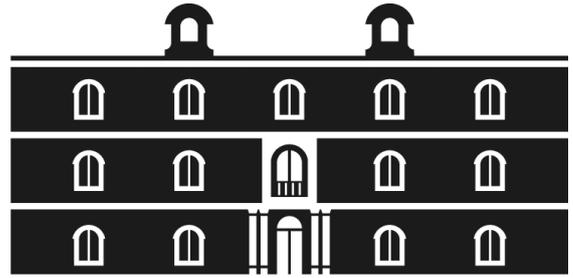




Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Efecto del Contenido de Fibra de Vidrio sobre las Propiedades Mecánicas en Probetas de Polibutilentereftalato (PBT) Reforzado.

Titulación: Ingeniería Industrial
Intensificación:
Alumno/a: Juan Alberto González Vidal
Director/a/s: Francisco J. Carrión Vilches

Cartagena, 1 de octubre de 2013

*A mis amigos, al "club de la biblioteca",
a mi familia (tanto a los que están, como a los que no),
y por supuesto, a mi padre, a mi madre y a mi hermano.*

Gracias por haberme apoyado durante este largo camino.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Polímeros.....	3
1.1.1. Propiedades de los Polímeros.....	6
1.1.2. Morfología de los Polímeros.....	7
1.2. Polibutilentereftalato (PBT)	11
1.2.1. Estructura química y síntesis.....	11
1.2.2. Características y Propiedades.....	12
1.2.3. Aplicaciones.....	13
1.2.4. Desarrollo histórico del PBT.....	14
1.2.5. Productores.....	15
1.3. Conceptos esenciales para el análisis de resultados.....	16
1.3.1. Temperatura de Transición Vítrea (T_g).....	16
1.3.2. Crecimiento Cristalino	17
1.3.3. Fusión.....	20
1.3.4. Calor latente de fusión.....	20
1.4. Viscoelasticidad Polimérica.....	21
1.4.1. Ecuaciones integrantes de un sólido elástico lineal.....	24
1.4.2. Ecuaciones integrantes de un sólido lineal viscoelástico	26
1.4.3. Modelos mecánicos.....	27
1.4.4. Comportamiento dinámico u oscilatorio	30
1.5. Materiales compuestos o Composites.....	37
1.5.1. Clasificación.....	37
1.5.2. Materiales reforzados por fibras.....	40
1.5.3. Fibra de Vidrio	44
1.5.4. Modelos mecánicos para los composites.....	47
1.5.5. Características de los composites.....	52
1.5.6. Aplicaciones.....	53
1.6. Análisis térmico-mecánico.....	54
1.6.1. DSC (Calorimetría de barrido diferencial).....	55
1.6.2. TGA (Análisis termogravimétrico)	55
1.6.3. DMA / DMTA (Análisis Dinámico Mecánico / A.D.M. térmico).....	55
1.6.4. Características de las técnicas de análisis térmico	57
2. Objetivos	58
3. Materiales y equipos.....	59

3.1. Ultradur®	59
3.1.1. Ultradur® B 4520.....	60
3.1.2. Ultradur® B 4300 G4.....	61
3.1.3. Ultradur® B 4300 G10.....	62
3.2. Máquina de inyección	63
3.2.1. Unidad de inyección.....	63
3.2.2. Unidad de cierre	64
3.2.3. Unidad de potencia.....	64
3.2.4. Unidad de control	65
3.3. Analizador dinamo – mecánico (DMA).....	65
3.3.1. Partes fundamentales del equipo DMA Q800	66
3.3.2. Modos de operación	67
3.3.3. Modos de deformación.....	69
3.4. Calorímetro de barrido diferencial (DSC).....	70
3.5. Analizador termogravimétrico	71
3.6. Microscopio electrónico de barrido.....	72
4. Proceso experimental	74
4.1. Preparación de las probetas	74
4.2. Microscopio electrónico.....	76
4.3. Analizador dinámico mecánico (DMA).....	77
4.4. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	77
4.5. Termogravimetría.....	80
5. Análisis y discusión de resultados.....	81
5.1. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	82
5.1.1. Módulo de Almacenamiento (E').....	83
5.1.2. Tangente del factor de pérdida ($\tan \delta$).....	93
5.2. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	98
5.3. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	100
5.3.1. Porcentaje de fibra de vidrio	100
5.3.2. Temperatura de descomposición (T_d).....	101
5.4. Microscopía electrónica de barrido.	101
5.4.1. Estudio del tipo de fibra de vidrio.....	101
5.4.2. Fotografías de las probetas.....	102
6. Conclusiones	107
7. Bibliografía.....	108

Listado de Abreviaturas.

ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
B	Factor pre exponencial
BSE	Método de electrones retrodispersados
C_{ijkl}	Término de la matriz de rigidez
c_p	Calor específico a presión constante
d	Diámetro de la fibra
De	Número de Deborah
DMA	Análisis dinámico mecánico
DMT	Dimetiltereftalato
DMTA	Análisis dinámico mecánico térmico
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
E	Módulo elástico o de Young
e	Espesor
E^*	Módulo complejo
E'	Parte real del módulo complejo o módulo de almacenamiento
E'_p	Módulo de almacenamiento en la zona de meseta
E''	Parte imaginaria del módulo complejo o módulo de pérdidas
E_a	Energía de activación
f	Frecuencia (Hz)
G	Módulo de cortadura
G_0	PBT puro
G_4	PBT con 20% de fibra de vidrio
G_{10}	PBT con 50% de fibra de vidrio
H_c	Entalpía de cristalización
H_m	Entalpía de fusión
HDPE	Polietileno de alta densidad
HDT	Temperatura de flexión bajo carga
HV	Voltaje en el microscopio
J	Complianza o resiliencia
J^*	Complianza compleja
J'	Complianza de almacenamiento
J''	Complianza de pérdidas
L	Longitud de la probeta
l	Longitud de la fibra
l_c	Longitud crítica para la fibra
LDPE	Polietileno de baja densidad
M_e	Peso molecular entre puntos de entrelazamientos
n	Número de ciclos
PA	Poliamida
PBT	Polibutilterftalato
PC	Policarbonato
PP	Polipropileno

PE	Polietileno
PEI	Polieterimida
PEEK	Poliéter éter cetona
PET	Polietilentereftalato
POM	Polioximetileno
PP	Polipropileno
PPO	Polióxido de fenileno
PS	Poliestireno
PSO	Polisulfona
PTA	Ácido tereftálico
PVC	Policloruro de vinilo
R	Constante universal de los gases: $8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
S_m	Entropía de fusión
T	Temperatura
t	Tiempo
T_c	Temperatura de cristalización
T_d	Temperatura de descomposición
T_f (o T_m)	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
t_r	Tiempo de relajación propio de un material
UV	Ultravioleta
V	Fracción volumétrica
WD	Distancia de trabajo

CARACTERES GRIEGOS

Δ	Variación o diferencia
σ	Esfuerzo
σ_{ij}	Término del tensor de esfuerzos
σ_f	Resistencia a la tracción de la fibra
ε	Deformación
ε_{kl}	Término del tensor de deformaciones
$d\varepsilon/dt$	Velocidad de deformación
δ	Factor de pérdida
ρ	Densidad del material
ν_{ij}	Coefficiente de Poisson
η	Viscosidad dinámica
η^*	Viscosidad compleja
η'	Componente real de la viscosidad
η''	Componente imaginaria de la viscosidad
τ_c	Resistencia de la unión matriz-fibra
ω	Frecuencia angular
χ	Cristalinidad

Listado de Figuras.

Figura 1. Respaldos de asientos basados en las nuevas tecnologías de plástico. BASF ..	1
Figura 2. Carcasa de PBT para móviles de última generación. BASF	2
Figura 3. Clasificación de los Polímeros.	3
Figura 4. Esquema Piramidal según la relación producción-costo.....	5
Figura 5. Demanda mundial en 2011. Fuente: PlasticsEurope Market Research Group .	5
Figura 6. Cadenas de un polímero amorfo y un polímero semicristalino.....	7
Figura 7. Variación del volumen específico durante la fase de enfriamiento de un polímero.....	8
Figura 8. Estructura de un polímero semicristalino.....	9
Figura 9. Esferulita	10
Figura 10. Estructura del PBT	11
Figura 11. Proceso de producción de PBT	11
Figura 12. Diagrama de flujo de PBT.....	12
Figura 13. Escoba con cerdas de PBT	14
Figura 14. Carcasas de disyuntores.	14
Figura 15. Representación de un material semicristalino con Tg y Tm	16
Figura 16. Efectos de la temperatura sobre la movilidad y la estabilidad cristalina.	17
Figura 17. Gráficos calor vs temperatura para un polímero cristalino (izquierda) y un polímero amorfo (derecha).	21
Figura 18. Representación de las leyes de Hooke (izquierda y de Newton (derecha) ...	23
Figura 19. Carga para un material elástico	23
Figura 20. Comportamiento elástico (izquierda), viscoelástico (centro) y viscoso (derecha).....	24
Figura 21. Condiciones de contorno en un sólido elástico	26
Figura 22. Comportamiento de un material en función de la amplitud de deformación y el número de Déborah.....	26
Figura 23. Representación del comportamiento a) Elástico como un muelle y b) Viscoso como un pistón	28
Figura 24. Modelo de Maxwell	29
Figura 25. Modelo de Kelvin-Voigt	29
Figura 26. Modelo de Burger	30
Figura 27. Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo	31

Figura 28. Material viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase δ entre ambos.....	31
Figura 29. Representación del módulo complejo como combinación de dos vectores, que son los módulos Elástico (de almacenamiento) y Viscoso (de pérdida).....	33
Figura 30. Comportamiento del módulo elástico de un polímero frente a la temperatura.	34
Figura 31. Mecanismo generalizado para el estudio de la inmiscibilidad de dos polímeros a) Por separado, b) Inmiscibles, c) Parcialmente Miscibles, d) Totalmente Miscibles.....	35
Figura 32. Comportamiento de un polímero al realizar un barrido de frecuencias	36
Figura 33. Patrón de deformación de una matriz que rodea a una fibra sometida a tracción	40
Figura 34. Diagrama de esfuerzos soportados por la fibra en función de la longitud	41
Figura 35. Representación esquemática de compuestos reforzados con fibras.....	42
Figura 36. Imagen de fibras de vidrio tomada con el microscopio electrónico.....	44
Figura 37. Modelo para materiales compuestos de Voigt (a) y Reuss (b).....	47
Figura 38. Representación de las bandas del módulo de cortadura en función de la fracción volumétrica	48
Figura 39. Representación de las inclusiones en un diagrama de módulo de almacenamiento vs tangente del factor de pérdida.	51
Figura 40. Aplicaciones de los composites	54
Figura 41. Máquina inyectora DEU 250H55 mini VP.	63
Figura 42: Esquema general de la unidad de inyección.	63
Figura 43. Unidad de cierre	64
Figura 44: Unidad de control de la Máquina inyectora DEU 250H55 mini VP.	65
Figura 45. Configuración de las mordazas en un ensayo a flexión a 3 puntos.....	66
Figura 46: Esquema general de un equipo DMA.	67
Figura 47. Variación de la tensión/deformación respecto al tiempo en el modo multifrecuencia.	68
Figura 48. Variación de la tensión/deformación respecto al tiempo en el modo multitensión.	68
Figura 49: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo creep (relajación de tensiones).	68
Figura 50: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo rampa de tensión deformación.....	69

Figura 51: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo tensión deformación constante.	69
Figura 52: Modo de flexión en tres puntos (izquierda) y viga biempotrada (derecha). .	70
Figura 53. Calorímetro de barrido diferencial DSC-822 Mettler Toledo.....	71
Figura 54. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo.....	71
Figura 55. Microscopio electrónico de barrido S-3500N de HITACHI.....	73
Figura 56. Sistema de metalización SC7610 de Quorum Technologies	73
Figura 57. Pieza de PBT	74
Figura 58. Piezas de G4.....	75
Figura 59. Probeta tras la metalización.	76
Figura 60. Curvas de cristalización y fusión para polímero amorfo y cristalino.....	78
Figura 61. DSC de las muestras de la cara I de G0	79
Figura 62. Determinación de la temperatura de transición vítrea (Midpoint).	79
Figura 63. TG de las muestras de la cara I de G4.....	80
Figura 64. Esquema de las Técnicas de Análisis	81
Figura 65. Comparativa de las caras de G0 en función de E' y T	84
Figura 66. Comparativa de las caras de G4 en función de E' y T	85
Figura 67. Comparativa de las caras de G10 en función de E' y T	86
Figura 68. Comparativa de las caras I de los distintos materiales en función de E' y T.	88
Figura 69. Comparativa de las caras III de los distintos materiales en función de E' y T.	89
Figura 70. Comparativa de los E' de todos los materiales vs T	90
Figura 71. E' vs % Fibra de Vidrio	91
Figura 72. Representación de PBT con Tg y Tm	92
Figura 73. Comparativa de las caras de G0. tan δ vs T	93
Figura 74. Comparativa de las caras de G4. tan δ vs T	94
Figura 75. Comparativa de las caras de G10. tan δ vs T	95
Figura 76. Comparación de la tan δ de la cara I de distintos materiales.	96
Figura 77. Comparación de la tan δ de la cara III de distintos materiales.....	97
Figura 78. Porcentaje de cristalinidad vs material.....	99
Figura 79. Fibra de vidrio analizada.....	102
Figura 80. Probeta G4. Cara I.....	103

Figura 81. Probeta G4. Cara III.	103
Figura 82. Probeta G10. Cara I.....	104
Figura 83. Probeta G10. Cara III.	104
Figura 84. Grupos compactos de fibra de vidrio.	105
Figura 85. Porción de fibras compactadas.....	105
Figura 86. Filamentos de fibra de vidrio	106

Listado de Tablas.

Tabla 1. Propiedades de los Polímeros.....	6
Tabla 2. Propiedades de distintos tipos de fibra de vidrio.....	46
Tabla 3. Composición del vidrio.	46
Tabla 4. Características de las técnicas de análisis térmico	57
Tabla 5. Propiedades de Ultradur® B 4520 a 23°C	60
Tabla 6. Propiedades del Ultradur® B 4300 G4 a 23°C	61
Tabla 7. Propiedades del Ultradur® B 4300 G4 a 23°C	62
Tabla 8 Datos generales del sistema de inyección.	64
Tabla 9. Características principales del equipo DMA Q800 TA.....	65
Tabla 10. Parámetros de las probetas de G0.....	75
Tabla 11. Parámetros de las probetas de G4.....	75
Tabla 12. Parámetros de las probetas de G10.....	76
Tabla 13. Cuadro Resumen de las temperaturas de transición vítrea para los materiales de estudio.....	82
Tabla 14. Propiedades de E'	83
Tabla 15. Comparativa E' (%). Cara I.....	87
Tabla 16 . Comparativa E' (%). Cara III.	89
Tabla 17. Propiedades de tan δ	93
Tabla 18. Cuadro de valores medios de las propiedades obtenidas con el DSC	98
Tabla 19. Disminución de la cristalinidad entre caras.....	99
Tabla 20. Porcentaje real de fibra.....	100
Tabla 21. Temperaturas de descomposición.....	101
Tabla 22. Composición de la fibra de vidrio analizada	102

1. Introducción

Actualmente, el desarrollo de nuevas tecnologías y el avance de otras iniciadas en las últimas décadas del siglo XX están haciendo que sea necesario, no sólo en el ámbito de la tecnología de materiales sino en el resto de los sectores industriales, la investigación y creación de productos con mejor calidad y mayor durabilidad. Esto se traduce en la mejora de las propiedades de las materias primas con las que se fabrica cualquier artículo hoy en día.

Si nos centramos en el sector de los plásticos, es frecuente recurrir como ejemplo al sector automovilístico, donde si bien es cierto que en los años 80 del siglo pasado el uso de este material era reducido en comparación con el resto de materiales que constituían el vehículo, hoy en día podemos afirmar que el uso de plásticos dentro de un automóvil oscila entre el 12 y el 15%, teniendo expectativas de que para final de esta década se llegue al 20% [1] con un amplio abanico de aplicaciones que van desde las lunas para las ventanillas laterales y traseras o respaldos para los asientos (figura 1), hasta habitáculos que irán reforzados con fibras de carbono.



Figura 1. Respaldos de asientos basados en las nuevas tecnologías de plástico. BASF

Sin embargo, el caso de mayor relevancia actualmente es el que podemos encontrar dentro del sector de los teléfonos móviles. Hoy en día, gran parte de la población mundial tiene como mínimo un móvil, y en los últimos años, concretamente los conocidos como *smartphones*. Dichos dispositivos cada vez tienen más funciones y por lo tanto, esto hace que se incremente el precio de adquisición de forma que es necesario conseguir un armazón que lo proteja ante posibles golpes, caídas que puedan dañarlo o ante abrasión o rayaduras superficiales. Este aumento en la resistencia de la carcasa se consigue utilizando polímeros como el PBT (polibutilentereftalato) que

además tiene excelentes propiedades eléctricas y químicas, resistencia térmica moderada y son fáciles de moldear.



Figura 2. Carcasa de PBT para móviles de última generación. BASF

También se hace importante personalizarlas, por eso se utilizan plásticos semi-cristalinos que permiten que las tintas sublimadas penetren en el material a una profundidad de entre 0,2 a 0,3 mm y esto hace que la decoración se mantenga con gran resistencia al uso, los arañazos y la abrasión, lo que da como efecto una imagen permanente definida y estable [2].

Además, como resultado de las concienzudas pruebas de moldeo, el PBT es elegido como el material ideal para la producción inicial de las carcasas. Un ejemplo de ello son las de los iPhone 3 y iPhone 4/4S de Apple (figura 2) debido al acabado brillante tipo piano que presenta y que contiene entre el 20% y 37% de material reutilizado con lo que proporciona una medioambiental adicional.

Los dos casos expuestos anteriormente son sólo una pequeña parte de los usos que se le pueden dar a los polímeros, más conocidos como plásticos, y sobre ellos, aunque más concretamente sobre el polibutilentereftalato, profundizaremos en los siguientes apartados, viendo su constitución, propiedades, etc...

1.1. Polímeros

Una definición general de polímero es: “una macromolécula formada por la unión de moléculas de menor tamaño que se conocen como monómeros”. Etimológicamente, la palabra polímero está constituida por las raíces griegas *poli*, que significa muchos, y *mero*, que significa parte; es decir, los polímeros son moléculas de alto peso molecular integradas por muchas partes o elementos unidos por un enlace covalente [3].

Existen diferentes términos usados en la industria de polímeros, los cuales corresponden a diferentes modos de clasificación y en general destacan por alguna característica especial del material. Por ejemplo, es usual escuchar nombres como “plásticos”, “resinas”, “elastómeros” y “hules”. El primero se aplica a los materiales comerciales (PE, PVC, PS; etc...), excepto fibras, que tienen cierta característica de rigidez a temperatura ambiente; el segundo se utiliza para designar cualquier material polimérico puro, esto es, sin aditivos ni cargas; los dos restantes se aplican a los materiales que tienen flexibilidad y elasticidad a temperatura ambiente. Los polímeros pueden clasificarse de diferentes maneras:

- En función de su origen.
- Por comportamiento térmico-mecánico.
- Por su morfología.
- Relación producción-costo.

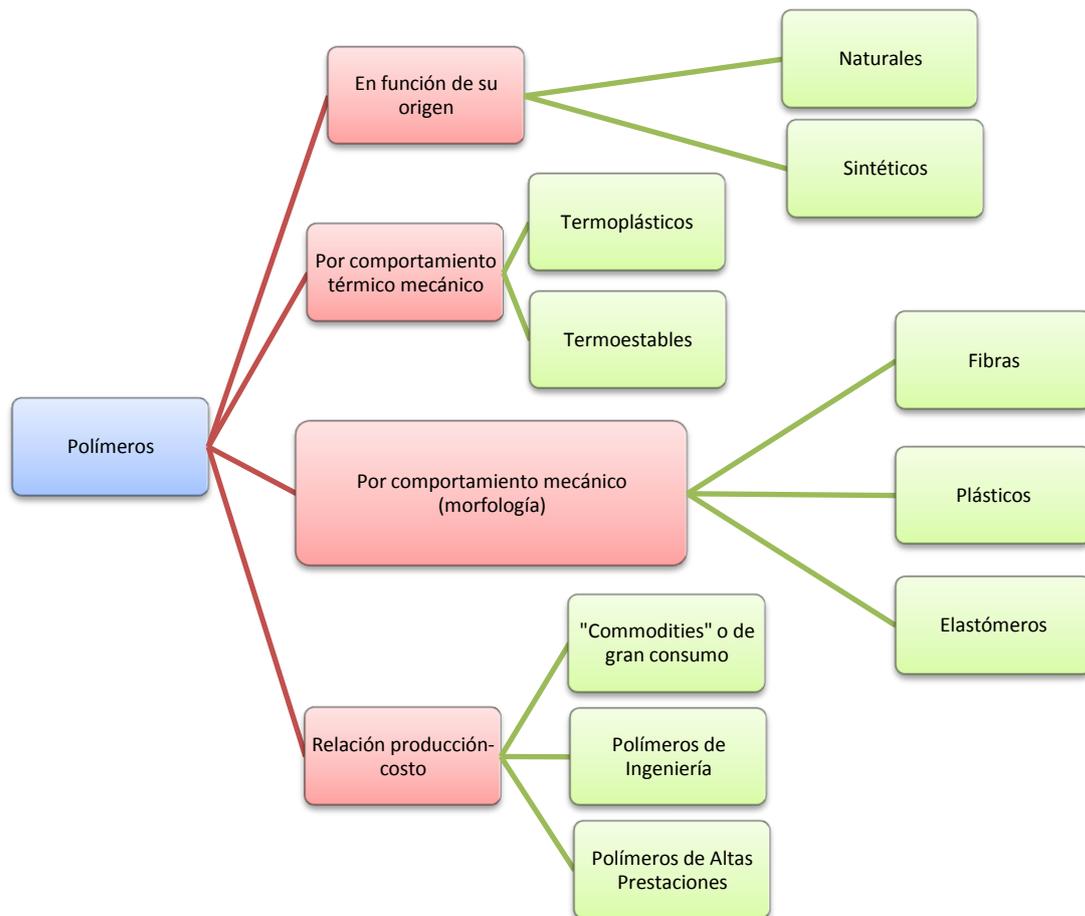


Figura 3. Clasificación de los Polímeros.

En función de su origen se subdividen en:

- a) Naturales: en este grupo se encuentran todos aquellos productos de los reinos vegetal, animal (polisacáridos, grasas, etc...) y mineral (grafito), así como productos derivados de ellos.
- b) Sintéticos: aquí encontramos los derivados del petróleo, por ejemplo: polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), nylon, etc...

Respecto al comportamiento térmico mecánico, los materiales plásticos, se clasifican en:

- a) Termoplásticos: son aquellos materiales que pueden suavizarse, procesarse y reprocesarse mediante la aplicación de temperatura y presión, lo que permite darles la forma deseada. Se caracterizan por tener una estructura bidimensional y por ser capaces de volver a su estado original tras haber sido ablandados con calor. Cabe mencionar que más del 80% de los plásticos corresponden a este tipo.
- b) Termoestables: se definen por tener una estructura en forma de red tridimensional y una gran conectividad entre moléculas, que proporcionan rigidez e insolubilidad. Estos materiales se calientan para formar estructuras rígidas, pero una vez fijados, no se funden tras un calentamiento prolongado ni se disuelven en solventes. Los termoestables generalmente tienen cadenas cortas entre las uniones de las moléculas y muestran un comportamiento vítreo frágil.

Por su comportamiento mecánico (morfología) se pueden catalogar como:

- a) Fibras: son estructuras cristalinas que tienen sus cadenas ordenadas y que están compuestas por materiales naturales y sintéticos, orgánicos e inorgánicos, como pueden ser el acetato y la celulosa.
- b) Plásticos: la disposición sus cadenas será semi-ordenadas. Originalmente, la palabra plástico se usó para designar un grado de movilidad o plasticidad de determinadas sustancias. Pero con la introducción de las sustancias poliméricas, el término se empezó a emplear en este tipo de materiales.
- c) Elastómeros: tienen una estructura amorfa, es decir, desordenada. Los elastómeros son materiales poliméricos cuyas dimensiones pueden variar bastante cuando se someten a esfuerzos, volviendo a sus dimensiones originales cuando el esfuerzo se retira. Además, como los termoplásticos, los elastómeros no pueden ser fundidos.

Además de estas clasificaciones, existe una más, que se basa en la relación “volumen de producción-costo”:

- a) “Commodities” o de gran consumo: se trata de polímeros de gran tonelaje (conocidos también como “commodities”), de gran volumen de consumo y de precio bajo. Los principales son PE, PP, PS y PVC.
- b) Plásticos de Ingeniería: son materiales procesable que pueden ser transformados en productos de dimensiones precisas y estables, con

propiedades mecánicas superiores a 100°C, resistencia superior a 40MPa y con una relación producción-costo (medio volumen / medio precio) que los diferencia de la correspondiente a los polímeros de gran tonelaje (alto volumen / bajo precio).

- c) Polímeros de Altas Prestaciones: son plásticos con propiedades especiales de superficie, fotoeléctricas, conductividad eléctrica, etc. que tienen una relación de producción inferior a los plásticos de ingeniería debido a su alto costo.

En la figura 4 se representa de forma piramidal el uso de los distintos polímeros según la relación existente entre lo que cuesta producirlos y su valor a la hora de la venta. Por otra parte, la figura 5 muestra la demanda de los distintos tipos de plásticos utilizando la clasificación anterior [4].

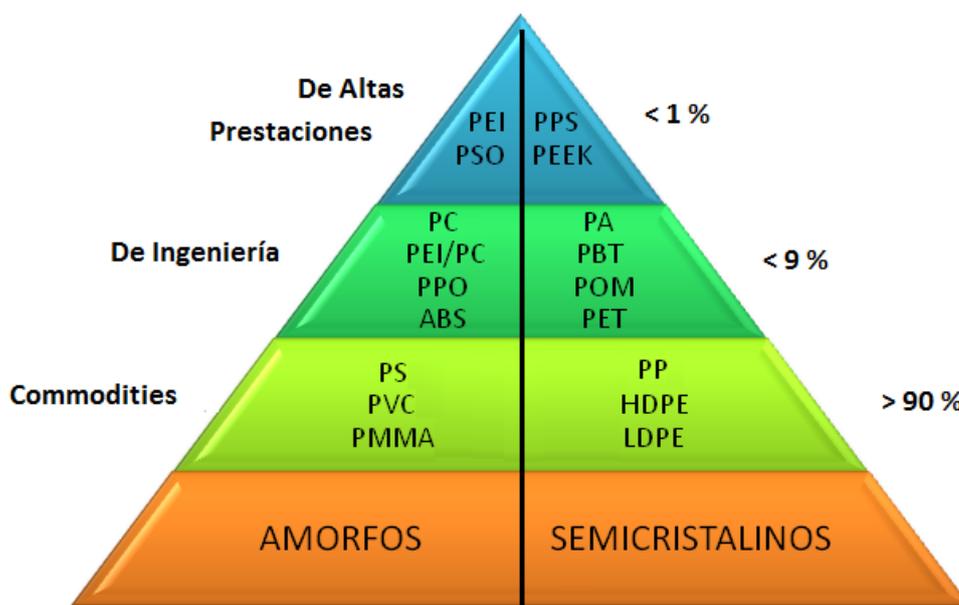


Figura 4. Esquema Piramidal según la relación producción-costo

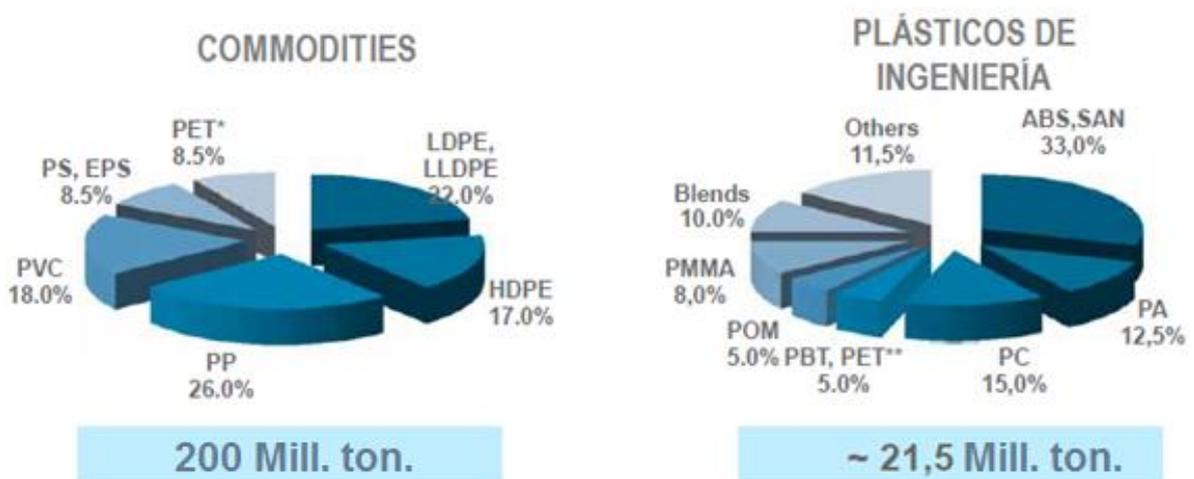


Figura 5. Demanda mundial en 2011. Fuente: PlasticsEurope Market Research Group

1.1.1. Propiedades de los Polímeros

Una vez han sido expuestas las diferentes formas de clasificar los polímeros, ha llegado la hora de presentar la causa de la gran utilización que sufren. La razón de su gran uso se debe básicamente a sus propiedades, ya que son únicas y por lo tanto los diferencian del resto de materiales, ya sean metales, cerámicos...

Tabla 1. Propiedades de los Polímeros

Ventajas	Inconvenientes
Baja densidad	Bajas temperaturas de servicio
Posibilidad de obtener geometrías complejas	Inflamabilidad
Bajos costes de producción	Susceptibles a fenómenos de fluencia
Baja temperatura de procesado	Baja resistencia a abrasión y/o desgaste
Buenos aislantes térmicos y eléctricos	Degradación por efecto de la radiación UV
Capacidad de modificación de sus propiedades mediante el uso de aditivos	Difíciles de eliminar a causa de su resistencia a la corrosión, al agua y a la descomposición

Las propiedades de los polímeros, pueden modificarse mediante la adición de aditivos durante su fase de procesado. Los aditivos son necesarios para obtener un material que sea susceptible de ser utilizado finalmente, la cantidad de opciones disponibles de estos aditivos es impresionante, pero los fabricantes deben tenerlos en cuenta para poder realizar un producto adecuado a la aplicación necesaria.

La química de los aditivos es compleja y en muchos casos implica reacciones químicas, para asegurar su funcionamiento, es necesario conocer los requisitos que el material final debe cumplir, por ejemplo, un plástico diseñado para estar a la sombra, no necesita resistencia contra los rayos ultravioleta, pero probablemente necesite resistencia contra la propagación de la llama, como en el caso de una televisión.

Un aditivo debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Fácil de dispersar en el plástico.
- Mejorar propiedades al producto.
- Facilitar el procesamiento.
- No ser tóxico.
- No desarrollar efectos secundarios

Entre los principales aditivos que podemos añadir a nuestros polímeros, podemos realizar una clasificación en base a la propiedad principal que modifiquen pudiendo hablar de los siguientes aditivos:

- Retardantes a la llama: Se utilizan para reducir la inflamabilidad de un material o para demorar la propagación de las llamas a lo largo y a través de su superficie.

- Estabilizantes: ayudan a inhibir o retardar el mecanismo de oxidación - degradación de los polímeros, que se produce durante su fabricación o transformación.
- Espumantes: Crean en el producto final una estructura de espuma aislante, ayudando así a ahorrar energía térmica.
- Plastificantes: mejorar la procesabilidad y la flexibilidad, éstos pueden disminuir la viscosidad del polímero en estado fundido así como también el módulo elástico y la temperatura de transición vítrea.
- Absorbedores de luz UV: se emplean en productos plásticos cuando se desea incrementar su vida útil.
- Antiestáticos: Evitan la formación y acumulación de cargas estáticas.
- Biológicos: Evitan que distintas bacterias habiten y crezcan en el material.

Sin embargo, para el trabajo que estamos desarrollando, nuestro interés recaerá sobre los aditivos que le den una mayor resistencia al material, como son los aditivos reforzantes, en los que se incluye la fibra de vidrio. Más adelante haremos más hincapié sobre ella, no obstante es necesario mencionar ahora que ayuda a mejorar tanto el comportamiento mecánico del polímero como el rango de temperaturas de trabajo.

1.1.2. Morfología de los Polímeros.

En la ciencia de los polímeros el término morfología generalmente se refiere a la formación y organización en una escala de tamaño por encima de la disposición atómica, pero más pequeña en tamaño y forma que la pieza completa.

Por tanto, atendiendo al estado en el que se encuentre el material podemos hacer distintas clasificaciones. Así, un polímero en estado sólido, como es el que estudiamos en este proyecto, puede ser categorizado como amorfo, semicristalino o cristalino, dependiendo de la ordenación de las cadenas que lo integran. Aunque en realidad, el estado cristalino es muy difícil de alcanzar porque siempre aparece alguna zona amorfa residual en el material.

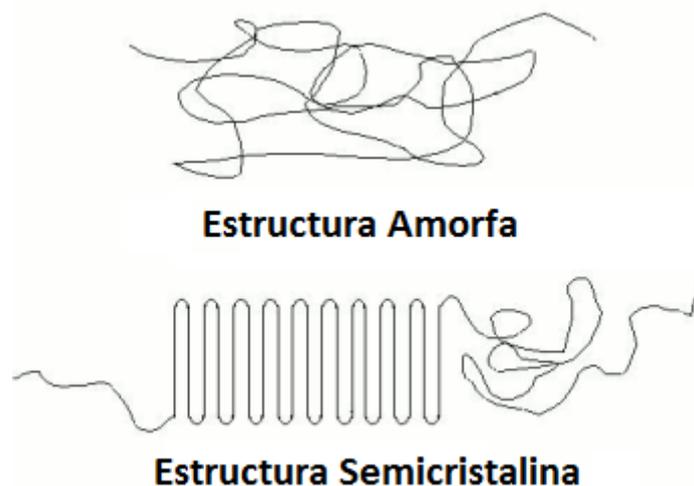


Figura 6. Cadenas de un polímero amorfo y un polímero semicristalino.

- Polímero Amorfo: es un polímero que debido a la falta de regularidad en su estructura, tacticidad, o por la falta de conformación helicoidal no puede formar cristales, que requieren de un orden en las cadenas del polímero.

En el estado líquido, el material puede fluir dentro de un molde ya que si bien las cadenas que lo constituyen están enredadas pueden deslizarse unas sobre otras; se pueden imaginar como una maraña de hilos con gran movilidad. A medida que la temperatura desciende se produce una paulatina disminución del volumen específico de la muestra. El líquido con gran fluidez cambia a un estado de líquido subenfriado o gomoso, que no fluye pero que no llega a ser un sólido y que se comporta similar a un elastómero. Si sigue descendiendo la temperatura se produce un cambio en la pendiente de la curva de volumen específico en función de la temperatura, tal como se muestra en la figura 7. La temperatura a la que tiene lugar el cambio de pendiente se la llama temperatura de transición vítrea (T_g) debido a que por debajo de esta temperatura el polímero se vuelve duro y frágil y se comporta de modo parecido a un vidrio, ya que la movilidad de las cadenas es muy restringida.

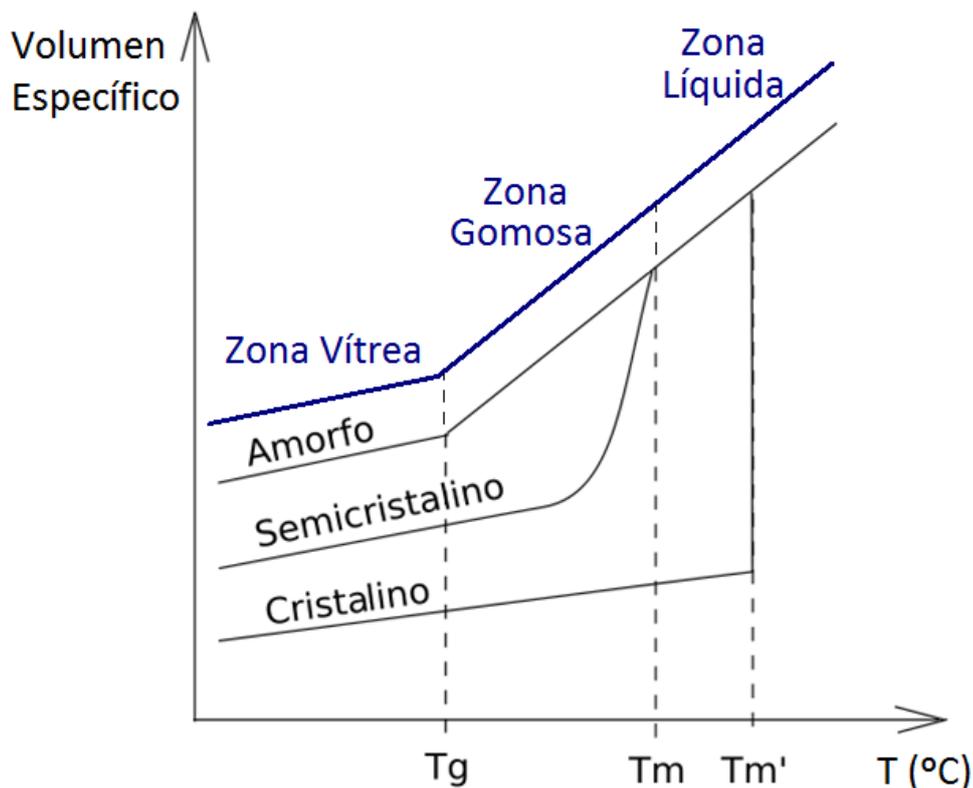


Figura 7. Variación del volumen específico durante la fase de enfriamiento de un polímero.

- Polímero Semicristalino: es un polímero que contiene dos regiones claramente definidas en su estado sólido. Una de estas regiones es amorfa y la otra es cristalina.

