





# **TESIS DOCTORAL**

## ***Nanocomposites de Matriz Epoxi: Caracterización de la Interfase por Fluorescencia***

**Autor:**

**Claire Antonelli**

**Directores:**

**María Bernarda Serrano Prieto**

**Juan Carlos Cabanelas Valcárcel**

**CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, Febrero 2014





**TESIS DOCTORAL**

**Nanocomposites de Matriz Epoxi:  
Caracterización de la Interfase por  
Fluorescencia**

***Autora: Claire Antonelli***

**Directores: María Bernarda Serrano Prieto**

**Juan Carlos Cabanelas Valcárcel**

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Roberto Williams

Vocal: Teresa Atvars

Secretario: Jose Sánchez

Calificación:

Leganés, 21 de Febrero de 2014



# Resumen

La utilización de la espectroscopia de fluorescencia ha demostrado ser una herramienta potente y eficaz para evaluar las propiedades de la interfase en nanocomposites de matriz epoxi.

Utilizando nanopartículas de sílice como nanorefuerzo se han preparado diferentes nanocomposites variando el contenido de nanorefuerzos, cambiando así el aspecto estructural de la interfase con diferentes estados de dispersión. Se han modificado superficialmente las nanopartículas para generar diferentes interacciones carga/matriz para así evaluar su impacto en las propiedades macroscópicas. Los tratamientos superficiales de las nanopartículas de sílice han permitido también localizar un cromóforo en diferentes regiones de la interfase, y estudiar sus propiedades a partir la emisión de fluorescencia.

Se ha estudiado la formación de la red termoestable a nivel macroscópico, y a nivel local utilizando la espectroscopia de fluorescencia. Se ha mostrado que la adición de nanopartículas de sílice acelera la reacción de curado a nivel macroscópico. A nivel interfacial, con la información proporcionada por la espectroscopia de fluorescencia, se ha podido apreciar que la reacción de curado ocurre antes en la zona interfacial y de forma más acelerada que en el seno de la matriz y que estos fenómenos dependen de la naturaleza de la interfase.

Se ha realizado un estudio de la dinámica de la relajación estructural de la matriz polimérica y de la temperatura de transición vítrea asociada. Se ha demostrado que macroscópicamente existe en estos nanocomposites dos efectos antagonistas sobre la dinámica de las cadenas poliméricas: una restricción de movilidad a nivel de la interfase y un fenómeno de ruptura de la red termoestable que contribuye a aumentar la movilidad segmental. Ambos efectos dependen de la naturaleza de la interfase. La localización del cromóforo en diferentes regiones de la interfase ha permitido determinar su extensión y diferenciar su comportamiento estructural del de la matriz.



## **AGRADECIMIENTOS**

*En primer lugar, quisiera agradecer a todas las personas del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid por haber formado un entorno agradable durante la realización de este trabajo de investigación.*

*Me gustaría agradecer especialmente al Dr. Juan Baselga por su confianza y por haberme aceptado en el grupo de investigación Polímeros y Composites lo que me ha permitido realizar este trabajo de investigación y la oportunidad de impartir docencia. Me gustaría agradecerle también por su trabajo que permite el de los demás.*

*Obviamente, me gustaría expresar mis mayores agradecimientos a mis dos directores de tesis: Berna Serrano y Juan Carlos Cabanelas. Con mucho afecto, os agradezco por vuestro apoyo personal, vuestra confianza pero también vuestra paciencia. Sin vosotros este trabajo no hubiera sido posible. Os agradezco por haber estado presentes a lo largo de este trabajo y haberme apoyado sobre todo durante este último año que ha sido sin duda difícil porque ha concretizado todos estos años de aprendizaje y trabajo sobre un tema tan apasionante que es la fluorescencia.*

*Expreso también mis más sinceros agradecimientos al Dr. Roberto Williams por haber aceptado presidir el tribunal de defensa de esta tesis doctoral así como al Dr. Jose Sánchez, a la Dra. Teresa Atvars, y a la Dra. Paula Bosch por hacerme el honor de haber aceptado evaluar este trabajo de investigación y formar parte del tribunal.*

*Me gustaría también agradecer al Dr. Mauricio Terrones por haberme aceptado en su equipo de investigación en la Universidad de Pennstate. Ha sido para mí una experiencia inolvidable tanto en el aspecto personal como científico. Sin olvidar también a la Dra. Ana Laura Elias y el Dr. Nestor Perea por su acogida y dirección. Una mención especial al Dr. Ruitao Lv por su atención y por haberme enseñado tanto sobre el grafeno.*

*Igualmente, me gustaría expresar mis agradecimientos al Dr. Phillippe Cassagnau por haberme permitido realizar una práctica muy enriquecedora en el laboratorio de Ingeniería de los Materiales Poliméricos de Lyon (IMP). Me gustaría también agradecer al Dr. Emmanuel Beyou por haberme dedicado tiempo para enseñarme numerosas técnicas de síntesis de química orgánica. Pienso especialmente en la realización de esta columna de separación que me ha impresionado realmente sabiendo que mi formación ha sido más orientada hacia la física que la química.*

*Agradezco en particular a todas las personas del grupo de investigación Polímeros y Composites por haber compartido muchos momentos agradables durante todos estos años: Olga, Berta, Javier, Antonio y obviamente María y Verónica (y sus respectivos esposos) que me han ayudado en muchas ocasiones y sin olvidar mis queridos compañeros de despacho.*





## **REMERCIEMENTS**

*Pour commencer, je voudrais remercier toutes les personnes du département Science et Ingénierie des Matériaux de l'Université Carlos III de Madrid pour avoir contribué, d'une façon ou d'une autre, à ce que cette thèse doctorale soit réalisée dans un cadre agréable et chaleureux.*

*Ensuite je tiens à dire que je suis très reconnaissante à Juan Baselga pour sa confiance et pour m'avoir acceptée dans le groupe de recherche Polymères et Composites ce qui m'a permis de réaliser ce travail de recherche tout en ayant la chance de donner des cours. Je voudrais aussi le remercier pour son travail qui permet de rendre celui des autres possible.*

*Bien évidemment, je voudrais exprimer ma plus grande gratitude à mes deux directeurs de thèse: Berna Serrano et Juan Carlos Cabanelas. C'est avec une très grande affection que je vous remercie pour votre appui personnel, votre confiance mais aussi votre patience. Sans vous, ce travail n'aurait pas été possible. Je vous remercie pour avoir été présents, tout au long de la réalisation de cette thèse et pour m'avoir soutenue surtout durant cette longue et dernière année qui a été difficile parce qu'elle concrétise l'apprentissage et le travail de toutes ces années sur un sujet aussi passionnant qu'est la fluorescence.*

*J'adresse mes sincères remerciements à M. Roberto Williams de bien avoir voulu présider le jury de thèse et je remercie également les autres membres du jury, M. Jose Sánchez, Mme Teresa Atvars et Mme Paula Bosch qui me font aussi l'honneur d'avoir accepté d'évaluer ce travail de recherche.*

*Je tiens aussi à remercier M. Mauricio Terrones pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche à l'Université de Pennstate. Cela a été pour moi une formidable expérience tant sur le plan personnel que sur le plan scientifique. Par la même occasion je remercie Ana Laura Elias et Nestor Perea pour leur accueil chaleureux et leur encadrement et plus spécialement Ruitao Lv pour sa gentillesse et pour m'avoir appris tant de choses sur le graphène.*

*J'adresse aussi de vifs remerciements à M. Phillippe Cassagnau qui m'a permis de réaliser un stage très enrichissant au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de Lyon (IMP). Je tiens également à remercier chaleureusement M. Emmanuel Beyou pour m'avoir accordé de son temps pour m'enseigner de nombreuses techniques de synthèse de chimie organique. Je pense spécialement à la réalisation de cette colonne de séparation qui m'a vraiment impressionnée sachant que mes études ont été plus orientées vers la physique que la chimie.*

*Je tiens aussi à remercier particulièrement les personnes du groupe Polymères et Composites pour les bons moments partagés ensemble: Olga, Berta, Javier, Antonio et bien sur María et Verónica (ainsi que leurs époux respectifs) qui m'ont aidée à maintes reprises sans oublier mes très compagnons de bureau.*

...



---

## ÍNDICE

---



## **CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

<b><u>I. Nanocomposites: consideraciones generales</u></b> .....	4
I.1. Fase con dimensión nanométrica .....	4
I.2. Preparación de los nanocomposites .....	5
I.3. Modificación superficial de las nanopartículas .....	6
I.3.1. Introducción a los tratamientos superficiales .....	6
I.3.2. Influencia de los tratamientos superficiales .....	7
I.4. Estado de dispersión. Micro y nano-estructura del nanocomposite .....	9
<b><u>II. Región interfacial</u></b> .....	14
II.1. Modelos explicativos de los fenómenos interfaciales .....	14
II.2. Influencia de la interfase sobre la dinámica de la matriz .....	17
II.3. Nanoconfinamiento en filmes delgados .....	19
<b><u>III. Nanocomposites de matrices epoxi</u></b> .....	22
III.1. Propiedades mecánicas .....	22
III.2. Propiedades térmicas: Transición vítrea ( $T_g$ ) .....	24
III.3. Influencia de las nanopartículas en el curado de resina .....	25
<b><u>IV. Espectroscopia de fluorescencia</u></b> .....	27
IV.1. Principios básicos de la espectroscopia de fluorescencia .....	27
IV.1.1. Fluorescencia y procesos de desactivación .....	27
IV.1.2. Parámetros fotofísicos y propiedades .....	30
IV.2. Aplicaciones de la fluorescencia al estudio de los polímeros .....	33
<b><u>V. Objetivos</u></b> .....	35
<b><u>VI. Bibliografía</u></b> .....	37

## **CAPÍTULO II: MATERIALES, INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS**

<b><u>I. Materiales</u></b> .....	49
I.1. Nanopartículas de sílice .....	49
I.2. Modificadores superficiales .....	49
I.3. Marcadores fluorescentes .....	50
I.4. Matriz polimérica .....	50

