variación de la T_g de todos los materiales a curvas de tipo exponencial negativa con muy buenos coeficientes de regresión, lo que sugiere la existencia de un valor asintótico de temperatura por encima del cual ya no se experimente aumento en la T_g al aumentar la frecuencia.

En cuanto a la variación de la energía de activación de los materiales al reforzarlos con nanotubos, se observa un claro descenso para el caso del PS que parece indicar una disminución de la fragilidad de los nanocomposites respecto al material base, más acusado para el caso del PS+NTm que para PS+NT. Para el PMMA también se cumple que la mínima energía de activación (fragilidad) se obtiene para el material reforzado con NTm, aunque se observa un aumento en su valor para el PMMA+NT respecto al PMMA puro. Esta tendencia es igual a la observada en la T_g de los materiales de base PMMA, por lo que podría atribuirse a las variaciones de la energía que es necesario conferir a las moléculas para conseguir el movimiento coordinado que da lugar a la transición.

Curvas maestras

La adición de refuerzos en una matriz polimérica mejora considerablemente las propiedades mecánicas de un material sometido a una carga estática. Así, las curvas maestras en tiempo del módulo de almacenamiento experimentan un retraso en el punto a partir del cual caen, al reforzarlas con NT y NTm. Al evaluar dichas curvas a una temperatura de referencia de 40°C encontramos que el retraso experimentado es de l orden de 400 horas para el caso de PMMA+NT y PMMA+NTm, y de unos 26 millones de años para PS+NT y PS+NTm. La diferencia en los órdenes de magnitud se atribuye a la mayor proximidad entre la temperatura de referencia y la T_g en el caso del PMMA.

Asimismo, las curvas maestras de módulo de pérdida revelan que la tendencia de los materiales es a disipar más energía a menores frecuencias cuando se añaden NT y NTm, observándose retrasos de varias décadas (5 para el PS y 3 para el PMMA) en la frecuencia a la cual aparece el máximo pico de E'' . Además, la magnitud de dicho retraso parece igual tanto si el refuerzo es de NT como si es de NTm.

Referencias bibliográficas

Referencias bibliográficas

- [1] Arturo Horta Zubiaga, "Macromoléculas", Universidad Nacional a Distancia, 1994.
- [2] John D.Ferry, "Viscoelastic properties of polymers", John Wiley & sons, 1980.
- [3] Edith A.Turi, "Thermal characterization of polymeric materials", Academic Press, 1997.
- [4] A.Nedle, C.Poosri, "Carbon Nanotubes", International School of Engineering, 2008.
- [5] es.wikipedia.org, "Nanotubo", 2010.
- [6] Sumio Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", Nature, 1991.
- [7] Concepción Domingo, Gonzalo Santoro, "Espectroscopía Raman de Nanotubos de Carbono", Sociedad Española de Óptica, 2007.
- [8] www.nanomercado.com, "Nanotubos", 2010.
- [9] A.T.Seyhan, F.H.Gojny, M.Tanoglu, K.Schulte, "Rheological and Dynamic-Mechanical Behavior of Carbon Nanotube/Vinyl ester-polyester Suspensions and Their Nanocomposites", Elsevier Ltd., 2007.
- [10] Dong W.Chae, Kwang J.Kim, Byoung C.Kim, "Effects of Silicalite-1 Nanoparticles on Rheological and physical Properties of HDPE", Elsevier Ltd., 2010.
- [11] Cyntia A.Mitchell, Jeffrey L.Bahr, Sivaram Arepalli, James M.Tour, Ramanan Krishnamoorti, "Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene", American Chemical Society, 2002.
- [12] Defeng Wu, Yurong Sun, Ming Zhang, "Linear Viscoelastic Properties and Crystallization Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polypropylene Composites", Wiley Periodicals Inc., 2008.
- [13] Santosh D.Wanjale, Jyoti P.Jog, "Viscoelastic and Dielectric Behavior of Poly(1-butene)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites", Taylor & Francis Group LLC., 2006.