Cuando el material semicristalino se enfría desde su estado líquido, se produce un repentino descenso de su volumen específico, como se ve en la imagen anterior. Esta disminución provoca un mayor empaquetamiento de las cadenas poliméricas, que se ordenan bajo la acción de las fuerzas secundarias. A medida que el enfriamiento continúa, también se reduce la movilidad de las cadenas que con integran los cristales, es decir, se manifiesta la transición vítrea en la región amorfa. El cambio de pendiente en la curva de volumen específico debida a esta transición será apreciable si la porción de material amorfo de la muestra es significativa.

La morfología de las cadenas de un polímero semicristalino puede esquematizarse como en la figura siguiente.

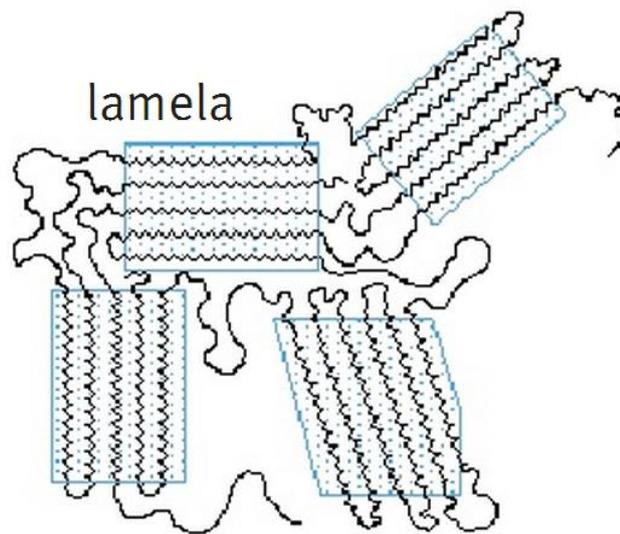


Figura 8. Estructura de un polímero semicristalino.

Algunos segmentos de cadenas se pliegan sobre sí mismas o sobre cadenas que se aproximan lo suficiente como para dar lugar a la acción de las fuerzas de Van der Waals dando lugar a regiones ordenadas. Si miramos más de cerca estas regiones (con métodos microscópicos, por ejemplo) veremos que la longitud de los pliegues es de aproximadamente 10nm. Cada una de las capas en las que se organiza la estructura de las cadenas se denomina *lamela*. Cuando solidifica el material las lamelas suelen crecer alrededor de un núcleo tomando una forma esférica denominada *esferulita*. Dicho elemento, consiste en un agregado de lamelas dispuestas de forma radial como se muestra en la página siguiente. Se observa que las lamelas están separadas por el material amorfo. Los extremos de las lamelas que actúan como lazos conectores entre lamelas adyacentes, pasan a través de esta región amorfa. A medida que termina la cristalización de la región esferulítica, los extremos de las esferulitas adyacentes impactan unos sobre otros, aplanando sus bordes y distorsionando su configuración esférica, fenómeno que se conoce como tenselación [5].

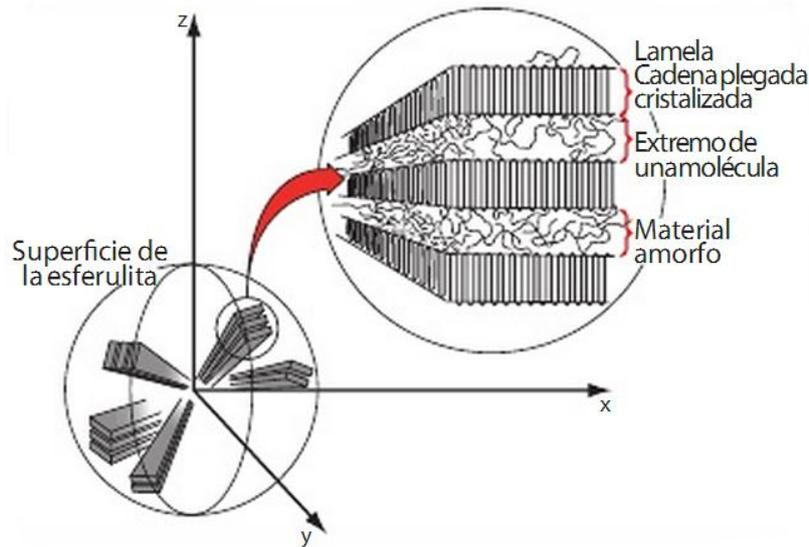


Figura 9. Esferulita

Tanto los polímeros amorfos como los semicristalinos pueden ser incluidos en otra clasificación, y ésta es función de la temperatura. En la introducción fueron mencionados brevemente, ahora vamos a explicarlos con un poco más de profundidad.

En un polímero *termoplástico* si desde el estado líquido se enfría, el volumen libre va disminuyendo gradualmente ya que comienzan a unirse cadenas poliméricas con poco entrecruzamiento entre ellas y a una determinada temperatura denominada temperatura de cristalización (T_c), se produce un cambio de fase de estado fundido amorfo a estado sólido cristalino con un salto en el volumen específico. La temperatura de fusión (T_m) está muy próxima a la temperatura de cristalización cuando la transición se realiza desde el estado sólido al líquido. En cualquier caso, se debe mencionar que para un polímero completamente amorfo, no habría temperatura de fusión, pues esta sólo se da en los materiales que tienen parte cristalina; al igual que para el polímero semicristalino podemos encontrar ambas temperaturas, la de fusión y la de transición vítrea. Así pues, los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí. Esto permite que se ablanden sin descomposición pudiendo ser moldeados cuando se calientan y pasando a un estado vítreo cuando son suficientemente enfriados.

Los *termoestables* son polímeros infusibles e insolubles que presentan una estructura más compleja o entrecruzada y una viscosidad mayor que los termoplásticos en estado líquido. En estos polímeros existe una temperatura denominada temperatura de transición vítrea (T_g), debido al estado amorfo existente y a partir de la cual, el material presenta un marcado cambio de propiedades mecánicas. Presentan buena resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas, aunque presentan fragilidad e imposibilidad de reciclado.

Los *elastómeros* son polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea se encuentra por debajo de la temperatura ambiente. Estos materiales se emplean en la fabricación de componentes flexibles.

1.2. Polibutilentereftalato (PBT)

El polibutilentereftalato (PBT) es un polímero termoplástico semicristalino de ingeniería, que se utiliza ampliamente como aislante de la electricidad y en la industria electrónica. Es un tipo de poliéster que es resistente a los disolventes, se encoge muy poco durante el formado, es mecánicamente fuerte, resistente al calor hasta 150°C (o 200°C con refuerzo de fibra de vidrio) y puede ser tratado con retardantes de llama para que sea incombustible.

1.2.1. Estructura química y síntesis.

El PBT presenta una estructura similar al PET, con la diferencia de presentar el grupo butileno en lugar de etileno

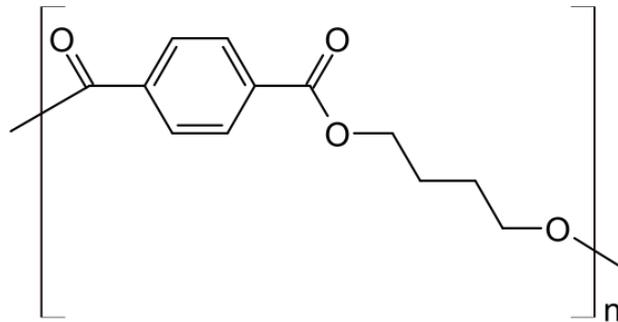


Figura 10. Estructura del PBT

El PBT se sintetiza a partir de un butanodiol (1,4-buten glicol) y DMT o TPA (dimetiltereftalato o ácido tereftálico respectivamente) mediante esterificación y posterior policondensación.

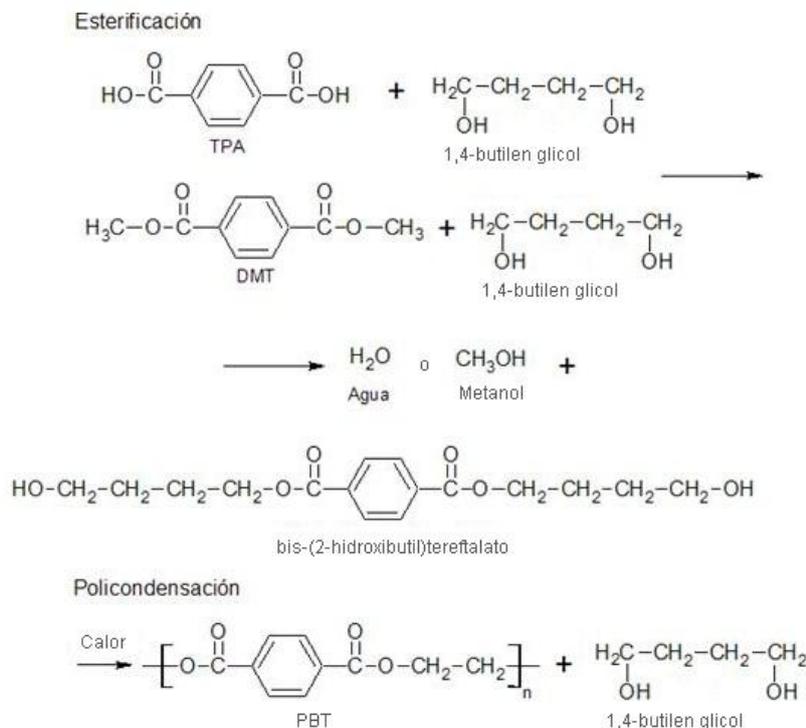


Figura 11. Proceso de producción de PBT

En la reacción de esterificación, se elimina agua del proceso del TPA y metano en el proceso del DMT. La reacción de policondensación se facilita mediante catalizadores y elevadas temperaturas [6].

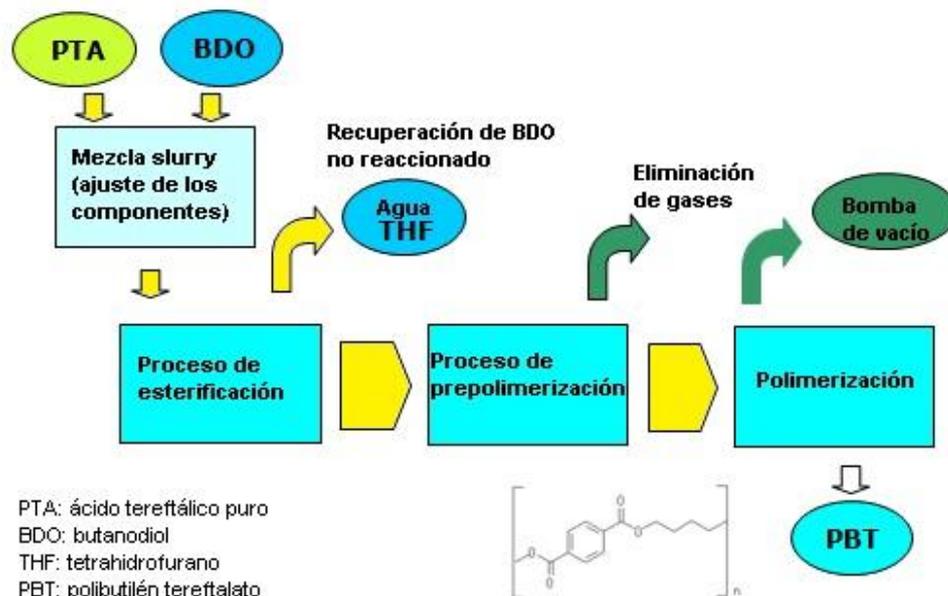


Figura 12. Diagrama de flujo de PBT

1.2.2. Características y Propiedades

El PBT está estrechamente relacionado con otros poliésteres termoplásticos. En comparación con el PET (tereftalato de polietileno), el PBT tiene una fuerza y rigidez algo menor, una resistencia al impacto un poco mejor y una temperatura de transición vítrea ligeramente inferior. El PBT y el PET son sensibles al agua caliente por encima de 60°C. Ambos tienen la necesidad de protección UV si se utiliza al aire libre, y la mayoría de los grados de estos poliésteres son inflamables, aunque aditivos pueden ser utilizados para mejorar tanto la sensibilidad a los rayos UV como las propiedades de inflamabilidad.

Sin embargo, el PBT tiene un menor punto de fusión (223°C) que el PET (255°C), por lo que pueden ser procesados a bajas temperaturas. Esta propiedad, unida a su excelente fluidez al fundido y su rápida cristalización por enfriamiento, hace al PBT muy adecuado para el moldeo por inyección en las partes sólidas.

Hay en el mercado dos tipos de productos de PBT: PBT resina y PBT compuesto. El PBT resina es la resina de base mientras que el PBT compuesto es una combinación de resina de PBT, relleno de fibra de vidrio y otros aditivos tales como agentes de protección UV y retardante de llama. El refuerzo de fibra de vidrio puede alcanzar hasta el 40%.

El PBT puede ser moldeado mediante los procesos de inyección y de extrusión.

Entre las principales características del PBT cabe destacar:

- Buenas propiedades de resistencia a la rotura.
- Elevada temperatura de deflexión (en especial los grados cargados con fibra de vidrio)
- Alta rigidez y alta dureza
- Buenas propiedades de bajo rozamiento y resistencia a la abrasión
- Elevada estabilidad dimensional (bajo coeficiente de expansión térmico, baja absorción de agua)
- Buenas propiedades eléctricas
- Aceptable resistencia química
- Buena resistencia a la intemperies (en las resinas tratadas con protección)
- Cristalización rápida y fácil de moldear (ciclos de tiempo cortos)
- Capacidad de soldadura por ultrasonido

Sin embargo, también existen una serie de desventajas:

- El PBT es sensible a los álcalis, ácidos oxidantes, bases y compuestos aromáticos por encima de la temperatura ambiente. Entre los disolventes, se encuentran el ácido trifluoroacético, hidrocarburos alifáticos clorados, hexafluoroisopropanol y el o-clorofenol.
- El PBT en estado puro, es sensible a entallas o cortes y cuando es reforzado en exceso con fibra de vidrio se vuelve frágil.
- La rápida cristalización del PBT que resulta beneficiosa en la obtención de piezas consistentes desde el punto de vista dimensional, puede sin embargo llevar a problemas en piezas más complejas debido a problemas de alabeo debido a diferentes contracciones durante la fase de solidificación.
- Cuando es reforzado mediante fibra de vidrio, la orientación de la fibra tiende a reducir la contracción en dirección de la fibra mientras que en dirección perpendicular se asemeja bastante a la del PBT en estado puro. Estas propiedades anisotrópicas del PBT reforzado con fibra han de ser tenidas en cuenta en la fase de diseño pues pueden producir el alabeo de las piezas fabricadas.

1.2.3. Aplicaciones

En la introducción hemos expuesto dos de los casos más conocidos del empleo del PBT, pero éste tiene muchos más usos. El PBT se utiliza ampliamente en la electrónica (carcasas de productos electrónicos, interruptores, capacitores, disyuntores, etc.), recubrimiento de fibra óptica, industria automotriz (moldura de los faros del coche, limpiaparabrisas, espejos retrovisores, conectores en general, pulsadores, etc.) y

elaboración de fibras, láminas, entre otros usos y productos. Además también se elaboran monofilamentos para su uso, por ejemplo, en las cerdas de escobas, figura 13. Cabe destacar que la polivalencia del PBT es debida a las características que posee y las propiedades que se le confieren durante su proceso de creación.



Figura 13. Escoba con cerdas de PBT



Figura 14. Carcasas de disyuntores.

1.2.4. Desarrollo histórico del PBT

El polibutilentereftalato (PBT) se introdujo en el mercado a finales de los años sesenta y ofreció nuevas posibilidades constructivas frente a otros plásticos de la época. De hecho, es muy apreciado por su gran resistencia y rigidez, sus óptimas características de fricción y desgaste, así como por su excelente estabilidad dimensional, claramente mejor que en el caso del POM o del PA.

El PBT pertenece a los poliestirenos y tiene unas características muy similares al PET. Sin embargo, a consecuencia de su económico comportamiento de enfriamiento y de proceso, es más adecuado para la fundición inyectada. Además, se utiliza tanto sin reforzar como con refuerzo de fibra de vidrio o de fibra mineral. Algunos ejemplos de tipos sin reforzar son los procesos de fundición inyectada y los procesos de

extrusión que pueden utilizarse para la producción de telas sin tejer, varillas, placas y revestimientos de cables para fibras ópticas.

La demanda del PBT ha aumentado debido a los requerimientos eléctricos y electrónicos destinados a la industria del automóvil. Esta situación, ha permitido la mejora de las características mecánicas, la seguridad eléctrica y el abaratamiento de costes mediante la fabricación de conjuntos modulares que incorporan los componentes eléctricos y electrónicos. El PBT ha reemplazado componentes metálicos debido a su alta rigidez y resistencia, buen comportamiento frente al calor y líquidos como combustibles y lubricantes. No obstante, en este último punto se ha alcanzado casi todo el potencial de aplicación a excepción del reemplazo de la poliamida en algunas modelos de enchufes, cubiertas de motores eléctricos y conectores debido a su mejor estabilidad dimensional.

El mercado global del PBT se prevé que alcance las 1.3 millones de toneladas en el año 2017 debido al incremento de aplicaciones en artículos de lujo, electrónica y sobre todo a la industria del automóvil impulsada por la demanda de países emergentes como China o India. China por ejemplo importa actualmente el 50% del PBT consumido.

El desarrollo de procesos químicos innovadores en el mercado del PBT junto con la demanda creciente de los mercados emergentes, continúa actuando como motor impulsor en el mercado global. Durante la pasada década se han desarrollado nuevos productos que mejoran los procesos de inyección y se han incorporado el uso de nanopartículas presentando una resistencia excepcional a la humedad. La conciencia de la “química verde” ha llevado a los productores a desarrollar PBT con un mayor porcentaje de polímeros reciclados.

1.2.5. Productores

Actualmente más de 50 compañías se dedican a la fabricación de PBT siendo las más importantes: SABIC, Ticona, Dupont, BASF, Lanxess, Teijin, Toray y Celanese. Sin embargo, a lo largo de los años se ha incrementado el número de empresas particularmente de Asia que con una expansión incipiente en los mercados europeos y americanos. Esta expansión de empresas asiáticas, ha llevado al exceso de oferta y una rebaja en los costes del PBT.

El hecho de que haya distintas compañías produciendo el mismo material, implica que cada una particularice el PBT modificando su composición en cierto grado y denominándole comercialmente de forma distinta. Unos ejemplos son:

- Valox (antes GE Plastics, ahora SABIC Innovative Plastics)
- Celanex, aleación de poliéster Vandar (Ticona)
- Crastin (DuPont)
- Ultradur (BASF)
- Pocan (Lanxess)
- Kebater (BARLOG plastics)

1.3. Conceptos esenciales para el análisis de resultados.

En este apartado vamos a dar definición a todos los conceptos indispensables que van a intervenir tanto en el desarrollo del proyecto como en el estudio de los resultados obtenidos, de forma que una vez se tengan las nociones fundamentales podamos realizar una serie de deducciones que nos lleven a las conclusiones correctas.

1.3.1. Temperatura de Transición Vítrea (T_g)

En el caso de los materiales poliméricos la T_g se define como la temperatura por debajo de la cual un determinado polímero se comporta como un material vítreo, y por encima de ella como un material elástico. Este concepto sólo es aplicable a materiales amorfos y a semicristalinos, ya que si el polímero tiene un alto grado de cristalinidad, este cambio puede no ser apreciable.

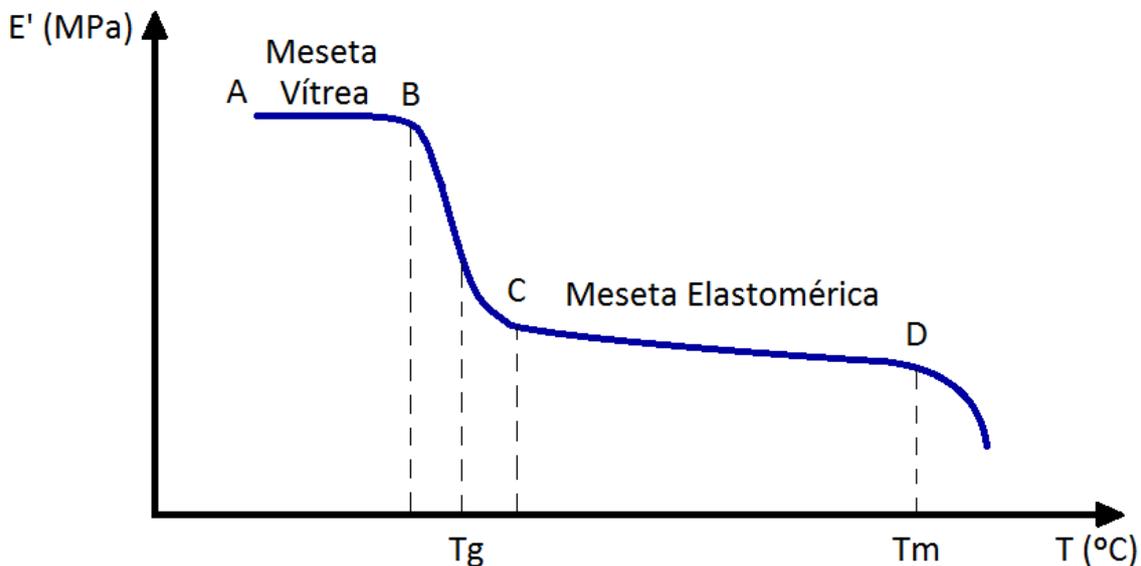


Figura 15. Representación de un material semicristalino con T_g y T_m

Para efectuar la interpretación molecular de la T_g se considera que a temperaturas muy bajas los átomos que constituyen la cadena polimérica sólo pueden vibrar alrededor de posiciones determinadas. A medida que se eleva la temperatura de la muestra el movimiento es mayor hasta que al llegar a la T_g es posible que se muevan secciones de la cadena y el material tenga un comportamiento elástico. Por esto, cuando se deja un objeto de plástico a la intemperie durante el invierno, puede observarse que se quiebra o se rompe con mayor facilidad que durante el verano. Ello es debido a que aparece el fenómeno de transición vítrea, haciendo que por debajo del T_g el polímero se vuelva rígido y quebradizo al igual que el vidrio.

Las determinaciones de la T_g dependen tanto de la velocidad de calentamiento como de la historia térmica del material, es decir, de las condiciones de temperatura a las cuales haya sido sometida la muestra previamente. Debido a estos efectos la T_g no es una transición termodinámica verdadera.

Existen tres teorías que tratan de explicar la T_g . A continuación se mencionan los conceptos principales.

- Teoría del Equilibrio: en esta teoría la Tg se entiende como un cambio en la entropía configuracional del material debido a un menor número de estados al disminuir la temperatura, y como resultado de manifestaciones cinéticas de la aproximación a una verdadera transición termodinámica.
- Teoría de la Relajación: explica la Tg como un proceso en el cual existen unidades cinéticas, segmentos de cadena, que se mueven de un estado energético a otro; estos segmentos requieren la existencia de “huecos” o espacios vacantes que a su vez necesitan de una cierta energía para ser creados.
- Teoría del Volumen Libre: en este caso se aplica el concepto de volumen libre de una macromolécula, el cual se genera por las diferentes conformaciones que puede tomar ésta. Aquí se entiende la Tg como la temperatura por debajo de la cual el parámetro de volumen libre se mantiene constante.

En relación con el efecto de la estructura sobre la Tg se tiene que ésta depende de la movilidad de los segmentos, y por tanto, de la rigidez de la unidad repetitiva, de la tacticidad, del peso molecular y de la presencia de especies de bajo peso molecular como plastificantes y diluyentes. En el caso de los copolímeros al azar, amorfos, la Tg depende de su composición:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{ga}} + \frac{W_b}{T_{gb}} \left\{ \begin{array}{l} T_g \equiv T_g \text{ del copolímero} \\ T_{gi} \equiv T_g \text{ del homopolímero } i \\ W_i \equiv \text{fracción en peso del homopolímero } i \end{array} \right\} \text{ (ec.1)}$$

1.3.2. Crecimiento Cristalino

La cristalización normal en los polímeros depende considerablemente de la simetría e irregularidades que presente la estructura del compuesto, así como de la velocidad del enfriamiento. Si la velocidad es alta al alcanzar Tg, los movimientos moleculares se impiden restringiéndose la cristalización y formándose un sólido amorfo.

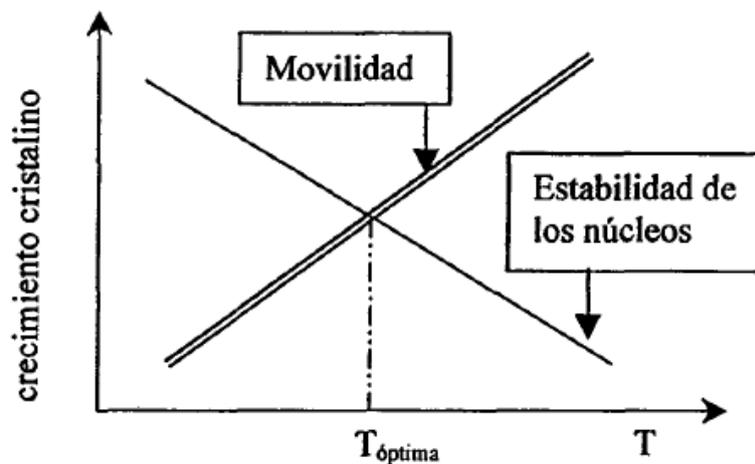


Figura 16. Efectos de la temperatura sobre la movilidad y la estabilidad cristalina.

Cuando el sólido amorfo es calentado por encima de su T_g se recupera la movilidad y suceden movimientos cooperativos de las cadenas moleculares. En algunos casos, estos procesos pueden provocar el reagrupamiento de segmentos que originan zonas cristalinas. Esta cristalización que tiene lugar desde el estado amorfo es la llamada *cristalización fría* [7].

Los factores estructurales y cinéticos son principalmente:

Factores estructurales

- Polaridad molecular: la polaridad aumenta la atracción entre las cadenas adyacentes y, por lo tanto, favorece el ordenamiento de las cadenas aumentando la estabilidad cristalina.
- Regularidad estructural: la regularidad estructural de las cadenas moleculares mejora su colocación y acomodación en la red cristalina. La regularidad se debe a:
 - Simetría: una mayor simetría de las cadenas ocasiona polímeros más cristalinos. Particularmente un número par de carbonos entre grupos ésteres mejora la simetría de las cadenas, como por ejemplo, en los poliésteres.
 - Tacticidad: Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen regularidad estructural favoreciendo la cristalinidad, mientras que los atácticos son amorfos.
 - Configuración Cis-Trans: la configuración Cis genera irregularidades en la cadena empeorando el crecimiento cristalino. En cambio la configuración Trans dispone de mayor regularidad estructural. De esta manera, un polímero con una configuración predominante Trans, cristaliza más rápido que el polímero isómero de configuración predominante Cis.
 - Ramificaciones: las ramificaciones estructurales del polímero dificultan la aproximación de las cadenas y su ordenamiento, disminuyendo la cristalización.
 - Copolimerización: se usa industrialmente para reducir la temperatura de fusión de polímeros, como por ejemplo, los poliésteres, y en general rompe la regularidad estructural del compuesto disminuyendo así su cristalinidad.
 - Plastificantes: los plastificantes son sustancias que se agregan a los polímeros para aumentar su flexibilidad, actuando como separador de cadenas moleculares. Los efectos de los plastificantes sobre la cristalinidad son semejantes a los que produce la copolimerización reduciéndose la cristalinidad de compuesto.

- Peso molecular: los polímeros de bajo peso molecular, con cadenas más cortas, tienen una alta concentración de extremos de cadenas que restan regularidad a la estructura. Por esta razón, en la mayoría de los casos tienen una baja cristalinidad. Por otra parte, los polímeros de alto peso molecular tienen una dificultad distinta que es la larga longitud de sus cadenas. De esta forma, los polímeros con peso molecular bajo o muy alto alcanzan, por distintas causas, grados de cristalinidad bajos, y en consecuencia existe un intervalo intermedio de pesos moleculares que es óptimo para la cristalinidad.

Factores cinéticos

- Flexibilidad molecular: En la cristalización de los polímeros son fundamentales los pliegues de las cadenas moleculares que permitan su acomodación a la estructura lamelar. Los grupos que forman el esqueleto del polímero deben tener suficiente flexibilidad para girar.

- Condiciones térmicas de cristalización:

- Cristalización isotérmica: la temperatura escogida para provocar la cristalización debe estar situada entre la temperatura de transición vítrea y la de fusión, así como ser adecuada para que el material cristalice de forma óptima, pues una temperatura excesivamente baja restringe la movilidad y una temperatura alta rompe la estabilidad cristalina. El número y el tamaño de los cristales en crecimiento dependen ampliamente de la temperatura de cristalización.

- Cristalización fría no isotérmica: la cristalización fría no isotérmica se basa en cristalizar al material amorfo por calentamiento a una velocidad controlada. Esta cristalización provoca un crecimiento cristalino general de todos los embriones o gérmenes de núcleos asociados a cada temperatura del recorrido.

Como en la mayoría de los procesos de cristalización, si no hay nucleación, existe un periodo de inducción durante el que se desenredan las cadenas. Este proceso viene seguido de un crecimiento cristalino lento. Sin embargo, la velocidad de cristalización aumenta y luego disminuye cuando se acerca al final del proceso de cristalización. La velocidad de crecimiento cristalino puede seguirse mediante dilatometría utilizando la ecuación de Avrami, la cual fue desarrollada para seguir la velocidad de cristalización de los metales [8]:

$$\frac{V_t - V_f}{V_0 - V_f} = e^{-K^n} \quad (ec. 2)$$

Como se indica en mediante la ecuación 2, el cociente de la diferencia entre el volumen específico V_t en el instante t y el volumen final V_f , dividido por la diferencia entre el volumen específico inicial V_0 y el volumen final V_f es igual a una expresión experimental en la que K es una constante cinética relacionada con la velocidad de nucleación y crecimiento y n es un entero relacionado con la nucleación y crecimiento de cristales. El valor de n puede situarse entre 1 y 4, siendo igual a 4 para el crecimiento de cristales tridimensionales.

1.3.3. Fusión

La fusión es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos y semicristalinos, y ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas transformándose en un líquido desordenado.

Los polímeros semicristalinos también tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40-70 % de la muestra polimérica. Esto explica por qué una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión (T_m), pero lo importante es saber que la porción amorfa sólo experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina sólo la fusión.

El proceso de fusión en un polímero se rige por las leyes termodinámicas correspondientes a una transición de primer orden, cumpliéndose:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (ec. 3)$$

De donde se deduce que la temperatura de fusión depende de dos términos, uno de carácter entálpico, relacionado con las fuerzas intermoleculares, y otro de carácter entrópico, relacionado con la flexibilidad de la cadena.

El efecto del calor en la estructura de las sustancias poliméricas es relativamente complejo. Al no ser de naturaleza totalmente cristalina, su temperatura de fusión no tiene un punto bien definido y se extiende en un intervalo de temperatura. Además, en los polímeros hay que considerar otros factores implicados como energía libre debido a la separación de las fases, extremos de cadenas que dan lugar a una disminución de la temperatura de fusión con respecto a la esperada para un cristal perfecto.

1.3.4. Calor latente de fusión

Cuando se calienta un polímero cristalino a velocidad constante, la temperatura aumentará a velocidad constante y seguirá aumentando hasta que el polímero llegue a su punto de fusión. Cuando esto sucede, la temperatura se mantendrá constante, ya que

toda la energía que se agregue a un polímero cristalino en su punto de fusión, se utilizará en la fusión y no en un aumento de la temperatura.

Una vez que el polímero funde totalmente, la temperatura comienza a ascender de nuevo, pero ahora lo hace a una velocidad más lenta, ya que el polímero fundido tiene mayor capacidad calorífica que el polímero cristalino en estado sólido, de modo que puede absorber más calor con incrementos de temperatura más pequeños [9].

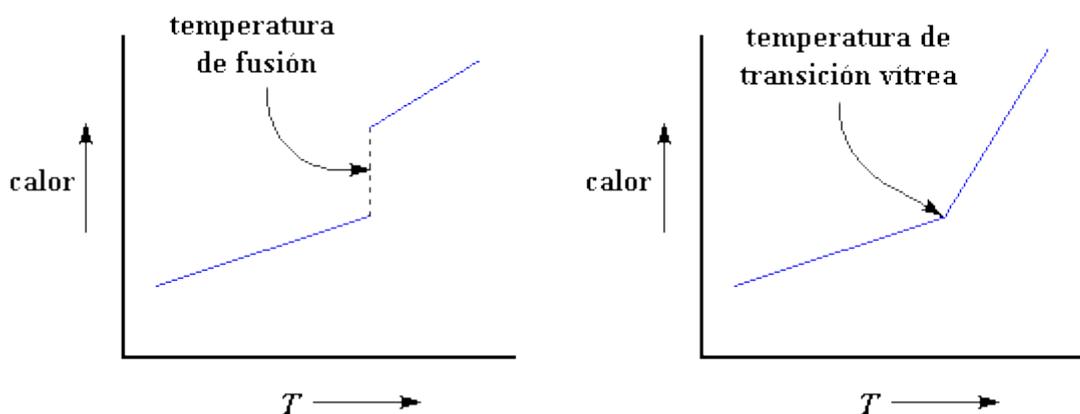


Figura 17. Gráficos calor vs temperatura para un polímero cristalino (izquierda) y un polímero amorfo (derecha).

Cuando se calienta un polímero amorfo hasta su T_g , sucede algo diferente. Primero se calienta y la temperatura se eleva a una velocidad determinada por el calor específico del polímero, pero cuando se alcanza la T_g la temperatura sigue aumentando, es decir, no se detiene lo que implica que no hay calor latente de transición vítrea. Por encima de la T_g ya no lo hace a la misma velocidad que por debajo y el polímero experimenta un incremento en su calor específico luego de alcanzar la transición vítrea.

Puesto que la transición vítrea involucra un cambio en calor específico pero no un calor latente, esta transición se denomina transición de segundo orden. Así, el punto de fusión (T_m) se denomina temperatura de transición de primer orden y a la T_g , temperatura de transición vítrea, o en algunos casos, temperatura de transición de segundo orden.

1.4. Viscoelasticidad Polimérica.

La viscoelasticidad es un tipo de comportamiento mecánico que exhiben algunos materiales, entre ellos los polímeros, por el cual no existe una relación bien definida entre las tensiones aplicadas y las deformaciones obtenidas del sólido. Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento elástico (sólido de Hooke) y viscoso (fluido) al mismo tiempo [10].

De lo anterior, se deduce que el comportamiento mecánico de los polímeros no resulta fácil de caracterizar según un modelo sencillo dado que involucra varios fenómenos diferentes. Éstos son los siguientes:

- Elasticidad. El material se comporta como un vidrio. La deformación reversible inducida por la carga aplicada se debe a variaciones en la longitud y ángulos de los enlaces entre átomos componentes de las cadenas. La componente elástica es la dominante en los sólidos, por tanto, sus propiedades pueden describirse mediante la ley de Hooke, que afirma que el esfuerzo aplicado (σ) es proporcional a la deformación resultante (ϵ), pero es independiente de la velocidad de deformación ($d\epsilon/dt$), es decir:

$$\sigma = E \epsilon ; \text{ donde } E \text{ es el módulo elástico o de Young.}$$

- Anelasticidad. Hasta ahora se ha supuesto que la deformación elástica era independiente del tiempo, o sea: una tensión aplicada producía una deformación elástica instantánea que permanecía constante durante el tiempo que se mantenía aplicada la carga. También se ha supuesto que al retirar la carga, la deformación se recuperaba totalmente, es decir, la deformación volvía a cero de forma instantánea. En muchos materiales de ingeniería, sin embargo, existe una componente de la deformación elástica que depende del tiempo; es decir, la deformación elástica continua aumentando después de aplicar la carga, y al retirarla se requiere que transcurra algún tiempo para que el material se recupere completamente. Este comportamiento elástico dependiente del tiempo se denomina anelasticidad y es causado por la dependencia del tiempo de los mecanismos microscópicos que tienen lugar cuando el material se deforma. En los metales, la componente anelástica es normalmente pequeña y, a menudo, despreciable. Sin embargo, en algunos materiales poliméricos su magnitud es importante. En este caso se denomina comportamiento viscoelástico.

La deformación también es reversible pero dependiente del tiempo. La carga aplicada origina el estirado de las cadenas de polímero apartándolas de sus conformaciones más estables (enrolladas, es decir, con mayor entropía). Estos movimientos moleculares necesitan un cierto tiempo para su desarrollo.

- Flujo viscoso. Se debe al deslizamiento dependiente del tiempo de unas cadenas sobre otras. Es una deformación no reversible o permanente. La componente viscosa es dominante en los líquidos, y por tanto sus propiedades pueden describirse mediante la ley de Newton, que establece que el esfuerzo aplicado σ es proporcional a la velocidad de deformación $\frac{d\epsilon}{dt}$, pero es independiente del alargamiento ϵ ó del gradiente de velocidades aplicado, es:

$$\sigma = \eta \left(\frac{d\epsilon}{dt} \right) = \eta \dot{\epsilon} \text{ donde } \eta \text{ es la viscosidad (ec.4)}$$

Ambas leyes, la de Newton y la de Hooke, son válidas cuando hay pequeñas variaciones de la deformación o de la velocidad de deformación. Un mismo polímero amorfo puede mostrar un comportamiento como un vidrio (totalmente elástico) a bajas

temperaturas o a alta velocidad de aplicación de la carga, con un módulo elástico de $10^3 - 10^4$ MPa y un alargamiento a rotura del 5 -10 %. Frente a deformaciones relativamente pequeñas, el comportamiento mecánico a bajas temperaturas es elástico y cumple la ley de Hooke: $\sigma = E \varepsilon$.