<b><u>II. Instrumentación y Métodos operativos</u></b> .....	51
II.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	51
II.2. Espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario .....	52
II.3. Fluorescencia con resolución temporal .....	54
II.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	55
II.5. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	56
II.6. Análisis Térmico Dinamomecánico (DMTA).....	56
II.7. Técnicas específicas aplicadas a la caracterización de las nanopartículas de sílice .....	57
II.8. Microscopia electrónica de barrido .....	58
II.9. Espectroscopia de adsorción UV-visible.....	58

### **CAPÍTULO III: PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES**

<b><u>I. Caracterización de las nanopartículas de sílice</u></b> .....	61
I.1. Distribución de tamaños.....	61
I.2. Densidad y área superficial específica.....	63
I.3. Estructura química de la superficie .....	63
<b><u>II. Selección de los tratamientos superficiales</u></b> .....	66
II.1. Diseño de la interfase.....	66
II.2. Tratamientos superficiales de corto alcance con organosilanos .....	67
II.3. Tratamientos superficiales de largo alcance con poli(éter aminas) .....	68
<b><u>III. Modificación superficial</u></b> .....	69
III.1. Silanización con APDMES, GPDMEs, marcadores fluorescentes y caracterización .....	69
III.1.1. Protocolo experimental .....	69
III.1.2. Caracterización del recubrimiento .....	72
III.2. Silanización con ODMCS, marcado fluorescente y caracterización .....	74
III.3. Silanización con polietilendiaminas (jefaminas) marcadas con DNS y caracterización .....	75
III.3.1. Protocolo experimental .....	75
III.3.2. Caracterización del recubrimiento .....	76
<b><u>IV. Preparación de los nanocomposites de matriz epoxi</u></b> .....	78

V. Bibliografía .....	82
-----------------------	----

## **CAPÍTULO IV: ESTUDIO DEL PROCESO DE CURADO DE LOS NANOCOMPOSITES**

<b><u>I. Aspectos generales de la formación de redes tridimensionales epoxi/amina</u></b> .....	87
I.1. Mecanismos de reacción entre epóxidos y aminas .....	87
I.2 Transformaciones durante el proceso de polimerización: gelificación y vitrificación .....	88
I.3. Cinética del proceso de curado.....	89
<b><u>II. Estudio de curado isoterma por FTIR y determinación de los parámetros cinético</u></b> .....	91
II.1. Curado del sistema DGEBA/MXDA .....	91
II.1.1. Modelo cinético .....	91
II.1.2. Determinación de la conversión epoxi y amina primaria .....	92
II.1.3. Obtención de los parámetros cinéticos .....	94
II.2. Influencia de la introducción de nanopartículas de sílice no modificadas.....	96
II.2.1. Modelo cinético para el curado DGEBA/MXDA con nanopartículas .....	96
II.2.2. Conversión epoxi y amina primaria .....	97
II.2.3. Obtención de los parámetros cinéticos .....	98
II.3. Influencia de la introducción de nanopartículas de sílice modificadas.....	102
II.3.1. Nanopartículas tratadas con APDMES.....	103
II.3.2. Nanopartículas tratadas con otros modificadores .....	106
II.3.3. Comparación de los datos en función del contenido de sílice .....	108
II.4. Autoaceleración.....	108
II.4.1. Obtención del factor $f$ para el sistema DGEBA/MXDA.....	110
II.4.2. Obtención del factor $f$ para los nanocomposites .....	111
II.5. Control por difusión.....	115
II.5.1. Régimen difusional para el sistema DGEBA/MXDA y los nanocomposites con sílice no modificada.....	115
II.5.2. Régimen difusional para los nanocomposites con sílice modificada.....	116
<b><u>III. Estudio de curado isoterma por espectroscopia de fluorescencia</u></b> .....	120
III.1. Comportamiento de la emisión fluorescente durante el curado .....	120
III.2. Seguimiento del curado por fluorescencia.....	122



III.2.1. Sistemas con el dansilo en la matriz: DGEBA/MXDA y nanocomposites con sílice no modificada.....	122
III.2.2. Nanocomposites basados en sílice modificada con AP-DNS.....	125
III.2.3. Nanocomposites basados en sílice modificada con GP-DNSC.....	128
III.2.4. Nanocomposites basados en sílice modificada con jefaminas.....	130
III.3. Influencia del tipo de tratamiento y contenido de sílice: Discusión.....	133
<u>IV. Bibliografía</u> .....	138

## **CAPÍTULO V: CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES**

<u>I. Temperatura de transición vítrea</u> .....	143
I.1. Transición vítrea de los nanocomposites.....	143
I. 2. Transición vítrea de los materiales modelos.....	148
I.2.1. Transición vítrea de los nanocomposites con sílice modificada con ODMCS.....	148
I.2.2. Transición vítrea de matrices con otros endurecedores.....	148
I.2.3. Transición vítrea de matrices sin sílice y con aductos marcados.....	148
<u>II. Análisis térmico mecanodinámico</u> .....	150
II.1. Modulo de almacenamiento.....	150
II.2. Factor de pérdida.....	154
II.3. Ensayos multifrecuencia.....	156
<u>III. Morfología</u> .....	160
<u>IV. Bibliografía</u> .....	166

## **CAPÍTULO IV: CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES POR FLUORESCENCIA**

<u>I. Comportamiento de la emisión del dansilo</u> .....	171
I.1. Introducción.....	171
I.2. Fluorescencia en estado estacionario.....	171
I.2.1. Emisión del dansilo unido a las nanopartículas aisladas.....	171
I.2.2 Emisión del dansilo unido a las nanopartículas incluidas en la matriz epoxi.....	173
I.3. Tiempo de vida de fluorescencia del dansilo en los nanocomposites.....	174

<u>II. Transición vítrea por fluorescencia</u> .....	178
II.1. Fluorescencia de las nanopartículas aisladas en función de la temperatura.....	179
II.2 Emisión del dansilo en función de la temperatura y determinación de la Tg.....	179
II.3. Transición térmica medida por fluorescencia de matrices epoxi.....	181
II.4. Transición térmica medida por fluorescencia de los nanocomposites.....	183
II.4.1. Evaluación de $T_{g,fluo}$ en los nanocomposites.....	183
II.4.2 Discusión de los resultados.....	187
II.5. Nanocomposites con interfases hidrofóbicas.....	190
<u>III. Bibliografía</u> .....	192

## **CAPÍTULO VII: RELAJACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NANOCOMPOSITES**

<u>I. Introducción a la relajación estructural</u> .....	197
I.1. Aspectos generales sobre la transición vítrea.....	197
I.1.1. Fenomenología.....	197
I.1.2. Aspectos cinéticos.....	198
I.2. Relajación estructural.....	200
I.2.1. Fenomenología.....	200
I.2.2. Características de la relajación estructural.....	201
I.2.3. Relajación estructural por DSC.....	202
I.2.4. Modelo teórico de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM).....	202
<u>II. Relajación Estructural en nanocomposites epoxi/sílice</u> .....	206
II.1. Energía de activación aparente por DSC.....	206
II.2. Evaluación de $x$ y $\beta$ .....	210
II.3. Análisis del pico endotérmico.....	215
<u>III. Relajación estructural por espectroscopia de fluorescencia</u> .....	216
III.1. Introducción.....	216
III.2. Evaluación de la energía de activación por fluorescencia.....	218
III.3. Caracterización del estado de no equilibrio.....	220
<u>IV. Relajación macroscópica versus local</u> .....	223
IV.1. Energía de activación aparente.....	223

IV.2. Estado de no equilibrio macroscópico y local .....	224
<u>V. Bibliografía</u> .....	226
<b><u>CONCLUSIONES</u></b> .....	231
<b><u>ANEXO</u></b> .....	235

## CAPÍTULO I

---

### INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

---



La introducción de partículas nanométricas en una matriz polimérica permite obtener materiales cuyas propiedades son mejoradas o nuevas. Según la nanopartícula incorporada se pueden diseñar y mejorar propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y también otras como las propiedades de barrera para gases. La particularidad de los nanocomposites en relación a los composites tradicionales se debe a la dimensión nanométrica del refuerzo. Estos nanorrefuerzos presentan un área específica muy importante lo que contribuye a aumentar considerablemente la superficie de contacto entre la matriz y refuerzo, generando así una gran proporción de interfase en el material. Las propiedades específicas de esta zona interfacial juegan entonces un papel nada despreciable sobre el comportamiento macroscópico del material. Esta región interfacial presenta unas propiedades que son definidas a partir del estado de dispersión de los nanorrefuerzos en la matriz y del tipo de interacciones que existen entre ambas fases definiendo así, un componente estructural y un componente dinámico.

Por una parte, la distancia promedio entre partículas, que depende del contenido, puede presentar una distribución homogénea en el caso de un buen estado de dispersión, o heterogénea debido a la presencia de fenómenos de agregación, pudiendo alcanzar también un estado de percolación en la matriz. Esto conlleva entonces a definir una región interfacial cuya estructura es más o menos regular y con una repartición más o menos extendida en el seno del material. Por otra parte, el comportamiento dinámico de la región interfacial depende del tipo de interacciones entre el nanorrefuerzo y la matriz, ya que van a contribuir a definir la cantidad de cadenas poliméricas que están en contacto con los nanorrefuerzos y el tipo de contacto que se genera y cuál es la organización local de estas cadenas alrededor de la nanopartícula. Además estas interacciones van a ser determinantes en las propiedades macroscópicas del material porque definen la adhesión entre la matriz y los nanorrefuerzos.

Para intentar controlar estas propiedades interfaciales y entonces las del material final, se suele recurrir a modificar superficialmente los nanorrefuerzos. Estas modificaciones superficiales, que pueden ser más o menos elaboradas, contribuyen a modificar a la vez el estado de dispersión de las cargas en la matriz y las interacciones que tienen con las cadenas poliméricas. Un tratamiento superficial de los nanorrefuerzos permite entonces diseñar propiedades específicas para el nanocomposite como por ejemplo, acentuando un tipo de interacciones, generando un comportamiento interfacial específico hasta crear unas nuevas propiedades interfaciales que repercutan al comportamiento macroscópico.