- [14] T.N.Abraham, Debdatta Ratna, J.Karger-Kocsis, "Rheological and Thermal Properties of Poly(ethylene oxide)/Multiwall Carbon Nanotube Composites", Wiley Periodicals Inc., 2008.
- [15] Defeng Wu, Lanfeng Wu, Weidong Zhou, Ming Zhang, "Study of Physical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Poly(phenylene sulfide) Composites", Polymer Engineering and Science, 2009.
- [16] Lars Formann, Azhar Iqbal, Shahrul A.Abdullah, "Thermo-Viscoelastic Behavior of PCNF-Filled Polypropylene Nanocomposites", Wiley Periodicals Inc., 2008.
- [17] Takashi Kashiwagi, Minfang Mu, Karen Winey, Bani Cipriano, S.R.Raghavan, Seongchan Pack, Miriam Rafailovich, Eric Gulke, John Shields, Richard Harris, Jack Douglas, "Relation Between the Viscoelastic and Flammability Properties of Polymer Nanocomposites", Elsevier Ltd., 2008.
- [18] María D.Bermúdez, Witold Brostow, Francisco J.Carrión-Vilches, José Sanes, "Scratch of Polycarbonate Containing ZnO Nanoparticles: Effects of Sliding Direction".
- [19] Yang F.Zhang, Shu-Lin Bai, Da-Yong Yang, Zhong Zhang, Sharon Kao-Walter, "Study on the Viscoelastic Properties of the Epoxy Surfaces by Means of Nanodynamic Mechanical Analysis", Wiley Periodicals Inc., 2007.
- [20] Xiaodong Li, Hongsheng Gao, Wally A.Scrivens, Dongling Fei, Xiaoyou Xu, Michael A.Sutton, Anthony P.Reynolds, Michael M.Myrick, "Nanomechanical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Composites", IOP Publishing Ltd., 2004.
- [21] Jonghwan Suhr, P.Victor, L.Ci, S.Sreekala, X.Zhang, O.Nalamasu, Pulickey Ajayan, "Fatigue Resistance of Aligned Carbon Nanotube Arrays Under Cyclic Compression", Nature Publishing Group, 2007.
- [22] S.Siengchin, J.Karger-Kocsis, R.Thomann, "Alumina-Filled Polystyrene Micro- and Nanocomposites prepared by Melt Mixing with and without LatexPrecompounding: Structure and Properties", Wiley Periodicals Inc., 2007.
- [23] Dong W.Chae, Kwang J.Kim, Byoung C.Kim, "Effects of Silicalite-1 Nanoparticles on Rheological and physical Properties of HDPE", Elsevier Ltd., 2006.

- [24] Olesja Starkova, Jinglei Yang, Zhong Zhang, "Application of Time-Stress Superposition to Nonlinear Creep of Polyamide 66 Filled With Nanoparticles of Various Sizes", Elsevier Ltd., 2007.
- [25] Vivek Goel, Tirtha Chatterjee, Lindsay Bombalski, Koray Yurekli, Krzysztof Matyjaszewski, amanan Krishnamoorti, "Viscoelastic Properties of Silica-Grafted Poly(styrene-acrylonitrile) Nanocomposites", Wiley Periodicals Inc., 2006.
- [26] A.Almagableh, P.R.Mantena, A.Alostaz, W.Liu, L.T.Drzal, "Effects of Bromination on the Viscoelastic Response of Vinyl Ester Nanocomposites", Express Polymer Letters, 2009.
- [27] Ali E.Akinay, Witold Brostow, "Long-term Service Performance of Polymeric Materials from Short-term Test: Prediction of Stress Shift Factor from a Minimum of Data", Elsevier Science Ltd., 2001.
- [28] José Sanes, "Líquidos Iónicos como Lubricantes de Contactos Polímero-Metal. Preparación y Propiedades de las Primeras dispersiones de Líquidos Iónicos y de Nanopartículas en Polímeros", Tesis Doctoral, 2008.
- [29] Alfonso Martínez, "Ensayos de Rayado en Materiales Reforzados con Nanotubos de Carbono", Proyecto Fin de Carrera, 2010.
- [30] Gottfried W.Ehrenstein, Gabriela Riedel, Pia Trawiel, "Thermal Analysis of Plastics", Hanser, 2004.
- [31] Kevin P.Menard, "Dynamic Mechanical Analysis", CRC Press, 1999.
- [32] Roderic Lakes, "Viscoelastic Materials", Cambridge, 2009.
- [33] Julio C.Martínez, Sergio Díez, Josep L.Tamarit, "Estudio de las Transiciones Vítreas Orientacionales en Sistemas Binarios", Tesis Doctoral, 2007.
- [34] www.wikipedia.es, "Ecuación de Arrhenius", 2010.
- [35] www.thass.net, "Application Note AN64", 2010.
- [36] John D.Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, 1980.
- [37] Juan Cano, "Propiedades Mecánicas de Nuevas Dispersiones en Polímeros termoplásticos", Proyecto Fin de Carrera, 2007.
- [38] www.wikipedia.es, "Líquido iónico", 2010.
- [39] www.tainstruments.com, "Thermal Analysis Q800", 2010.