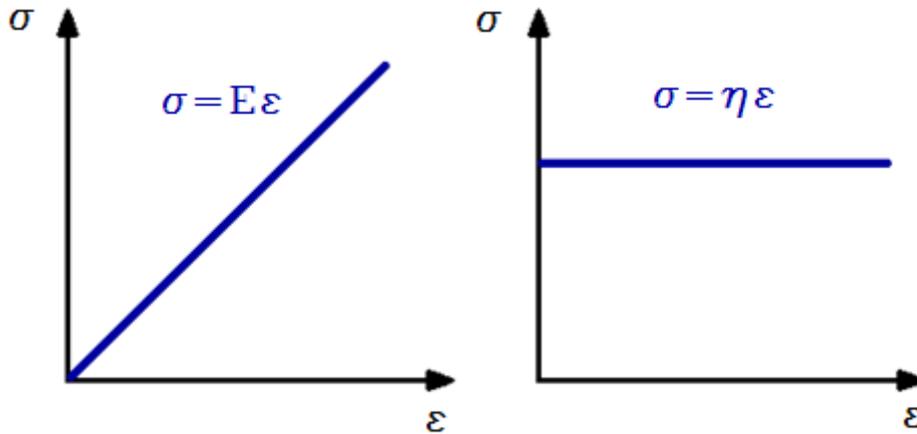


Figura 18. Representación de las leyes de Hooke (izquierda) y de Newton (derecha)

A temperaturas mayores o a menor velocidad de aplicación de la carga (mayor tiempo disponible para el movimiento molecular) el mismo polímero puede comportarse como una goma con un módulo elástico de 1-10 MPa y alargamiento a rotura cercano al 1000 %. Por tanto, a temperaturas bajas el comportamiento es el de un sólido elástico, mientras que a temperaturas muy elevadas prevalece el comportamiento viscoso o líquido elástico.

Sin embargo, para las velocidades de carga habituales y a temperatura intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g), el polímero presenta un comportamiento intermedio (sólido viscoelástico), que presenta características mecánicas intermedias entre estos dos extremos: esta condición se denomina viscoelasticidad, que podemos referir como yuxtaposición de los tres fenómenos considerados anteriormente. La representación gráfica de lo que sucedería ante una misma carga (entrada escalón) para un material elástico, viscoelástico y viscoso se puede ver en las siguientes imágenes.

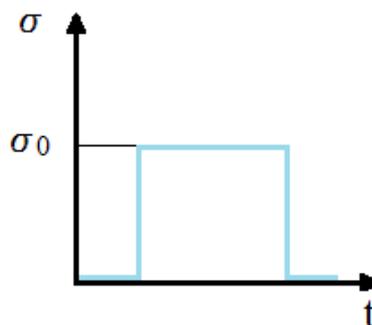


Figura 19. Carga para un material elástico

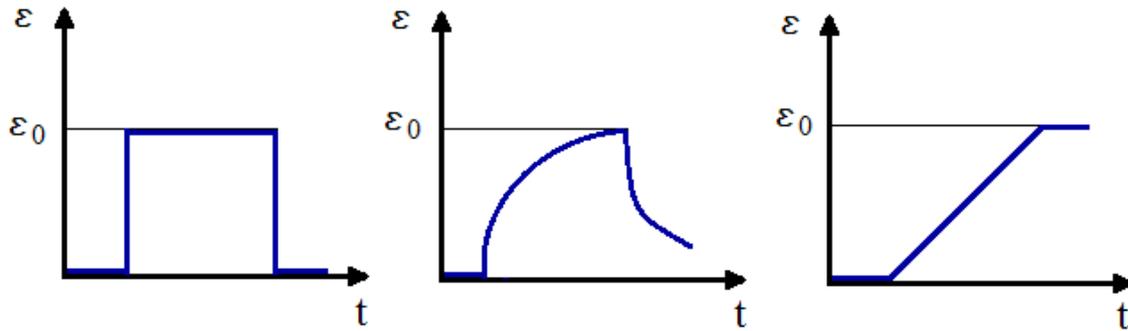


Figura 20. Comportamiento elástico (izquierda), viscoelástico (centro) y viscoso (derecha)

El comportamiento viscoelástico esta caracterizado por: $\sigma = F(\epsilon, t)$

Ésta es la expresión general para un sólido con comportamiento viscoelástico no lineal donde la tensión es un función general (F) de la deformación y del tiempo. Para pequeñas deformaciones (típicamente <1%) las respuestas debidas al tiempo y a la deformación pueden separarse, dando lugar a la ecuación general para un material con comportamiento viscoelástico lineal como sigue:

$$\sigma = E(t) \epsilon \quad (\text{ec.5})$$

donde E(t) es el módulo del material dependiente del tiempo y en cualquier punto. Para el mismo instante, la tensión es proporcional a la deformación.

La clasificación que se podría hacer de los materiales según su comportamiento esfuerzo-deformación es:

$$\text{SÓLIDOS} \left\{ \begin{array}{l} \text{Sólido Rígido (Euclides), } \epsilon = 0 \\ \text{Sólido Elástico Lineal (Hooke), } \sigma = E\epsilon; E = \text{Módulo de Young} = \text{cte} \\ \text{Sólido Elástico no Lineal, } \sigma = E(\epsilon)\epsilon \end{array} \right\}$$

$$\text{VISCOELÁSTICO} \quad \{ \sigma = f(\epsilon, \dot{\epsilon}, t), (\dot{\epsilon} = \text{velocidad de deformación}) \}$$

$$\text{FLUIDOS} \left\{ \begin{array}{l} \text{Fluido Viscoso no Lineal (no newtoniano), } \sigma = \eta(\epsilon)\dot{\gamma}; \eta \equiv \text{viscosidad} \\ \text{Fluido Viscoso Lineal (newtoniano), } \sigma = \eta\dot{\gamma}; (\eta \equiv \text{Cte}) \\ \text{Fluido no Viscoso (Pascal), } \sigma = 0 \end{array} \right\}$$

1.4.1. Ecuaciones integrantes de un sólido elástico lineal

La relación entre tensión y deformación más sencilla es la ley de Hooke, que para el caso uniaxial establece que la deformación es proporcional a la tensión [11]:

$$\sigma = E\epsilon \quad (\text{ec.6})$$

siendo E el *módulo de elasticidad* o *módulo de Young*. En el caso más general de un sólido tridimensional esta relación se establece entre el tensor de tensiones y el tensor de deformaciones. Como extensión de la ley de Hooke, las componentes del tensor de tensiones se expresan como combinación lineal de las componentes del tensor de deformaciones mediante un tensor de cuarto orden C (Ley de Hooke generalizada), cuyas componentes C_{ijkl} son constantes y se denominan “coeficientes elásticos”:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma_{ij} \equiv \text{término del tensor de esfuerzos} \\ \varepsilon_{kl} \equiv \text{término del tensor de deformaciones} \\ C_{ijkl} \equiv \text{matriz de rigidez} \end{array} \right\} \quad (\text{ec.7})$$

El tensor de módulos elásticos tiene las siguientes propiedades:

1. Simetría mayor:

$$C_{ijkl} = C_{klij}$$

2. Simetría menor:

$$C_{ijkl} = C_{jikl}$$

$$C_{ijkl} = C_{ijlk}$$

3. Es definido positivo:

$$C_{ijkl}\phi_{ij}\phi_{kl} \geq 0 \quad \forall \phi_{ij} \text{ simétrico}$$

$$C_{ijkl}\phi_{ij}\phi_{kl} = 0 \rightarrow \phi_{ij} = 0$$

De las simetrías del tensor C se deduce que la descripción constitutiva más general de un sólido elástico anisótropo requiere de la definición de 21 constantes elásticas. Ciertos materiales tienen un comportamiento mecánico que es simétrico respecto de ciertos planos, reduciéndose el número de constantes elásticas desde 21 hasta 9 en el caso de los sólidos ortótropos, y a 2 constantes en el caso de los sólidos isótropos.

Si consideramos un sólido elástico definido por el conjunto abierto $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, tal y como se indica en la siguiente figura para cada dirección $i = 1 \dots n$ del espacio, el contorno de Ω verifica:

$$\partial\Omega = \overline{\partial_{ui}\Omega} \cup \overline{\partial_{ti}\Omega} \quad (\text{ec.8})$$

$$\phi = \partial_{ui}\Omega \cup \partial_{ti}\Omega \quad (\text{ec.9})$$

siendo $\partial_{ui}\Omega$ la parte del contorno con desplazamientos impuestos en dirección i , y $\partial_{ti}\Omega$ la parte con tensiones impuestas en dirección i . El subrayado en la expresión anterior indica que en la definición de $\partial\Omega$ entran los conjuntos abiertos $\partial_{ui}\Omega$, $\partial_{ti}\Omega$ y los correspondientes bordes.

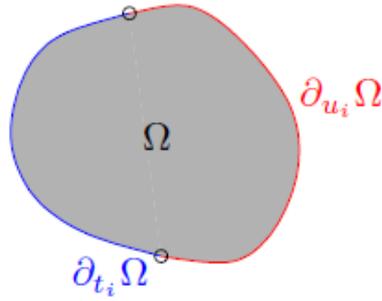


Figura 21. Condiciones de contorno en un sólido elástico

1.4.2. Ecuaciones integrantes de un sólido lineal viscoelástico

En cuanto a los materiales viscoelásticos, el comportamiento es algo parecido, para deformaciones muy bajas, casi cercanas al equilibrio existe una relación lineal entre esfuerzo y deformación, encontrándose en la zona denominada como de "viscoelasticidad lineal". Para deformaciones mayores, dicha relación deja de ser lineal y se alcanza la denominada zona de "viscoelasticidad no lineal".

Clasificando cualitativamente el comportamiento de los materiales de acuerdo a su número de Deborah en un diagrama Deformación/De se podrían distinguir 3 zonas: una a bajos número de De, correspondiente a un comportamiento viscoso, otra zona a números de De elevados, correspondiente a un comportamiento puramente elástico y una zona intermedia correspondiente a un comportamiento viscoelástico. De acuerdo al valor del número de Débora todas las sustancias pueden ser clasificadas:

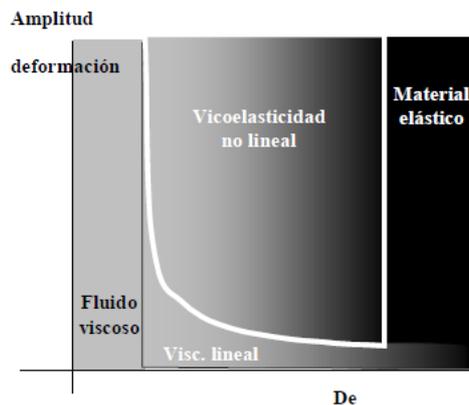


Figura 22. Comportamiento de un material en función de la amplitud de deformación y el número de Deborah

$$De = \frac{t_r}{t}; \left\{ \begin{array}{l} De < 1 \text{ Comportamiento viscoso} \\ De \approx 1 \text{ Comportamiento viscoelástico} \\ De > 1 \text{ Comportamiento elástico} \end{array} \right\} \quad (\text{ec.10})$$

El desarrollo de la teoría matemática de la viscoelasticidad lineal se basa en el principio de que la respuesta (deformación) a cualquier tiempo es directamente

proporcional a su fuerza impulsora (esfuerzo). De esta forma, si la deformación y la velocidad de deformación son infinitesimales y la relación esfuerzo-deformación, dependiente del tiempo, puede ser descrita por ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes, tenemos un comportamiento *viscoelástico lineal*.

La relación entre el esfuerzo de deformación, la deformación y su dependencia con el tiempo vienen dadas por la ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado. Para un sistema sometido a una cizalla simple, asumiendo que se cumple el principio de aditividad de cambios secuenciales de deformación (principio de Maxwell-Boltzmann), la ecuación constitutiva se puede escribir:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t-t') \frac{d\varepsilon(t')}{dt'} dt' \quad (\text{ec.11})$$

O

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt' \quad (\text{ec.12})$$

Donde t es el tiempo actual, y t' es un instante anterior cualquiera del proceso; se definen $E(t)$ como el módulo de relajación y $J(t)$ como complianza. Una forma alternativa de escribir la ecuación anterior es con ayuda de la función de memoria $M(t-t')$:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \varepsilon(t, t') dt' \quad (\text{ec.13})$$

Como se puede apreciar cada uno de los integrandos de las expresiones anteriores consta de dos términos: uno característico del material, y otro característico del proceso de deformación. Hay que hacer notar que tanto $M(s)$ como $E(s)$, donde $s=t-t'$, son funciones que tienden a cero cuando s tiende a infinito.

1.4.3. Modelos mecánicos.

Ya que el comportamiento de materiales viscoelásticos es difícil de visualizar, a menudo se suelen emplear modelos mecánicos para su representación. En esos modelos se suele representar el comportamiento de un fluido de Newton como un pistón trabajando en un cilindro, mientras que un comportamiento elástico como el de un sólido de Hooke se suele representar como un muelle. El pistón (figura 23.b) representa la disipación de energía en forma de calor mientras que el muelle representa la energía almacenada en el cuerpo (figura 23.a). Con el pistón el esfuerzo aplicado es independiente de la deformación aplicada, al contrario de lo que ocurre con el muelle, en el cual el módulo E es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación [12].

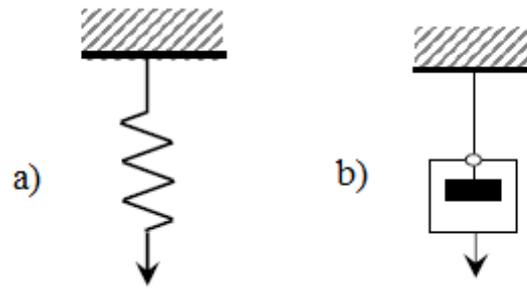


Figura 23. Representación del comportamiento a) Elástico como un muelle y b) Viscoso como un pistón

De esta forma el comportamiento de muchos cuerpos viscoelásticos podría ser representado adecuadamente mediante una combinación de dichos muelles y pistones, consiguiendo buenos ajustes de datos experimentales.

Aunque en la bibliografía se puede encontrar un gran número de posibilidades de combinaciones entre pistones y muelles que cada autor considera adecuada, prácticamente todos ellos se basan en los modelos de Maxwell y Kelvin. El modelo de Maxwell representa el comportamiento de las sustancias viscoelásticas como una combinación en serie de un muelle y un pistón. Sin embargo el elemento de Kelvin utiliza ambos elementos en paralelo.

Estos modelos son muy sencillos y en muy pocos casos correlacionan adecuadamente los resultados experimentales; mejores resultados se pueden obtener con el modelo de Burgers, el cual consta de un elemento de Maxwell y otro de Kelvin en serie.

- Modelo de Maxwell

La mayor parte de los polímeros exhiben comportamientos conjuntamente elásticos y viscosos (sólo los polímeros vítreos son sólidos perfectamente elásticos y los termoplásticos, a alta temperatura, muestran un comportamiento únicamente viscoso) que podemos asimilar a la yuxtaposición de los modelos descritos anteriormente.

El modelo de Maxwell se forma conectando en serie un émbolo y un resorte. Al aplicar la fuerza F el resorte se alarga instantáneamente la magnitud (σ/E) y el émbolo se moverá a la velocidad (σ/η) mientras se está aplicando la carga entre t_0 y t_1 . Al cesar la aplicación de la carga, la componente elástica se recupera de modo instantáneo, mientras que la componente viscosa de la deformación permanece indefinidamente, como se refleja en la siguiente figura. La deformación total está, por consiguiente, distribuida entre los dos elementos, los cuales están sometidos a la tensión total. Así, se puede escribir:

$$\sigma = \sigma_e = \sigma_v \quad (\text{ec.14})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v \quad (\text{ec.15})$$



Figura 24. Modelo de Maxwell

- Modelo de Kelvin-Voigt

En este modelo se realiza la conexión en paralelo de un émbolo y un resorte donde se simula la deformación viscoelástica, pero no las instantáneas ni las viscoplásticas.

Al cargar este modelo parte de la energía suministrada se almacena en el muelle y el resto se disipa progresivamente al moverse el émbolo, lo que motiva una deformación dependiente del tiempo hasta que se alcanza la deformación σ/E (al cabo de un tiempo infinito, el componente elástico soporta toda la carga) y el desplazamiento cesa.

El tiempo de retardo, t' , definido igual que el tiempo de relajación por la expresión η/E , será el tiempo necesario para producir una deformación igual a la máxima menos está dividida por el número e.

Al cesar la aplicación de la carga ($t = t_1$) se recuperará la forma original debido a la energía que quedó almacenada en el resorte, pero la recuperación, retardada por el émbolo, no será total hasta que no haya transcurrido un tiempo infinito. Sólo si el tiempo de retardo τ' es pequeño, la recuperación total, a efectos prácticos, ocurre en un breve lapso de tiempo. La deformación que experimenta este modelo – deformación elástica retardada - se denomina anelástica.

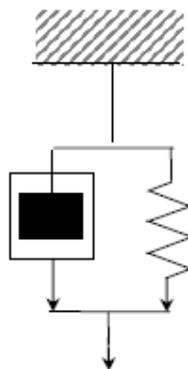


Figura 25. Modelo de Kelvin-Voigt

Ahora la tensión aplicada se distribuye entre ambos elementos y la deformación de los dos es idéntica, es decir:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_v \quad (ec. 16) \qquad \varepsilon = \varepsilon_e = \varepsilon_v \quad (ec. 17)$$

- Modelo de Burgers

El modelo de cuatro elementos está constituido por la agrupación en serie de los modelos de Maxwell y de Kelvin-Voigt y modeliza materiales que presentan componentes de deformación instantánea, viscoelástica y viscoplástica. Al ser cargado, la deformación total se compone de una deformación elástica instantánea (ε_e), de una deformación elástica retardada, anelástica (ε_a), que es la respuesta del modelo de Kelvin - Voigt y una deformación viscosa permanente (ε_v). Las dos primeras deformaciones son recuperables en el momento que se elimina la carga.

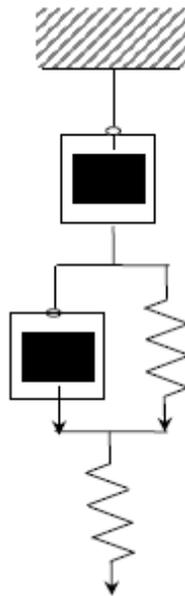


Figura 26. Modelo de Burger

De una manera similar a los modelos anteriores el equilibrio de fuerzas nos conduce a:

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 + \sigma_4 \quad (ec.18)$$

y la deformación total:

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_4 \quad (ec. 19); \qquad \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_{3,4} \quad (ec. 20)$$

1.4.4. Comportamiento dinámico u oscilatorio

Las medidas mecánicas dinámicas u oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas del

material. En este tipo de experimentos la deformación aplicada varía sinusoidalmente (figuras 27 y 28) con el tiempo de acuerdo con la expresión [13]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (\text{ec.21})$$

mientras que el esfuerzo varía con la misma frecuencia ω , pero presentando un desfase δ con respecto a la deformación:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{ec.22})$$

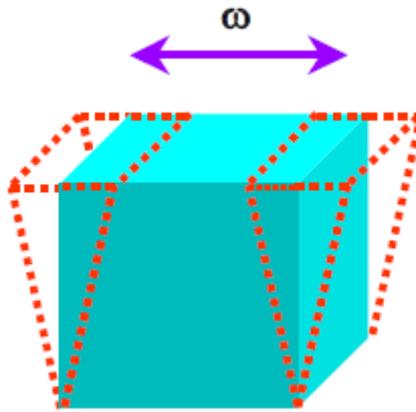


Figura 27. Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo

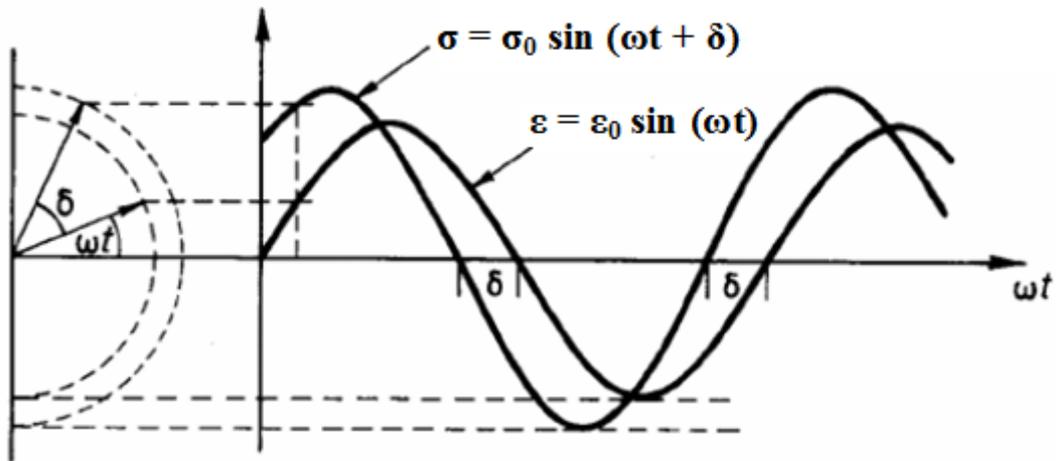


Figura 28. Material viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase δ entre ambos

Teniendo en cuenta las ecuaciones que describen el comportamiento de la deformación y el esfuerzo de cizalla, es posible desarrollar la ecuación constitutiva hasta llegar a la expresión:

$$\sigma = \varepsilon_0 (E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t) \quad (\text{ec.23})$$

definiendo el módulo de almacenamiento o módulo elástico $E'(\omega)$ y el módulo de pérdidas o módulo viscoso $E''(\omega)$:

$$E'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} E(s) \sin \omega s \, ds \quad (\text{ec.24})$$

$$E''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} E(s) \cos \omega s \, ds \quad (\text{ec.25})$$

donde $s=t-t'$.

El módulo elástico está asociado con la energía almacenada en el material mientras que el módulo viscoso, éste es asociado con la energía disipada por el material. Por otra parte el desarrollo de ec.21 nos lleva a la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0(\cos\delta \sin\omega t + \sin\delta \cos\omega t) \quad (\text{ec.26})$$

Si comparamos las expresiones 22 y 25 obtenemos:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta \quad (\text{ec.27})$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad (\text{ec.28})$$

Así pues, el módulo de almacenamiento es el cociente entre el esfuerzo que está en fase con la deformación y la deformación. El módulo de pérdidas es el cociente entre el esfuerzo que está desfasado $\pi/2$ con la deformación y la deformación.

Con las ecuaciones anteriores se puede definir la tangente de pérdidas $\text{tg } \delta$:

$$\text{tg } \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{ec.29})$$

donde δ representa el desfase existente entre el esfuerzo y la deformación, siendo un parámetro indicativo de la relación entre la energía disipada y la almacenada por el material y de la viscoelasticidad del mismo:

- Si es un material elástico el esfuerzo y la deformación están en fase y $\delta \approx 0^\circ$.
- Si el material es viscoso entonces el esfuerzo y la deformación están en desfase y $\delta \approx 90^\circ$.
- Si es un material viscoelástico δ tendrá valores entre 0 y 90° .

Expresando las funciones armónicas en forma compleja se llega a la ecuación:

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E^* = E' + iE'' \quad (\text{ec.30})$$

donde E^* recibe el nombre de módulo complejo o dinámico, el cual es el módulo del vector obtenido como suma de las contribuciones de los módulos elástico (E') y viscoso (E'').

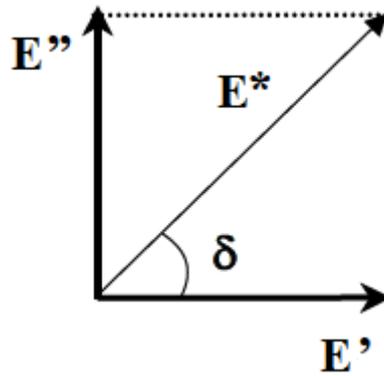


Figura 29. Representación del módulo complejo como combinación de dos vectores, que son los módulos Elástico (de almacenamiento) y Viscoso (de pérdida)

Siguiendo un desarrollo análogo al indicado se obtiene la complianza dinámica o compleja:

$$J^* = \frac{\varepsilon^*}{\sigma^*} = \frac{1}{E^*} = J' - iJ'' \quad (ec.31)$$

siendo J' la complianza (o resiliencia) de almacenamiento y J'' la complianza de pérdidas.

Por su parte la definición de viscosidad se aplica también en este caso, lo que permite definir la viscosidad compleja:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (ec.32)$$

Las componentes real e imaginaria son respectivamente:

$$\eta' = \frac{E''}{\omega} \quad (ec.33)$$

$$\eta'' = \frac{E'}{\omega} \quad (ec.34)$$

Este tipo de experimentos es quizá el más empleado por poder ser aplicados en una amplia gama de campos, dependiendo de la modalidad de ensayo utilizado. Atendiendo a la magnitud que se modifica, es posible distinguir entre barridos de frecuencia y barridos de temperatura.

A) Barridos de temperatura o tiempo.

Son ensayos que se realizan a frecuencia de oscilación constante, y son aplicados normalmente al estudio de miscibilidad de polímeros, procesos de gelificación, curado, cristalización...

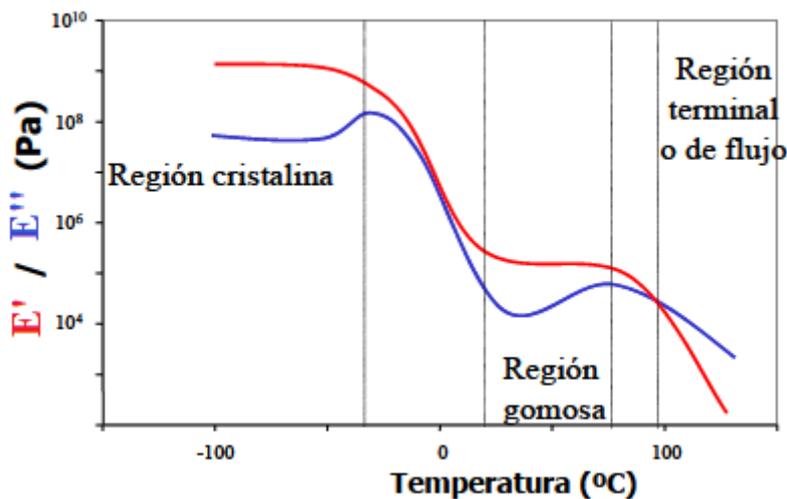


Figura 30. Comportamiento del módulo elástico de un polímero frente a la temperatura.

De forma genérica, cabe esperar una evolución como la que se muestra en la figura 30, en la que se distingue a bajas temperaturas una zona en las que el módulo elástico alcanza una meseta o “plateau”, que se caracteriza por poseer módulos relativamente elevados. Un aumento de la temperatura provoca una disminución de ambos módulos, hasta alcanzar una segunda meseta en el módulo elástico, conocida como región gomosa. Un posterior aumento de la temperatura provoca el desmoronamiento de la estructura del material y que se alcance la zona conocida como terminal o de flujo. Lógicamente la forma de la evolución de ambos módulos, y que se presenten en mayor o menor medida dichas regiones, depende en gran medida del material empleado y de sus características.

En sistemas susceptibles de polimerizar o sufrir reacciones, como resinas epoxi, la evolución de los módulos con la temperatura puede ser algo más compleja, puesto que las propiedades reológicas, además de cambiar con la temperatura, pueden cambiar notablemente con el avance de la reacción. Incluso barridos de tiempo, manteniendo temperatura y frecuencia de la oscilación, dan lugar a cambios drásticos en las propiedades reológicas en este tipo de sistemas, siendo posible la determinación de cinéticas de curado o reticulación. Por lo general, el punto de curado se obtiene como el tiempo o la temperatura de corte de distintos barridos de temperatura o tiempos obtenidos a distintas frecuencias.

Las gráficas del módulo viscoso o de la tangente de pérdidas (figura 31) frente a la temperatura pueden mostrar picos correspondientes a la absorción de energía durante las transiciones tanto primarias (transición vítrea) como las secundarias (asociadas a la movilidad de cadenas de tamaño mucho menor que las primarias). La presencia de dichos máximos pueden ser también empleados para estudiar la miscibilidad de polímeros, ya que dos polímeros que por separado muestren unas determinadas transiciones, aparecerán a las mismas temperaturas si son inmiscibles; sin embargo, si

son parcialmente miscibles dichas transiciones aparecerán a temperaturas distintas, y si son totalmente miscibles aparecerá una única transición correspondiente a la mezcla.

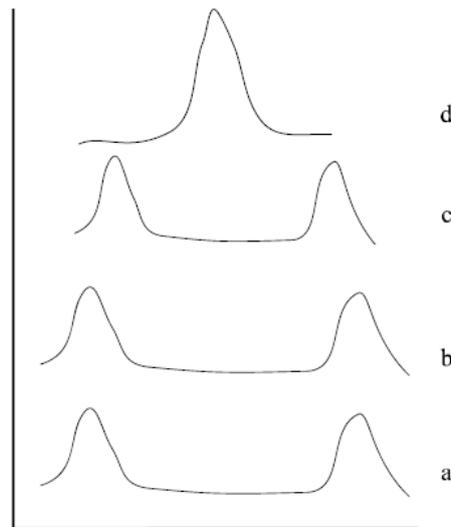


Figura 31. Mecanismo generalizado para el estudio de la inmiscibilidad de dos polímeros a) Por separado, b) Inmiscibles, c) Parcialmente Miscibles, d) Totalmente Miscibles

Sin embargo, la temperatura a la cual aparecen los máximos en la tangente de pérdidas, asociados a transiciones en el polímero puede modificarse de acuerdo a la frecuencia de la oscilación empleada, de forma que al aumentar la frecuencia de la oscilación, el máximo aparece a mayores temperaturas. Este hecho se ha explicado teniendo en cuenta el *principio de equivalencia* entre tiempo \leftrightarrow frecuencia \leftrightarrow temperatura; según este principio, el comportamiento de un material a tiempos altos equivale al obtenido a altas temperaturas y bajas frecuencias de oscilación.

Los datos correspondientes a la posición a la cual aparece el máximo en la tangente de pérdidas pueden ser correlacionados empleando una ecuación del tipo de la de Arrhenius:

$$\omega = B e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (ec. 35)$$

donde T es la temperatura a la cual aparece el máximo en la tangente de pérdidas a la frecuencia ω , B es un factor pre exponencial y Ea es una energía de activación, que está directamente relacionada con la estructura del polímero estudiado.

B) Barridos de frecuencia.

Los barridos de frecuencia (temperatura constante) son normalmente empleados para la caracterización de materiales. Teniendo en cuenta el principio de equivalencia entre tiempo \leftrightarrow frecuencia \leftrightarrow temperatura es inmediato suponer que la forma de las curvas obtenidas para cualquier módulo o para la tangente de pérdidas haciendo un barrido de frecuencias o un barrido de temperaturas será muy semejante. A modo de ejemplo en la Figura 31 se muestra el comportamiento típico de un polímero.

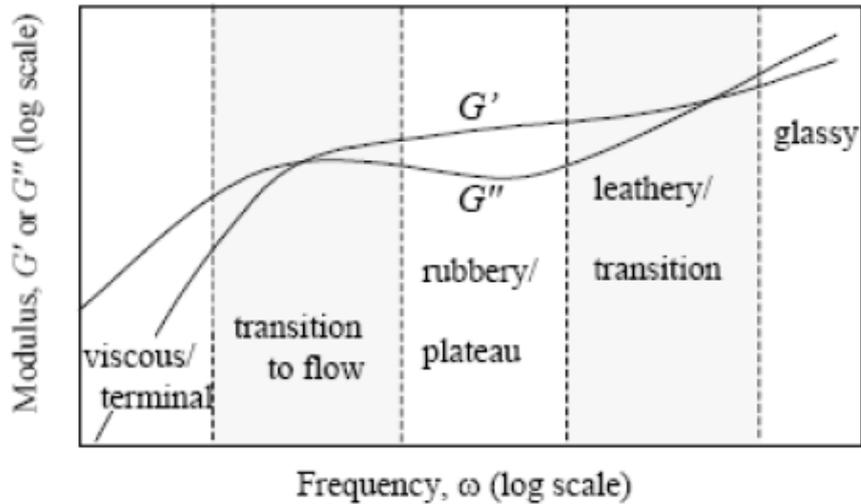


Figura 32. Comportamiento de un polímero al realizar un barrido de frecuencias

Como se observa en la figura 32 a muy altas frecuencias (equivalentes a bajas temperaturas) el módulo elástico es mayor que el viscoso: el polímero se comporta como un típico polímero cristalino. Como consecuencia de una reducción en la frecuencia (equivalente a un aumento en la temperatura) se produce una mayor movilidad en las cadenas poliméricas y tiene lugar una transición hasta alcanzar un estado de comportamiento “gomoso”, en el que el módulo elástico sigue siendo mayor que el viscoso; la presencia de esta meseta o "plateau" es más patente en polímeros de alto peso molecular, y según algunos autores está relacionada con el enmarañamiento o entrelazamientos entre cadenas poliméricas. Aplicando la teoría de elasticidad del caucho a este tipo de interacciones físicas se llega a la siguiente ecuación que relaciona el valor de E'_p con el peso molecular entre puntos de entrelazamientos (M_e):

$$E'_p = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (ec. 36)$$

A menores frecuencias (o mayores temperaturas) comienza el flujo del material y el módulo elástico disminuye hacia valores más próximos al viscoso. Entre la región cristalina y la zona gomosa hay una zona de transición en la que se observa una inversión en los valores de los módulos elástico y viscoso al mismo tiempo que se alcanza un máximo en el módulo viscoso, como consecuencia de la aportación de la energía necesaria para producir un aumento en la movilidad de las cadenas del polímero.

Sin embargo la determinación del barrido de frecuencias en un intervalo tan amplio como el mostrado en la figura 32, o los que normalmente se encuentran en la bibliografía puede no ser posible, entre otras cosas por limitaciones instrumentales. De esta forma, teniendo en cuenta el principio de equivalencia tiempo \leftrightarrow frecuencia \leftrightarrow temperatura se suelen determinar los barridos de frecuencia a distintas temperaturas, y se intentan superponer todas las curvas obtenidas multiplicando la frecuencia por un factor a_T y corrigiendo cada uno de los módulos con el factor conveniente hasta que alcancen a una de ellas, que se ha elegido como temperatura de referencia. La curva

obtenida finalmente se suele emplear para la caracterización de la sustancia ensayada, y se suele denominar curva maestra.

1.5. Materiales compuestos o Composites.

Los materiales compuestos son aquellos que contienen dos o más fases o materiales constituyentes distintos, en una escala microscópica o macroscópica sin que, generalmente, se disuelvan recíprocamente, y en los cuales las propiedades físicas son alteradas significativamente en comparación con las del material homogéneo. Los composites pueden presentarse en fase sólida, líquida y gaseosa. El objetivo que se busca con la fabricación de un material compuesto es alcanzar mejores propiedades que las que presentan los materiales componentes de forma aislada, como por ejemplo, obtener una relación resistencia/peso, mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión, etc...para poder ser utilizados en los distintos campos ingenieriles [14].

1.5.1. Clasificación

Normalmente, los composites se clasifican en tres categorías de acuerdo a sus formas: materiales particulados (formados o reforzados por agregados de partículas), materiales estructurales (laminares o “sándwich”) y fibras (materiales reforzados por fibras).

- **Materiales reforzados por partículas.**

La adición de partículas de mayor o menor tamaño a una determinada matriz es un recurso habitualmente utilizado para obtener materiales resistentes. Las partículas de refuerzo son habitualmente más duras y resistentes que la matriz, se cohesionan fuertemente con ésta y mejoran apreciablemente sus propiedades mecánicas. Según el tamaño de las partículas, pueden distinguirse dos tipos de composites particulados diferentes: los *composites reforzados por dispersión* y los *composites con partículas grandes*.

➤ *Composites reforzados por dispersión*: Presentan partículas de tamaño muy pequeño (<100nm), homogéneamente distribuidas por toda la matriz. Su efecto es similar al que produce el fenómeno de la precipitación o envejecimiento en una aleación metálica. Las pequeñas partículas, aunque no son coherentes con la matriz, actúan a nivel atómico-molecular impidiendo la propagación de las dislocaciones, con el consiguiente aumento de la dureza y la resistencia a la deformación plástica y a la tracción. Pero en cualquier caso, es la propia matriz la que soporta mayoritariamente las fuerzas que actúan sobre ella.

Normalmente, este tipo de reforzamiento se aplica en metales y aleaciones metálicas, utilizándose generalmente óxidos metálicos como fase dispersiva. Obviamente deben ser materiales duros, inertes para no

reaccionar con la matriz y poco solubles en ésta (porque la solubilidad favorece la formación de enlaces indeseables entre la matriz y las partículas). El endurecimiento obtenido en estos materiales no es tan elevado como el que puede conseguirse por precipitación. Sin embargo, tiene la ventaja de que se mantiene a altas temperaturas durante periodos de tiempo prolongados. Recordemos que en los materiales envejecidos, los tratamientos térmicos reducen su resistencia a absorber una fase a la otra.

Ejemplos importantes de composites reforzados por dispersión lo constituyen el sistema Al-Al₂O₃ (14%), utilizado en reactores nucleares, el sistema Ni-ThO₂, aplicado en componentes de turbinas, y el sistema W-ThO₂, que se usa en filamentos y resistencias calefactoras. Todos estos materiales deben ser preparados por metalurgia en polvo, dadas sus elevadas temperaturas de fusión y dureza.

➤ Composites con partículas grandes: También se les denomina composites aglomerados y composites verdaderamente particulados (“true particulated composites”). Dado su tamaño, la interacción de estas partículas con la matriz no tiene lugar a nivel atómico o molecular, y sus efectos se producen a nivel macroscópico. Las partículas restringen los movimientos de la matriz que les rodea y van a soportar una parte importante de las fuerzas que se ejercen sobre ella. Evidentemente, su efectividad aumenta con la cohesión matriz-partícula que se establezca.

Las partículas pueden tener geometrías y tamaños diferentes, pero se debe tratar de que presenten la misma dimensión en todas las direcciones, para evitar orientaciones con mayor fragilidad. Además, hay que tener en cuenta que la cohesión con la matriz será mejor cuanto menor sea su tamaño y más homogénea sea su distribución. Por otra parte, se pueden modular las propiedades mecánicas del composite preparado teniendo en cuenta que, de acuerdo con las reglas de las mezclas, las propiedades finales dependen del volumen relativo de ambas fases.

Se preparan este tipo de composites especialmente sobre matrices metálicas y poliméricas, utilizando partículas cerámicas como refuerzo aunque también hay materiales muy importantes con matriz cerámica, como son el hormigón o el asfalto.

Entre los polímeros ejemplos conocidos de materiales reforzados por partículas se encuentra el caucho vulcanizado reforzado por hollín. El hollín está compuesto por pequeñas partículas esféricas de carbono que se producen en la combustión incompleta de la madera o los combustibles fósiles. La adición de este material tan barato mejora enormemente la resistencia al desgaste y al calor, así como la dureza y resistencia de los

neumáticos vulcanizados. En materiales poliméricos más caros se añaden otros reforzantes más limpios, como carbonato de calcio, esferas de vidrio y diferentes arcillas.