En resumen, las propiedades estructurales y dinámicas de la interfase están regidas por el estado de dispersión de las nanopartículas y a la vez por las interacciones que tienen con la matriz. Estos dos factores no son independientes el uno del otro y pueden ser controlados según la elección de la modificación superficial del nanorrefuerzo. Definir la interfase, entender los fenómenos que se desarrollan allí y cómo influyen en el material, es de primera importancia a la hora de entender y controlar el comportamiento macroscópico de un nanocomposite. Sin embargo, el estudio de la región interfacial en estos materiales de nueva generación es técnicamente un reto ya que además es muy complejo discernir la contribución debido al estado de dispersión de la contribución que proviene de las interacciones nanorrefuerzo-matriz. Generalmente, el estudio de la interfase en un nanocomposite se realiza a partir de la información procedente de una propiedad macroscópica y se extrapola para definir los fenómenos que son susceptibles de ocurrir en la interfase. Sin embargo y a pesar del esfuerzo de investigación de estos últimos años, las propiedades y el comportamiento interfacial en los nanocomposites poliméricos siguen siendo poco comprendidas y es muy difícil generalizar el conjunto de resultados obtenidos a partir de los numerosos estudios siendo los sistemas nanocomposites muy variados y diferentes.

El trabajo desarrollado en esta tesis doctoral se inscribe directamente en esta problemática y propone, mediante un método original que reside en el uso de la espectroscopia de fluorescencia, sondear la interfase de nanocomposites de matriz epoxi. Esta técnica muy sensible y no destructiva, tiene la ventaja de proporcionar información local de naturaleza espacial y temporal sobre el medio en el cual se encuentra el cromóforo, por lo que parece ser una técnica muy apropiada en el estudio de la interfase de un

nanocomposite. Las propiedades fluorescentes de los cromóforos y en particular las de emisión, son sensibles al entorno en el cual están localizados y también de cómo interactúan con el medio. Así, localizando un cromóforo en la región interfacial se puede obtener información procedente de esta zona sin necesidad de extrapolar propiedades macroscópicas del nanocomposite.

A continuación se presenta una revisión bibliográfica dedicada a la importancia y al estudio de la interfase en los nanocomposites y en vista a los resultados bibliográficos se especificarán los objetivos de esta tesis doctoral y se presentará el plan de trabajo seguido al final de este capítulo.

Esta revisión bibliográfica se divide en cuatro partes y tiene por objetivo describir el marco en el cual se desarrolla el trabajo de esta tesis doctoral. La primera parte consiste en presentar los aspectos fundamentales de los nanocomposites así como los procesos de fabricación, las modificaciones superficiales de la fase nanométrica, la morfología de los nanocomposites e introducir cómo todos estos factores contribuyen en definir la interfase, noción primordial para entender los fenómenos que rigen el comportamiento de los nanocomposites. La segunda parte está dedicada a los fenómenos interfaciales de manera general, introduciendo los principales modelos que se suelen utilizar para investigar su impacto sobre las propiedades macroscópicas. Entre ellas una atención especial ha sido prestada a la eventual alteración de la dinámica de las cadenas poliméricas y especialmente a los cambios en la temperatura de transición vítrea. La tercera parte está dedicada exclusivamente a los nanocomposites basados en matrices epoxi. Se introduce como la presencia de los nanorrefuerzos contribuyen en mejorar mecánicamente la matriz epoxídica, cómo influyen en los valores de la transición vítrea y cómo se ve alterada la red formada durante la reacción de curado, subrayando siempre la importancia de la interfase en estas propiedades. Por último, se presenta una breve introducción sobre la espectroscopia de fluorescencia y como se utiliza esta herramienta para obtener una información local en una matriz polimérica.

## **I. Nanocomposites: consideraciones generales**

Para definir la zona interfacial de un nanocomposite de matriz polimérica es necesario en primer lugar conocer las propiedades de la fase con dimensiones nanométricas, y en segundo lugar, no menos importante, controlar el proceso de fabricación del material porque determinan respectivamente las interacciones carga/matriz y el estado de dispersión. Estos dos aspectos fundamentales pueden ser optimizados mediante un tratamiento superficial del *nanoobjeto*. La modificación superficial del nanoobjeto va a ser una etapa crucial para la elaboración del nanocomposite ya que puede implicar una mejora de las interacciones con la matriz a la vez que facilita su dispersión y por lo tanto contribuir en definir la interfase.

### **I.1. Fase con dimensión nanométrica**

La comunidad científica consigue cada vez llevar a cabo la síntesis de nuevos nanoobjetos que son potencialmente utilizables en una matriz polimérica. Un buen ejemplo es la famosa y prometedora familia de las formas alotrópicas del carbono que no para de incrementar su uso debido a las numerosas posibilidades de modificaciones (estructura, dopaje,...) y potenciales propiedades que confiere al material. En general, es complicado clasificar los nanoobjetos debido a sus propiedades versátiles y de hecho no existe una clasificación oficial. También, el uso del término de nanorrefuerzo, inicialmente empleado para los nanoobjetos susceptibles a mejorar las propiedades mecánicas de matrices poliméricas, se suele utilizar de forma extendida al conjunto de estos nuevos nanoobjetos. No obstante, una clasificación ampliamente utilizada y aceptada se basa en la diferencia de naturaleza, geometría y relación de aspecto de los nanoobjetos.

La naturaleza de estos nanorrefuerzos puede ser orgánica, inorgánicas o híbrida <sup>[1]</sup> formando por ejemplo estructuras de tipo *core-shell* donde el cuerpo del refuerzo puede ser de naturaleza diferente a la capa que le encapsula. Las nanopartículas inorgánicas y los nanorrefuerzos de carbono son sin dudas los más ampliamente utilizados en matrices poliméricas. Para los procesos de fabricación que emplean nanorrefuerzos inorgánicos, como resultado se forma un material comúnmente conocido como *híbrido inorgánico-orgánico*.

En cuanto a la geometría del nanorrefuerzo, existen tres tipos claramente diferenciados: i) Los nanorrefuerzos de una dimensión, que incluye esencialmente nanofibras (de carbono, vidrio o orgánica) y los nanotubos de carbono de simple y múltiple pared; ii) los nanorrefuerzos bidimensional, generalmente de estructura laminada como nanoarcillas y iii) los refuerzos tridimensionales que se refieren generalmente a nanopartículas aunque en el caso de estructura de tipo *core-shell* existe geometría no totalmente esférica <sup>[1]</sup>.

Es común también clasificar los refuerzos inorgánicos según su relación de aspectos que es de uno para refuerzos esféricos, mayor que uno para refuerzos tipo varilla e inferior a uno en el caso de láminas.

Las propiedades intrínsecas (naturaleza, geometría y tamaño) de un nanorrefuerzo van a intervenir directamente sobre las propiedades finales que se quiere conferir al material. Entre estas características, una especial atención tiene que ser prestada a la química de su superficie porque determina las interacciones con la matriz y por tanto influye en el estado de dispersión. Además, la química superficial de los nanorrefuerzos fija también el número de grupos reactivos susceptibles de participar en un eventual tratamiento superficial.

## 1.2. Preparación de los nanocomposites

Las propiedades del nanocomposite van a depender no solo de la naturaleza y propiedades de los materiales de partida, sino también de la forma en la que se mezclan. El proceso de fabricación del nanocomposite es de primera importancia ya que de él va a depender el estado de dispersión de la nanofase en el material y por tanto la repartición de la zona interfacial en el seno del material, su morfología y su regularidad.

Los modos de preparación de los nanocomposites se pueden dividir esencialmente en dos grandes familias: a) la fabricación *ex-situ* y b) fabricación *in-situ* <sup>[2]</sup> y se explican brevemente a continuación.

a) Los *procesos ex-situ* consisten en mezclar las nanopartículas, que han sido previamente sintetizadas durante una etapa independiente, con los monómeros del polímero, o bien con los precursores de una resina termoestable por medios mecánicos esencialmente, antes de proceder a la polimerización de los monómeros, o curado de la resina. Los medios mecánicos de mezcla van a depender especialmente de la viscosidad, de la temperatura de procesado permitida y de si se trabaja en vía seca o en vía húmeda mediante el uso de un disolvente orgánico. Los métodos mecánicos más expandidos son <sup>[3]</sup>: i) *calandra (three roll mill)* que aplica un alto esfuerzo de cizalla y que se utiliza sobre todo con monómeros líquidos, oligómeros o matrices termoestables; ii) *extrusora*, existen varios tipos pero siempre se aplica un alto esfuerzo de cizalla y se emplea sobre todo para mezclar los nanorrefuerzos con una matriz termoplástica; iii) *mezcladora de alta velocidad* que proporciona también un alto cizallamiento con una velocidad controlada. Se puede utilizar con o sin disolvente al ser bastante versátil; iv) *molienda de alta energía (ball milling)* que se puede emplear previamente para desagregar los nanorrefuerzos cuando están en polvo, ejerciendo altas presiones. También se puede añadir disolvente y monómeros; v) *ultrasonidos* que es una técnica muy común sobre todo para dispersar los nanorrefuerzos en una fase líquida e intentar generar una suspensión coloidal. Es común combinar estos diferentes métodos pero siempre hay que



encontrar las condiciones óptimas para obtener el mejor resultado, prestando atención a no degradar el material o contaminarlo.

b) Los *procesos in-situ* suelen tener un aspecto químico más elaborado que los métodos precedentes y se puede distinguir la polimerización *in-situ* y la generación de las nanopartículas *in-situ*<sup>[4],[5]</sup>. En el primero caso, los nanorrefuerzos son dispersados en los monómeros o en una solución conteniendo los monómeros y se procede a continuación a la polimerización controlada del monómero según las técnicas estándares<sup>[6]</sup>: polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), polimerización mediada por nitróxidos (NMP) obteniéndose un nanocomposite después de unas etapas de lavado. En el segundo proceso *in-situ* mencionado, se sintetiza las nanopartículas en la presencia del polímero o del precursor del polímero. Es decir que la generación de los nanopartículas se realiza en el mismo reactor químico que la polimerización y estas dos etapas pueden ser sucesivas o simultaneas mediante la formación de microemulsión o de procesos sol-gel.

### I.3. Modificación superficial de las nanopartículas

El objetivo de este apartado no es realizar una lista exhaustiva de todos los tratamientos superficiales que se han elaborados, pero si mostrar a través de algunos trabajos relevantes, como diferentes tratamientos superficiales pueden influir en el estado de dispersión de los nanorrefuerzos y por tanto en las diferentes propiedades de los nanocomposites. Por ello, se introduce brevemente las principales categorías de modificación superficial y a continuación se presentan estudios realizados con diferentes nanopartículas y matrices, así como diferentes métodos de modificación superficial.

#### I.3.1. Introducción a los tratamientos superficiales

Los procesos de fabricación de nanocomposites expuestos anteriormente se pueden optimizar tratando la superficie de las nanopartículas con modificadores compatibles con la matriz polimérica. La modificación superficial de los nanorrefuerzos tiene un doble objetivo, por un lado conseguir mejorar, o por lo menos controlar, las interacciones con la matriz y por otro lado obtener una dispersión de mejor calidad y contribuir a facilitar esta etapa. Por eso, es importante conocer la química superficial de los nanorrefuerzos porque va a ser determinante a la hora de elegir y elaborar una posible modificación superficial. Es primordial saber cuántos sitios reactivos hay en la superficie, de que naturaleza son, como están repartidos, cuales es su accesibilidad y su reactividad. Estas características dependen de la vía de síntesis y de la naturaleza de los nanorrefuerzos<sup>[7]</sup>. Esta etapa de modificación superficial se realiza generalmente en disolución por lo que es necesario dispersar previamente los nanorrefuerzos correctamente en un disolvente adecuado, sobre todo, si después de su síntesis los nanorrefuerzos se presentan en forma de polvo. Además esta etapa tiene que estar integrada de forma sensata en los procesos de fabricación anteriormente mencionados.

Las numerosas modificaciones superficiales<sup>[8]</sup> posibles se pueden dividir esencialmente en *modificaciones físicas* o *químicas*, siendo este último grupo el que representa la categoría más amplia. En ambos casos el desafío es mantener la estabilización de la suspensión coloidal para evitar un efecto de agregación durante y después del tratamiento superficial. La obtención de una dispersión estable depende del compromiso de las energías de interacción y repulsión presentes en el medio, que son<sup>[9]</sup>: las fuerzas de interacciones que existen entre los nanorrefuerzos, principalmente interacciones de Van der Waals, la doble capa eléctrica, interacciones estéricas, fuerzas de solvatación, enlaces de hidrógeno presentes. Obviamente el grado de recubrimiento que se consigue, o el que está permitido obtener sin desestabilizar la fase sol, también afecta a la calidad de la dispersión.

Los *tratamientos físicos* se apoyan principalmente en las fuerzas de interacción entre las partículas, el medio dispersante y el agente modificante. Se basan esencialmente en la utilización de surfactantes, que pueden ser poliméricos para generar emulsiones o encapsulación. El principio reside en que una parte de la molécula tratante posee uno o varios grupos polares, que van a ser los puntos de anclaje en la superficie del refuerzo, y el resto de la molécula, que tenga una afinidad más desarrollada por el medio dispersante, normalmente de naturaleza hidrofóbica. Así los grupos de anclaje van a ser adsorbidos sobre la superficie de alta energía por interacciones y la otra parte de la molécula va a estabilizar la superficie mediante fuerzas de solvatación. Por su naturaleza, estos tipos de tratamientos superficiales son generalmente integrados en procesos de fabricación *in-situ* porque pueden ser desadsorbidos fácilmente durante una posible etapa de lavado o separación.

Los *tratamientos químicos* corresponden a la creación de un enlace covalente entre las nanopartículas y las moléculas tratantes, y suelen introducirse como una etapa en los procesos de fabricación *ex-situ* o *in-situ*. Entre estos tratamientos superficiales químicos, el uso de agentes de acoplamiento es el más popular y fácil de emplear. Existen una gran variedad de estos tipos de modificadores superficiales como es la familia de los organosilanos. Estos presentan la ventaja de anclarse covalentemente con la superficie de la partícula inorgánica mediante un proceso de hidrólisis-condensación entre los grupos alcóxidos de los organosilanos y los grupos hidroxilos de la superficie del nanorrefuerzo. La ventaja es que muchos silanos están disponibles comercialmente y son bifuncionales, es decir poseen un cadena orgánica con un grupo reactivo capaz de reaccionar de forma covalente con la matriz y proporcionar así una fuerte adhesión entre ambas fases o, por defecto, una gran afinidad con la matriz polimérica.

También, el anclaje de un agente de acoplamiento puede ser la primera etapa de un tratamiento superficial más elaborado, como en el caso de las técnicas de injerto de cadenas poliméricas más conocidas como métodos de *grafting*. Se distingue esencialmente dos métodos de *grafting*: i) *grafting from* <sup>[10]</sup> que consiste en anclar covalentemente un iniciador mediante un agente de acoplamiento sobre la superficie de la nanopartícula y proceder a una polimerización a partir de él según técnicas de polimerización tradicionales como ATRP, RAFT, NMP, nombradas anteriormente; ii) *grafting to* utilizando cadenas poliméricas preformadas que poseen un grupo reactivo capaz de reaccionar con la superficie del refuerzo.

La modificación superficial de las nanopartículas debe realizarse a partir de una suspensión coloidal estable y si es posible sin la presencia de agregados. Además, a lo largo del tratamiento superficial hace falta mantener la calidad inicial de la suspensión. Aunque este requisito sea exitoso puede ocurrir que la calidad de dispersión no vuelva a ser alcanzada. Efectivamente, en la mayoría de los casos hace falta realizar una etapa de lavado-secado después de la cual puede ser necesario volver a dispersar las partículas. La nueva dispersión puede tener peor calidad a pesar de la modificación superficial, debido a un fenómeno de agregación que proviene de los grupos que no hayan reaccionado con el agente modificante, o un grado de recubrimiento bajo. Un tratamiento superficial debe entonces garantizar una cierta reversibilidad en la calidad de la dispersión y es de primera importancia caracterizar la densidad de injerto presente en la superficie de los nanorrefuerzos para poder además intentar anticipar las futuras propiedades de la interfase.

### ***1.3.2. Influencia de los tratamientos superficiales***

La modificación superficial de las nanopartículas permite controlar la adhesión, o el parámetro de solubilidad, o la reactividad con la matriz polimérica. Estos tratamientos superficiales suelen entonces impactar de forma directa en el estado de dispersión de la nanofase y a través de este cambio estructural y de interacciones, las propiedades del nanocomposite. Por eso, es muy difícil distinguir y evaluar la contribución de un tratamiento superficial en las propiedades de un nanocomposites ya que siempre está asociado a un estado de dispersión propio.

Para ilustrar este propósito se puede tomar como ejemplo, aunque sean casos extremos, la dispersión de nanopartículas en mezclas de polímeros heterogéneos o inmiscibles. La distribución de las nanopartículas

es heterogénea en estos tipos de mezclas y se observa que las partículas tienen tendencia a encontrarse en la fase donde las interacciones carga/matriz son las más favorables <sup>[11]</sup>. Según la afinidad de las nanopartículas con ambas fases, se pueden encontrar dispersadas de forma exclusiva en una de las dos fases <sup>[12],[13]</sup>, o en la frontera de ambas fases para disminuir la tensión interfacial entre ellas <sup>[13]</sup>. Además, según el tratamiento superficial realizado, el estado de dispersión en el seno de una de las dos fases puede ser más o menos homogéneo <sup>[12]</sup>. Estos fenómenos conllevan a un cambio en la morfología de los dominios en comparación con las mezclas no reforzadas <sup>[12],[13]</sup>.

Este tipo de dispersión selectiva, debido a afinidades e interacciones, se hace patente en matrices de copolímeros en bloques. Según la naturaleza del tratamiento superficial realizado a las nanopartículas estas pueden migrar hacia uno u otro de los dominios <sup>[14]</sup>. En el caso de injertar cadenas poliméricas a la superficie de la nanopartícula la localización dentro de una matriz de copolímeros en bloques dependerá de la densidad de injerto, del peso molecular de las cadenas injertadas <sup>[15]</sup> y por supuesto de su naturaleza química <sup>[16]</sup>. Si estos resultados parecen bastante intuitivos e ilustran como un tratamiento superficial, mediante las interacciones que posee con la matriz, influye en el estado de dispersión, es sorprendente observar estos mismos fenómenos al introducir nanopartículas que poseen cadenas de polímeros injertadas (método de *grafting*) en matrices homopoliméricas con cadenas de misma naturaleza química. En estos casos no existen interacciones repulsivas entre las cadenas de la matriz y las de la superficie de las nanopartículas ya que son idénticas. No obstante, varios estudios <sup>[17]-[21]</sup> han observado que estas nanopartículas tratadas superficialmente pueden estar distribuidas de forma totalmente homogénea en la matriz o formar agregados de tamaños micrométricos, ofreciendo estados de dispersión intermedios con una variedad bastante importante. Los métodos de *grafting* controlados pueden ser explotados no solo para conseguir la miscibilidad termodinámica sino también para construir y confeccionar la forma de los agregados formados en régimen de no miscibilidad. Los diferentes estados de dispersión observados dependen de la densidad de cadenas poliméricas injertadas en la superficie de las nanopartículas y de la relación entre los pesos moleculares de las cadenas injertadas y de las cadenas poliméricas que constituyen la matriz. Con estos parámetros se puede distinguir diferente régimen en el estado de dispersión de las nanopartículas. Cuando las cadenas libres (matriz polimérica) son cortas, son capaces de penetrar en la capa de polímero injertada y se dice que “mojan” (*wet*) los pelos de polímero injertados por lo que las partículas pueden dispersarse correctamente en la matriz. Por el contrario, para cadenas injertadas de longitud corta, las moléculas de polímero libre son expulsadas, y la capa de polímero injertado comienza entonces a “secar” (*dry*) las cadenas de la matriz, y como consecuencia las partículas se agregan. Obviamente los límites de estas dos principales regiones son dependientes de la densidad de injerto. Además se ha observado que estos diferentes estados de dispersión evolucionan con el tiempo por lo que claramente estas nanopartículas con cadenas de polímeros injertadas presentan una cierta dinámica. Aunque la comprensión de estos fenómenos de migración y la termodinámica de separación de fase que rige su miscibilidad con la matriz requieren aún más estudios <sup>[11]</sup> estos trabajos ilustran bien la complejidad de las interacciones interfaciales y cómo pueden influir sobre la morfología de un nanocomposite.