- **Materiales estructurales.**

➤ Los *composites laminares* se caracterizan por su elevada resistencia en todas las direcciones, siendo además ligeros y de bajo coste. Pueden tener también propiedades térmicas interesantes, y generalmente se diseñan para que su resistencia a la abrasión y a la corrosión sea buena.

Los más comunes de estos materiales, son los llamados *laminados*, formados por láminas de materiales con elevada resistencia en una determinada dirección (madera, plásticos reforzados con fibras alineadas). Estas láminas se apilan y se pegan entre sí de manera que las direcciones preferentes de elevada resistencia se van alternando. De esta manera el material final tiene una elevada resistencia en todas las direcciones (evidentemente siempre inferior a la que tendría en la dirección preferente si todas las láminas se apilaran con igual orientación). El adhesivo utilizado para unir las láminas es habitualmente un polímero que endurece por calentamiento y presión.

Entre los laminados más habitualmente empleados se pueden citar los vidrios de seguridad, formados por dos láminas de vidrio unidas por un adhesivo plástico que impide que en caso de ruptura salgan despedidos trozos de vidrio. Mención especial merecen los *microlaminados*, compuestos de láminas de aluminio alternadas con láminas de polímeros reforzados con fibras. Algunos de ellos, como el Arall, con láminas de Kevlar muy delgadas adheridas a las láminas de aluminio se usan en los fuselajes de los aviones. Estos compuestos son sumamente ligeros, pero al mismo tiempo muy duros y resistentes a la corrosión, a la fatiga y al impacto. Además, no son afectados por la luz (a diferencia de los polímeros) y se mecanizan y reparan con facilidad.

➤ Las *estructuras “sandwich”* más comunes constan de dos láminas externas resistentes, llamadas caras, separadas por una capa de material menos denso y resistente, llamado núcleo. Los materiales de las caras suelen ser de acero, aleaciones de aluminio, plásticos reforzados e incluso papel. Su misión es resistir fuerzas sobre el plano y los esfuerzos de flexión transversal. Para el núcleo se utilizan polímeros espumosos, cauchos... Su función es mantener separadas las caras evitando las deformaciones perpendiculares a éstas proporcionando flexibilidad y también aumentar la resistencia a la cizalladura.

- **Materiales reforzados por fibras.**

Puesto que el PBT con el que trabajamos va a estar reforzado, en dos de los casos de estudio, con fibra de vidrio al 20 y al 50%, vamos a dedicarle un epígrafe completo a los materiales reforzados por fibras, pues es de vital importancia para la comprensión de los resultados estudiados más adelante

1.5.2. Materiales reforzados por fibras.

La idea de reforzar un material con fibras tiene siglos de antigüedad, basta tener en cuenta que se utilizaba paja para mejorar la resistencia de los ladrillos de barro. Hoy día, son probablemente los composites más importantes desde el punto de vista tecnológico. Básicamente, el objetivo es conseguir materiales con una elevada resistencia y rigidez, a bajas y altas temperaturas, y simultáneamente una baja densidad, lo cual se consigue empleando materiales ligeros tanto en la matriz como en las fibras. Entre los factores que deben ser tenidos en cuenta a la hora de diseñar estos materiales se encuentran [15]: *la longitud, el diámetro, orientación, concentración y propiedades de las fibras, las propiedades de la matriz y la conexión entre las fibras y la matriz.*

- *Longitud y diámetro.* Las fibras se clasifican en cortas, largas y continuas, pero en realidad es la relación l/d la que determina la resistencia que una fibra va a comunicar a la matriz. Es interesante que el diámetro sea pequeño para reducir el número de defectos y dificultar su propagación. También interesa que las fibras sean lo más largas posibles, porque los extremos de las mismas soportan menos carga que las partes centrales. Por consiguiente, interesa que la relación l/d sea lo mayor posible.

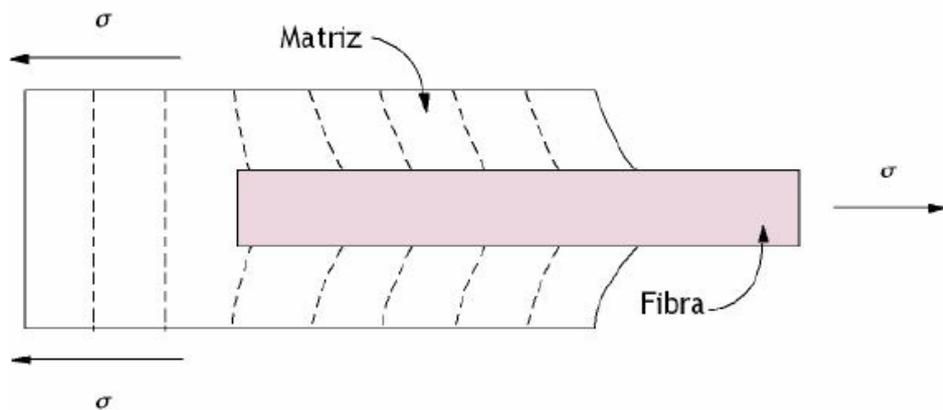


Figura 33. Patrón de deformación de una matriz que rodea a una fibra sometida a tracción

Para cada material, existe una longitud de fibra crítica, l_c , partir de la cuales se produce un aumento importante en la resistencia. Esa longitud crítica depende del diámetro de la fibra, de su resistencia a la tracción, σ_f y de la resistencia de la unión matriz-fibra, τ_c . En las fibras de vidrio y carbono comunes la longitud

crítica suele ser del orden de 1mm, equivalente a unas de 20 a 150 veces el diámetro de la fibra.

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad (ec. 37)$$

Si la longitud de la fibra es menor que l_c , el reforzamiento es muy pequeño. Por el contrario, si $l \gg l_c$ (15 veces más) se dice que la fibra es *continua*, las fibras de menor longitud se denominan *discontinuas* o *fibras cortas*. En las fibras discontinuas de longitud significativamente menor que l_c , la matriz se deforma alrededor de la fibra de modo que apenas existe transferencia del esfuerzo y el efecto del reforzamiento de la fibra es insignificante.

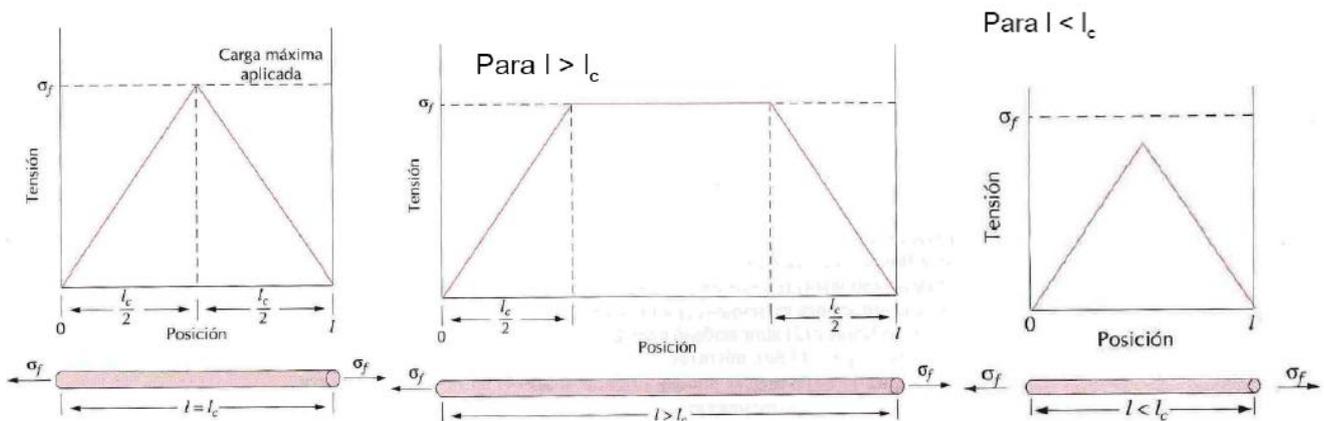


Figura 34. Diagrama de esfuerzos soportados por la fibra en función de la longitud

- **Concentración y orientación.** En principio, cuanto mayor es el contenido en fibras del material, mayor es el incremento de resistencia producido. En la práctica, sin embargo, contenidos mayores del 80% en volumen no son convenientes pues sino las fibras no estarán completamente rodeadas por la matriz.

Las fibras cortas se introducen habitualmente al azar (caso de la fibra de vidrio), lo cual proporciona un comportamiento isotrópico y facilita mucho la preparación. Por el contrario, las fibras largas y continuas se colocan habitualmente alineadas en una determinada dirección, lo que proporciona una excelente resistencia a la tracción en esa dirección. Sin embargo, su capacidad de soportar cargas en la dirección transversal es muy pequeña. En los últimos años es cada vez más frecuente la utilización de fibras cortas alineadas. El incremento de la resistencia es sensiblemente menor que el obtenido mediante fibras largas, pero su preparación en muchos casos es más barata.

La disposición u orientación relativa de las fibras y su concentración y distribución influyen radicalmente en la resistencia y en otras propiedades de los materiales compuestos reforzados con fibras.

Con respecto a la orientación existen dos situaciones extremas: (1) alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y (2) alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean (a), mientras que las fibras discontinuas se pueden alinear (b) o bien se pueden orientar al azar (c) o alinearse parcialmente.

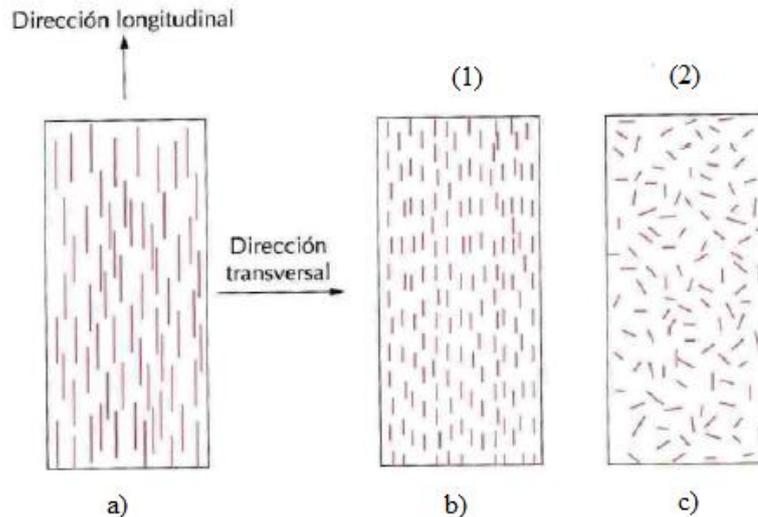


Figura 35. Representación esquemática de compuestos reforzados con fibras

Normalmente, cuando los materiales compuestos tienen fibras orientadas al azar, éstas suelen ser discontinuas y cortas; un reforzamiento de este tipo está representado en la Figura 34c.

El módulo elástico de los materiales reforzados, tanto si las fibras están alineadas como si están orientadas al azar, aumenta al incrementarse la fracción de volumen de la fibra.

En las aplicaciones en las que las fibras están sometidas a esfuerzos totalmente multidireccionales normalmente se utilizan fibras discontinuas orientadas al azar en la matriz. Las consideraciones sobre la orientación y la longitud de las fibras de un compuesto particular dependen del nivel y de la naturaleza del esfuerzo aplicado y del costo de fabricación. Las velocidades de producción de compuestos con fibras cortas (alineadas y orientadas al azar) son rápidas y se pueden conformar piezas de formas intrincadas que no son posibles con refuerzos de fibras continuas. Además, los costos de fabricación son mucho más bajos que en el caso de compuestos reforzados con fibras continuas y alineadas.

- *Propiedades de la fibra.* Generalmente se necesita de una fibra que sea resistente, indeformable y ligera. Además, si el composite va a utilizarse a altas temperaturas, se requerirá también que la fibra tenga un alto punto de fusión. De acuerdo a sus características y diámetros se clasifican en whiskers (triquitas), fibras y alambres. Los whiskers son monocristales muy delgados que presentan las mayores relaciones l/d. Debido a su pequeño diámetro tienen muy pocos defectos y por tanto resistencias muy elevadas. Sin embargo, son difíciles de incorporar a las matrices y sus precios son muy elevados. Las fibras son los materiales más empleados.

Una importante característica de muchos materiales, especialmente los frágiles, es que las fibras con diámetros pequeños son mucho más resistentes que el material macizo. Como es sabido, la probabilidad de la presencia de una imperfección superficial crítica que conduzca a la rotura disminuye cuando aumenta el volumen específico. Este fenómeno se utiliza con ventaja en los compuestos reforzados con fibras. El material utilizado como fibra de refuerzo debe tener alta resistencia a la tracción.

- Propiedades de la matriz. La matriz debe ejercer diferentes funciones: mantener las fibras en su posición más adecuada, protegerlas de daños durante el procesado y la utilización del composite, transmitir a las fibras de cargas que soporta el material, evitar que la fractura de una fibra se propague a las demás, etc... También es generalmente la responsable de las propiedades químicas, eléctricas y térmicas del composite. Por consiguiente, entre sus propiedades deben encontrarse la ductilidad, elasticidad, resistencia a la erosión, resistencia térmica, etc...

Las matrices más habituales son las poliméricas, seguidas de las metálicas, por su elevada ductilidad. Prácticamente todos los polímeros termoplásticos y termoestables se comercializan reforzados, al menos, por fibras cortas.

- Conexión Fibra-Matriz. La adherencia entre la fibra y la matriz debe ser máxima, tanto para evitar su deterioro, como para que la transmisión de la carga desde la matriz a las fibras sea óptima. Normalmente, con matrices poliméricas y metálicas la adherencia es muy buena. No obstante, también pueden utilizarse recubrimientos para las fibras que favorecen en sus enlaces con la matriz. Así, las fibras de vidrio y carbono suelen recubrirse de algún material orgánico (silanos generalmente) para mejorar sus enlaces con los polímeros. También es preciso tener en cuenta que, si la fibra y la matriz no presentan similares respuestas térmicas (expansión-contracción) los enlaces se romperán con facilidad.

- Fibra de Vidrio. El material comúnmente conocido como fibra de vidrio es un composite formado por fibras continuas y discontinuas, contenidas en una matriz plástica. Son materiales con una buena relación resistencia/peso, buena estabilidad dimensional y buena resistencia al calor, frío, humedad y corrosión. Además son baratas y fáciles de fabricar. Se utilizan básicamente dos tipos de vidrio: el **vidrio E** (eléctrico) y el **vidrio S** (de alta resistencia).

- El *vidrio E*, borosilicatos de aluminio y calcio (52-56% SiO₂, 12-16% Al₂O₃, 16-25% CaO y 8-13% B₂O₃), es el más común y barato y generalmente se utiliza como fibra continua.
- El *vidrio S* (65% SiO₂, 25% Al₂O₃ y 10% MgO) es más resistente y caro, por lo que se utiliza en aplicaciones más específicas como en la industria espacial.

Estos materiales tienen buena resistencia, pero no son rígidos y por tanto no pueden aplicarse en elementos estructurales. En general no pueden operar a temperaturas superiores a los 200°C porque el polímero se reblandece, aunque con matrices de poliamida pueden alcanzarse los 300°C. Sus principales aplicaciones se hallan en la industria del automóvil (carrocerías de bajo peso), tuberías, depósitos de almacenaje y suelos industriales.

1.5.3. Fibra de Vidrio

Al igual que hemos hecho en el apartado anterior, donde hemos realizado un epígrafe especial para los materiales reforzados por fibras por tratarse de una de las materias primas que aparecen en nuestro material de estudio, también nos corresponde dedicarle un apartado especial a la fibra de vidrio, pues es la que junto con el PBT, constituye nuestro material de trabajo, Ultradur®.

Son las más utilizadas como refuerzo en los composites aplicados a la construcción, debido, fundamentalmente, a la excelente relación existente entre características y precio. Las fibras de vidrio están elaboradas con las mismas materias primas que el vidrio: sílice, cal, alúmina y magnesita, a las cuales se les añaden ciertos óxidos en porcentajes muy estrictos, según los tipos de fibras que se quieran obtener. Todos estos componentes se mezclan y trituran hasta conseguir una mezcla homogénea que se introduce en un horno de fusión a la temperatura de 1550 °C, en el cual la mezcla pasa progresivamente a un estado líquido. El vidrio en estado líquido pasa por las hileras, por centenares de orificios de entre 1 y 2 mm de diámetro, a la salida de los cuales son estirados mecánicamente hasta conseguir unos filamentos de 5 a 24 micras, dependiendo de las aplicaciones. Posteriormente se revisten estos filamentos con una dispersión acuosa de compuestos, generalmente orgánicos, operación denominada "ensimaje" que garantiza la unión entre filamentos y la protección del hilo. Los filamentos, una vez revestidos, se reúnen para formar el hilo al que finalmente se le da un acabado textil o plástico.

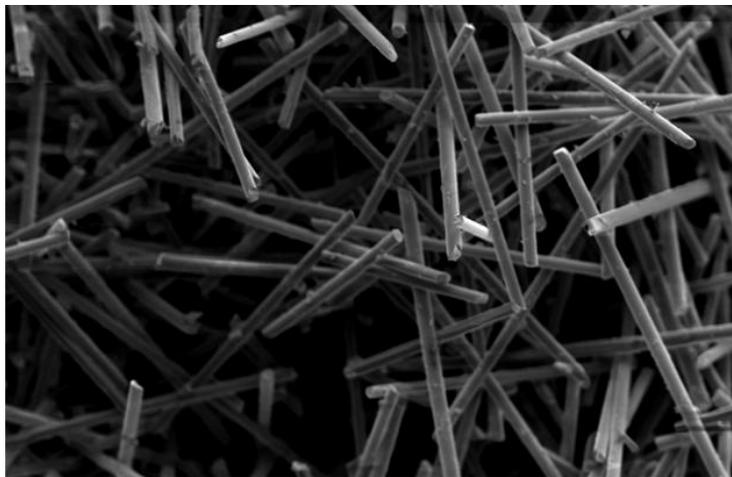


Figura 36. Imagen de fibras de vidrio tomada con el microscopio electrónico.

Las principales características de estas fibras son las siguientes [16]:

- Alta adherencia fibra-matriz, gracias al uso de recubrimientos apropiado
- Resistencia mecánica, siendo su resistencia específica (tracción/densidad) superior a la del acero.
- Características eléctricas. Es aislante eléctrico incluso en espesores reducidos. Tiene buena permeabilidad eléctrica. Permeable a las ondas electromagnéticas.
- Incombustibilidad, materia mineral, la fibra de vidrio es incombustible por naturaleza. No propaga la llama ni origina con el calor humos ni toxicidad.
- Estabilidad dimensional, poco sensible a las variaciones de temperatura e higrometría, tiene un bajo coeficiente de dilatación.
- Compatibilidad con las materias orgánicas, su aptitud de recibir diferentes ensimajes creando un puente de unión entre el vidrio y la matriz le confieren la posibilidad de asociarse a numerosas resinas sintéticas, así como a ciertas matrices minerales, tales como el yeso o el cemento.
- Imputescibilidad, (no sufre ninguna alteración). Es insensible a la acción de los roedores e insectos.
- Débil conductividad térmica. La utilización de los materiales compuestos en la industria de la construcción permite suprimir los puentes térmicos, dando lugar a un considerable ahorro de calefacción.
- Excesiva flexibilidad.
- Bajo Coste.

Existen muchos tipos de fibras de vidrio, ya que dependiendo del porcentaje de cada uno de sus componentes pueden obtenerse diferentes formulaciones, adecuada cada una de ellas, a unas características determinadas.

- **Fibra de vidrio E**: es la más utilizada, ya que representa el 90% del refuerzo utilizado en los composites, También es la que más se utiliza en la industria textil. Tiene muy buenas propiedades eléctricas. Es durable y de bajo coste, Poca absorción de humedad,
- **Fibra de vidrio A**: tiene un alto porcentaje de sílice, Sus propiedades mecánicas son inferiores y tiene un módulo más bajo que el vidrio E, Se utiliza como reforzante y tiene una gran resistencia química, Es resistente a medios alcalinos,
- **Fibra de vidrio B**: es borosilicato de calcio de bajo contenido en álcalis, De gran durabilidad, posee excelentes propiedades eléctricas.
- **Fibra de vidrio S**: tiene muy buenas resistencias mecánicas y, en especial, una alta resistencia a la tracción. Muy estable térmicamente se utiliza, fundamentalmente, en aeronáutica.
- **Fibra de vidrio C**: de altas resistencias químicas. Es un vidrio intermedio entre el A y el E. Se utiliza en las capas superficiales de elementos expuestos a la corrosión o de estructuras anticorrosión

- **Fibra de vidrio R**: tiene unas altas resistencias mecánicas, siendo su resistencia a la tracción y su módulo de elasticidad muy superiores a los de los otros vidrios. Se emplea, sobre todo, en los campos de la aeronáutica, aviación, armamento y, en general, cuando se exigen materiales muy resistentes a la fatiga, la temperatura y la humedad.
- **Fibra de vidrio D**: tiene unas altas propiedades dieléctricas por lo que su empleo es recomendado en la construcción de materiales electrónicos, de comunicación y como material permeable a las ondas electromagnéticas. Se utiliza en la fabricación de radares y ventanas electromagnéticas.
- **Fibra de vidrio AR**: es la que se utiliza para armar los morteros de cemento (GRC) por ser resistente a los álcalis del cemento.

En las siguientes tablas se muestran las propiedades y composiciones de los tipos de vidrio más utilizados.

Tabla 2. Propiedades de distintos tipos de fibra de vidrio

Tipo	Vidrio A	Vidrio E	Vidrio S	Vidrio R
Diámetro de hilo (μm)	5 - 13	10 - 20	10	10
Densidad (Kg/m^3)	2500	2580	2480	2590
Modulo de elasticidad (GPa)	69	72,5	86	85
Resistencia a la tracción (GPa)	3,1	3,4	4,59	3,4 - 4,4
Modelo específico	28	28	34	33
Coefficiente expansión térmica ($10^{-6}/^{\circ}\text{K}$)	8,6	5	5,1	5

Tabla 3. Composición del vidrio.

Tipo	%							
	Silicio	Aluminio	Óxido de calcio	Magnesio	Óxido de Boro	Sodio	Calcio	Otros
E	54	14	20,5	0,5	8	1	1	1
A	72	1	8	4	-	14	-	1
S	64	25	-	10	-	0,3	-	0,7

1.5.4. Modelos mecánicos para los composites

En viscoelasticidad lineal, las estructuras de material compuesto ideales como el modelo de Voigt o el de Reuss [17] permiten obtener gracias al principio de correspondencia, los módulos complejos en un análisis viscoelástico lineal, permitiendo de ese modo, obtener soluciones analíticas exactas a los problemas. Los materiales compuestos reforzados con concentraciones esferoidales, fibras cortas o láminas diluidas también permiten obtener soluciones exactas a los problemas. Los modelos de Voigt y Reuss parten de una disposición de dos materiales por láminas, tal y como puede observarse en la figura 37.

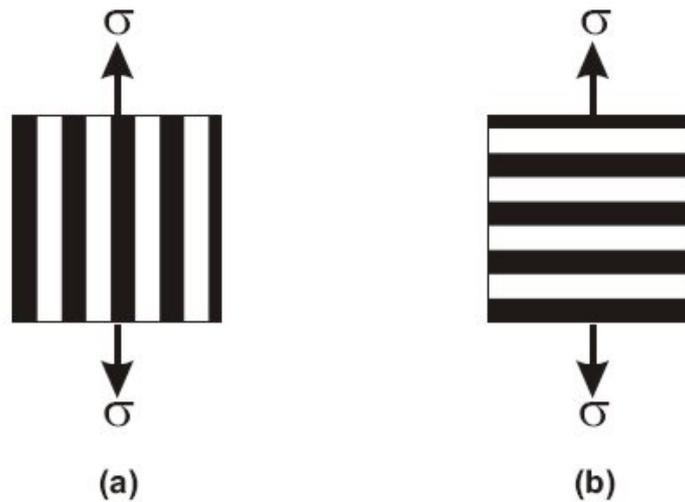


Figura 37. Modelo para materiales compuestos de Voigt (a) y Reuss (b)

Para el caso simple de un material compuesto de dos fases, los modelos de Voigt y Reuss representan los límites superior e inferior del módulo elástico y por ende (relación $G=E/2(1+\nu)$), el módulo de cortadura para una fracción volumétrica de un refuerzo. Los modelos propuestos de Hashin-Shtrikman representan los límites superior e inferior para materiales compuestos isotrópicos.

La representación gráfica del módulo de cortadura de los modelos de Voigt, Reuss, Hashin-Shtrikman inferior y Hashin-Shtrikman superior para un coeficiente de Poisson de 0.3 y en función de la fracción volumétrica de refuerzo puede observarse en la figura 38. En dicha figura, los modelos de Voigt y de Reuss representan los límites máximos y mínimos respectivamente para cualquier material reforzado mientras que las bandas de Hashin-Shtrikman representan los límites para materiales reforzados cuyo comportamiento pueda asemejarse al de un material isotrópico.

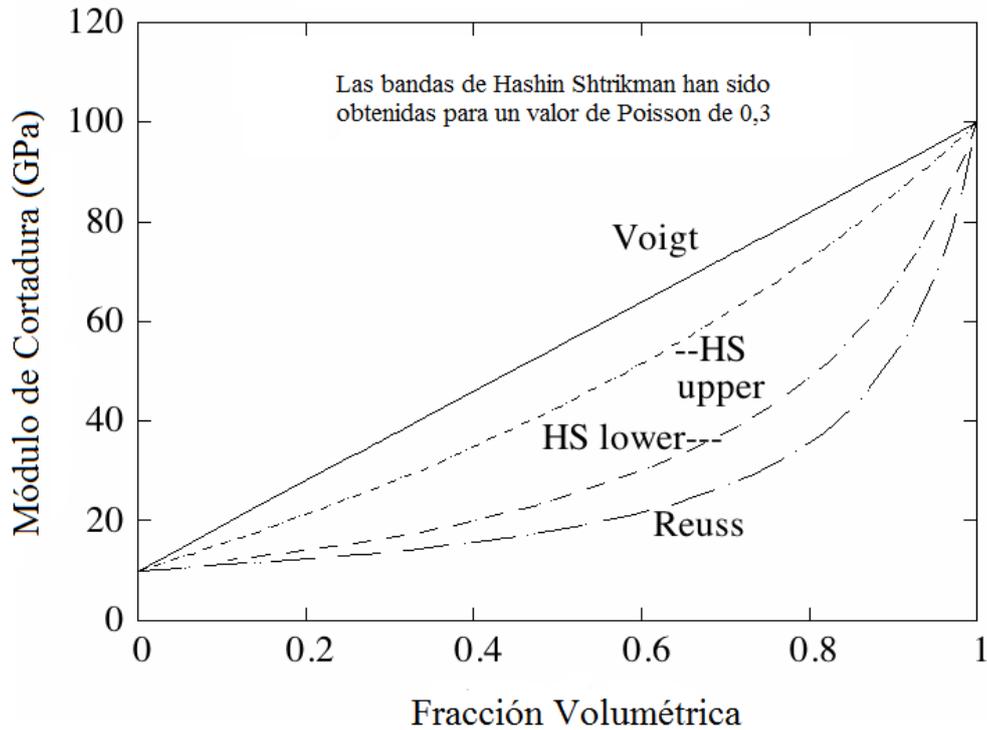


Figura 38. Representación de las bandas del módulo de cortadura en función de la fracción volumétrica

- Modelo de Voigt:** El modelo idealizado de Voigt presenta una estructura de dos materiales en la cual, la aplicación de carga produce que la deformación en ambas fases sea la misma. Si consideramos por ejemplo, el módulo de cortadura (G) de un material elástico en el cuál, ambas fases estén perfectamente pegadas y no exista desplazamiento entre ellas entonces:

$$G_{Composite} = G_{Fase1} V_{Fase1} + G_{Fase2} V_{Fase2} \quad (ec.38)$$

Ecuación en la cual:

$G_{composite}$, $G_{Fase 1}$, $G_{Fase 2}$ representa el módulo de cortadura del material compuesto, del material de la fase 1 y de la fase 2 respectivamente.

$V_{Fase 1}$ y $V_{Fase 2}$ representan la fracción volumétrica de los componentes cumpliéndose que $V_{Fase 1} + V_{Fase 2} = 1$

Por medio del principio de correspondencia esta expresión que depende del tiempo puede expresarse en el dominio de la frecuencia mediante la expresión:

$$G^*_{Composite}(w) = G^*_{Fase1}(w) \cdot V_{Fase1} + G^*_{Fase2}(w) V_{Fase2} \quad (ec.39)$$

En esta expresión, cada uno de los módulos complejos puede expresarse mediante su forma compleja en la forma $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$. Omitiendo la variable dependiente (frecuencia ω) en las siguientes expresiones, la tangente del factor de pérdida también conocido como factor de amortiguamiento puede expresarse como:

$$\tan \delta_{Composite} = \frac{G''_{Composite}}{G'_{Composite}} \quad (ec.40)$$

La tangente del factor de pérdida está relacionada con el amortiguamiento del material y es inversamente proporcional al número de ciclos (n) necesarios para que la amplitud de vibración decaiga un factor igual al número e

$$\tan(\delta) = \frac{1}{n\pi} \quad (ec.41)$$

Desarrollando la ecuación anterior en base a los componentes real e imaginaria de los componentes:

$$\tan \delta_{Composite} = \frac{V_{Fase1} \cdot \tan \delta_{Fase1} + V_{Fase2} \frac{G'_{Fase2}}{G'_{Fase1}} \tan \delta_{Fase2}}{V_{Fase1} + \frac{G'_{Fase2}}{G'_{Fase1}} V_{Fase2}} \quad (ec. 42)$$

- **Modelo de Reuss:** En el modelo de Reuss las fases presentan el mismo esfuerzo y diferente deformación. Para materiales elásticos:

$$\frac{1}{G_{Composite}} = \frac{V_{Fase1}}{G_{Fase1}} + \frac{V_{Fase2}}{G_{Fase2}} \quad (ec. 43)$$

Ecuación en la cual:

$G_{Composite}$, $G_{Fase 1}$, $G_{Fase 2}$ representa el módulo de cortadura del material compuesto, del material de la fase y de la fase 2 respectivamente.

Por medio del principio de correspondencia esta expresión que depende del tiempo puede expresarse en el dominio de la frecuencia mediante la expresión:

$$\frac{1}{G^*_{Composite}(\omega)} = \frac{V_{Fase1}}{G_{Fase1}(\omega)} + \frac{V_{Fase2}}{G_{Fase2}(\omega)} \quad (ec.44)$$

La ecuación anterior se puede expresar de una manera más sencilla si trabajamos con los inversos de los módulos elásticos de forma que:

$$J^*_{Composite}(w) = J^*_{Fase1}(w) \cdot V_{Fase1} + J^*_{Fase2}(w) V_{Fase2} \quad (ec.45)$$

En donde:

$$J^*_{Composite}(w) = \frac{1}{G^*_{Composite}(w)} \quad (ec.46)$$

Desarrollando la ecuación anterior en base a los componentes real e imaginaria de los componentes:

$$\tan \delta_{Composite} = \frac{V_{Fase1} \cdot \tan \delta_{Fase1} + V_{Fase2} \frac{J'_{Fase2}}{J'_{Fase1}} \tan \delta_{Fase2}}{V_{Fase1} + \frac{J'_{Fase2}}{J'_{Fase1}} V_{Fase2}} \quad (ec.47)$$

- **Modelo de Hashin-Shtrikman:** Cuando la deformación media de una muestra de material compuesto con una matriz reforzada de manera aleatoria (reforzados con partículas, fibras, láminas), varía de forma muy lenta en comparación con la escala micro mecánica, el comportamiento del material a nivel macro mecánico puede aproximarse como el de un sólido con comportamiento isotrópico u homogéneo incluso cuando dicho material es fuertemente heterogéneo a nivel microscópico. La determinación y estimación de las bandas límite de los módulos elásticos requiere de modelos constitutivos entre los que destaca el modelo de Hashin-Shtrikman. La banda inferior para el módulo de cortadura para el modelo de Hashin-Shtrikman tiene la siguiente expresión:

$$G_{Lower} = G_{Fase2} + \frac{V_{Fase1}}{\frac{1}{G_{Fase1} - G_{Fase2}} + \frac{6(K_{Fase2} + 2G_{Fase2})V_{Fase2}}{5(3K_{Fase2} + 4G_{Fase2})G_{Fase2}}} \quad (ec.48)$$

En la expresión anterior K_{Fase1} , G_{Fase1} , V_{Fase1} , K_{Fase2} , G_{Fase2} y V_{Fase2} representan el módulo de compresibilidad, el módulo de cortadura y la fracción volumétrica siendo $G_{Fase1} > G_{Fase2}$ respectivamente.

Para la banda superior del módulo de cortadura en el modelo Hashin-Shtrikman se sustituyen los subíndices.

$$G_{Upper} = G_{Fase1} + \frac{V_{Fase2}}{\frac{1}{G_{Fase2} - G_{Fase1}} + \frac{6(K_{Fase1} + 2G_{Fase1})V_{Fase1}}{5(3K_{Fase1} + 4G_{Fase1})G_{Fase1}}} \quad (ec.49)$$

En estas expresiones puede aplicarse el principio de correspondencia sin más que sustituir los módulos de compresibilidad, cortadura por sus equivalentes en el dominio de la frecuencia.

Inclusiones de partículas esféricas: Para inclusiones de partículas con fracciones volumétricas pequeñas el comportamiento del material compuesto se acerca a la banda inferior del modelo de Hashin-Shtrikman en un diagrama módulo de almacenamiento-tangente del factor de pérdida. Para fracciones volumétricas mayores es necesario acudir a modelos de elementos finitos ya que aparecen interacciones entre los campos de esfuerzos cercanos a las partículas. En líneas generales, cuando las partículas son blandas y la fracción volumétrica alta el comportamiento se aproxima al modelo de Voigt mientras que cuando las partículas son duras el comportamiento se asemeja al modelo de Reuss.

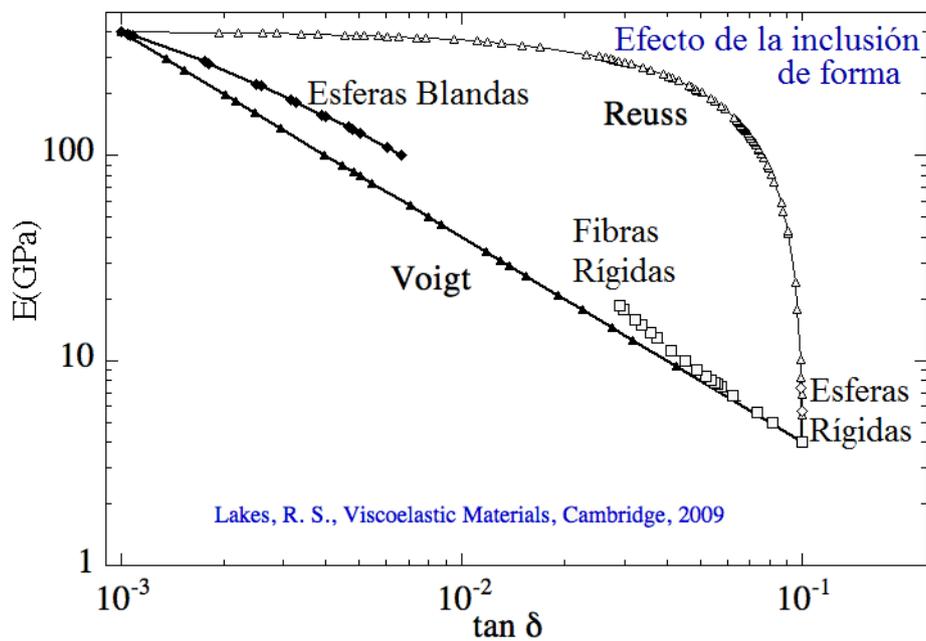


Figura 39. Representación de las inclusiones en un diagrama de módulo de almacenamiento vs tangente del factor de pérdida.

Inclusiones de fibras cortas: Para fracciones volumétricas pequeñas de fibras cortas con una posición aleatoria dentro de la matriz polimérica, el efecto de refuerzo, es una sexta parte que el obtenido en el modelo de Voigt en el cuál, todas las fibras están alineadas. En un diagrama módulo de almacenamiento vs tangente del factor de pérdida, se aproxima a la curva de Voigt con una fracción volumétrica diferente.

$$E_{Composite} = \frac{1}{6} E_{Fase 2} V_{Fase 2} + E_{Fase 1} \frac{1 + \frac{1}{4} V_{Fase 2} + \frac{1}{6} V_{Fase 2}^2}{1 - V_{Fase 2}} \quad (ec.50)$$

Inclusiones de láminas: La inclusión de una pequeña fracción volumétrica de láminas de refuerzo orientadas aleatoriamente, produce la mitad de refuerzo que el modelo de Voigt y es más efectivo que la inclusión de partículas rígidas por fracción volumétrica.

$$E_{Composite} = \frac{1}{2} E_{Fase2} V_{Fase2} + E_{Fase1} V_{Fase1} \quad (ec.51)$$

La rigidez de un material compuesto reforzado con láminas está comprendida entre la banda superior del modelo de Hashin-Shtrikman para materiales isótropos a la cuál igualamos pero considerando láminas de espesor infinitamente delgado y la banda del modelo de Voigt.

En resumen a los modelos teóricos establecidos:

- En un diagrama módulo de almacenamiento-tangente del factor de pérdida, los modelos de dos fases establecidos por Hashin-Shtrikman se comportan de manera similar a los modelos de Voigt y Reuss.
- Los laminados del tipo Reuss y materiales reforzados con fibras cortas o láminas rígidas con una matriz con menor rigidez presentan una alta rigidez con gran amortiguamiento. El laminado de tipo Reuss presentará una menor resistencia ya que cada fase lleva la misma carga.
- Un material compuesto reforzado con partículas menos rígidas que la matriz se comporta como el modelo de Voigt es decir, poco amortiguamiento y una reducción de la rigidez.
- Los mejores refuerzos para obtener la máxima rigidez para una fracción volumétrica dada son las fibras cortas y láminas minimizando también el amortiguamiento y la relajación de material.
- Una matriz reforzada con partículas más rígidas que ella y con una fracción volumétrica alta, proporcionan una alta rigidez con un gran amortiguamiento.

1.5.5. Características de los composites

Las propiedades de estos materiales van en función de la naturaleza de la resina, de la naturaleza del refuerzo elegido y de su presentación, así como de la elección del método de fabricación. Sin embargo, tienen en común ciertas propiedades ligadas a su naturaleza compuesta y a la presencia del refuerzo [16]:

- Anisotropía más o menos marcada según el tipo de refuerzo.
- Baja densidad.

- Características físicas y mecánicas en función de cada uno de los constituyentes y de sus respectivas proporciones.
- Gran resistencia a la corrosión y a la oxidación.
- Propiedades mecánicas elevadas.
- Posibilidad de realizar formas complejas.
- Buenas propiedades eléctricas y dieléctricas (esencialmente los compuestos de fibra de vidrio y resina).

Estos materiales tienen, sin embargo, limitaciones, como, por ejemplo, comportamiento limitado ante la temperatura y el fuego, problemas de envejecimiento (en medios húmedos, bajo la acción de rayos ultravioletas.) y problemas también de fabricación y de unión de piezas.

Las piezas de compuestos no se obtienen generalmente como las piezas de metal o madera. En efecto, los compuestos son heterogéneos y anisótropos. Además, su concepción y puesta en obra requieren una formación previa.

- **Ventajas**

- Altas propiedades mecánicas (resistencia y rigidez)
- Bajo peso.
- Permiten la obtención de formas complejas reduciendo el número de elementos (integración).
- Ausencia de corrosión (Aunque aparecen mecanismos de degradación).
- Permiten la optimización del diseño.

- **Desventajas**

- El proceso de fabricación influye en la calidad del producto.
- Baja tolerancia al daño (impacto).
- Degradación polimérica.
- Limitaciones en reparaciones.

1.5.6. Aplicaciones

Actualmente la gran mayoría de componentes de material compuesto con responsabilidad estructural, están basados en matrices termoestables cuyas principales familias son las resinas de poliéster, viniléster y epoxídicas estando reforzados con fibras continuas (fibras de vidrio, carbono y aramidas). El apilamiento de distintas capas de estos materiales, permiten la creación de laminados y estructuras híbridas.

	FIBRA DE CARBONO	FIBRA DE VIDRIO	ARAMIDA
RESINA EPOXY			
RESINA VINILESTER			
RESINA POLIESTER			

Figura 40. Aplicaciones de los composites

1.6. Análisis térmico-mecánico.

El análisis térmico representa un conjunto de técnicas destinadas a medir las propiedades físicas de una sustancia en función del tiempo cuando la sustancia es sometida a un programa controlado de temperatura. Dentro de las técnicas de análisis térmico podemos destacar:

- DSC (Calorimetría de barrido diferencial)
- TGA (Análisis termogravimétrico)
- DMA / DMTA (Análisis dinámico mecánico / Análisis dinámico mecánico térmico)

El análisis térmico se emplea en el desarrollo, investigación, optimización, control de calidad, análisis del fallo y tolerancia al daño del material permitiendo nuevos productos más competitivos.

Las técnicas permiten el análisis de la influencia de otros componentes presentes entre el polímero matriz, como puede ser el contenido de aditivos plastificantes, rellenos y el contenido de impurezas y contaminantes los cuáles, pueden ser determinados a partir de las medidas térmicas.

Los métodos citados proporcionan información sobre la historia térmica, el pre-tratamiento donde incluimos el almacenamiento y uso de los mismos y la historia térmica. A esto, podemos añadir la obtención de esfuerzos mecánicos y deformaciones así como cambios dimensionales.

1.6.1. DSC (Calorimetría de barrido diferencial)

DSC es una técnica de análisis térmico que permite medir el flujo de calor de muestras como función de la temperatura o el tiempo permitiendo medir de manera cuantitativa, las reacciones químicas y las transiciones físicas que experimenta el material. En líneas generales, podemos establecer que el funcionamiento se basa en comparar el calor aportado una muestra del material de estudio contenida en un crisol frente a un crisol de referencia. La diferencia entre la energía aportada para ir calentando ambos crisoles a la misma temperatura y en el mismo tiempo nos permite diferenciar entre los procesos endotérmicos o exotérmicos que aparezcan en el material de estudio y que sean reflejo de los cambios físicos y químicos que experimenta. La temperatura de transición vítrea, cristalización fría y fusión del material son ejemplo de estos cambios observables mediante esta técnica.

1.6.2. TGA (Análisis termogravimétrico)

El análisis termo-gravimétrico es una técnica que mide la masa de una muestra mientras es calentada, enfriada o mantenida a la misma temperatura en una atmósfera controlada. Se usa principalmente en el análisis cuantitativo de productos. Una curva típica de TGA nos muestra la pérdida de masa frente a la temperatura y la relaciona con la pérdida de componentes volátiles, descomposición del polímero, combustión y residuos finales. El método nos permite estudiar la descomposición de productos y materiales y extraer conclusiones sobre los constituyentes individuales.

La derivada de la curva TGA respecto al tiempo se conoce como DTG y es proporcional al ritmo de descomposición de la muestra. En una medida combinada de TGA/DSC, las señales del DSC y la información del peso es grabada simultáneamente. Esto permite detectar y evaluar los procesos endotérmicos y exotérmicos.

1.6.3. DMA / DMTA (Análisis Dinámico Mecánico / A.D.M. térmico)

Los análisis dinámico-mecánicos miden las propiedades mecánicas de un material viscoelástico en función del tiempo, la temperatura o la frecuencia mientras que el material está sometido a una fuerza oscilatoria periódica. En una medida típica la fuerza medida se descompone en el módulo de almacenamiento (parte real) y el módulo de pérdida (parte imaginaria). El primero de ellos tiene en cuenta la parte elástica del material mientras que el segundo tiene en cuenta la parte viscosa lo cual se traduce en que la deformación no esté en fase con el esfuerzo aplicado.

Los datos se usan para calcular el desfase calculado como la tangente del cociente entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento y conocido como

factor de pérdida. El DMA es mucho más sensible que otros métodos y por ejemplo permite medir la temperatura de transición vítrea de materiales con rellenos o capas delgadas de substratos que son difíciles de medir mediante DSC.

A partir de la evolución del módulo de almacenamiento, del módulo de pérdida y del factor de pérdida con la temperatura puede extraerse la temperatura de transición vítrea del material.

- Tg a partir del onset del módulo de almacenamiento (E'): Este método, está basado en la estimación de la temperatura de transición vítrea (Tg) a partir del punto de inflexión de la curva de evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura. Proporciona el valor más pequeño de la Tg estando relacionado dicho punto con el fallo del material.
- Tg a partir del máximo del módulo de pérdida (E''): Este método permite la estimación de la temperatura de transición vítrea mediante el máximo de la curva del módulo de pérdida. Proporciona un valor intermedio entre los tres métodos utilizados y es el más cercano al punto donde se producen variaciones en las propiedades físicas atribuidas a la transición vítrea en plásticos.
- Tg a partir del máximo del factor de pérdida ($\tan\delta$): Proporciona el valor mayor entre los tres métodos y ha sido utilizado históricamente al ser un punto intermedio entre el estado vítreo y gomoso del material.

Los análisis dinámico mecánicos, permiten la realización del ensayo de temperatura de flexión bajo carga (HDT en sus siglas en inglés) el cual, permite obtener la temperatura del mismo nombre HDT conocida también como temperatura de deflexión bajo carga (DTUL en sus siglas en inglés) o simplemente temperatura de reblandecimiento.

La temperatura HDT, proporciona información sobre la temperatura por debajo de la cual, el material puede ser usado como un material rígido. Hasta esta temperatura, el material es capaz de soportar carga durante un tiempo apreciable. Para los polímeros amorfos la temperatura HDT es cercana a la temperatura de transición vítrea mientras que para los polímeros semicristalinos es cercana a la temperatura de fusión.

Los diferentes métodos expuestos proporcionan resultados consistentes los cuales, se complementan los unos a los otros proporcionando una importante información para la caracterización de las propiedades del material. Esto es muy útil para el control de calidad de sustancias, para el análisis de materiales desconocidos o para el análisis de resistencia o tolerancia al daño. El análisis de un efecto particular puede ser a veces medido por varias técnicas siendo los resultados de una técnica, utilizados para confirmar los obtenidos con otra.

1.6.4. Características de las técnicas de análisis térmico:

Como resumen a las diferentes características que ofrecen las diversas técnicas de análisis térmico presentamos la siguiente tabla resumen:

Tabla 4. Características de las técnicas de análisis térmico

Técnica	Ventajas	Desventajas	Notas
Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	Fácil de usar. Métodos estandarizados. Utilización en materiales con una baja viscosidad como disolventes. No requiere una preparación especial de la muestra	En muestras con muchos aditivos o refuerzos, sólo podemos medir una determinación de la curva de flujo de calor. Se emplean ciclos cortos de calentamiento y enfriamiento.	Es necesaria una buena transferencia de calor entre el sensor y la muestra. Se pueden producir el solapamiento debido a otros efectos como la relajación.
Análisis termogravimétrico (TGA)	Fácil de usar. Métodos estandarizados. No requiere una preparación especial de la muestra.	Necesidad de combinar con DSC	Es necesario mantener una atmósfera controlada
Análisis dinámico mecánico (DMA)	Alta sensibilidad en transiciones vítreas. Precisión en la determinación de módulos elásticos. Métodos estandarizados. Rango de frecuencias amplio y medidas de propiedades mecánicas.	Tiempo de medida relativamente elevado debido al bajo ciclo de calentamiento.	Adecuada elección de la geometría de la muestra y mordazas. La preparación de la muestra puede resultar lenta.

2. Objetivos

Durante la realización de este proyecto se han utilizado una serie de probetas inyectadas de distintos materiales, cuyo proceso de obtención se describe en el apartado 4. Estas probetas van a presentar distintas caras, y las denominadas como I y III, van a ser objeto del estudio comparativo del trabajo que hemos llevado a cabo.

El objetivo que se persigue es el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de las probetas de polibutilentereftalato (PBT) y la influencia que causa la adición de un refuerzo de fibra de vidrio al 20% y al 50% en peso sobre ellas. Para esta investigación es necesario realizar varios ensayos, y en cada uno de ellos se deben efectuar distintos procesos que serán enumerados a continuación:

Técnica de ensayo dinámico mecánico (DMA)

Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) mediante el onset de la curva de módulo de almacenamiento (E'), máximo del módulo de pérdida (E'') y máximo del factor de pérdida ($\tan \delta$).

Técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Obtención de la temperatura de transición vítrea (T_g), de la integral de cristalización fría, de la integral de fusión y de la cristalinidad (χ).

Análisis termogravimétrico (TGA)

Especificación del tanto por ciento de la pérdida de masa de las muestras, estimación de la cantidad de fibra de vidrio contenida exactamente en G4 y en G10 y obtención de la temperatura de descomposición (T_d) de los materiales.

Microscopio electrónico de barrido

Toma de fotografías que permiten distinguir la disposición de la fibra de vidrio tras la inyección y determinación del tipo de fibra de vidrio que contienen los materiales G4 y G10.

3. Materiales y equipos

A continuación van a ser presentados todos los materiales y equipos que han sido utilizados durante el desarrollo de este proyecto. Comenzaremos describiendo el material elegido así como sus variantes, para pasar después a explicar tanto las partes como el funcionamiento de la maquinaria que ha hecho posible desde la fabricación de la pieza, hasta las que han permitido el análisis y la consecución de resultados que serán desarrollados posteriormente.

3.1. Ultradur®

Ultradur es el nombre comercial de una línea de productos derivados del Polibutilentereftalato de la empresa BASF caracterizados, por ser polímeros termoplásticos parcialmente cristalinos empleados en el sector industrial en aplicaciones, que requieran una alta rigidez y resistencia, buena estabilidad dimensional, baja absorción de agua, buena resistencia a un amplio abanico de productos químicos un excelente comportamiento a la intemperie y a la temperatura.

Ultradur se emplea especialmente en la industria del automóvil y en componentes eléctricos y electrónicos. Sus variantes reforzadas con fibra de vidrio designadas por grados (G2, G4, G6, G10) que dependen del porcentaje en peso de fibra de vidrio permiten la fabricación de componentes como limpiaparabrisas, espejos, engranajes, cubiertas para motores eléctricos u otros dispositivos con mayores requerimientos estructurales mediante fabricación por inyección mientras que en sus variantes sin reforzar aparecen componentes como fabricación de cables en procesos con altas velocidades de extrusión.

No obstante, el Ultradur tiene más usos. Uno de ellos está relacionado con la eficiencia energética [18]. Si tomamos como ejemplo una ventana, con Ultradur se puede sustituir el metal por plástico reduciendo el peso en un 60%, utilizar perfiles que aíslen hasta un 20% más que los metálicos y, por supuesto, conseguir un ahorro económico.

Dentro de los productos ofrecidos por esta línea nos hemos centrado en los siguientes:

- Ultradur® B 4520
- Ultradur® B 4300 G4
- Ultradur® B 4300 G10

3.1.1. Ultradur® B 4520

Las propiedades principales de Ultradur B4520 se muestran a continuación [19]:

Tabla 5. Propiedades de Ultradur® B 4520 a 23°C

Propiedades físicas	Ensayo ISO	Valor
Densidad (Kg/m ³)	1183	1300
Índice de viscosidad (cm ³ /g)	1628	130
Absorción de agua, equilibrio en agua a 23°C (%)	62	0.25
Absorción de humedad, equilibrio a 23°C 50% humedad relativa	62	0.5
Propiedades mecánicas	Ensayo ISO	Valor
Módulo elástico (MPa)	527	2500
Límite elástico (MPa)	527	
-40°C		94
23°C		60
80°C		22
121°C		18
Deformación en el límite elástico %	527	3.7
Deformación nominal de rotura %	527	>50
Módulo a flexión (MPa)	178	2400
Módulo de tensión en relajación (1000 h) (MPa)	899	1200
Módulo de tensión en relajación (1h) (MPa)	899	1800
Propiedades de impacto	Ensayo ISO	Valor
Ensayo Charpy con entalla (kJ/m ²)	179	
23°C		6
-30°C		3
Ensayo Charpy sin entalla (kJ/m ²)	179	N
Propiedades térmicas	Ensayo ISO	Valor
Punto de fusión (°C)	3146	223
HDT A (°C) (Ensayo de alta)	75	60
Coefficiente de expansión térmica, paralelo (mm/mm°C)		1.45E-4
Propiedades eléctricas	Ensayo ISO	Valor
Índice comparativo de seguimiento	IEC 60112	550
Resistividad volumétrica (Ohm·m)	IEC 60093	>1e13
Constante dieléctrica (100 Hz)	IEC 60250	3,4
Constante dieléctrica (1 MHz)	IEC 60250	3,3
Factor disipador (100 Hz)	IEC 60250	20
Factor disipador (1 MHz)	IEC 60250	200
UL Categorías	Ensayo ISO	Valor
Categoría de inflamabilidad (1.5 mm)	UL94	HB
Índice de temperatura relativa (1.5 mm)	UL746B	
Impacto mecánico sin impacto (°C)		140
Impacto mecánico con impacto (°C)		130
Eléctricas (°C)		130

3.1.2. Ultradur® B 4300 G4

Las principales propiedades del polímero Ultradur B4300 G4, el cuál incorpora un 20% de refuerzo de fibra de vidrio en peso, pueden observarse en la siguiente tabla [20]:

Tabla 6. Propiedades del Ultradur® B 4300 G4 a 23°C

Propiedades físicas	Ensayo ISO	Valor
Densidad (Kg/m ³)	1183	1450
Índice de viscosidad (cm ³ /g)	1628	109
Contracción en molde paralela % (libre en plato)	294-4	0.43
Contracción en molde normal % (libre en plato)	294-4	1.16
Absorción de agua, equilibrio en agua a 23°C (%)	62	0,2
Absorción de humedad, equilibrio a 23°C 50% humedad relativa (%)	62	0.4
Propiedades mecánicas	Ensayo ISO	Valor
Módulo elástico (MPa) a 23°C	527	7100
Esfuerzo de tensión a rotura (MPa)	527	
-40°C		173
23°C		120
Deformación nominal de rotura %	527	3
Módulo a flexión (MPa)	178	6300
Propiedades de impacto	Ensayo ISO	Valor
Ensayo Charpy con entalla (kJ/m ²)	179	
23°C		8
Ensayo Charpy sin entalla (kJ/m ²)	179	N
23°C		58
-30°C		54
Propiedades térmicas	Ensayo ISO	Valor
Punto de fusión, °C	3146	223
HDT A (°C) (Ensayo de alta)	75	205
HDT B (°C) (Ensayo de baja)	75	220
Coefficiente de expansión térmica, paralelo (mm/mm°C)		0,35E-4
Propiedades eléctricas	Ensayo ISO	Valor
Índice comparativo de seguimiento	IEC 60112	300
Resistividad volumétrica (Ohm·m)	IEC 60093	1E+13
Constante dieléctrica (100 Hz)	IEC 60250	3.7
Constante dieléctrica (1 MHz)	IEC 60250	3.7
Factor disipador (100 Hz)	IEC 60250	12
Factor disipador (1 MHz)	IEC 60250	150
UL Categorías	Ensayo ISO	Valor
Categoría de inflamabilidad (1.5 mm)	UL94	HB
Índice de temperatura relativa (1.5 mm)	UL746B	
Impacto mecánico sin impacto (°C)		130
Impacto mecánico con impacto (°C)		125
Eléctricas (°C)		130

3.1.3. Ultradur® B 4300 G10

Las propiedades más destacables del Ultradur B4300 G10, que incorpora un 50% de refuerzo de fibra de vidrio en peso, se muestran en la siguiente tabla [21]:

Tabla 7. Propiedades del Ultradur® B 4300 G4 a 23°C

Propiedades físicas	Ensayo ISO	Valor
Densidad (Kg/m ³)	1183	1730
Índice de viscosidad (cm ³ /g)	307,1157,1628	97
Contracción en molde paralela % (libre en plato)		0,2
Contracción en molde normal % (libre en plato)		0,9
Absorción de agua, equilibrio en agua a 23°C (%)	62	0,4
Absorción de humedad, equilibrio a 23°C 50% humedad relativa	62	0,2
Propiedades mecánicas	Ensayo ISO	Valor
Módulo elástico (MPa)	527	16000
Esfuerzo a la rotura (MPa)	527	140
Deformación a la rotura (%)	527	1.5
Propiedades de impacto	Ensayo ISO	Valor
Ensayo Charpy con entalla (kJ/m ²) a 23°C	179	11
Ensayo Charpy sin entalla (kJ/m ²)	179	
23°C		55
-30°C		69
Propiedades térmicas	Ensayo ISO	Valor
Punto de fusión, (°C) DSC	3146	223
HDT A (°C) (Ensayo de alta)	75	215
HDT B (°C) (Ensayo de baja)	75	220
Coefficiente de expansión térmica, paralelo (mm/mm°C)	11359	20-30
Conductividad térmica (W/m·K)		0.36
Calor específico J/(Kg·K)		950
Propiedades eléctricas	Ensayo ISO	Valor
Índice comparativo de seguimiento	IEC 60112	425
Resistividad volumétrica (Ohm·m)	IEC 60093	1E14
Constante dieléctrica (100 Hz)	IEC 60250	4
Constante dieléctrica (1 MHz)	IEC 60250	4
Factor disipador (100 Hz)	IEC 60250	12
Factor disipador (1 MHz)	IEC 60250	150
UL Categorías	Ensayo ISO	Valor
Categoría de inflamabilidad (1.5 mm)	UL94	HB
Índice de temperatura relativa (1.5 mm)	UL746B	
Impacto mecánico sin impacto (°C)		130
Impacto mecánico con impacto (°C)		125
Eléctricas (°C)		130

3.2. Máquina de inyección

Para la fabricación de las probetas de ensayo se ha utilizado la máquina de inyección DEU 250H55 mini VP la cual, puede contemplarse en la figura 41. Dicha máquina en líneas generales está compuesta de una unidad de cierre, inyección, potencia y control.



Figura 41. Máquina inyectora DEU 250H55 mini VP.

3.2.1. Unidad de inyección

Compuesta por un cilindro rodeado por una sistema de calefacción en cuyo interior se dispone un husillo el cual, puede moverse longitudinalmente y girando sobre sí mismo permitiendo, el avance e inyección del polímero. En uno de los extremos del cilindro se presenta la tolva para alimentar la máquina inyectora justo al lado del panel que permite el control y ajuste de los parámetros de la máquina. En el otro lado del cilindro, se encuentra la boquilla de inyección que conecta en cada ciclo con la unidad de cierre.

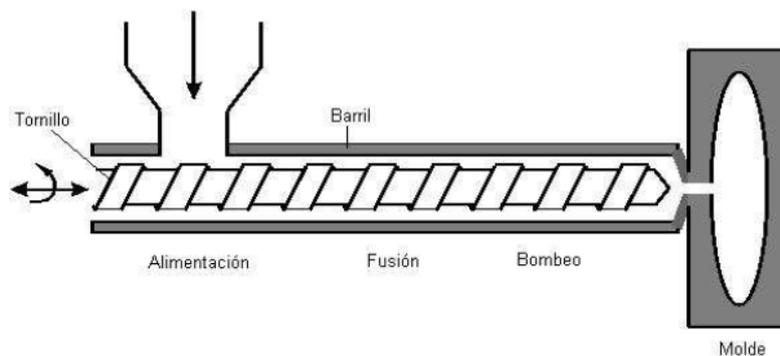


Figura 42: Esquema general de la unidad de inyección.

El polímero entra por la tolva de alimentación y se funde por el calor aplicado por las resistencias al barril y por fricción debido al rozamiento del material sin fundir con las paredes del husillo. Cuando el material llega a la boquilla el tornillo para y avanza comportándose como un pistón. En la figura 42 puede observarse una figura esquemática de la zona de inyección.

Tabla 8 Datos generales del sistema de inyección.

Diámetro nominal del husillo (mm)	20
Presión de inyección máxima (MPa)	210
Relación longitud/diámetro	20
Volumen máximo inyección, material PS (cm ³)	25
Fuerza máxima de cierre (KN)	250

3.2.2. Unidad de cierre

Compuesta por dos placas porta moldes, una fija y otra móvil formando una prensa. Las placas se dimensionan para mantenerse cerradas durante el proceso de inyección siendo este dato proporcionado en toneladas. Una imagen esquemática de dicha zona junto con el molde y probetas real obtenida puede contemplarse en la figura 43.

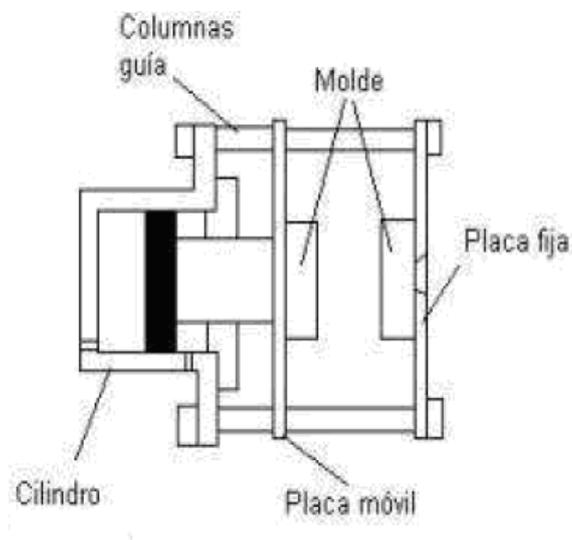


Figura 43. Unidad de cierre

3.2.3. Unidad de potencia

Sistema encargado del mover el husillo de la unidad de inyección y el cierre de las placas del molde formado por un motor eléctrico con reductora de engranajes. El sistema eléctrico, se emplea en máquinas pequeñas y tiene como principal inconveniente que los grandes momentos de arranque puede ocasionar problemas cuando se usen husillos de pequeño diámetro y a que debido al rango limitado de velocidades que proporciona puede empeorar la calidad de las piezas.

3.2.4. Unidad de control

Esta unidad actúa como el cerebro de la máquina inyectora y está formada por un sistema de control que permite, mediante programación controlar la secuencia del ciclo inyector. Los sensores dispuestos en unidad inyectora transmiten la información a la unidad de control permitiendo mantener los parámetros fijados. En la figura 44 presentamos una imagen con el detalle de dicha zona.



Figura 44: Unidad de control de la Máquina inyectora DEU 250H55 mini VP.

3.3. Analizador dinámico – mecánico (DMA)

Para la medida de la evolución del módulo de almacenamiento, pérdida y factor de pérdida así como en la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g), se ha empleado el analizador DMA Q800 de TA Instrument cuyas principales características son [22]:

Tabla 9. Características principales del equipo DMA Q800 TA.

Fuerza Máxima	18 N	Fuerza Mínima	0,0001 N
Resolución de Fuerza	0,00001N	Resolución de Deformación	1 nm
Rango de Módulo	$10^3 \times 10^{12}$ Pa	Precisión de Módulo	$\pm 1\%$
Sensibilidad de tangente	0,0001	Resolución de tangente	0,00001
Rango de frecuencia	0,01 a 200 Hz	Rango de Deformación dinámica	± 0.5 a 10000 μm
Rango de Temperatura	-150 a 600°C	Ritmo de Calentamiento	0,1 a 20°C/min
Ritmo de Enfriamiento	0,1 a 20°C/min	Estabilidad Isotérmica	$\pm 0,1^\circ\text{C}$

3.3.1. Partes fundamentales del equipo DMA Q800

- a) 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.
- b) 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.
- c) 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.
- d) 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.
- e) 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.

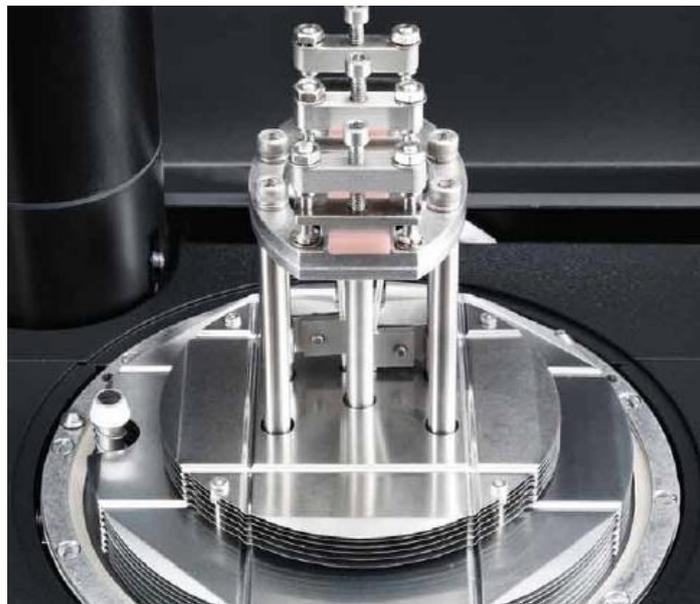


Figura 45. Configuración de las mordazas en un ensayo a flexión a 3 puntos.

- f) 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. En la figura 45 puede observarse una foto detalle de esta parte del equipo.
- g) 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.
- h) 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. En la figura 46 puede observarse una imagen con el esquema general del armazón y de los subsistemas que alberga.

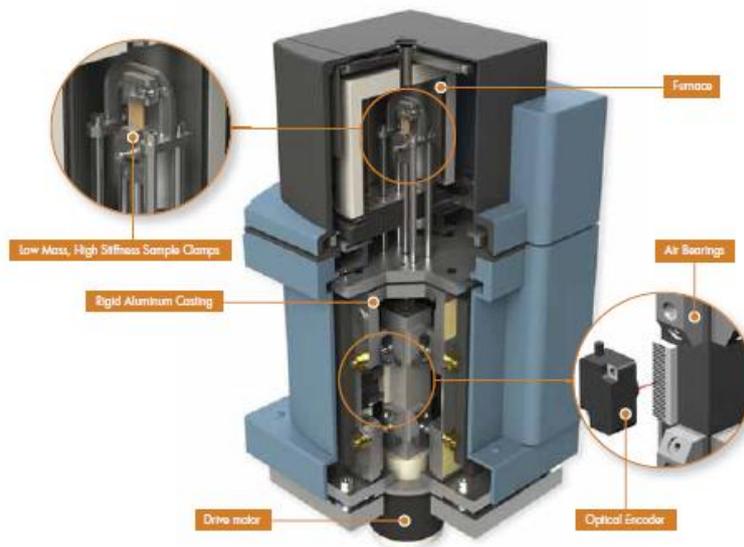


Figura 46: Esquema general de un equipo DMA.

3.3.2. Modos de operación

Dependiendo del tipo de información que deseemos obtener, el DMA Q800 es capaz de trabajar con diferentes modos de ensayo [22, 23]:

- 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.

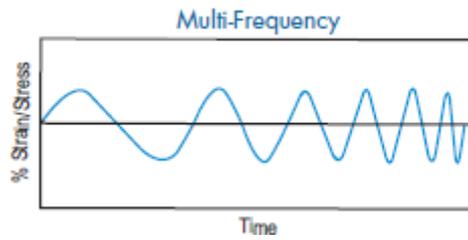


Figura 47. Variación de la tensión/deformación respecto al tiempo en el modo multifrecuencia.

- 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.

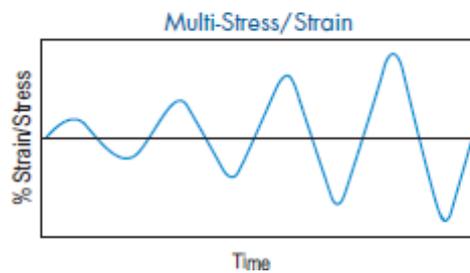


Figura 48. Variación de la tensión/deformación respecto al tiempo en el modo multitensión.

- 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.

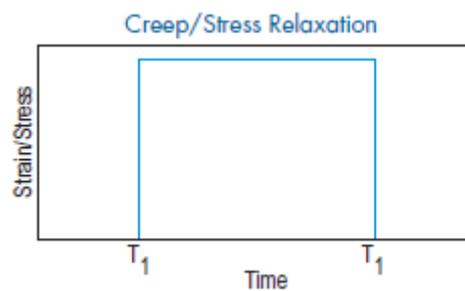


Figura 49: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo creep (relajación de tensiones).

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

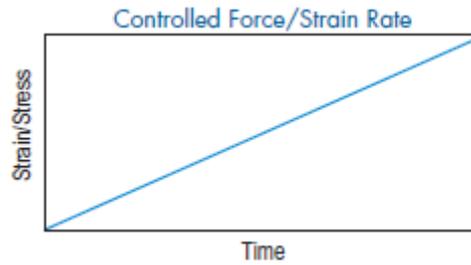


Figura 50: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo rampa de tensión deformación.

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

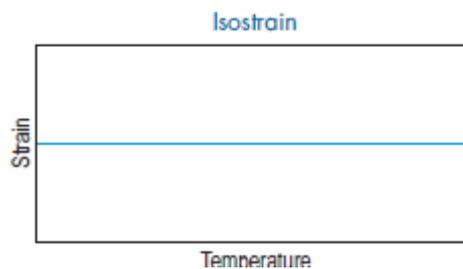


Figura 51: Variación de la tensión/deformación con respecto al tiempo en el modo tensión deformación constante.

3.3.3. 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 [22, 23]:

- *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 axial para polímeros, que experimentan un ablandamiento excesivo para temperaturas superiores a T_g . Para evitar efectos indeseados provocados por el esfuerzo de cizalla 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 $L/e > 10$ (L longitud y e 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 $L / e > 10$ en las dimensiones de la probeta.

- *Flexión en viga empotrada*. Este modo de deformación es muy parecido al anterior, con la diferencia de que solo 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 $L / e > 10$.



Figura 52: Modo de flexión en tres puntos (izquierda) y viga biempotrada (derecha).

3.4. Calorímetro de barrido diferencial (DSC)

La determinación de las curvas mediante la técnica de Calorimetría de barrido diferencial (DSC) se ha realizado mediante el dispositivo DSC-822 Mettler Toledo el cual, puede observarse en la figura 53. Las características principales de este equipo son [24]:

- Intervalo de temperatura: $-150 - 700^{\circ}\text{C}$.
- Exactitud térmica: $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.
- Reproducibilidad térmica $< 0,1^{\circ}\text{C}$.
- Velocidad de calentamiento de 0 a $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$. en incrementos de $0,01^{\circ}\text{C}$.
- Tiempo de respuesta $< 2,3$ s.
- Resolución: $0,04$ W.
- Temperatura modulada.
- Software STARe.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador de gases de purga.



Figura 53. Calorímetro de barrido diferencial DSC-822 Mettler Toledo.

3.5. Analizador termogravimétrico

Para realizar el estudio de la pérdida de masa en las probetas se ha utilizado el analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo [25].



Figura 54. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo

Cuenta con las siguientes características:

- Horno horizontal, con un rango de temperatura desde ambiente hasta 1600 °C.
- Exactitud térmica de $\pm 0,5$ °C.
- Reproducibilidad térmica de $\pm 0,3$ °C.
- Carga máxima de 1 g, tras el tarado.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor

- Resolución de 0'1 μg
- Deriva de la línea de base < 2 μg
- Robot automuestreador de 34 posiciones
- Controlador automático de gases de purga, de 0 a 200 ml/min.

El analizador puede acoplarse a un detector para el análisis de los gases desprendidos. Para ello se cuenta con un:

- 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.

3.6. Microscopio electrónico de barrido

El Microscopio electrónico de barrido S-3500N de HITACHI está configurado para obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable. Asimismo, está capacitado para obtener buenos resultados a bajo voltaje, lo que permite en algunos casos (ciertas muestras biológicas, polímeros, aleaciones ligeras,...) evitar el pretratamiento de las muestras. Dispone de un sistema criogénico para la preparación y acondicionamiento de muestras, especialmente las biológicas, lo que constituye una alternativa a los métodos de preparación tradicionales. El microscopio [26] cuenta con:

- Cañón de electrones con un voltaje acelerador de 0,5 a 30 kV, ajustable por pasos.
- Fuente de electrones con filamento de W, polarización automática y alineamiento electrónico del cañón.
- Sistema de lentes con supresión de histéresis. Corriente de sonda con ajuste manual o automático, ajustable de 1 pA a 1 mA. Corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- Movimientos motorizados en los ejes X e Y.
- Resolución de imagen de electrones secundarios de al menos 3,0 nm, en modo de alto vacío.
- Resolución de imagen de electrones retrodispersados de al menos 5,0 nm, en modo de presión variable. Este detector trabaja en modo composicional o topográfico.
- Rango de magnificación desde 18x hasta 300.000x, en más de 60 etapas.
- Cámara infrarroja
- Sistema de vacío con control de evacuación, provisto de una bomba difusora y dos bombas rotatorias.
- Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino. Rastreo automático del foco.



Figura 55. Microscopio electrónico de barrido S-3500N de HITACHI

Para que las muestras resistan el choque de electrones del microscopio contra su superficie, será necesario hacer uso del *metalizador* que acompaña al sistema HITACHI y que así las probetas queden protegidas. Dicho subsistema cuenta con:

- Anillos para metalizar con oro, oro-paladio y platino.
- Tamaño de grano inferior a 5 nm
- Incremento de la temperatura inferior a 10 °C
- Uniformidad en el recubrimiento mejor del 10 %



Figura 56. Sistema de metalización SC7610 de Quorum Technologies

4. Proceso experimental

En este apartado van a ser expuestos todos los pasos previos que han sido necesarios para llegar a una obtención resultados. Vamos a empezar comentando el proceso de elaboración de las probetas y terminaremos mostrando en qué condiciones han trabajado todos los dispositivos analizadores de las muestras.

4.1. Preparación de las probetas

Para la preparación del presente estudio se han realizado un conjunto de probetas de los tres materiales a ensayar, a los cuales nos vamos a referir a partir de ahora con la siguiente nomenclatura:

- **Ultradur® B 4520 → G0**
- **Ultradur® B 4300 G4 → G4**
- **Ultradur® B 4300 G10 → G10**

Las piezas se han elaborado partiendo de la granza suministrada por la compañía BASF y empleando la inyectora definida en el apartado 3.2. En la siguiente imagen se muestra la pieza que fabricamos y a partir de la cual se obtienen las probetas que estudiamos.

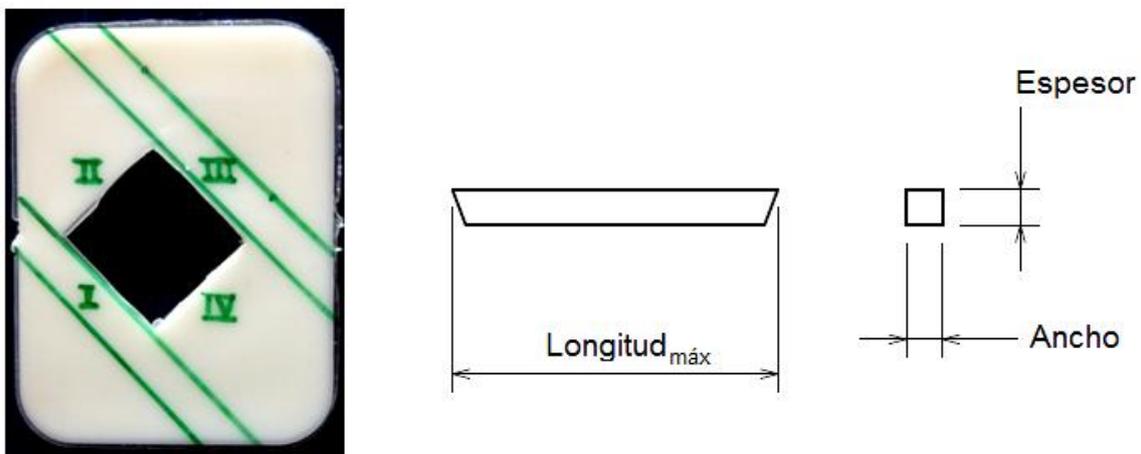


Figura 57. Pieza de PBT

En la fotografía superior aparecen marcadas en color verde sobre la superficie de la pieza las probetas que va a ser estudiadas. Además, se ha definido cada una de las caras con números romanos para poder diferenciarlas. La inyección de PBT en el molde empieza por las caras I y II, mientras que las últimas caras en terminar de formarse serán la III y la IV. Así pues, I y II compartirán propiedades de la misma forma que lo harán III y IV. Por tanto, bastará con realizar el estudio sobre las caras I y III y analizar los resultados obtenidos para ver las similitudes o diferencias que aparecen entre ellas.