Para llegar a conseguir una adhesión fuerte entre las partículas y la matriz polimérica una solución consiste en establecer un enlace covalente entre las dos fases, a través de un anclaje de un grupo polimerizable o reactivo con la matriz, sobre la superficie del nanorrefuerzo, seguido por su copolimerización con los monómeros de la matriz en el primer caso, o por compatibilidad reactiva en el segundo. Por ello, destaca el uso de agentes de acoplamiento antes mencionados, que son tratamientos superficiales más accesibles y no tan elaborado como los de tipo *grafting* y que permiten establecer enlaces covalentes entre los nanorrefuerzos y la matriz polimérica por ser moléculas bifuncionales. Más precisamente, el uso de organosilanos es ampliamente extendido para modificar nanopartículas inorgánicas. En la bibliografía destaca el uso de los aminosilanos como el 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) o de los glicidoxisilano como el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPDMS) sobre todo cuando los nanorrefuerzos son introducidos en matrices epoxi. Estos agentes de acoplamiento proporcionan una

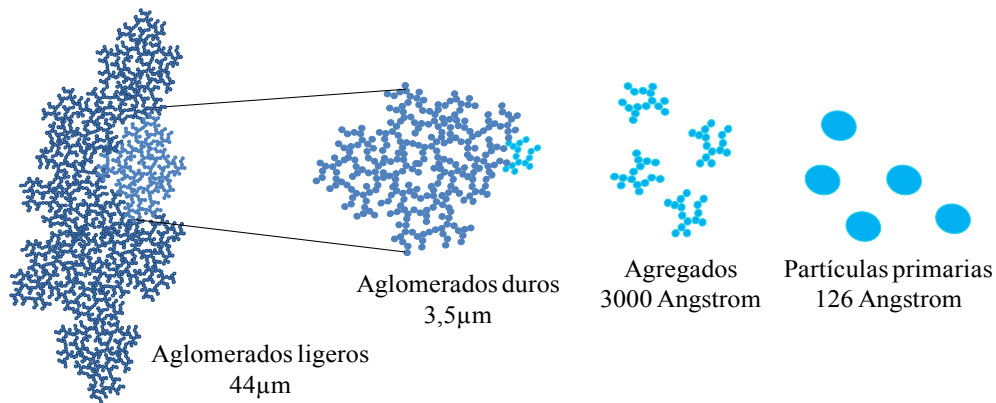
adhesión fuerte mediante la creación de enlaces covalentes entre los nanorrefuerzos y la matriz y ha sido demostrado que actúan de forma eficaz para mejorar el estado de dispersión y también las propiedades mecánicas de matrices epoxi <sup>[22]-[25]</sup>.

También, la elección de un tratamiento superficial se debe realizar en función de la aplicación futura del nanocomposite porque va a proporcionar un comportamiento diferente según el tipo y rango de sollicitación al que está sometido el nanocomposite. Para ilustrar este propósito se puede mencionar el trabajo realizado por Ash y col. <sup>[26]</sup> que estudian como interacciones débiles o inexistentes afectan al comportamiento mecánico de una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) reforzada con nanopartículas de alúmina. Ash y col. observan diferentes mecanismos de rotura según el contenido y tamaño de las nanopartículas así como la naturaleza de un eventual tratamiento superficial. En el caso de la adición de nanopartículas de alúmina tratadas con ácido metacrílico observa una transformación de frágil a dúctil mientras los nanocomposites con nanopartículas no modificadas o modificadas con GPDMS siguen el comportamiento frágil experimentado por la matriz de PMMA. Esta transición sólo puede ocurrir si el estado de tensiones del polímero cambia de forma que los criterios de fluencia son alcanzados antes de la formación de grietas. En este caso, las nanopartículas actúan como nucleantes de huecos lo que a la vez asegura que las regiones de tensión ocurran a través de todo el material. Los nanocomposites que presentan este comportamiento dúctil muestran también una disminución de la  $T_g$  debido al aumento de las movibilidades de las cadenas poliméricas lo cual permite reducir el efecto de cizalla entorno a las nanopartículas.

#### I.4. Estado de dispersión: micro y nano-estructura del nanocomposite

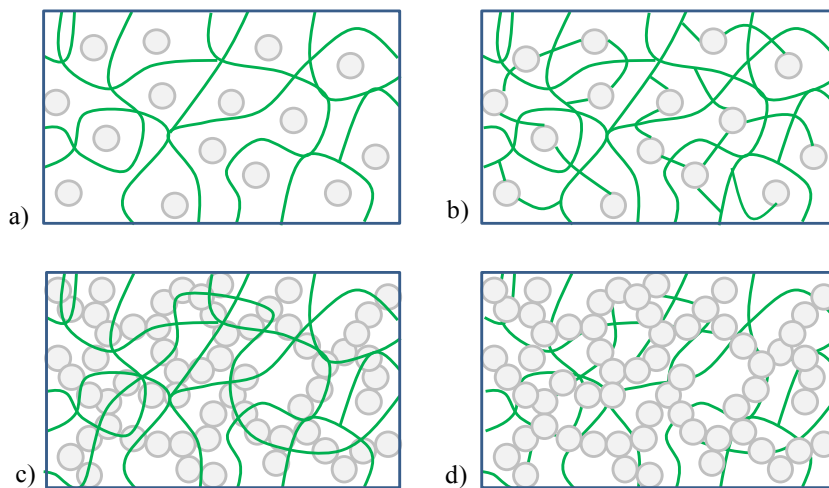
El procedimiento de fabricación de un nanocomposite y las propiedades de sus constituyentes van a determinar el estado de dispersión de las nanopartículas en la matriz y contribuir así en definir la estructura espacial de la interfase. La obtención de un estado de dispersión homogéneo y estable, sin presencia de agregados, supone un reto ya que los nanorrefuerzos tienen una tendencia natural a agregarse, incluso desde la etapa de su síntesis, debido esencialmente a consideraciones energéticas, procesos de nucleación y fuerzas de Van der Waals <sup>[7]</sup>. Además cuando los nanorrefuerzos (modificados o no) se encuentran inicialmente dispersados, formando por ejemplo un suspensión coloidal estable o siendo un polvo sin agregados, la mezcla con la matriz polimérica puede conllevar a fenómenos de agregación y numerosos procedimientos de fabricación han sufrido este fenómeno. Por ejemplo, Jouault y col. <sup>[27]</sup> observaron mediante difusión de neutrones (*Small-angle neutron scattering*, SANS) la agregación de nanopartículas de sílice durante la fabricación de un filme por *casting* en matrices de polimetilmetacrilato (PMMA) y de poliestireno (PS). Inicialmente, estas nanopartículas forman una suspensión coloidal estable y sin agregados pero al añadir la matriz polimérica son atraídas entre ellas mediante fuerzas de Van der Waals y el proceso de agregación se desarrolla durante la eliminación del disolvente hasta que la viscosidad de la matriz lo impida. Un fenómeno similar ha sido contemplado por una matriz epoxi reforzada con nanotubos de carbono. Mediante microfotografías ópticas se observó la agregación de los nanotubos de carbono durante la reacción de curado de la matriz epoxi <sup>[22]</sup>. Este proceso de agregación, dependiente de la temperatura de curado <sup>[28]</sup>, ha sido minimizado tratando superficialmente los nanotubos con un aminosilano <sup>[22]</sup>.

Actualmente en la bibliografía pocos trabajos presentan un estado de dispersión homogénea y sin agregados, donde la distancia entre los nanorrefuerzos sea constante. Más bien se encuentran morfologías complejas que pueden presentar estructuras micrométricas llamadas *clusters* <sup>[29]</sup>. El término de *cluster* se refiere a la vez a aglomerados que tienen un tamaño superior a 10 micras y agregados micrométricos como se ilustra en la figura I.1. Estas estructuras se caracterizan por su geometría fractal, su compacidad y tortuosidad.



**Figura I.1:** Formación de clusters a partir de partículas primarias.

La formación de estos *clusters*, su tamaño y su organización en la matriz suelen ser de gran importancia para entender las propiedades de un material nanocomposite, ya que tienen la posibilidad de formar una red de nanopartículas a través de la matriz polimérica. Existen varios tipos de morfologías para un nanocomposite <sup>[30]</sup>: los nanorrefuerzos pueden ser embebidos en la matriz sin la presencia de enlaces covalentes entre las dos fases o con enlaces covalentes entre ambas fases (figura I.2, a) y b)) pero también los nanorrefuerzos pueden formar un red interpenetrada con la matriz polimérica sin o con enlaces covalentes entra ambas fases (figura I.2, c) y d) respectivamente).



**Figura I.2:** Morfologías de un nanocomposite: nanorrefuerzos embebidos en la matriz a) sin enlaces covalentes entre las dos fases, b) con enlaces covalentes entre las dos fases y nacomposites con la formación de una red de nanorrefuerzos c) sin enlaces covalentes entre las dos fases, d) con enlaces covalentes entre las dos fases .

Para describir la formación de estas redes de *clusters* es necesario introducir el concepto de percolación. La teoría estadística de la percolación es ante todo una ley geométrica que se basa en la noción de propagación en un sistema aleatorio parcialmente conectado. De forma sencilla, se puede considerar una red cúbica por ejemplo, dónde algunos nodos (percolación de sitios) o algunos enlaces (percolación de enlaces) tienen una propiedad  $p$  de ser “activos”. A partir de una cierta probabilidad, llamada umbral de percolación,  $p_c$ , existe al menos un camino continuo de nodos o enlaces “activos” interconectados que permite atravesar toda la red. La percolación corresponde entonces a la aparición del primero grupo infinito de nudos o enlaces activos interconectados y su probabilidad de aparición,  $p_c$ , depende de las características topológicas de la red considerada. La teoría de la percolación es utilizada en numerosos dominios científicos para ilustrar la evolución de ciertas propiedades, aunque a veces de forma abusiva cuando no se razona en término de probabilidades.