Es preciso indicar que en este estudio se utilizaron cinco piezas de cada uno de los materiales, por lo que también hubo cinco muestras de cada una de las caras para G0, G4 y G10. Como ejemplo, presentamos las de G4, y en ellas se observa que a cada pieza le ha sido asignada una numeración que nos permite referenciarlas.



Figura 58. Piezas de G4.

Una vez que se han cortado las piezas y obtenido las probetas, se procede a determinar sus dimensiones mediante la realización de cinco mediciones (longitud, ancho y espesor). En las tablas siguientes se presentan las magnitudes promediadas.

Tabla 10. Parámetros de las probetas de G0

Material	Muestra	Cara	Longitud _{máx} (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
G0	B1	I	29,61	3,08	4,20
		III	35,31	3,12	4,09
	B2	I	29,85	3,30	4,09
		III	36,85	3,67	3,99
	B3	I	30,46	3,27	4,09
		III	36,62	3,64	4,03
	B4	I	33,27	2,94	4,11
		III	37,62	2,88	4,11
	B5	I	30,92	3,21	4,17
		III	37,43	3,97	4,16

Tabla 11. Parámetros de las probetas de G4

Material	Muestra	Cara	Longitud _{máx} (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
G4	1400B	I	32,52	3,98	3,98
		III	37,32	3,43	3,90
	1500B	I	30,52	3,84	3,91
		III	37,75	3,60	3,95
	1600B	I	31,88	3,15	3,89
		III	35,72	3,08	3,81
	1700B	I	32,51	4,11	3,91
		III	38,04	3,89	3,92
	1800B	I	30,87	3,16	3,87
		III	36,31	3,19	3,83

Tabla 12. Parámetros de las probetas de G10

Material	Muestra	Cara	Longitud _{máx} (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
G10	B400	I	32,47	3,66	3,88
		III	37,63	2,88	3,87
	B500	I	31,69	3,82	3,92
		III	34,65	3,01	3,87
	B600	I	30,81	3,31	3,85
		III	37,28	3,18	3,89
	B700	I	30,47	3,45	3,90
		III	37,66	4,15	3,94
	B800	I	30,30	2,74	3,85
		III	37,72	3,51	3,87

4.2. Microscopio electrónico.

Antes de llevar a cabo el estudio de las probetas con el DMA fue necesario tomar fotografías de ellas con el objetivo de visualizar la disposición de las fibras de vidrio en la matriz polimérica. Sin embargo, antes de introducir las probetas en el microscopio electrónico de barrido será conveniente proceder a su recubrimiento con platino, utilizando el metalizador. La probeta, tras la metalización, quedará como en la imagen siguiente.



Figura 59. Probeta tras la metalización.

Los parámetros de trabajo para la observación de las probetas con el microscopio electrónico de barrido fueron:

- Modo de operación: electrones retrodispersados (BSE)
- Magnificación: 20x
- Voltaje (HV): 25kV
- Distancia de trabajo (WD): 15mm
- Escala: 1000 μ m

Una vez definidos dichos factores, se procederá a la toma de imágenes, las cuales se muestran junto con su análisis en el apartado 5.4.2. del presente proyecto.

4.3. Analizador dinámico mecánico (DMA)

Se empleó el equipo Q800 de TA Instrument descrito en el punto 3.3 para los tres materiales objeto de estudio.

La determinación de la temperatura de transición vítrea, módulo de almacenamiento, factor de pérdida, etc... de los materiales ensayados fue realizada mediante 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 (single cantilever).
- Amplitud de la deformación: 10 μ m
- Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- Rango de temperaturas: 25 – 245 °C.
- Pendiente de la rampa de temperatura: 3 °C/min.
- Frecuencia: 1 Hz.
- Coeficiente de Poisson: 0,3.
- Se realizaron cinco ensayos para las caras I y III de cada material y después se obtuvieron los valores medios.

Los resultados obtenidos, junto con su análisis, se encuentran en el apartado 5.1.

4.4. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Se utilizó el equipo DSC Mettler Toledo DSC-822, descrito previamente en el apartado 3.4, acoplado a una unidad de control de enfriamiento.

Los ensayos se realizaron en atmósfera inerte, con un flujo constante de 50 ml/min de N₂. La configuración para el programa utilizado se describe a continuación:

- Rampa de temperatura, de 0 a 265°C (10°C/min).
- Periodo isoterma, a 265°C (5 min).
- Rampa de temperatura, de 265 a 0°C (10°C/min).
- Periodo isoterma, a 0°C (5 min).
- Rampa de temperatura, de 0 a 265°C (10°C/min).

Es preciso destacar que sólo nos hemos centrado en el primer ensayo (o primera rampa), puesto que en él no se borra el historial térmico del material. Si sólo nos hubieran interesado las propiedades, hubiéramos escogido el segundo calentamiento para hacer el análisis.

Respecto a su masa, indicar que todas las muestras analizadas tenían un peso que oscilaba entre los 10 y los 15mg.

Los procesos de fusión y cristalización de polímeros son uno de los estudios o análisis más corrientes de la técnica de calorimetría DSC. En la figura 60, se observa como las curvas del calor específico a presión constante, c_p , y en función de la temperatura permiten localizar las temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión del polímero. Por otra parte, las curvas de calorimetría nos informan de las áreas o incrementos de entalpía de cristalización y de fusión que sufre el polímero.

Al efectuar desde la fusión un enfriamiento lento el polímero cristaliza en su totalidad y por esta razón al proceder a registrar el calor específico c_p correspondiente al calentamiento no se detecta ningún pico exotérmico. Sin embargo, si se efectúa un enfriamiento brusco se obtiene un polímero totalmente amorfo, de tal forma que al calentar la muestra, como se observa en la gráfica, surge un pico de cristalización exotérmico antes del pico de fusión del material. Calculando el área de ambos picos determinaremos el calor involucrado en los procesos de cristalización y fusión del polímero [27].

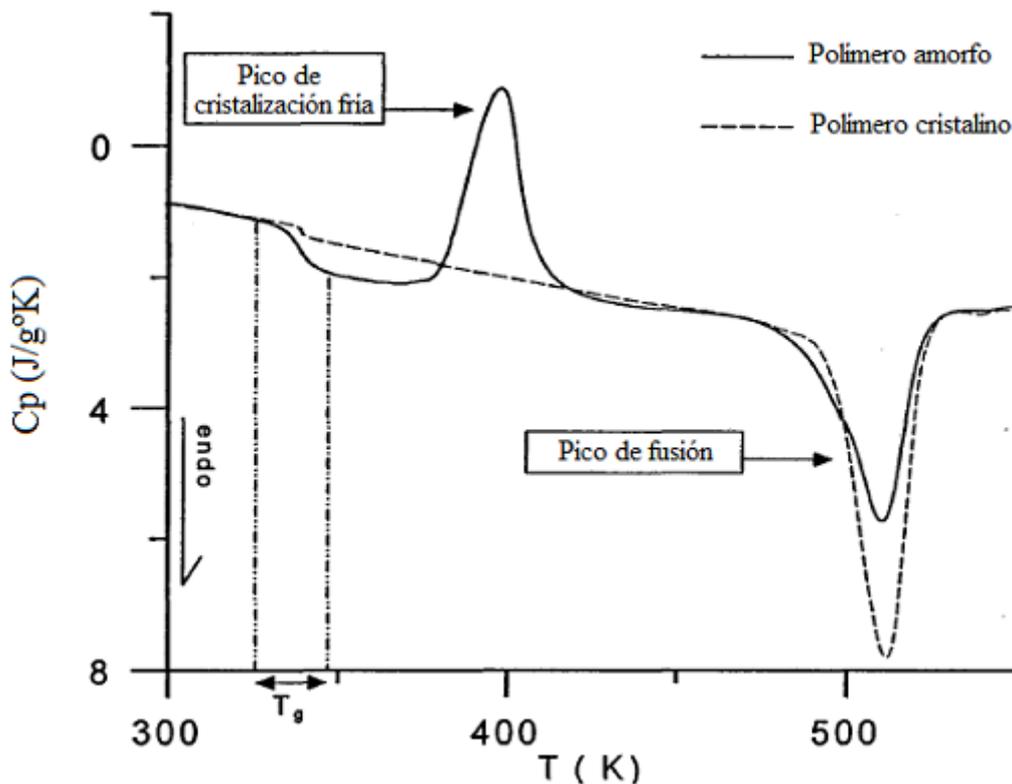


Figura 60. Curvas de cristalización y fusión para polímero amorfo y cristalino

A continuación, se muestra el termograma para el polímero G0, obtenido mediante DSC, donde podemos apreciar los parámetros térmicos que se analizan en el apartado 5.2.: temperatura de transición vítrea (T_g), energía de cristalización fría (ΔH_c) y energía de fusión (ΔH_m).

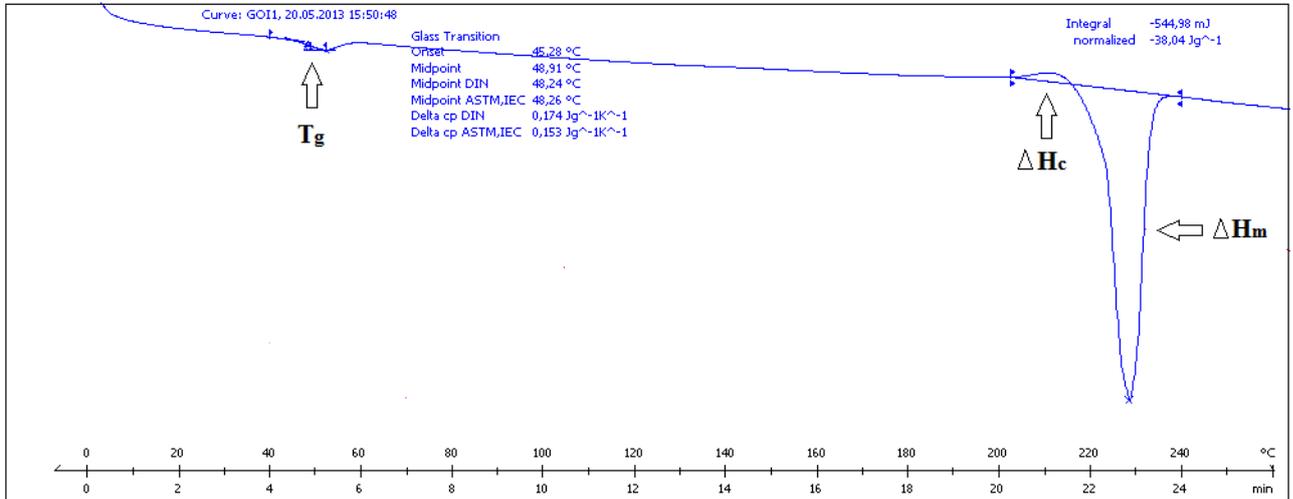


Figura 61. DSC de las muestras de la cara I de G0

Podemos destacar que el pico correspondiente al proceso de cristalización fría transcurre inmediatamente antes de que suceda la fusión de los cristales del polímero.

De las curvas mostradas arriba, también se obtuvo la temperatura de transición vítrea y se determinó 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 [22]. Para ello, se realizan tangentes a las secciones de la curva de calentamiento por debajo y por encima de la temperatura de transición vítrea. La tangente de inflexión en el salto que se produce durante la transición vítrea, corta a las dos tangentes anteriores proporcionando la temperatura de transición vítrea extrapolada inicial (Onset) y la final (End). El punto medio se calcula en el salto (figura 62).

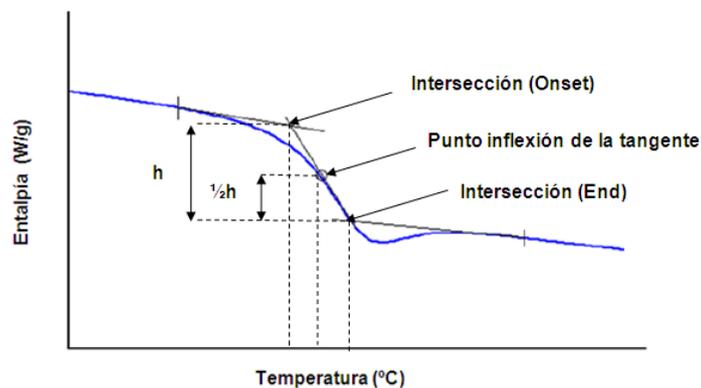


Figura 62. Determinación de la temperatura de transición vítrea (Midpoint).

4.5. Termogravimetría

La realización del ensayo de termogravimetría se realizó con un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo, expuesto en 3.5.

El estudio de pérdida de masa ha sido llevado a cabo exclusivamente para los materiales que presentan fibra de vidrio, es decir, para G4 y G10. Sin embargo, también se ha analizado G0 con la intención de conocer si la presencia de fibra de vidrio retrasa, o no, la temperatura de descomposición calculada con el onset. Los parámetros para el cálculo de la pérdida de masa quedarán definidos de la siguiente manera:

- Rango de temperatura: $T^a_{\text{ambiente}} - 800\text{ °C}$
- Rango donde se produce la pérdida de masa: 200 – 700 °C
- Pendiente de la rampa: 20 °C/min
- Atmósfera: aire a 50 ml/min

A continuación, en la figura 63 se presenta uno de los casos obtenidos con el analizador. La leyenda de la imagen muestra la cantidad de masa perdida por la muestra, concretamente PBT, en porcentaje y en unidades de masa. Así pues, la diferencia de dicha pérdida con el 100% o con el peso total de la muestra, indicado también en la leyenda, será la cantidad de fibra de vidrio que queda como “residuo”. Todos los resultados serán presentados en el apartado 5.3.

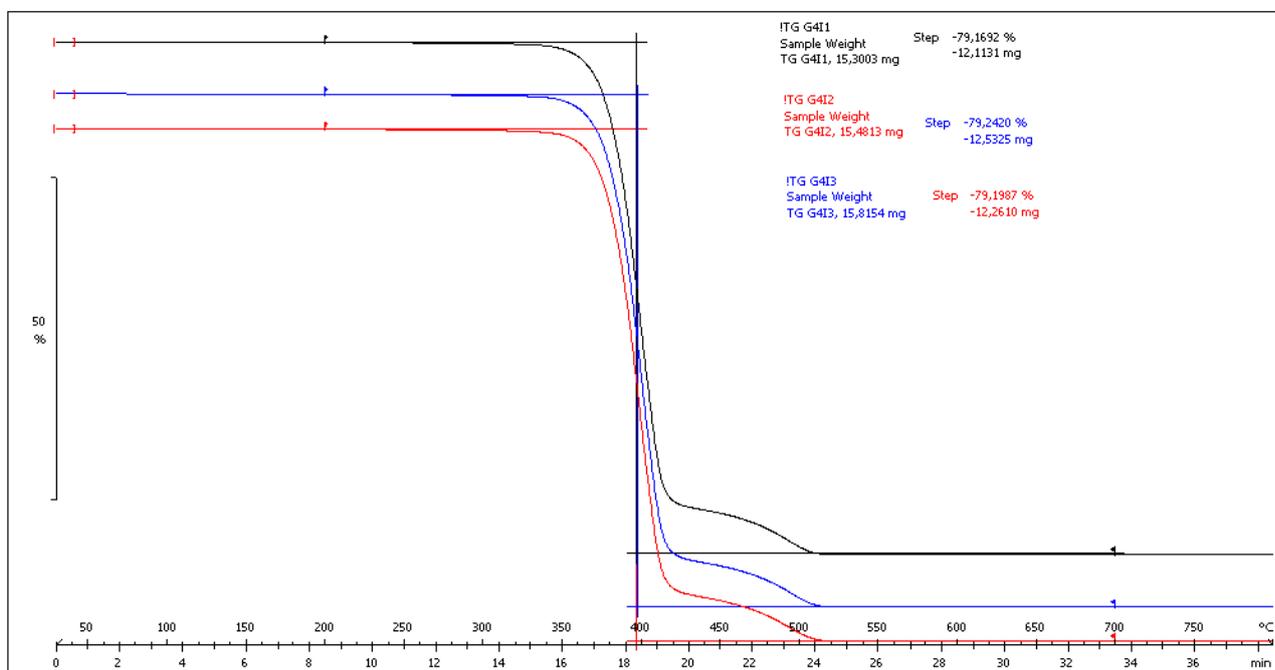


Figura 63. TG de las muestras de la cara I de G4

5. Análisis y discusión de resultados

En este apartado van a ser expuestos los resultados obtenidos tras someter a nuestros materiales de trabajo (G0, G4 y G10), a los distintos ensayos que han sido presentados en puntos anteriores. La siguiente figura muestra un esquema de los mecanismos utilizados durante dicho análisis, además de los parámetros que han sido estudiados.

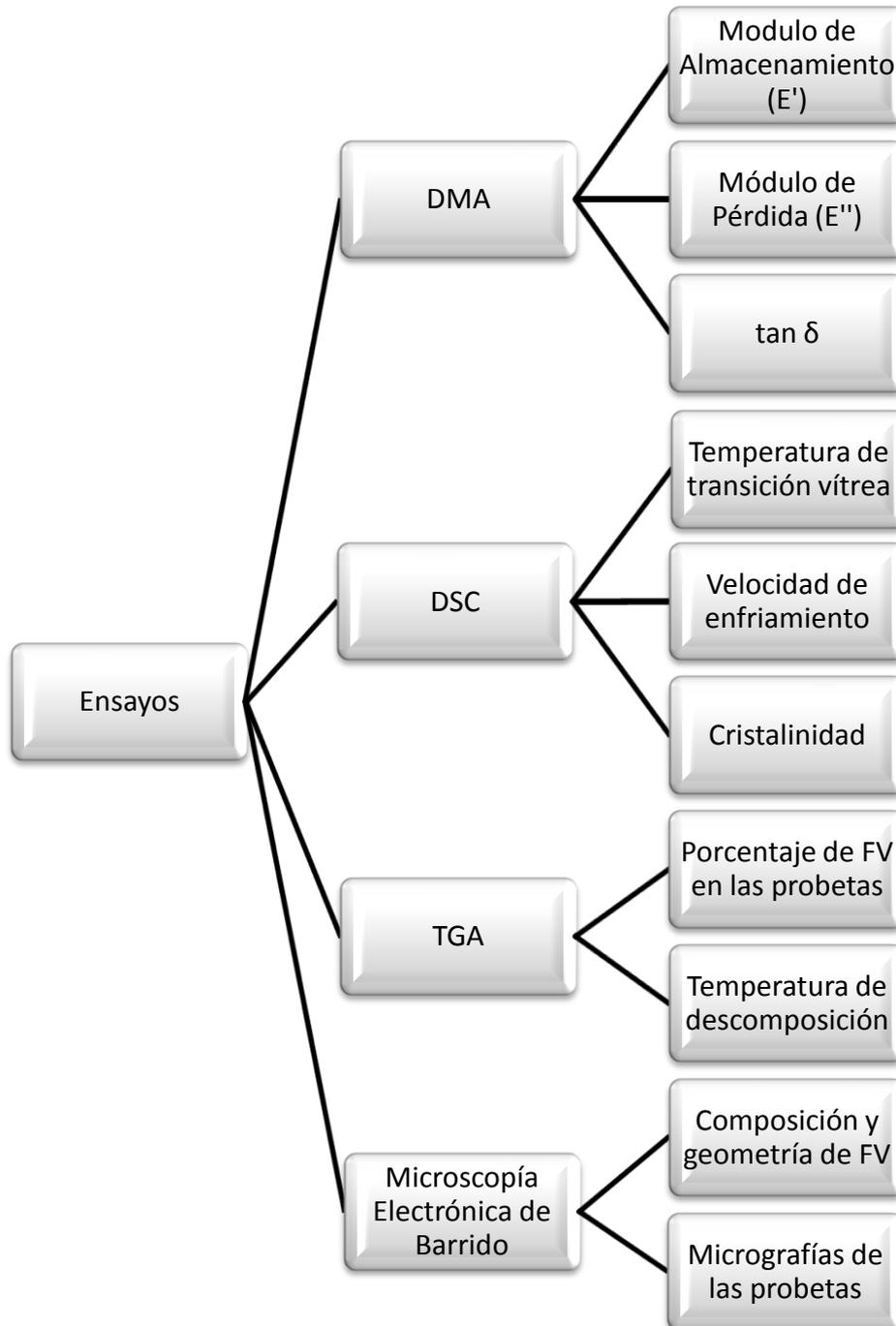


Figura 64. Esquema de las Técnicas de Análisis

5.1. Análisis dinámico mecánico (DMA)

Durante el desarrollo de este proyecto, el análisis dinámico mecánico se ha realizado tantas veces para cada cara de cada uno de los materiales (G0, G4 y G10) como muestras poseíamos, en este caso, cinco. Como resultado de ello, hemos estudiado y determinado, no sólo la temperatura de transición vítrea (T_g), sino también los parámetros que se presentan a continuación:

- Módulo de almacenamiento (E')
- Máximo del módulo de pérdida (E'')
- Máximo del valor de pérdida ($\tan \delta$)

En la siguiente tabla mostraremos los resultados medios de las T_g para las probetas analizadas, no obstante, hay más factores que deben ser tenidos en cuenta. Por ello, van a ser expuestos en otros cuadros resumen más adelante para poder profundizar sobre cuál es su significado y qué suponen sus valores para nuestros materiales.

Tabla 13. Cuadro Resumen de las temperaturas de transición vítrea para los materiales de estudio.

Material	Cara	Onset del módulo de almacenamiento ($^{\circ}\text{C}$)	Máximo del módulo de pérdida ($^{\circ}\text{C}$)	Máximo $\tan \delta$ ($^{\circ}\text{C}$)
G0	I	$36,93 \pm 1,91$	$48,48 \pm 2,25$	$54,16 \pm 1,43$
	III	$37,63 \pm 1,96$	$49,19 \pm 1,81$	$54,91 \pm 1,57$
G4	I	$41,86 \pm 0,91$	$57,45 \pm 0,66$	$61,12 \pm 0,40$
	III	$42,06 \pm 0,84$	$56,06 \pm 1,55$	$60,08 \pm 1,30$
G10	I	$42,09 \pm 0,52$	$58,45 \pm 0,41$	$61,50 \pm 0,70$
	III	$42,26 \pm 0,58$	$58,27 \pm 0,94$	$61,45 \pm 0,62$

Una vez que han sido obtenidos estos datos, es necesario analizarlos en profundidad, puesto que se pueden hacer estudios comparativos, por una parte, entre los distintos materiales, y por otra, entre las caras del mismo material. Ambos casos van a ser desarrollados a continuación, debido a que es de gran importancia para este proyecto tanto conocer si existen diferencias entre las caras I y III del mismo material y por qué, como las desigualdades entre las propiedades mecánicas de los distintos materiales.

El procedimiento a seguir a partir de este momento, va a ser siempre el mismo. Vamos a ir exponiendo en primer lugar qué diferencias se aprecian entre las distintas

caras del mismo material, y una vez hechos todos los supuestos, pasaremos a desarrollar qué sucede con las propiedades pertenecientes a las mismas caras de los G0, G4 y G10.

Igualmente, es preciso indicar que sólo se van a mostrar y explicar los resultados relativos a $\tan \delta$ y a E' . La razón por la cual se ha tomado esta decisión es, que al estar $\tan \delta$ relacionada con la viscoelasticidad y E' con la elasticidad del material, los resultados quedan lo suficientemente definidos (ver ec.29) y no es necesario incluir la información sobre pérdidas que aporta E'' .

5.1.1. Módulo de Almacenamiento (E')

Para estudiar como varía el módulo de almacenamiento (E'), vamos a mostrar en la siguiente tabla un resumen de los resultados obtenidos en el DMA y así, utilizarlos como valores representativos a la hora de construir los gráficos. Los factores que nos aportan la información que necesitamos serán: la temperatura de transición vítrea del material (T_g), la temperatura de fusión (T_f), el valor del módulo de almacenamiento al inicio del ensayo, los valores de E' a unas temperaturas que han sido fijadas de forma que siempre se analice durante todo el proceso que sucede en esos puntos concretos, y finalmente, la caída o pérdida de módulo ($\Delta E'$) que se produce entre las temperaturas de 30 y 200°C.

Tabla 14. Propiedades de E'

		PROPIEDADES				
		Módulo Almacenamiento E'				
Material	Cara	T_g Onset (°C)	T_f (°C)	E' (T =30°C) (MPa)	E' (T=200°C) (MPa)	$\Delta E'_{30-200^\circ\text{C}}$ (MPa)
G0	I	36,97±1,92	220,31±0,48	1703,7±114,5	101,96± 6,38	1601,8±108,4
	III	37,64±1,96	219,45±0,64	1977,1±128,5	110,33± 7,42	1866,8±124,7
G4	I	41,87±0,91	219,48±0,41	2507,8±201,1	419,52±39,26	2088,3±172,3
	III	42,06±0,85	220,52±0,90	3109,4±298,9	452,24±54,28	2657,1±266,9
G10	I	42,09±0,53	220,37±0,12	4147,7±242,6	719,36±29,77	3428,4±255,9
	III	42,26±0,58	220,41±0,46	5116,8±265,7	913,85±37,81	4202,9±260,3

- **G0 (Polímero Puro). Comparativa de sus caras.**

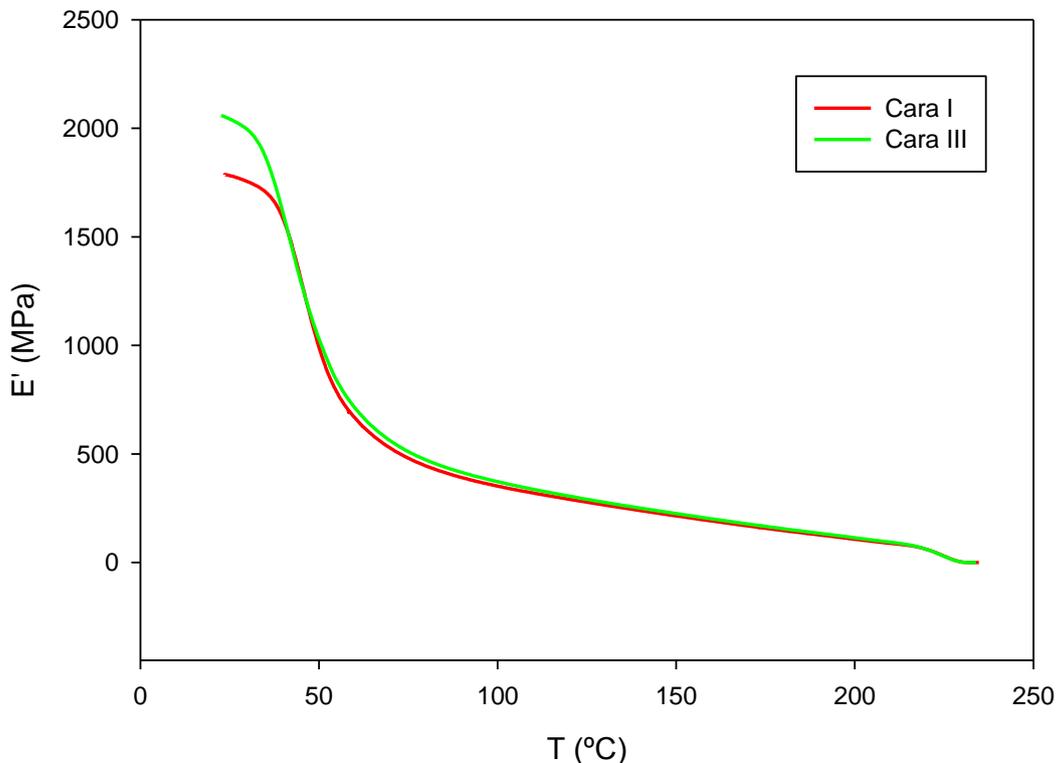


Figura 65. Comparativa de las caras de G0 en función de E' y T

En la figura 65 se muestran los resultados de la representación de los valores del módulo de almacenamiento (E') de G0 con respecto a la temperatura, en función de la cara de estudio del material. En la imagen podemos advertir como, al inicio del ensayo, la cara III presenta un valor de E' (2059,38MPa) mayor que el de la cara I (1786,32MPa). Concretamente, la diferencia entre ambas caras es de un 13,26%. Dicha variación no la puede provocar la fibra de vidrio puesto que G0 está compuesto únicamente de PBT, así que debe ser causada por la cristalinidad y la orientación del material durante el enfriamiento de la pieza.

Si continuamos con el análisis de las curvas, el siguiente parámetro a comentar es la temperatura de transición vítrea, Tg. La tabla 14 nos muestra los valores exactos para la cara III (37,64°C) y la cara I (36,97°C). El hecho de que la cara III tenga un valor de temperatura más elevado que la cara I indica que las cadenas de polímeros alojadas en III presentan menos facilidad de movimiento, y es por lo que requieren mayor temperatura para pasar del estado vítreo al gomoso.

Observando la figura de nuevo, nos percatamos de que se produce un salto de valores entre el principio y el final de las curvas, es lo que denominamos “caída del módulo de almacenamiento” ($\Delta E'$). Analizando los resultados entre 30 y 200°C, notamos que se produce una pérdida en el almacenamiento de un 93,63% en la cara

I mientras que en la cara III es de un 94,1%. Así pues, cuanto más se eleva la temperatura más descende el valor de E' .

Por otra parte, si observamos la zona elastomérica del gráfico, se advierte que ambas caras muestran valores similares, aunque la curva de la cara III permanece levemente por encima de la curva de la cara I. Así que, como se puede comprobar en bibliografía [28], la cara que presenta mayor valor en su zona plateau es también la más cristalina debido al movimiento de sus cristales poliméricos. En nuestro caso, se trata de la cara III.

Por último, sobre la temperatura de fusión, T_f , cabe mencionar que no se aprecia una diferencia notable entre la de la cara I ($220,31^\circ\text{C}$) y la cara III ($219,45^\circ\text{C}$).

- **G4 (PBT+20%FV) . Comparativa de sus caras.**

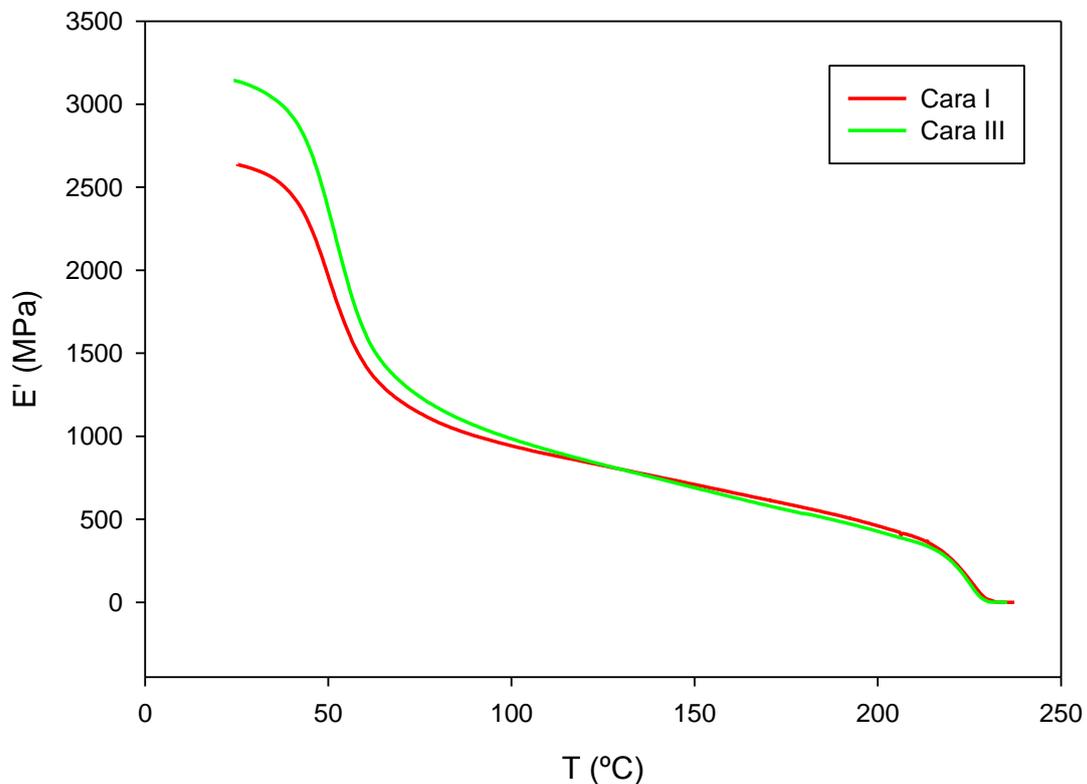


Figura 66. Comparativa de las caras de G4 en función de E' y T

Lo explicado para G0 resulta válido para este caso también, sin embargo, G4 presenta la particularidad de que se ha añadido un 20% de *fibra de vidrio* al PBT, y es un factor que influye en el aumento del valor de E' , de la T_g y de la cristalinidad.

Al inicio del ensayo, la cara III muestra un valor de E' , de 3142,87MPa, mayor que el de I, la cual solo es capaz de alcanzar los 2637,19MPa. Dicha variación de E' entre caras, al inicio del ensayo es de un 16,09%. Así pues, la cara III será capaz de resistir esfuerzos de mayores que la cara I y que, por supuesto, G0.

Si observamos la tabla 14, nos damos cuenta de que la cara III presenta un valor de Tg (42,06°C) mayor que el de la cara I (41,87°C), además de haber aumentado su valor entre 4 y 5 °C con respecto al ensayo de G0. De estos resultados podemos concluir que la adición de fibra de vidrio provoca un efecto rigidizante en el material, el cual necesita mayor aporte de calor para salir del estado vítreo que el que presenta el polímero puro y además, se mantiene la tendencia vista en el caso anterior donde la cara III muestra una temperatura más elevada que la cara I.

Con respecto a la diferencia del módulo de almacenamiento ($\Delta E'$) entre 30 y 200°C, dicha pérdida es de un 79,91% en la cara I y de un 82,98% en la cara III.

En este caso, cuando observamos la zona estable o elastomérica de la figura, notamos que se produce un cambio de tendencia en la curva de la cara III disminuyendo su valor y quedando por debajo de la de la cara I.

Finalmente, volvemos a apreciar que no se produce una diferencia notable entre la temperatura de fusión la de la cara I (219,48°C) y la cara III (220,52°C). Así que a la vista de estos resultados, podemos concluir que la adición de fibra de vidrio no influye en la temperatura de fusión a la hora de pasar del estado gomoso al líquido.

- **G10 (PBT+50%FV) . Comparativa de sus caras.**

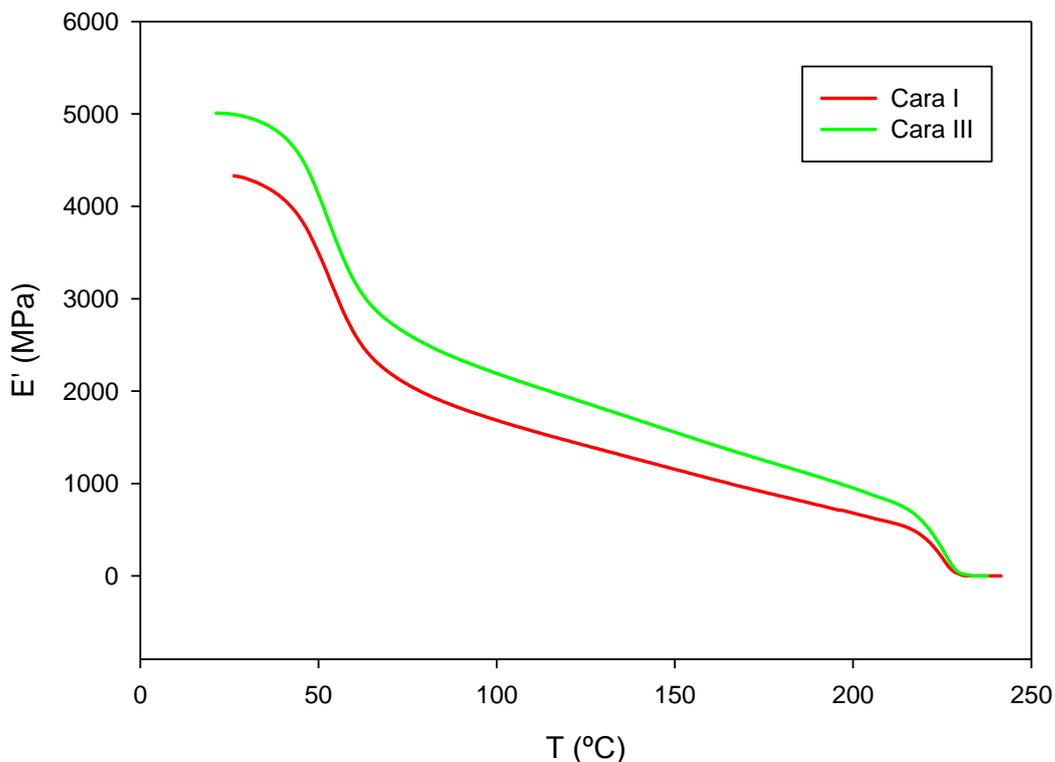


Figura 67. Comparativa de las caras de G10 en función de E' y T

La figura 67 muestra los resultados de representar los valores de E' con respecto a la temperatura en función de las caras estudiadas en G10. Observamos que al comienzo del ensayo, la cara III muestra un valor de E' (5007,57MPa) mayor que la cara I (4330,93MPa). Además, es visible el incremento del valor en el módulo de almacenamiento, respecto a G0 y a G4, debido a la adición del 50% de *fibra de vidrio* al material base. Por otra parte la variación de E' entre caras al inicio del experimento es de un 13,59%.

Es en este caso las temperaturas de transición vítrea presentan valores muy próximos, esto es 42,09°C para la cara I y 42,26°C para la cara III. Por lo tanto, concluimos lo mismo que para G4.

También hemos de mencionar la pérdida de valor del módulo de almacenamiento ($\Delta E'$) entre 30 y 200°C. Concretamente dicha merma es de un 79,01% en la cara I y de un 78,25% en la cara III.

Por otra parte, en este caso se pone de manifiesto de forma más acusada la diferencia existente de la zona de elastomérica entre las dos caras estudiadas y, como justifica la bibliografía en [28], puesto que la cara III presenta valores mayores que I, también será más cristalina.

Respecto a la temperatura de fusión, comentar lo mismo que para los casos anteriores. Ésta mantiene la proximidad de sus valores para ambas caras; 220,37°C en la cara I y 220,41°C para la III, de forma que aunque se haya añadido más fibra de vidrio no hay cambio alguno en la transición del estado viscoso al líquido.

- **Comparativa de las caras I.**

Como se ve a continuación, en la figura 68 se presentan los resultados de la evolución del módulo de almacenamiento para las caras I de los tres materiales estudiados, en función de la temperatura. Debido al porcentaje de fibra de vidrio que contiene G10, éste posee un valor de E' mayor que G0 y que G4, concretamente es un 58,75% mayor que G0 y un 39,11% que G4 al inicio del ensayo. La misma razón se argumenta para la comparativa entre G4 y G0, siendo G4 un 32,26% mayor que G0. Luego llegamos a la conclusión de que: $E'_{G10} > E'_{G4} > E'_{G0}$.

Tabla 15. Comparativa E' (%). Cara I.

	Comparativa $\Delta E'_{30-200^\circ\text{C}}$ (%) Cara I
G10 vs G0	44,64
G10 vs G4	38,40
G4 vs G0	10,12

La segunda columna de la tabla anterior indica cuál es el porcentaje de la caída del módulo de almacenamiento, $\Delta E'$, existente en la cara de un material con respecto a la de otro. Así pues, advertimos cómo la pérdida de E' es más acusada en G10 respecto a G0 que en los demás casos. La razón es simple, cuanto más fibra de vidrio posee el material, mayor es el salto de E' entre el inicio y el fin del ensayo, por lo que concluimos que: $\Delta E'_{G10} > \Delta E'_{G4} > \Delta E'_{G0}$.

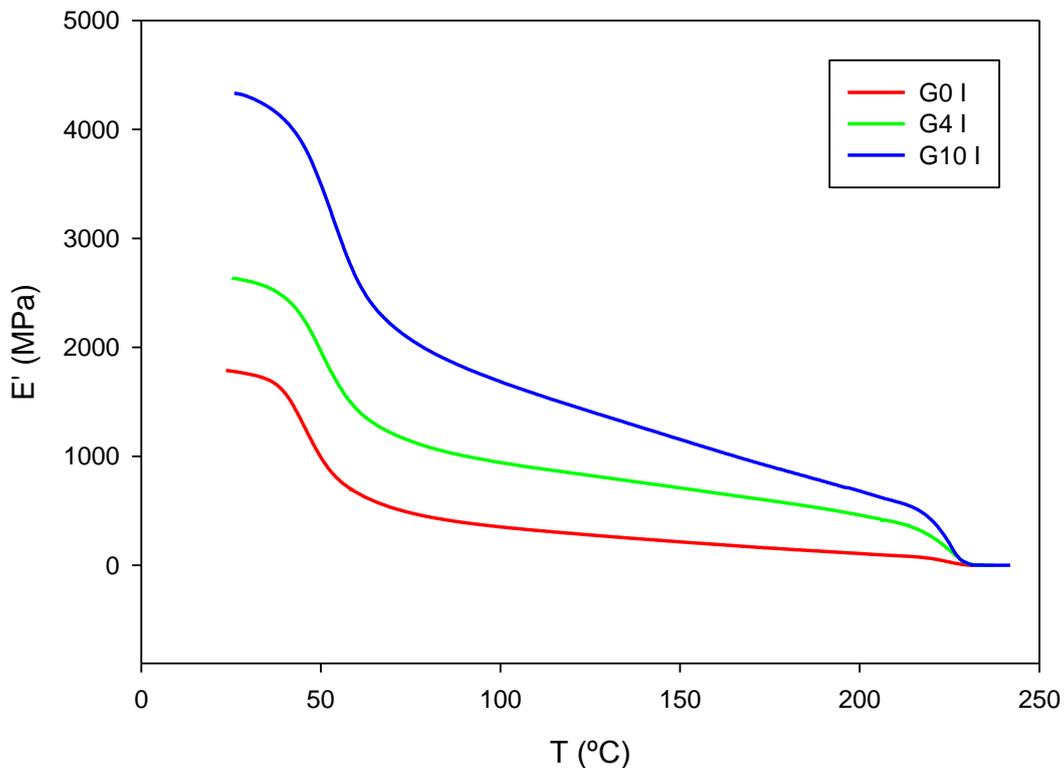


Figura 68. Comparativa de las caras I de los distintos materiales en función de E' y T.

Si tomamos en cuenta los valores presentados en la tabla 14, advertimos que aparece una diferencia en el valor de T_g , que oscila de 4 a 6 °C, entre G0 y los otros dos materiales, debido a que G4 y G10 poseen fibra de vidrio en su composición y es la razón de que necesiten mayor temperatura para realizar el cambio de estado vítreo a estado viscoso. Aparece también una pequeña diferencia de temperatura entre las T_g de G10 y G4. La conclusión es que $T_{g\ G10} > T_{g\ G4} > T_{g\ G0}$.

Por otra parte, notamos que a pesar de añadir fibra de vidrio al PBT, la temperatura de fusión, tiene valores muy semejantes para G10, G4 y G0, por lo que se puede afirmar que la fibra de vidrio no influye en el valor de T_f .

En cuanto a la cristalinidad, por tratarse de tres materiales con diferente composición, no podemos utilizar la misma condición para determinar la cristalinidad que para la comparativa entre las caras puesto que la fibra de vidrio influye en el valor del módulo de almacenamiento (E'). Así pues, utilizamos la técnica de DSC para estudiar la cristalinidad de las muestras.

- **Comparativa de las caras III.**

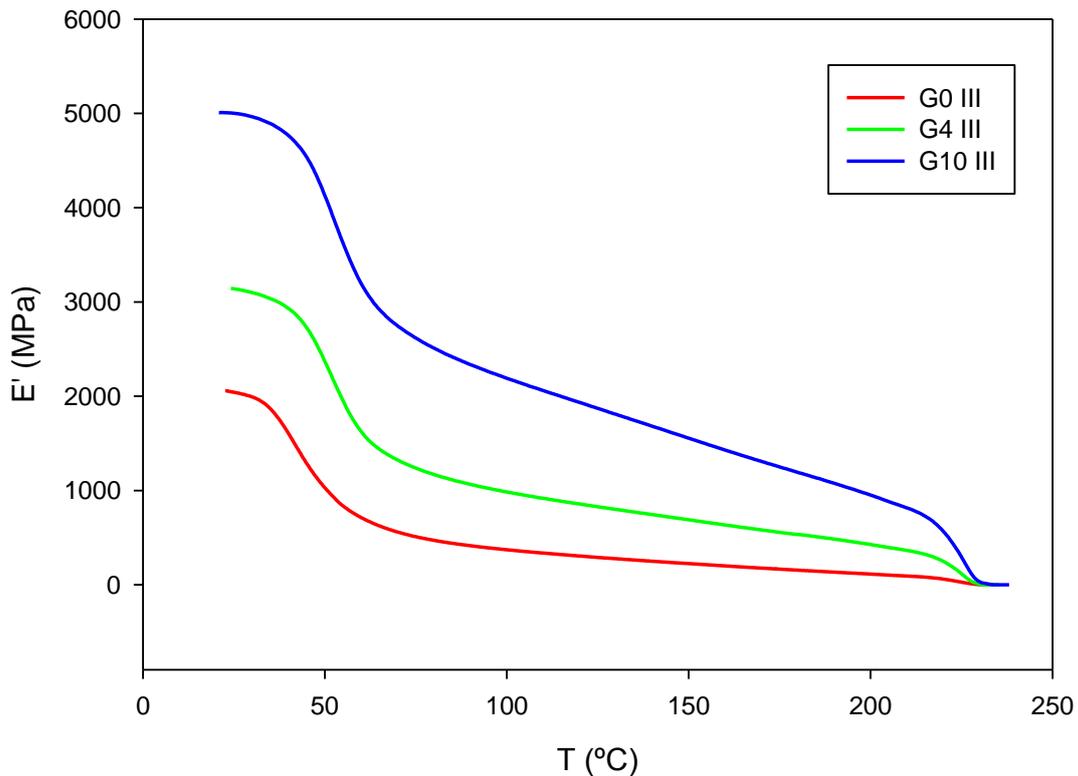


Figura 69. Comparativa de las caras III de los distintos materiales en función de E' y T.

En la figura 69 se muestran los resultados de la evolución del módulo de almacenamiento para las caras III de los materiales estudiados, en función de la temperatura

Como para el caso anterior, la representación anterior nos indica que G10 posee un valor de módulo de elasticidad mayor que G0 y que G4, y que además ese valor será un 58,87% mayor que G0 y un 37,24% mayor que G4. La diferencia entre G4 y G0 corresponde a un 34,47%.

Tabla 16 . Comparativa E' (%). Cara III.

	Comparativa $\Delta E'_{30-200^{\circ}\text{C}}$ (%) Cara III
G10 vs G0	46,60
G10 vs G4	32,96
G4 vs G0	20,34

La caída del módulo de almacenamiento, al igual que en el apartado anterior, se agrupa en la tabla 16 y el resultado es el mismo: $\Delta E'_{G10} > \Delta E'_{G4} > \Delta E'_{G0}$.

El salto que hay entre la Tg de G0 y el resto de materiales es similar al anterior caso estudiado y es más notable que el existente entre G4 y G10.

La temperatura de fusión, tiene valores muy semejantes para G10, G4 y G0, así constatamos de nuevo que la fibra de vidrio no tiene gran influencia en T_f .

Finalmente, respecto a la cristalinidad de los materiales, cabe realizar el mismo comentario que para la comparativa de las caras I de los distintos materiales, es decir, que será determinada por el DSC.

- **Comparativa grupal**

Durante este apartado, y como veremos a continuación en la figura 70, pasaremos a presentar comparativamente los resultados entre los materiales estudiados en este proyecto. El mayor módulo de almacenamiento pertenece a la cara III de G10 debido al porcentaje del 50% de fibra de vidrio que lo constituye; mientras que la cara I de G0 es la que menos energía de almacenamiento es capaz de almacenar puesto que se trata del polímero puro.

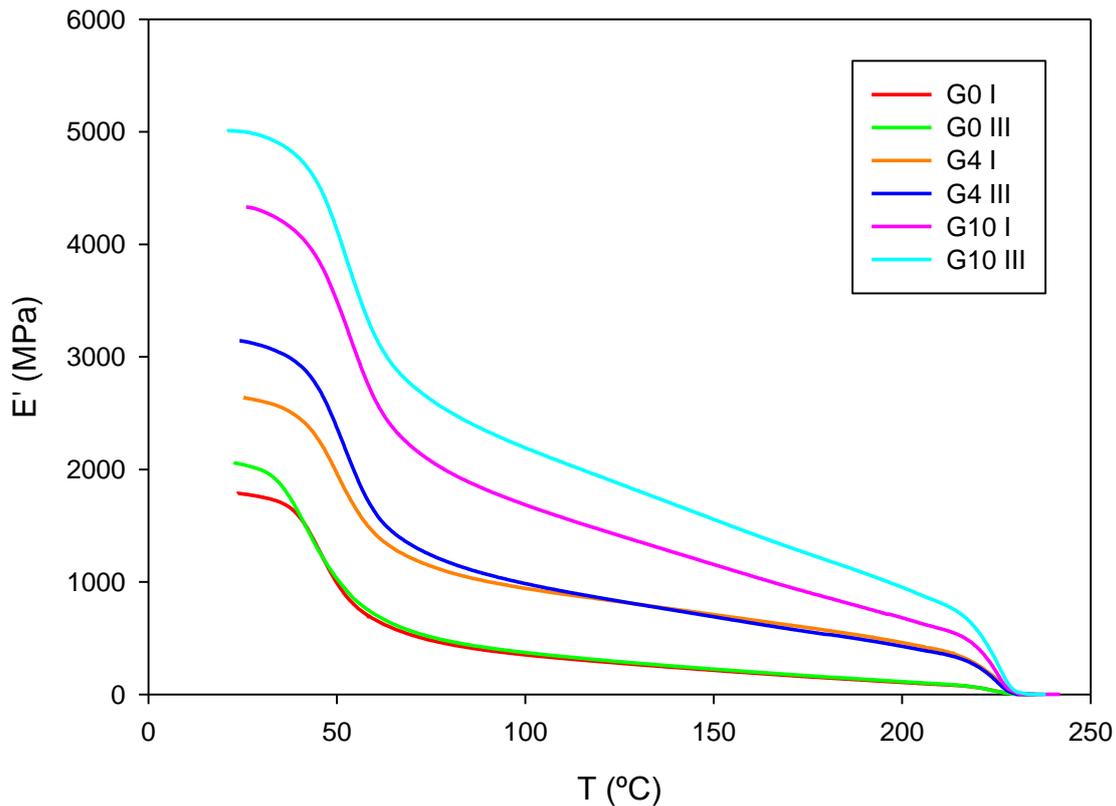


Figura 70. Comparativa de los E' de todos los materiales vs T

Además, la imagen nos permite apreciar como al mezclar fibra de vidrio con el PBT, aparece una temperatura de transición vítrea mayor. La causa de ello es que la fibra de vidrio proporciona rigidez, de forma que las cadenas de material encuentran más dificultades para romper sus enlaces y comenzar el movimiento que les permite llegar al estado viscoelástico cuando aumenta la temperatura.

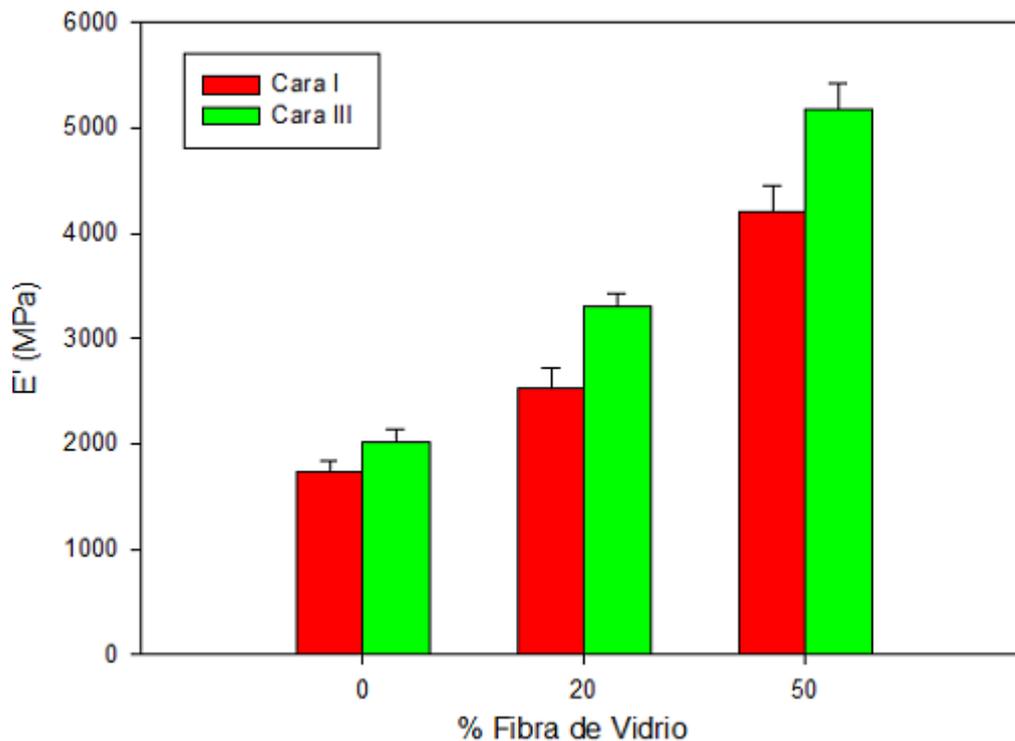


Figura 71. E' vs % Fibra de Vidrio

Los diagramas de barras hacen más visuales las diferencias encontradas entre los materiales a causa de la fibra de vidrio al inicio del ensayo. Se distingue, desde el comienzo, que en el polímero puro (G0) ya aparecen diferencias en E' entre sus caras, y ésta, evidentemente, no puede deberse a la fibra de vidrio, por tanto se atribuye a la cristalinidad y orientación del PBT cuando comienza su enfriamiento en el molde.

Es necesario comentar que el molde produce gran efecto en la orientación ya que cuando el polímero fundido es obligado a entrar en él y hace contacto con las paredes, se solidifica. Por lo tanto, la primera capa de polímero que entra, endurece sin orientar. Sin embargo, las cercanas a la superficie estarán más orientadas debido al rápido enfriamiento que sufren. Por otro lado, las regiones del centro, que tendrán más tiempo para que ocurra la relajación, se encontrarán menos orientadas [29].

Para G4 y G10 se observa cómo la fibra de vidrio influye más en el aumento del módulo de almacenamiento en la cara III que en la cara I. Por otra parte, como vemos para G10, cuanto más fibra de vidrio se incluye en la composición del material, mayor E' se observa.

- **Conclusiones.**

En los subapartados anteriores se ha comentado qué provoca la variación de determinados factores en el material, pero lo que no se ha hecho, ha sido explicar qué sucede en la zona vítrea, en la gomosa y en la cristalina. La siguiente imagen, y las zonas en la que ha sido dividida, nos van a ayudar a la comprensión total de qué sucede con el aumento de temperatura a nuestro material.

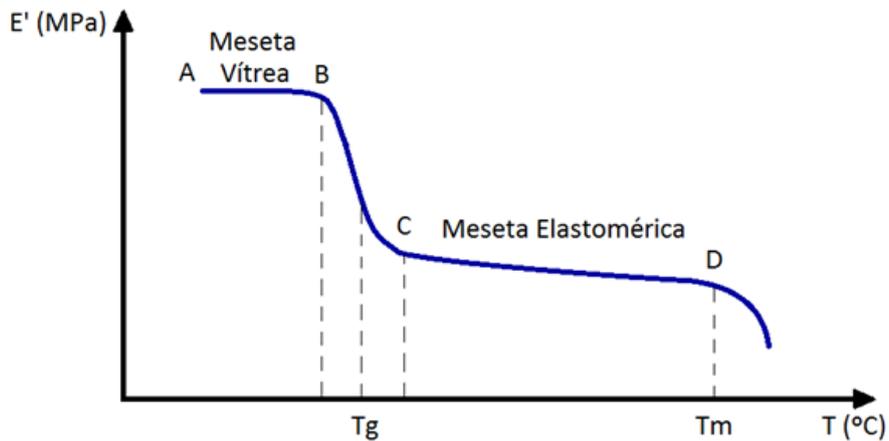


Figura 72. Representación de PBT con T_g y T_m

➤ Zona AB

Las probetas presentan altos valores del módulo de almacenamiento (E') pudiéndose observar que el material se mantiene rígido, que recupera elásticamente casi toda la deformación y llega a romper con pequeños alargamientos, cuando se le somete a fuertes tensiones instantáneas. Existe una gran cantidad de enlaces intermoleculares y las cadenas están tan próximas unas a otras que incluso los pequeños átomos de hidrógeno interferirán con las cadenas vecinas al rotar. Además, las moléculas del polímero quedan inmovilizadas en posiciones fijas en un estado totalmente desordenado y caótico.

➤ Zona BC

La brusca disminución de E' que se produce en la T_g se interpreta como una consecuencia de la existencia de un umbral energético que debe ser sobrepasado para que los segmentos de las cadenas moleculares puedan girar libremente, superando así barreras potenciales existentes. A bajas temperaturas las macromoléculas se encuentran ovilladas, con muy limitadas posibilidades de movimiento relativo. Por encima de la temperatura de transición vítrea, existe la suficiente energía térmica y el suficiente volumen libre (debido a la dilatación que se produce al aumentar la temperatura) para que los segmentos de las cadenas moleculares puedan rotar con mayor facilidad, permitiendo desplazamientos que se traducen en deformaciones viscoelásticas más de mil veces superiores a las que tienen lugar a baja temperatura.

➤ Zona CD

Cuando se va incrementando la temperatura, llega un momento en el que se alcanza una temperatura por encima de la cual, el material se hace mucho más elástico y el módulo disminuye varios órdenes de magnitud en un intervalo temperatura de unos $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, para estabilizarse después a temperaturas crecientes (tramo cd), hasta que se produce una caída brusca y se pierde la consistencia a la temperatura de fusión, T_f o T_m (melting temperature).

5.1.2. Tangente del factor de pérdida ($\tan \delta$)

A continuación, mostramos la tabla que reúne los resultados obtenidos con el DMA, donde se incluyen el valor de pico de la temperatura de transición vítrea y el valor máximo de la $\tan \delta$.

Tabla 17. Propiedades de $\tan \delta$

% Fibra Vidrio	Cara	$\tan \delta$	
		Tg máx pico (°C)	$\tan \delta$ máx
G0	I	54,02 ± 1,57	0,115 ± 0,003
	III	57,34 ± 1,43	0,114 ± 0,004
G4	I	61,96 ± 0,40	0,072 ± 0,001
	III	62,16 ± 1,30	0,072 ± 0,001
G10	I	63,68 ± 0,70	0,063 ± 0,001
	III	63,95 ± 0,62	0,062 ± 0,002

- **G0 (Polímero Puro). Comparativa de sus caras.**

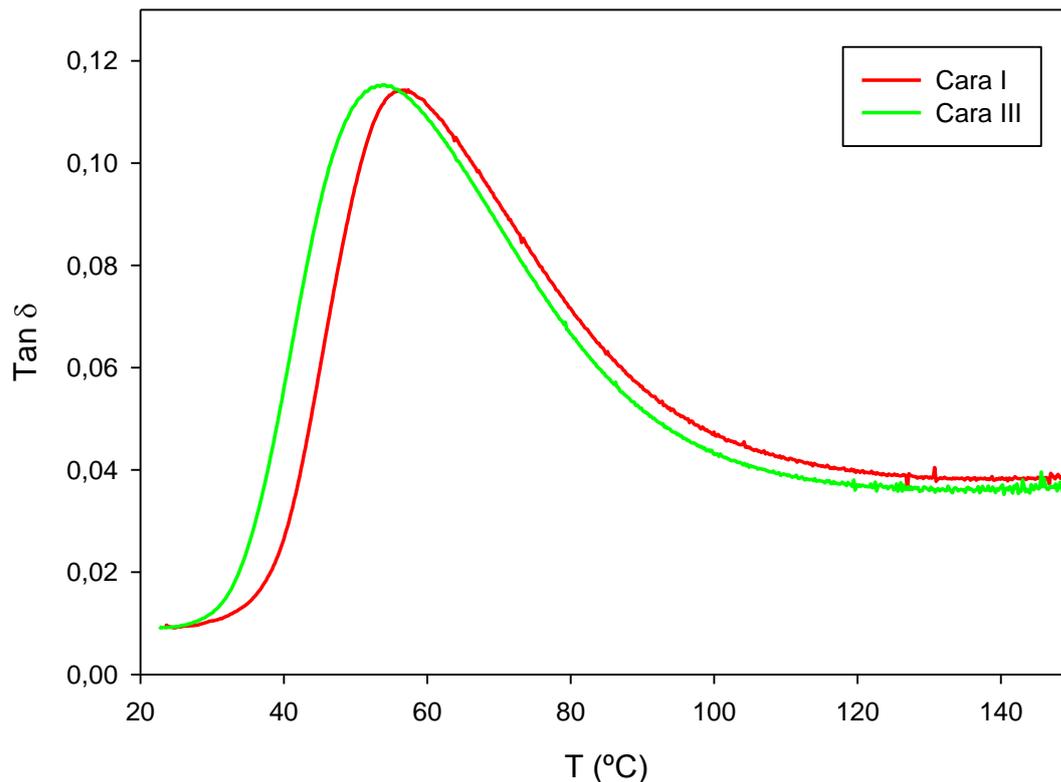


Figura 73. Comparativa de las caras de G0. $\tan \delta$ vs T

En la imagen superior se presentan los valores de $\tan \delta$ respecto a la temperatura en función de la cara para el polímero puro, es decir, para G0. Los valores máximos de $\tan \delta$ son muy próximos entre la cara I (0,114) y la cara III (0,115), y debido a esa cercanía no se puede determinar, utilizando sólo la gráfica, qué cara presenta mayor rigidez, cristalinidad, etc...

No obstante, observamos una particularidad en la figura 73 que nos aporta información. Al inicio de la representación gráfica advertimos que existe un desfase entre las curvas de ambas caras, hecho que provoca la aparición de un margen de 3°C entre las temperaturas máximas en los picos. Inicialmente cabría pensar en una diferencia de ordenamiento intermolecular, sin embargo, puesto que si superponemos las curvas son prácticamente la misma, dicha diferencia la vamos a atribuir a que cuando se realizó el ensayo de la cara III, el DMA retenía parte de calor del ensayo anterior, por lo que aumentó su temperatura más fácilmente dando lugar al desfase comentado previamente.

- **G4 (PBT+20%FV) . Comparativa de sus caras.**

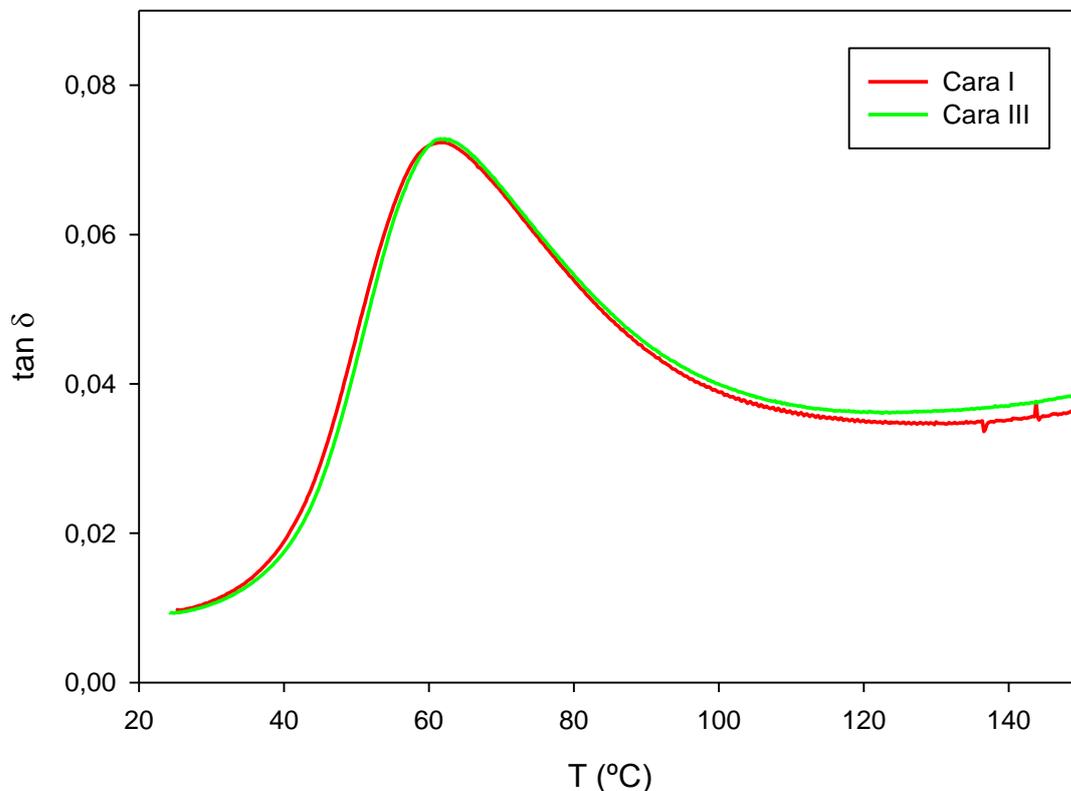


Figura 74. Comparativa de las caras de G4. tan δ vs T

En la figura 74 se muestran los valores de la representación de tan δ respecto a la temperatura en función de la cara para el material G4. Los valores máximos de tan δ son iguales en ambas caras (0,072), y debido a ello se podría llegar a pensar ambas caras disipan la misma energía, pero eso no es cierto puesto que, como vimos durante el estudio del módulo de almacenamiento de G4, ambos son distintos para la cara I (2637,19MPa) y para la cara III (3142,87MPa). Así pues, lo que nos dicen estos datos es que la cara I tiene un módulo de pérdida, E'' , menor que el de la cara III.

La conclusión anterior viene justificada por la expresión: $\tan \delta = E'' / E'$

Respecto a los valores de la temperatura de pico es posible afirmar que tienen números muy cercanos al igual que sucedía cuando se estudió el comportamiento del módulo de almacenamiento en función de la temperatura.

- **G10 (PBT+50%FV) . Comparativa de sus caras**

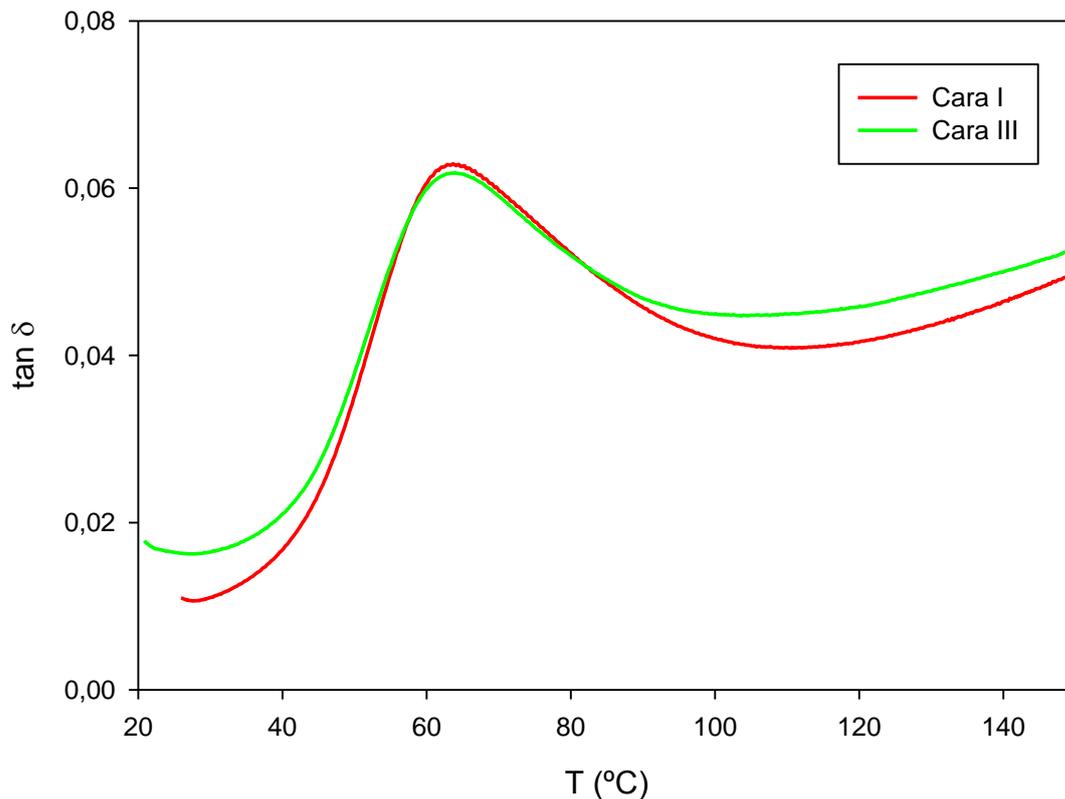


Figura 75. Comparativa de las caras de G10. tan δ vs T

La representación que aparece en la figura 75 muestra los valores de tan δ respecto a la temperatura en función de la cara para el material G10. Los máximos valores de la tangente de δ son de nuevo muy cercanos, variando tan sólo en una milésima y es por lo que podemos suscribir el comentario realizado para G4 sobre los valores de tan δ , donde hemos afirmado que existe una diferencia en el módulo de almacenamiento, E' , que provoca otra disimilitud en los módulos de pérdida, E'' .

En cuando a los picos de temperatura, volvemos a destacar que ambas caras tienen unos valores muy próximos, tal que la cara I presenta 63,68°C mientras que la cara III presenta 63,95°C, advirtiendo que la diferencia es minúscula y poco representativa.

- **Comparativa de las caras I.**

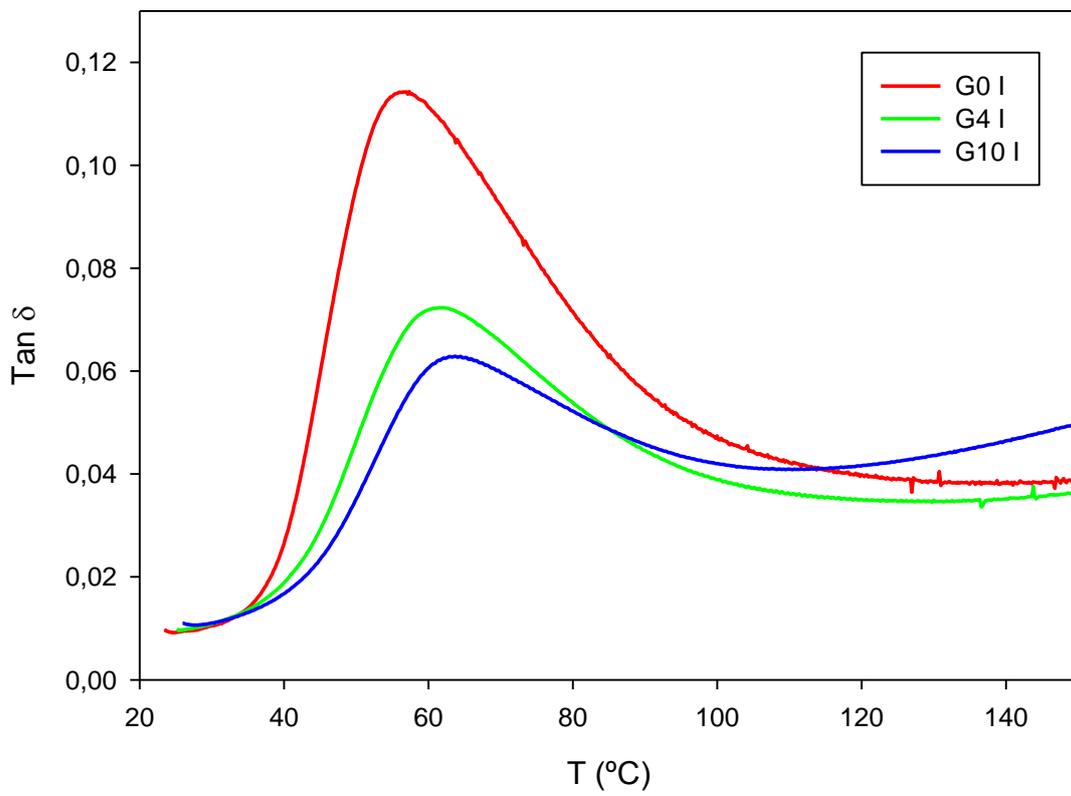


Figura 76. Comparación de la $\tan \delta$ de la cara I de distintos materiales.

En la figura 76 se presentan los valores de $\tan \delta$ con respecto a la temperatura, en función del porcentaje de fibra de vidrio, obtenidos sobre la cara I para todos los materiales. Podemos observar como el material G0 presenta los mayores valores de $\tan \delta$ (0,115) si se comparan con G4 (0,072) y G10 (0,063). La presencia de fibra de vidrio tiene un efecto de disminución del valor de $\tan \delta$ [30], esto podría explicarse si tenemos en cuenta que un aumento del contenido de fibra en el material compuesto implica un aumento en la rigidez y por lo tanto un aumento de la componente elástica del material. La ausencia de fibra de vidrio implica en nuestro caso que el material tiene mayor capacidad de disipación de energía, quizás debido a la mayor movilidad motivada por la ausencia de una estructura rígida, como es la fibra de vidrio.

Por otra parte los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , tomados en el máximo de los picos de las gráficas de $\tan \delta$ nos revelan que no existen diferencias entre los materiales que contienen fibra de vidrio, pero sí que hay un margen, de aproximadamente 5°C, entre dichos materiales y el polímero puro. Así pues, G0 es el que presenta el menor valor de todos, con 54,02°C y el que, por tanto, denota menos rigidez y ordenamiento en su estructura interna.

- **Comparativa de las caras III.**

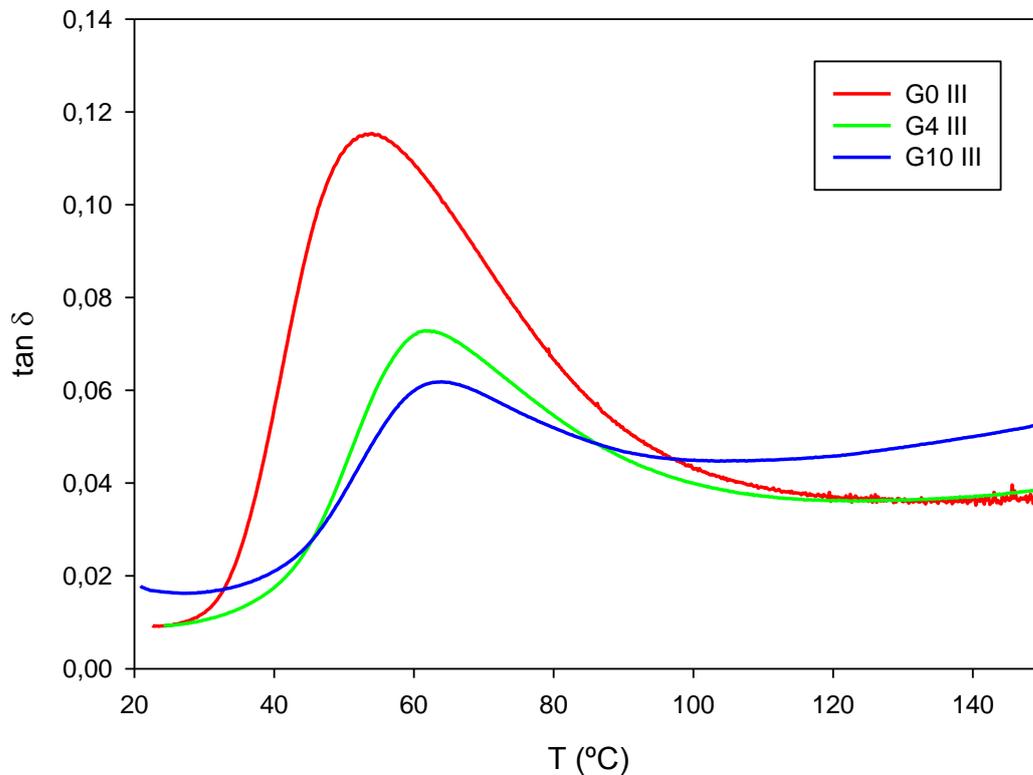


Figura 77. Comparación de la tan δ de la cara III de distintos materiales.