La morfología de un nanocomposite puede resultar relativamente compleja y es más común encontrar sistemas que presentan fenómenos de agregación que estados de dispersión de buena calidad. De hecho, Schaefer <sup>[29]</sup>, constatando la dificultad de obtener estados de dispersión homogéneos, sugiere estudiar los nanocomposites desde la escala de los *clusters*. Afirma que son estructuras más desordenadas pero a la vez más flexibles que un simple nanorrefuerzo individual y que sorprendentemente presentan más similitudes que diferencias entre ellos, por lo que podría permitir encontrar más fácilmente un consenso a la hora de explicar los fenómenos físicos que gobiernan el comportamiento de los nanocomposites.

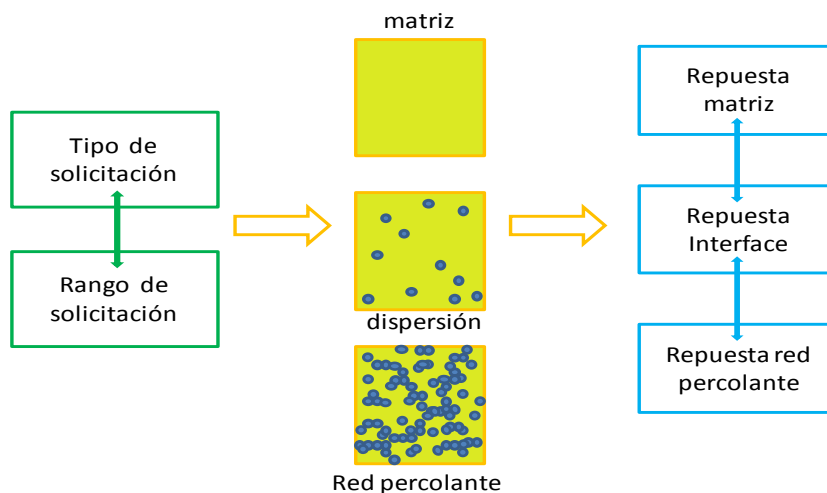
Así, Filippone y col. <sup>[31]</sup> han propuesto un modelo que permite elaborar una curva maestra para representar la viscoelasticidad lineal de numerosos nanocomposites independientemente de la matriz o del tipo de nanorrefuerzo. Este modelo se basa en el hecho que la matriz polimérica representa una fase y la red de *clusters* con una capa de polímero adsorbida otra fase, cuyas respuestas viscoelásticas son independientes debido al hecho de que no tienen la misma escala de tiempo de relajación. La fase polimérica representa la parte viscosa y la red de nanorrefuerzo la parte elástica.

También, varios autores afirman que los efectos dinámicos de estos *clusters* pueden ser predominantes en el comportamiento viscoelástico, reológico y mecánico <sup>[32],[33]</sup>, aunque si bien, pueden no ser independientes de la dinámica molecular de las cadenas poliméricas. Por ejemplo, Jouault y col. <sup>[27],[34]</sup> han mostrado que el módulo de elasticidad del PMMA y del PS aumenta con el porcentaje de nanopartículas de sílice introducidas. Este efecto lo atribuyen al aumento de la conectividad entre los agregados formando una red similar a la que se explicó anteriormente. El refuerzo mecánico es aún mejor cuando las nanopartículas son de menor tamaño porque el número de contactos aumenta, lo que permite una mejor transferencia de la tensión mecánica. Sin embargo, para un contenido bajo en nanopartículas de sílice, cuando los agregados no están conectados físicamente, los nanocomposites presentan un módulo constante, a altas temperaturas y un comportamiento reológico a bajas frecuencias que refleja un comportamiento tipo sólido. Para explicar estos fenómenos se basan en la existencia de una conectividad indirecta entre los *clusters* debido a un aumento de la densidad de enmarañamiento (*entanglement*) de cadenas para el PS, y a la existencia de fenómenos de fricción entre cadenas alrededor de las nanopartículas para el PMMA. Además, establecen estas hipótesis después de haber comprobado que la proporción de cadenas que pueden ser adsorbidas en la superficie de la sílice o presentar una movilidad reducida en su entorno es despreciable.

Los fenómenos de agregación, formación de *clusters* y de redes de *clusters* pueden resultar ser a priori un problema para cumplir las expectativas de la inclusión de nanopartículas en una matriz polimérica sobre todo en el caso de las propiedades mecánicas. Sin embargo, el desarrollo de nuevas aplicaciones hace que las propiedades como la conductividad eléctrica o térmica contribuyen a un gran interés por la formación de *clusters* y las redes que pueden formar. Por ejemplo, la percolación de nanorrefuerzos mediante *clusters* de nanotubos de carbono tiene un interés particular para la conductividad térmica y eléctrica aunque estos requisitos pueden ser a costa de una pérdida de la calidad de las propiedades mecánicas que pueden requerir criterios contradictorios <sup>[35]</sup>. Por ejemplo, se ha mostrado que al tratar nanotubos de carbono con aminosilano el estado dispersión en la matriz es más homogéneo y por tanto las propiedades mecánicas se ven mejoradas pero al mismo tiempo, la mejora en el estado de dispersión con este tratamiento superficial tiende a disminuir la conductividad eléctrica y térmica aumentando el umbral de percolación. El uso del aminosilano confiere una buena adherencia entre los nanotubos y la matriz pero a la vez tiende a actuar como un aislante <sup>[23],[35]</sup>. Para mejorar la conductividad eléctrica y térmica es necesario alcanzar el umbral de percolación el cual depende del estado de dispersión. No obstante, un umbral de percolación bajo, mediante un estado de dispersión heterogéneo, no garantiza una mejora de estas propiedades. El reto es obtener una red percolante homogénea, es decir mediante una buena dispersión, para formar un camino conductor efectivo. Efectivamente, Song y col. <sup>[36]</sup> han comparando diferentes estados de dispersión de nanotubos en una matriz epoxi y han mostrado que para un estado de dispersión de buena calidad las propiedades mecánicas así como la conductividad eléctrica y térmica son mejoradas.

La noción de percolación no es independiente de las interacciones entre los nanorrefuerzos y la matriz. Por ejemplo, se ha observado que el umbral de percolación reológico suele ser más pequeño que el umbral de percolación de la conductividad eléctrica en nanocomposites de PMMA [37] o de polietileno tereftalato (PET) [38] con nanotubos de carbono. La diferencia entre los umbrales de percolación es explicada mediante la restricción de movilidad de las cadenas poliméricas. Efectivamente, el umbral de percolación reológico es más pequeño porque una misma cadena de PMMA puede estar en contacto con al menos dos nanotubos (*bridging*) cuando la distancia entre ellos es del orden del radio de giro del polímero y esta distancia es más pequeña que la requerida para observar un umbral de percolación en la conductividad eléctrica donde es necesario un contacto físico entre los nanotubos.

Aunque no se observa un consenso entre las diferentes morfologías de un nanocomposite y sus propiedades, estos estudios revelan la importancia del estado de dispersión de los nanorrefuerzos en el seno de la matriz y de la morfología final del nanocomposite. Por tanto, la naturaleza del refuerzo y el proceso de fabricación del material son de primera importancia ya que las propiedades finales del material parecen estar gobernadas por la estructura del nanocomposite. No obstante, este hecho no es exclusivo, ya que interviene también la dinámica de las cadenas poliméricas y las interacciones carga/matriz que influyen directamente las propiedades del nanocomposite [23],[27],[32]-[35],[37],[38]. A la vista de estos resultados experimentales, la visión de que un buen estado de dispersión es sinónimo de unas buenas propiedades parece un poco simple. Efectivamente, según las propiedades que se desea para el material, puede ser interesante obtener la formación de una red de *clusters* con interacciones definidas. Además, estos *clusters* parecen tener unas propiedades y dinámica propias, que pueden ser predominantes en las del material final según el tipo (mecánica, eléctrica,...) y rango de sollicitación (amplitud, frecuencia, temperatura,...). En la figura I.3, se muestra una representación esquemática de lo expuesto anteriormente.

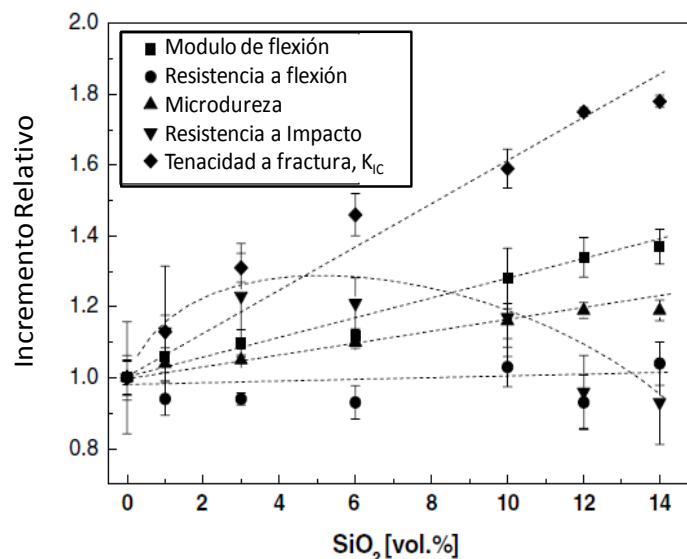


**Figura I.3:** Correlación propiedad/material/respuesta.

Otro punto importante y que suele llevar a divergencias a la hora de comparar resultados de distintas investigaciones es la dependencia de las propiedades de un nanocomposite en función del contenido de nanorrefuerzos. A menudo, se encuentra en la bibliografía artículos que representan las variaciones de una propiedad dada del nanocomposite en función de la fracción volumétrica o en masa de nanorrefuerzos. Intentar explicar una tendencia, si está presente, a partir de este tipo de representación se tiene que realizar con mucha cautela ya que no toma en cuenta el estado de dispersión. Sería de hecho más correcto, representar la variación de una propiedad en función del área superficial de los nanorrefuerzos que está en contacto con la matriz o en función de la distancia promedio entre nanorrefuerzos que suelen ser los dos parámetros claves y relevantes a la hora de explicar los fenómenos interfaciales que pueden intervenir en la explicación del comportamiento del nanocomposite.