Las curvas que aparecen en la figura 77 muestran los valores de tan δ con respecto a la temperatura, en función del porcentaje de fibra de vidrio del material, obtenidos sobre la cara III. En la gráfica podemos observar como el material G0 presenta los mayores valores de tan δ (0,114) si se comparan con G4 (0,072) y G10 (0,62). Así pues, al igual que en el caso anterior, la presencia de fibra de vidrio tiene un efecto de disminución del valor de tan δ , que se explica teniendo en cuenta que un aumento del contenido de fibra en el material compuesto implica un aumento en la rigidez y por lo tanto un aumento de la componente elástica del material. Obviamente, la ausencia de fibra de vidrio implica que el material tiene mayor capacidad de disipación de energía, quizás debido a la mayor movilidad motivada por la ausencia de una estructura rígida, como es la fibra de vidrio.

Por otra parte los valores de la temperatura de transición vítrea, Tg, tomados en el máximo de los pico de las gráficas de tan δ nos muestran, al igual que para el caso de las caras I, que no existen diferencias entre los materiales que contienen fibra de vidrio, pero sí que hay un margen, de aproximadamente 5°C, entre dichos materiales y el polímero puro. Debido a ello, G0 presenta el menor valor de todos, con 57,34°C y, por tanto, posee una rigidez y ordenamiento es su estructura interna menor que G4 y G10.

5.2. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La caracterización mediante calorimetría de barrido diferencial ha sido realizada para completar el estudio realizado con el DMA. Se han utilizado entre 2 y 3 muestras de cada una de las caras de los materiales, puesto que había escasez de algunos tipos de probetas y todas las usadas en análisis dinámico quedaron inutilizables.

En la tabla 18 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de DSC para los tres materiales objeto de nuestro estudio, así como los valores relativos a cada una de las caras, indicando la temperatura de transición vítrea, la entalpía de cristalización fría y la de fusión cuando se realizó la inyección de la pieza, así como los valores de cristalinidad del material, teniendo en cuenta el valor de entalpía de fusión del PBT puro y 100% cristalino de 140 J/g [31].

Tabla 18. Cuadro de valores medios de las propiedades obtenidas con el DSC

		PROPIEDADES DSC			
Material	Cara	Tg (°C)	Integral de Cristalización Fría (J/g)	Integral de Fusión (J/g)	Cristalinidad χ (%)
G0	I	48,24 ± 0,28	5,69 ± 0,18	30,97 ± 1,31	22,13 ± 4,34
	III	48,46 ± 0,53	5,36 ± 0,33	31,96 ± 1,80	22,83 ± 6,09
G4	I	46,04 ± 0,27	5,45 ± 0,80	25,50 ± 2,14	18,21 ± 2,55
	III	46,15 ± 0,99	2,09 ± 0,63	31,74 ± 2,90	22,67 ± 3,17
G10	I	49,53 ± 1,89	3,06 ± 0,63	13,33 ± 0,95	9,52 ± 1,33
	III	50,39 ± 0,74	2,46 ± 0,11	16,99 ± 0,60	12,13 ± 1,70

Los valores de Tg oscilan entre los conseguidos con el DMA, sin embargo, el DSC no muestra el salto de temperatura que encontramos durante el análisis dinámico entre G0 y los materiales con fibra.

La integral de cristalización fría muestra el valor del calor desprendido por el proceso exotérmico en caso de un enfriamiento brusco, y a su vez, nos informa del grado de la velocidad de enfriamiento, puesto que cuanto mayor es el valor de la integral de cristalización fría, mayor es dicha velocidad [27]. Realizando la comparación entre las caras I y III, las designadas como III muestran un menor valor en la energía debida a la cristalización fría por lo que presentan una velocidad de enfriamiento más baja que las I, de forma que se incrementa la cristalinidad del material. Sin embargo, cuando comparamos en los distintos materiales las caras de igual denominación, sucede que al aumentar la cristalización fría, disminuye la cristalinidad. Esto se explica con el contenido de fibra de vidrio, puesto que al aumentar su porcentaje, disminuye la cristalinidad del material. Así pues, podemos concluir que la influencia del contenido de fibra de vidrio en el material es mayor que la motivada por el propio diseño y geometría de nuestras piezas inyectadas.

Antes de comentar la gráfica siguiente, definiremos el calor de fusión como la cantidad de energía necesaria para cambiar un gramo de sustancia en estado sólido a estado líquido, y teniendo en cuenta que ésta rompe los enlaces del estado sólido, es posible afirmar que cuanto mayor contenido en fibra de vidrio posee un material,

menor actuación como agente nucleante muestra. La explicación es sencilla, cuando se añade fibra de vidrio a un material base, en nuestro caso PBT, se dificulta la generación de capas cristalinas y largas cadenas de éste, por lo que al gozar de menor tamaño también es necesaria menor energía para romper los enlaces que las unen.

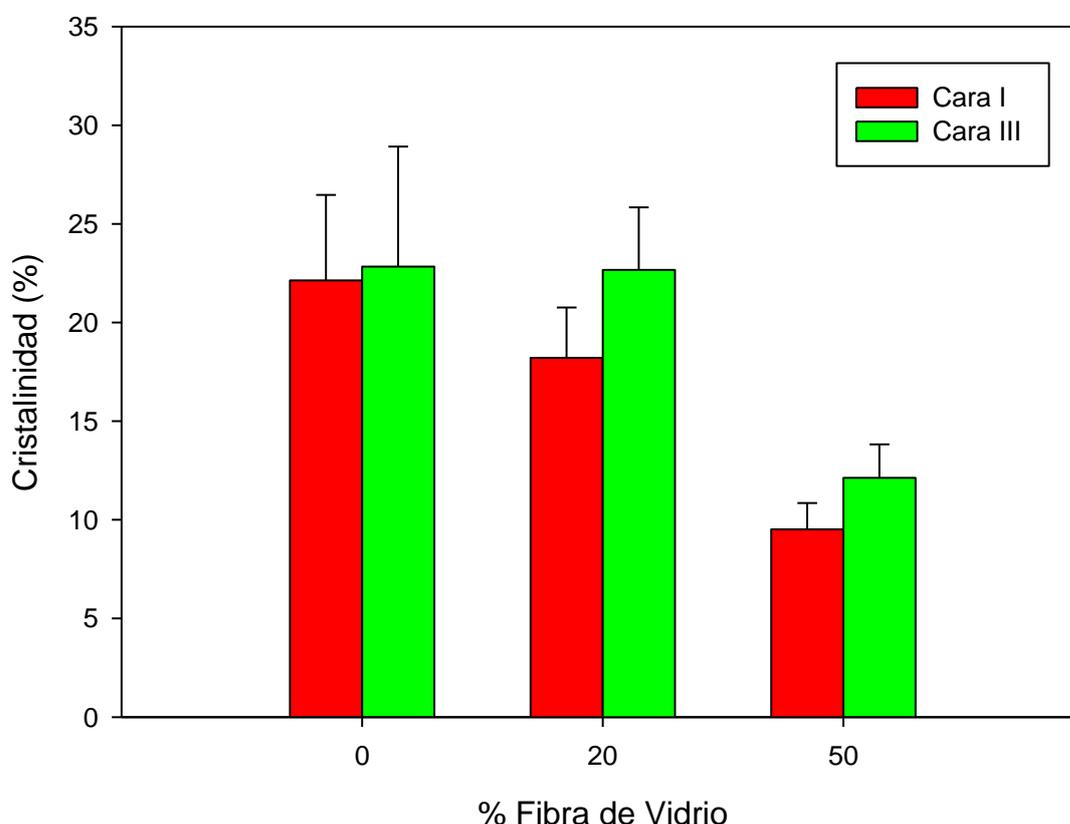


Figura 78. Porcentaje de cristalinidad vs material.

Así pues, observando la figura 78, donde se muestra el porcentaje de cristalinidad en función del material y de sus caras, distinguimos claramente que el material que menos fibra de vidrio contiene (G0), y concretamente su cara III, es a su vez el más cristalino, de la misma forma que la cara I de G10 es la menos cristalina al existir más fibra de vidrio en su composición. Estos resultados nos permiten concluir que el aumento del porcentaje de fibra de vidrio disminuye drásticamente la cristalinidad del material. En la tabla 19 se presenta, con datos numéricos, la pérdida de cristalinidad entre las caras de un material y otro.

Tabla 19. Disminución de la cristalinidad entre caras

	Disminución de la cristalinidad Cara I (%)	Disminución de la cristalinidad Cara III (%)
G4 vs G0	17,71	0,70
G10 vs G0	56,98	46,87
G10 vs G4	47,72	46,50

5.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Durante este apartado se van a presentar los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico que nos han permitido conocer, tanto el porcentaje exacto de fibra de vidrio existente en nuestras probetas, como la temperatura de descomposición para los materiales estudiados.

5.3.1. Porcentaje de fibra de vidrio

Este ensayo nos confirma qué cantidad de fibra de vidrio tiene realmente nuestra probeta y nos ayuda a corroborar si todas las deducciones llevadas a cabo anteriormente, son correctas.

Los resultados medios obtenidos tras el uso de 3 probetas en el TGA para cada cara de cada material, están agrupados en la siguiente tabla. Obviamente, no se ha hecho estudio de G0 puesto que al ser PBT puro, su contenido en fibra de vidrio es nulo.

Tabla 20. Porcentaje real de fibra

Material	Cara	% Fibra
G4	I	20,83 ± 0,03
	III	20,44 ± 0,09
G10	I	50,49 ± 0,09
	III	49,96 ± 0,15

Analizando los datos conseguidos se visualiza que las probetas denominadas como cara I, tanto de G4 como de G10, presentan un incremento, muy leve, en la cantidad de fibra de vidrio que las denominadas como cara III.

Así pues, la cara I de G4 presenta un 4,15% más de fibra de vidrio que la que debería tener teóricamente, mientras que la de G10 hace lo propio superando el valor ideal en casi en un 1%.

Por otra parte, la cara III de G4 contiene un 2,2% más de fibra de vidrio que lo que en teoría se le inyectado. En G10 prácticamente no se produce variación, aunque cabe destacar que ésta muestra la existencia de menor fibra de vidrio respecto al valor inyectado indicado por el fabricante

Así que los resultados conseguidos con el DMA y el DSC son totalmente coherentes ya que, cuanto más fibra de vidrio aparece en una probeta, ésta es menos cristalina, y así se puede comprobar en bibliografía [32]. Por lo tanto, el ensayo de TGA confirma las conclusiones obtenidas con el resto de técnicas de análisis.

5.3.2. Temperatura de descomposición (Td).

La realización de este estudio pretende analizar si el contenido de fibra de vidrio de los materiales afecta de algún modo a su temperatura de descomposición. Dicha temperatura puede ser definida como aquella a la que el material empieza a degradarse y perder sus propiedades. En la tabla 21 se presenta el valor medio de los resultados para las distintas muestras tratadas, habiendo tomado como inicio de la temperatura de descomposición, la temperatura del onset.

Tabla 21. Temperaturas de descomposición.

Material	Cara	T _d medio (°C)
G0	I	387,83
	III	386,83
G4	I	386,84
	III	385,27
G10	I	389,77
	III	390,13

Analizando los valores, observamos que no aparece una diferencia sustancial entre las temperaturas medias de descomposición de G0, G4 y G10.

Sin embargo, podemos afirmar que, G10 muestra un leve aumento en la estabilidad térmica del material debido a la presencia de fibra de vidrio. No obstante, no podemos hacer esta aseveración extensible a G4 ya que, a pesar de que éste contiene un 20% de fibra de vidrio, G0 posee prácticamente los mismos valores. Así pues, podemos deducir que debe existir un porcentaje de fibra de vidrio a partir del cual se provoque el aumento de la temperatura de descomposición del material, aunque dicho porcentaje no ha sido determinado durante el desarrollo de este proyecto.

5.4. Microscopía electrónica de barrido.

En este apartado se van a presentar las actividades realizadas con el microscopio electrónico de barrido durante el desarrollo de este proyecto.

5.4.1. Estudio del tipo de fibra de vidrio.

Tras realizar el análisis termogravimétrico se nos ha ocurrido analizar la fibra de vidrio que ha quedado tras él con el microscopio electrónico de forma que podamos saber su composición y el tipo de vidrio del que se trata para poder concretar más en el estudio de nuestros materiales.

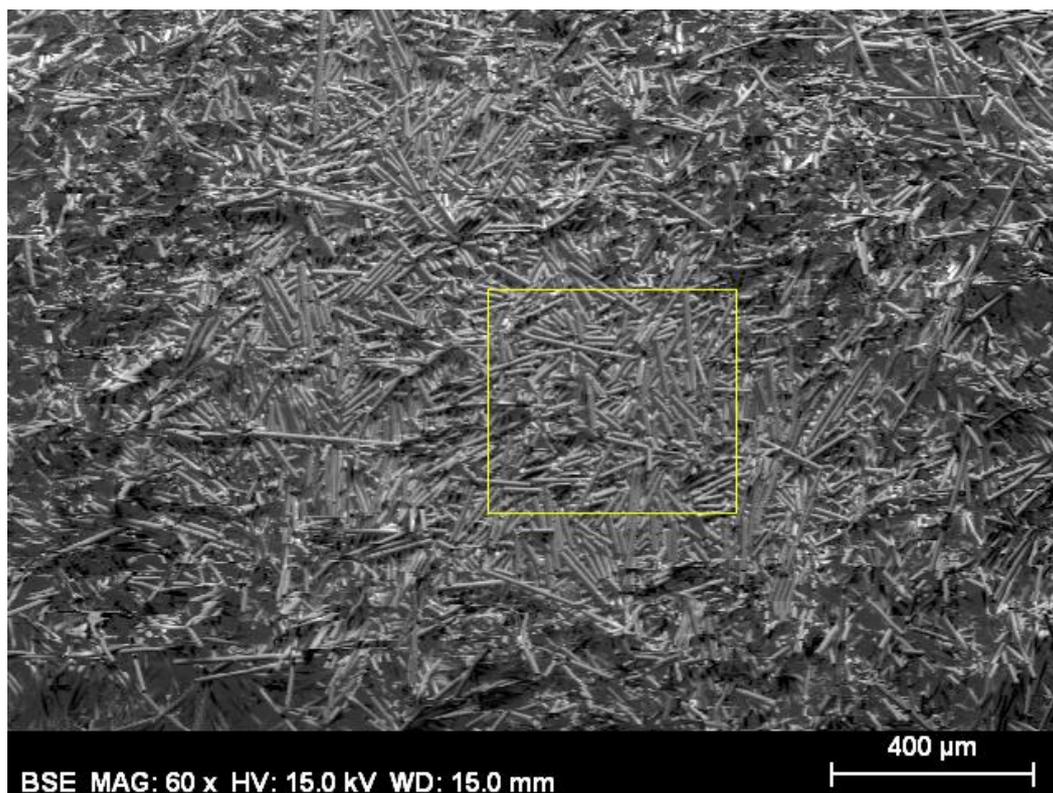


Figura 79. Fibra de vidrio analizada

La zona que estamos estudiando es la que está dentro del cuadrado de bordes amarillos de la imagen superior. Con el microscopio, conseguiremos saber qué materiales son los que componen la fibra, y si echamos un vistazo a los porcentajes de la tabla 3, podemos descubrir la clase de fibra de vidrio que tenemos. Los datos son:

Tabla 22. Composición de la fibra de vidrio analizada

Elemento	C	O	Mg	B	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Na
% en peso	4,45	42,22	1,89	1,26	6,72	25,07	0,54	16,81	0,29	0,52	0,23
Error (%)	1	18,7	0,1	0,4	0,4	1,2	0	0,6	0	0,1	0

Así que, buscando la composición más parecida a los resultados de nuestro análisis, observamos que se trata de la Fibra E. Una vez determinada, podemos ver sus propiedades y más concretamente nos interesará conocer su conductividad térmica, 1,3W/mK, puesto que una peor conductividad implicará una menor velocidad de enfriamiento y esto hará que el material sea más cristalino.

5.4.2. Fotografías de las probetas.

En esta sección vamos a presentar dos tipos de fotografías: las realizadas a las probetas previamente al análisis realizado con el DMA, puesto que tras éste quedan física y termodinámicamente modificadas, y las que se han tomado tras el análisis con el DSC y TGA de la fibra de vidrio.

- **Probetas iniciales.**

Se van a presentar las imágenes de las muestras tal y como eran anteriormente al análisis que se realizó de ellas con el DMA. Por otra parte, se debe mencionar que dichas fotos son sólo de G4 y G10 puesto que contienen fibra de vidrio y nos pueden dar información sobre el agrupamiento, la disposición, etc...

La primera imagen (figura 80) que observaremos será la de la cara I de G4. Si analizamos la figura minuciosamente, se puede ver en su parte izquierda como tras una zona más oscura, aparece otra más clara, delimitada por dos líneas amarillas. Ahí es donde la pieza de la que hemos obtenido las probetas presentaba un agujero con forma cuadrada, y es el mejor sitio para distinguir la aparición y orientación de la fibra de vidrio. Es visible como en las zonas más cercanas a la superficie (zona superior de la fotografía) los filamentos de las fibras de vidrio se ven como pequeños puntos, es decir, que aparecen orientados perpendicularmente al plano en el que se encuentra la imagen, mientras que en la zona situada entre la superficie y la parte central, se ven dichas fibras dispuestas longitudinalmente, además de poder apreciar su tamaño.

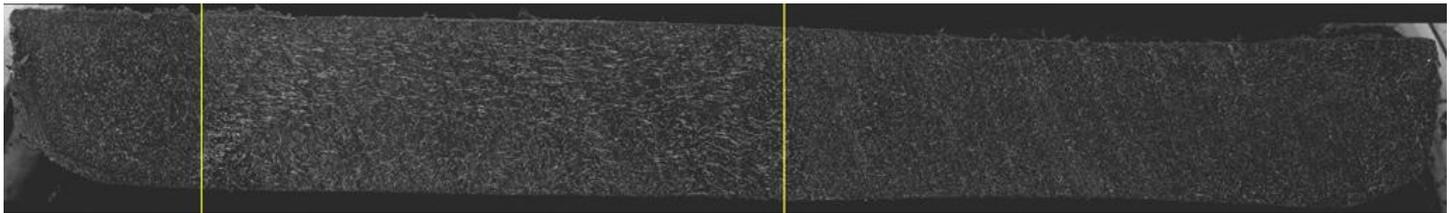


Figura 80. Probeta G4. Cara I.

En la figura 81, se muestra la probeta de la cara III y se distinguen los aspectos descritos previamente para la cara I, aunque cabe destacar la aparición de un número menor de fibras longitudinales, a pesar de estar más agrupadas.

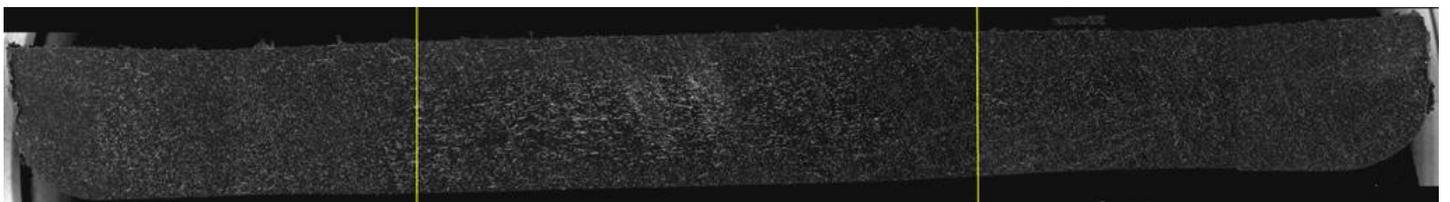


Figura 81. Probeta G4. Cara III.

En la fotografía de la cara I de G10 (ver figura 82) se puede observar como existe más concentración de fibra de vidrio que en G4. Esto ya era conocido desde que se describieron los materiales al inicio del proyecto, ahora queda demostrado con las imágenes. En la zona más cercana a la superficie (zona superior de la figura) vuelven a aparecer las fibras orientadas perpendicularmente a la fotografía y según nos vamos alejando de ella se van orientando a lo largo. También hemos de

comentar que la región oscura que aparece entre las dos líneas amarillas se debe a un fallo durante el proceso de corte producido por el pandeo de la cuchilla.

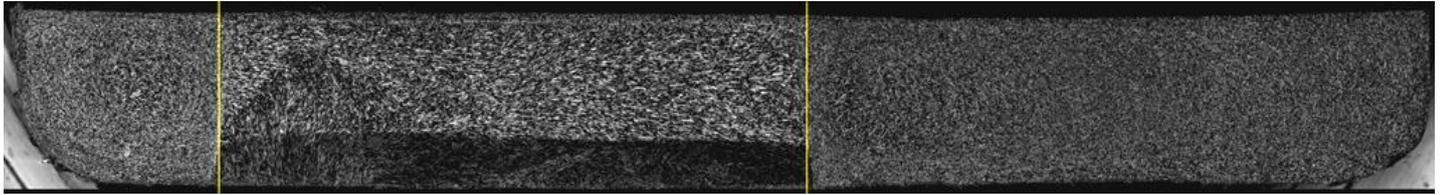


Figura 82. Probeta G10. Cara I.

La figura 83, muestra la cara III de G10 y parece que evidencia un mayor agrupamiento de fibra de vidrio en la zona central. No obstante, el ensayo de TGA se ha encargado de demostrar que poseen prácticamente la misma cantidad de fibra de vidrio. Aunque cabe destacar que no aparece tanta cantidad distribuida longitudinalmente como en la imagen de la cara I, sino que se distribuye de forma perpendicular e inclinada, por lo que observando la imagen puede parecer que contiene menos cantidad de fibra de vidrio, observación que concuerda con los resultados logrados con el análisis termogravimétrico.



Figura 83. Probeta G10. Cara III.

- **Fibra de vidrio.**

A continuación se van a mostrar las fotografías que se tomaron de los filamentos de fibra de vidrio que quedaron como “residuo” tras la desaparición del PBT debido a la alta temperatura alcanzada durante el ensayo de TGA.

Debajo de cada fotografía aparece una franja negra donde se ha situado la leyenda con los factores relativos a la imagen. Éstos son:

- F.V. n°: es el nombre con el que se denomina la foto y el número que le corresponde
- MAG: indica el número de aumentos con el que se ha tomado la imagen.
- HV: nos informa sobre el voltaje con el que hemos trabajado.
- WD: es la distancia de trabajo (“working distance”) usada para tomar las fotos.
- Escala.

El orden en el que van a ir dispuestas las imágenes va a ser de menor a mayor aumentos para así pasar de las fibras agrupadas a filamentos sueltos.

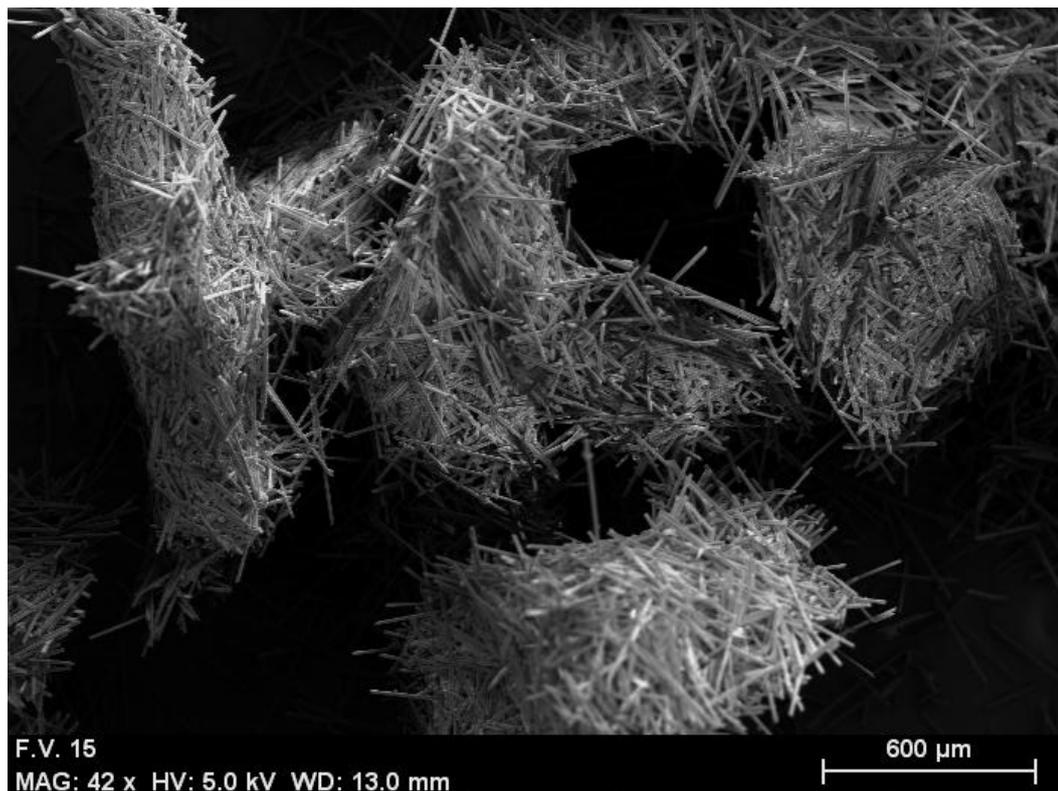


Figura 84. Grupos compactos de fibra de vidrio.

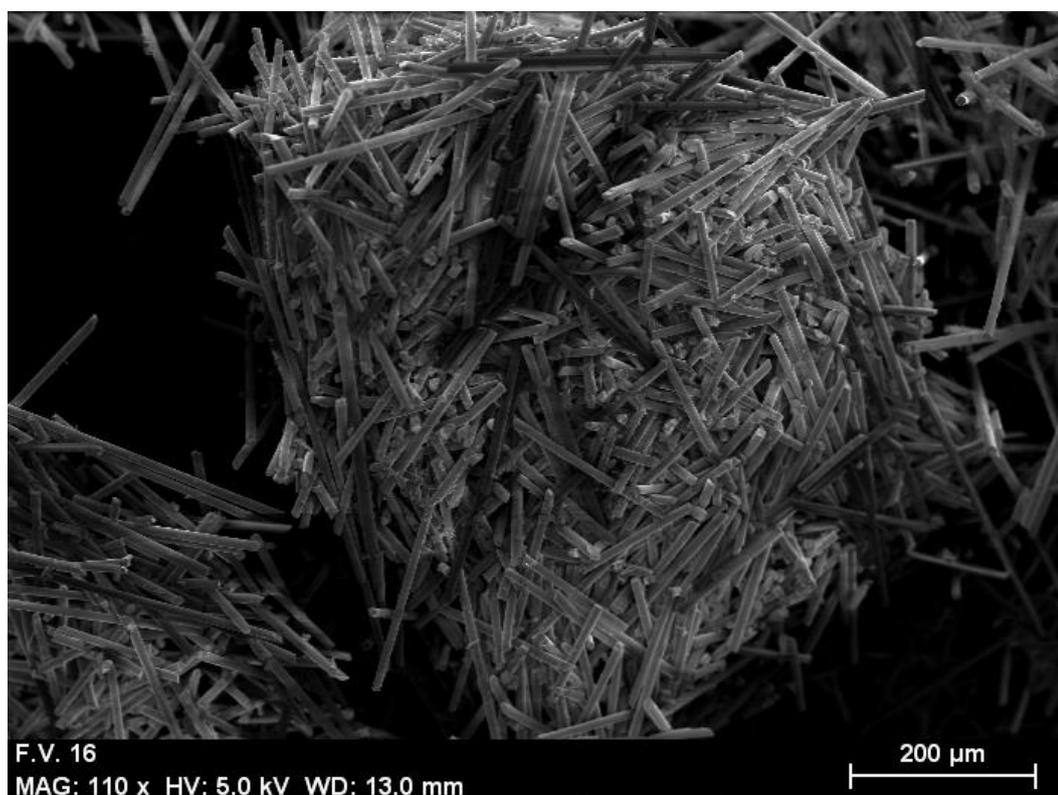


Figura 85. Porción de fibras compactadas

Como se puede observar, hay una gran porción de fibra de vidrio dentro de cada una de las piezas. Dicha cantidad ha sido determinada durante el análisis de la TGA.

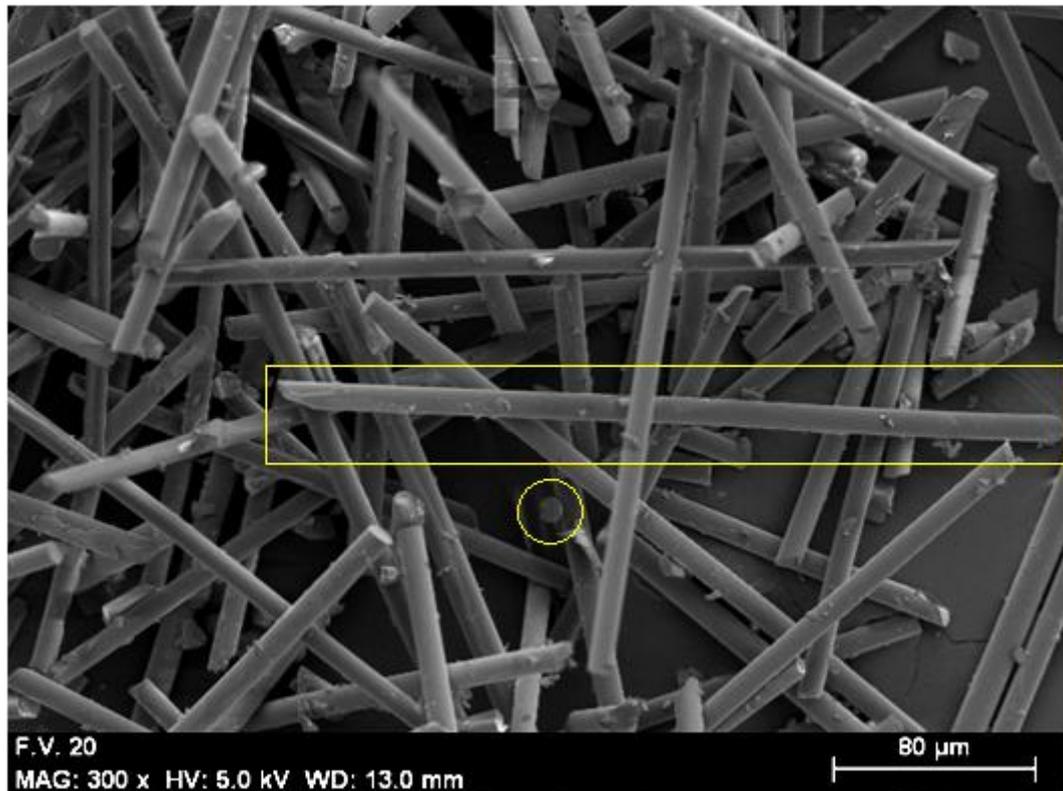


Figura 86. Filamentos de fibra de vidrio

Por otra parte, y gracias a imágenes como la de la figura 86, se puede determinar el diámetro de las fibras si se encuentra en la foto algún filamento dispuesto perpendicular al plano de la figura, o incluso la longitud de alguna de ellas.

Así pues, remitiéndonos a la figura previa y haciendo las mediciones necesarias al diámetro de la fibra que se encuentra dentro del círculo amarillo de la imagen, podemos afirmar que el diámetro de los filamentos de fibra de vidrio es de $10\mu\text{m}$.

La tarea de medir la longitud resulta más ardua que la de conseguir medir el diámetro puesto que, como se puede observar en la imagen superior, no hay una longitud constante para la fibra de vidrio. Sin embargo, y como caso especial, vamos a medir la de la fibra de vidrio que se encuentra dentro del rectángulo amarillo, pues, a pesar de presentar en su extremo izquierdo un desportillado, tiene un tamaño bastante representativo. Tras la medición de la fibra, se puede afirmar que su longitud es de $316,8\mu\text{m}$ o lo que es lo mismo, $0,3168\text{ mm}$.

Por tanto, los resultados obtenidos, diámetro y longitud, nos muestran como unos elementos de tan reducidas dimensiones aportan grandes propiedades al material base y se hace necesaria su inclusión para muchas aplicaciones del PBT.

6. Conclusiones

En este apartado se presentan las conclusiones obtenidas tras la realización de este proyecto, y serán desarrolladas atendiendo por una parte, a las caras del material, y por otra, a las distintas variedades de Ultradur estudiadas.

Con respecto a las caras, las conclusiones son:

- El módulo de almacenamiento (E') encontrado en todas en las caras III presenta valores mayores que para las caras I, con diferencias del 13,26% en el caso de G0, un 16,09% en el de G4 y un 13,59% en el de G10.
- La temperatura de transición vítrea (T_g) en las caras III (37,64°C en G0, 42,06°C en G4 y 42,26°C en G10) es ligeramente mayor que en las caras I.
- La caída del módulo de almacenamiento ($\Delta E'$) desde la zona vítrea a la zona elástomérica muestra unos valores muy próximos en ambas caras, aunque las de las caras III son ligeramente mayores.
- Los resultados de la tangente del factor de pérdidas ($\tan \delta$) presentan unos valores muy similares en ambas caras.
- Las temperaturas de fusión (T_f) muestran valores muy próximos independientemente de la cara que se esté estudiando.
- Cuando se estudian los valores de energía de fusión de las muestras, en todos los casos, las caras III muestran mayores porcentajes de cristalinidad que las caras I. Esto queda confirmado para los procesos de cristalización fría también.
- Las caras III presentan mayores porcentajes de cristalinidad que las caras I a medida que disminuye la fibra de vidrio que contienen los materiales.

En cuanto a los materiales estudiados, cabe realizar las siguientes conclusiones:

- El aumento del contenido de fibra de vidrio produce un efecto de subida en los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), módulo de almacenamiento (E') y caída de éste ($\Delta E'$), por lo que el orden general de los materiales según los factores anteriores es $G10 > G4 > G0$. A la misma vez, dicha subida en el porcentaje de fibra de vidrio provoca la disminución del grado de cristalinidad del material (χ) y del valor de la tangente del factor de pérdidas ($\tan \delta$), luego el orden según éstos parámetros sería: $G0 > G4 > G10$.

7. Bibliografía

- [1] <http://www.plasticseurope.es/industria-del-plastico/datos-de-mercado.aspx>
- [2] http://www2.dupont.com/Plastics/en_US/Knowledge_Center/engg_design_mag/edmag2012_ed01/ES/edmag2012_ed01_01.html
- [3] Angulo Sánchez, J.L., *Caracterización Fisicoquímica de Polímeros*, 1999, pp. 15-21 ISBN 968-18-4189-1
- [4] www.bayern.com , *source*: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) / Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH. (2011)
- [5] Hermida, E.B., *Módulo de Materiales Poliméricos – Guía Didáctica*, 2008, Instituto Sábato.
- [6] <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/12/pbt.html>
- [7] Turi, E.A., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 1997, Vol I, pp. 223-224 y 370- 371, ISBN 0-12-703781-0
- [8] Seymour, R.B., Carraher, C.E.Jr., *Introducción a la Química de los Polímeros*, 2002, Capítulo 2. ISBN 84-291-7926-7
- [9] www.unlu.edu.ar/~qui10192/qi0020902.htm
- [10] <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion2.Viscoelasticidad.pdf>
- [11] <http://w3.mecanica.upm.es/~felipe/mef0708/capitulo3.pdf>.
- [12] Moreno, R., *Viscoelasticidad – Curso de Reología Aplicada*, 2006, Centro Politécnico Superior Universidad de Zaragoza.
- [13] Roderic Lakes, S., *Viscoelastic Materials*, 2009, Capítulo 3, ISBN 978-0-521-88568-3
- [14] Sawyer, L.C., Grubb,D.T., *Polymer Microscopy*, 1996, Capítulos 1 y 5, ISBN 0-412-60490-6
- [15] Hull, D., *Journal of Material Science*, 1970, Capítulo 5, pp. 357-363
- Moral Borque, A., Nogueira López, M., *Materiales de Última Generación y Materiales Eficientes: Materiales Compuestos – Composites*, 2007, Universidad de Alcalá de Henares.
- [16] Miravete, A., *Materiales Compuestos*, 2000, Vol 1, pp.20-21, ISBN 84-921349-8-4
- ASM, *Handbook Composites*, 1987, Vol 1, ISBN 0-87170-279-7
- Olivares Santiago, M., Galán Marín C., Roa Fernández J., *Los composites: características y aplicaciones en la edificación*, 2003, Universidad de Sevilla.
- [17] Capítulo 9 de la referencia [13]
- [18] www.construction.basf.com/p05/industry/en/content/building_green/energy_efficiency/ultradur

- [19]
www.plasticsportal.com/products/datasheet.html?type=iso¶m=Ultradur+B+4520
- [20]
www.plasticsportal.com/products/datasheet.html?type=iso¶m=Ultradur+B+4300+G4
- [21]
www.plasticsportal.com/products/datasheet.html?type=iso¶m=Ultradur+B+4300+G10
- [22] www.tainstruments.com, Thermal Analysis Q800, 2010
- [23] Menard, K.P., *Dynamic Mechanical Analysis*, 1999, ISBN 0-8493-8688-8
- [24] www.upct.es/~sait/sit/recursos_termico_calorimetria.html
- [25] www.upct.es/~sait/sit/recursos_termico_termogravimetria.html
- [26] www.upct.es/~sait/sit/recursos_micro_barrido.html
- [27] Vol I, pp. 453 y 582 de la referencia [7]
- [28] Capítulo 5 pp.105-109 de la referencia [23]
- [29] Liang, E.W., Stokes, V.K., *Mechanical Properties of Injection-Molded Short-Fiber Thermoplastic Composites*, 2005, Global Research Center.
- [30] Sepe, M. P., *Thermal Analysis of Polymers*, 1997, Vol. 8. Capítulo 6, pp.27-32, ISSN 0889-3144
- [31]
www2.basf.us/business/plasticportal/Products/Ultradur/Ultradur_High_Speed_PBT_Technical_Presentation_April_06.pdf
- [32] Chan-Seok, P., Ki-Jun, L., Seong Woo, K., Young Kwan, L., Jae-Do, N., *Crystallinity Morphology and Dynamic Mechanical Characteristics of PBT Polymer and Glass Fiber-Reinforced Composites*, 2002, Journal of Applied Polymer Science.