No obstante, estos parámetros son muy difíciles de evaluar cuando el estado de dispersión no es perfectamente homogéneo. Además, este tipo de representación es indispensable ya que es muy probable que exista una fracción crítica de refuerzo para la optimización de un nanocomposite. Evaluar esta fracción óptima de nanorrefuerzos es importante sobre todo cuando un nanocomposite presenta propiedades que tienen unas tendencias inversas según el contenido en nanorrefuerzo. También se puede encontrar situaciones donde una propiedad se degrada o satura a partir de una cierta cantidad de nanorrefuerzo u otros casos donde no se observa ninguna correlación entre las diferentes propiedades y el contenido de nanorrefuerzos.

Por ejemplo, es común encontrar nanocomposites que presentan una mejora en las propiedades mecánicas y una disminución de los valores de la temperatura de transición vítrea. Aunque detallaremos a continuación las posibles razones de estos tipos de fenómenos se puede mencionar el trabajo de Zhang y col. <sup>[39]</sup> que es bastante representativo porque se consigue mejorar el comportamiento mecánico de una resina epoxi con porcentajes de nanopartículas de sílice entre 0 y 14 % en volumen (figura I.4). Sin embargo, a medida que el porcentaje aumenta se observa una disminución de la  $T_g$  alcanzado una diferencia de 10 °C para 14% v/v. Los autores llegan a la conclusión que la distancia crítica entre partículas para mejorar las propiedades mecánicas, es del orden del radio de las nanopartículas y que estas propiedades son optimizadas cuando se forma una red percolante entre la nanopartículas, teniendo en cuenta la capa polimérica que les rodea.



**Figura I.4:** Variación de varias propiedades mecánicas de un nanocomposite sílice/epoxi preparado vía un proceso sol-gel según la fracción en volumen de sílice. Figura extraída de la referencia <sup>[39]</sup>.

Obviamente, para una aplicación industrial de un nanocomposite dado habría que tomar en cuenta el balance entre las propiedades mecánicas y térmicas obtenidas, y eso dependerá de la aplicación a la cual está destinado el material. De hecho, más trabajos confirman también la existencia de una fracción crítica según la propiedad requerida <sup>[26]</sup> y eso se hace más patente en el caso nanocomposites elaborados a partir de nanorrefuerzos con cadenas poliméricas injertadas <sup>[17],[18]</sup>.



## II. Región interfacial

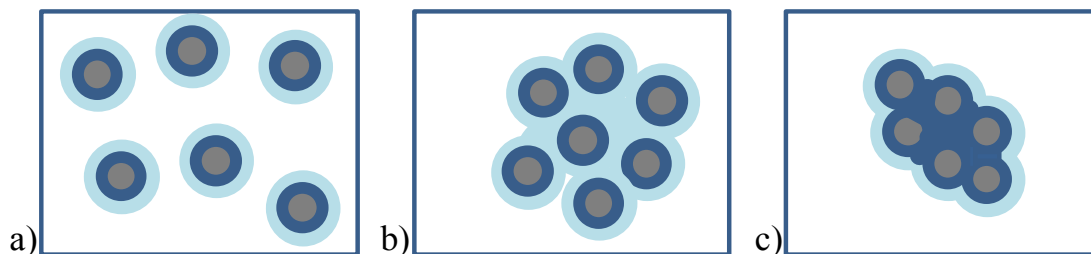
La incorporación de nanorrefuerzos a una matriz polimérica implica necesariamente una modificación de las propiedades del material. Estos cambios se explican generalmente por los fenómenos interfaciales. Anteriormente se ha explicado que la naturaleza y geometría de la interfase generada es consecuencia directa del estado de dispersión y de las interacciones entre los nanorrefuerzos y la matriz, y cómo ambos pueden influir en las propiedades finales del nuevo material. En este apartado se va a detallar los fenómenos que ocurren en la interfase y cuáles son sus magnitudes en relación con las propiedades del material. Este apartado se centra especialmente en las transiciones térmicas y en fenómenos de relajaciones que revelan la dinámica y movilidad de las cadenas poliméricas del material, afectadas irremediablemente por la presencia de las nanopartículas.

### II.1. Modelos explicativos de los fenómenos interfaciales

El conjunto de estos modelos se basa en la existencia de al menos una capa polimérica que recubre cada uno de los refuerzos y que posee unas propiedades distintas al resto de la matriz debido al hecho que las cadenas poliméricas presentes en esta región están químicamente o físicamente unidas a la superficie de la nanopartícula. Estos modelos se dividen esencialmente en dos familias. Por un lado aparece los modelos basados en capas de polímeros que incluyen modelos mono-, bi- o tri-capas y para estos modelos multi-capas, cada capa presenta unas propiedades específicas y distintas de las que se encuentran en la matriz. Por otro lado, están los modelos basados en el hecho de que la capa de polímero que rodea a la nanopartícula posee un gradiente de propiedades a lo largo de la distancia entre la superficie del nanorrefuerzo y la zona donde se alcanza las propiedades originales de la matriz. Estos modelos aunque no son específicos para los nanocomposites, permiten explicar una gran variedad de fenómenos que aparecen cuando se introducen nanoobjetos en una matriz polimérica. Sin embargo, en el caso de los nanocomposites la elección entre un modelo de *tipo capa* o un modelo de *tipo gradiente* se resume en conocer si la interfase presenta propiedades respectivamente discontinuas o continuas desde la superficie de la nanopartícula hacia el seno de la matriz. Sin embargo, no modelizan un punto esencial de los fenómenos interfaciales, que es conocer cuál es la escala de influencia de la interfase en la matriz.

Entre los modelos *tipo capa* se puede mencionar el de Tsagaropoulos <sup>[40],[41]</sup> que fue propuesto para explicar la aparición de una segunda transición en el espectro de  $\tan \delta$  (análisis térmico mecanodinámico, DMTA) para varios polímeros reforzados con nanopartículas de sílice de 7 nm según cantidades yendo del 5 al 50 % en peso. La primera transición es atribuida a la matriz polimérica y su temperatura no varía con el contenido de sílice, aunque sí disminuye su amplitud lo que implica una menor participación de polímero en la transición al aumentar el contenido de sílice. Además, supone la existencia de una primera capa de polímero que está inmovilizada sobre la superficie de las nanopartículas y que, por estar estrechamente ligada con esta superficie, esta capa inmovilizada no participa en ninguna de las transiciones vítrea. La segunda transición vítrea, presente a temperaturas 100 °C superiores a la primera transición, encuentra entonces su origen en una segunda capa polimérica que rodea la primera inmovilizada, donde la movilidad de las cadenas está restringida en comparación con el resto de la matriz. La observación de la segunda transición, que aparece alrededor de un 10% de sílice, resulta entonces de la superposición de las segundas capas cuando son lo suficientemente importantes para exhibir sus propias transiciones, aunque no forman zonas continuas (figura I.5, b)).

Cuando el contenido de nanopartículas de sílice aumenta, los fenómenos de agregación se hacen más importantes y la primera capa no actúa tan eficientemente como para disminuir la movilidad de las cadenas poliméricas de la segunda capa. La primera capa se hace entonces más importante (figura I.5, c)) lo que explica que a alto contenido de sílice la amplitud de esta segunda transición tienda a disminuir.



**Figura 1.5:** Transformación de la morfología en función del aumento de la cantidad de sílice para el modelo de Tsagaropoulos. En azul oscuro se representa la capa fuertemente atada a la sílice (gris) y en azul claro la capa de polímero no inmovilizado pero de dinámica diferente a la matriz: a) bajo contenido de sílice, b) contenido de sílice medio y c) alto contenido de sílice.

Recientemente, la interpretación de Tsagaropoulos ha sido desaprobada por los trabajos de Robertson<sup>[42],[43]</sup> que afirma que la aparición de este segundo pico en la señal de  $\tan \delta$  es debido a un fenómeno de supresión de relajación (tipo difusión y reptación de cadenas) que proviene de las cadenas que no están en contacto con los nanorrefuerzos y que dejan de fluir a estas altas temperaturas. Rechaza claramente la hipótesis formulada por Tsagaropoulos, a saber que la manifestación de una segunda transición es relacionada con la presencia de cadenas de polímeros inmovilizadas en la interfase, y pone en duda, por la misma razón, trabajos obtenidos por otros autores<sup>[44]</sup>. Aunque está claro que la interpretación asociada a estos resultados por parte de Tsagaropoulos es cuestionable, la idea de una dinámica interfacial distribuida por capas alrededor de los nanorrefuerzos se ha mostrado muy viable, como se expone a continuación, para explicar otros tipos de resultados en nanocomposites y sigue siendo un modelo muy actual en la bibliografía de los nanocomposites.

También, se encuentra modelos análogos (tipo capa) para explicar las propiedades eléctricas de los nanocomposites. Dentro de ellos se puede mencionar el modelo multicapa de Tanaka<sup>[45]</sup>. Aunque ha sido desarrollado para interpretar el comportamiento dieléctrico de nanocomposites, es interesante porque además del aspecto eléctrico, toma en cuenta el aspecto químico, es decir explican los resultados de acuerdo a las propiedades que proporciona la presencia de un agente de acoplamiento entre los nanorrefuerzos y la matriz polimérica. El modelo de Tanaka se describe según tres capas o zonas de interacciones alrededor del nanorrefuerzo. La primera está formada por el agente de acoplamiento y eso impone que los movimientos de las cadenas poliméricas tengan lugar en la segunda capa. La segunda capa soporta entonces la influencia de la primera capa y la química de superficie de los nanorrefuerzos por lo que ambas capas interaccionan fuertemente entre ellas. La última capa, equilibra los efectos de la segunda capa débilmente ligada a ella, y de la matriz polimérica. Tanaka afirma que solamente las dos últimas capas presentan unas diferencias en la conformación y movilidad de las cadenas poliméricas. A estas capas químicamente relacionadas Tanaka añade el efecto de la doble capa electrónica que permite obtener una distribución de cargas continua mediante la capa de difusión. Estas diferentes capas tienen respectivamente un espesor de 1 nm, varios nm y para la última superior a 10 nm por lo cual atribuye una esfera de impacto interfacial bastante importante.

En cuanto a los modelos *tipo gradiente*, se puede citar el trabajo realizado por Berriot y col.<sup>[46],[47]</sup> que constatan que el refuerzo mecánico proporcionado por los nanorrefuerzos en una matriz elastomérica depende de la temperatura y de la frecuencia de sollicitación, e interpretan este hecho como la manifestación de que la dinámica de las cadenas es modificada alrededor de las nanopartículas. Previamente, mediante un estudio por RMN<sup>[48]</sup> ponen en evidencia la existencia de una *capa vítrea (glassy layer)* cuyo espesor es dependiente de la temperatura, de la densidad y de las fuerzas con las cuales las cadenas son injertadas a la superficie del nanorrefuerzo. El espesor calculado a 60 °C de esta capa y para el sistema que presenta interacciones covalentes con la matriz es de 2 nm, y para la que tiene interacciones de tipo Van der Waals es de 1 nm. Este espesor alcanza en ambos casos un poco menos de 0,5 nm a 120 °C revelando que la interfase formada por interacciones covalentes es más sensible a la

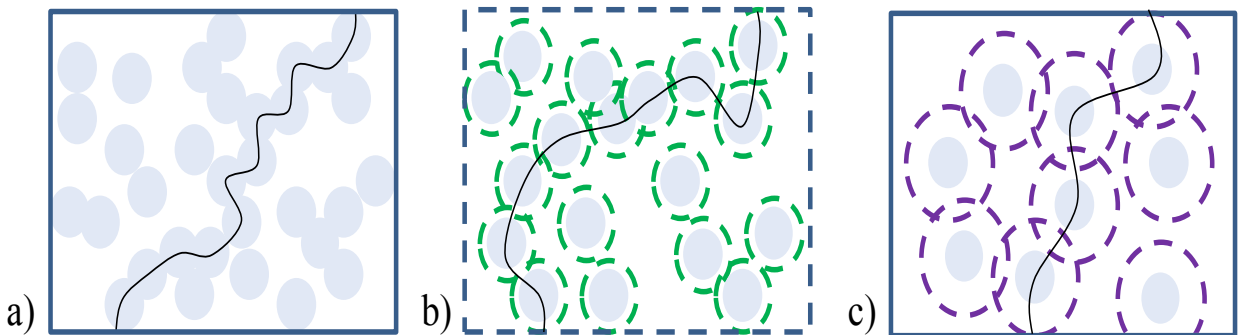
temperatura sugiriendo así la existencia de un gradiente en la dinámica interfacial. El espesor de esta capa ( $e_g$ ) y la  $T_g$  a una distancia  $z$  de la superficie se pueden definir según las relaciones siguientes:

$$T_g^\omega(z) = T_g^\omega \left(1 \pm \left(\frac{\delta}{z}\right)^{1/\nu}\right) \quad (1.1)$$

$$e_g(T, \omega) = \delta \left(\frac{T_g^\omega}{T - T_g^\omega}\right)^\nu \quad (1.2)$$

donde  $T_g^\omega$  es la transición vítrea en la matriz para la frecuencia  $\omega$ ,  $\delta$  corresponde a una longitud del orden del nanómetro que depende de la densidad de injerto en la interfase y  $\nu$  el exponente para la longitud de correlación en la red de percolación tridimensional. Obviamente esta descripción matemática no toma en cuenta la distribución espacial de los nanorrefuerzos pero ilustra bien como se propaga la dinámica de la interfase hacia el interior de la matriz. Efectivamente, suponen que la concentración de dominios de dinámica lenta es más alta en la interfase, por lo que estos dominios percolan antes en la interfase que en la matriz, donde estos dominios son menos numerosos. La dinámica se ve entonces gradualmente ralentizada desde la superficie de los nanorrefuerzos hacia el interior de la matriz. Sin embargo, este comportamiento cambia cuando el substrato no es rígido, o cuando el anclaje es débil. En este caso observan que la dinámica es más rápida en la interfase que en la matriz. Se puede encontrar más detalles sobre esta teoría que relaciona las fluctuaciones de densidad con la noción de percolación para explicar la dinámica de diferentes sistemas en la referencia [49].

Independientemente del modelo que explica la evolución de las propiedades interfaciales, la existencia de una interfase alrededor de cada nanorrefuerzo implica la noción de conectividad interfacial, como lo subraya el trabajo de simulación numérica de Qiao y col. [50],[51]. La existencia de una capa interfacial implica que el umbral de percolación de estas zonas, que tienen propiedades distintas de las de la matriz, ocurre para un contenido más bajo que para una percolación puramente física entre nanorrefuerzos, y esto influye en las propiedades del nanocomposite. Este umbral de percolación de zonas interfaciales depende entonces claramente del tamaño de la interfase y del estado de dispersión de los nanorrefuerzos (figura I.6).



**Figura I.6:** a) Percolación física de nanorrefuerzos, b) percolación de la interfase con esfera de influencia pequeña y c) percolación de la interfase con esfera de influencia grande.

Qiao estudia mediante simulación numérica, basadas en elementos finitos a dos dimensiones, las propiedades viscoelásticas [50] y la  $T_g$  [51] de un nanocomposite. En el caso del estudio de las propiedades viscoelásticas, asume que las propiedades interfaciales son las de la matriz pero con otro orden de magnitud. Los diferentes volúmenes interfaciales estudiados están definidos como un múltiplo del volumen del nanorrefuerzo. En este caso, observa que una interfase cuyas propiedades son descritas por un gradiente (simulado en su estudio mediante dos capas, cada una teniendo unas propiedades proporcionales a las de la matriz) ofrece unos resultados con más sentido físico. En cuanto al estudio sobre

el valor de la  $T_g$ , muestra que cuando el estado de aglomeración aumenta, es decir una matriz menos homogénea, el volumen interfacial disminuye, por lo que su influencia sobre la  $T_g$  es más débil. Además esta pérdida de volumen contribuye en modificar el umbral de percolación de las zonas interfaciales por lo que la  $T_g$  no es linealmente dependiente del volumen interfacial. La influencia de este umbral de percolación interfacial es de hecho menos pronunciado para un contenido mayor en nanorrefuerzos.

## II.2. Influencia de la interfase sobre la dinámica de la matriz

A continuación se expone una breve revisión existente en la literatura considerando diversos trabajos de polímeros que contienen partículas nanométricas, para describir cómo afecta la presencia de la nanopartícula a la dinámica del polímero y consecuentemente a la  $T_g$  de la matriz.

El estudio de nanocomposites de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) <sup>[52]-[54]</sup> muestra que la incorporación de nanorrefuerzos tiende a disminuir el grado de cristalinidad del polímero y la  $T_g$  a medida que aumenta el contenido de nanorrefuerzo. Se observa a la vez una disminución del espesor de la interfase cuyo valor es más pequeño para nanopartículas de sílice (~ 2 nm) que para nanopartículas de titanio (~ 4 nm), debido a que estas últimas presentan unas interacciones más fuertes con la matriz. Mediante técnicas de espectroscopia dieléctricas, se consigue detectar tres tipos de relajaciones: la de la matriz, la de las cadenas condensadas entre las regiones cristalinas y la de la interfase. Se observa que el comportamiento frecuencia-temperatura de las relajaciones de la matriz y de la parte cristalina es parecido y se encuentra poco afectado por el contenido de nanorrefuerzo. Sin embargo, las relajaciones de la interfase presentan una movilidad fuertemente reducida. Cuando las nanopartículas son de sílice el espesor de la interfase es poco dependiente de la temperatura en comparación a los fenómenos de relajaciones presente en la matriz y se aprecia que el espesor de la interfase es del orden del tamaño de las regiones de reordenamiento cooperativos (CRR, *cooperatively rearranging regions*) cerca de la  $T_g$  por lo que se puede observar la relajación puramente interfacial solo para un rango de temperatura-frecuencia donde el tamaño de las zonas de CRR se diferencia del tamaño de la zona interfacial.

Un trabajo utilizando la misma metodología <sup>[55]</sup> ha sido llevado a cabo con una matriz elastomérica donde se estudia el efecto del estado de dispersión. Las matrices que poseen agregados presentan una disminución muy leve en la  $T_g$  y la movilidad molecular no se ve afectada por su presencia. Sin embargo, los sistemas donde la sílice es finamente dispersada detectan un aumento en la  $T_g$  que es acompañado por una restricción de la movilidad molecular alrededor de las nanopartículas. Esta restricción de movilidad es de 2 a 3 órdenes de magnitud menor que la de la matriz. Los autores de este estudio descartan la posibilidad de la existencia de una *capa vítrea* o de un simple desplazamiento de la  $T_g$  y explican las diferencias observadas entre los dos estados de dispersión por el hecho de que las interacciones carga/matriz son efectivas sobre una longitud similar a la de las CRR, es decir unos nanómetros.

Bogoslovov y col. <sup>[56]</sup> observaron que el valor de la  $T_g$  de un polivinilo de acetato (PVA) no se ve afectada por la presencia de nanopartículas de sílice (radio 50 nm) tratadas con tetrasulfidosilano y eso para diferentes cantidades de nanopartículas, superiores e inferiores al umbral de percolación. Observaron que la cantidad de polímero adsorbido sobre las nanopartículas aumenta con el porcentaje de sílice añadido y que, para concentraciones superiores al umbral de percolación, esta cantidad es superior a la cantidad de polímero ocluido en la red de aglomerados. Determinaron que las propiedades características de la temperatura de transición del PVA, incluyendo la  $T_g$ , la relajación segmental, los tiempos de relajación, y los cambios en la capacidad calorífica en la  $T_g$  no se ven afectadas por el material interfacial. Además, según la disminución de la capacidad calorífica con el aumento de la cantidad de sílice deducen que todos los segmentos de PVA participan en la transición vítrea, incluyendo las cadenas ocluidas, y con la mediada de tiempos de relajación concluyen que la presencia de las nanopartículas no altera la dinámica de relajación de los segmentos. Es decir que no hay indicación de que la dinámica segmental de las

cadena adyacentes a la sílice sea diferente a la movilidad de las cadenas en la matriz, solamente que la presencia de las nanopartículas de sílice disminuye la intensidad de la transición vítrea debido a la disminución de la contracción del polímero. Notan que la dinámica de los segmentos se hace más sensible al volumen libre que aumenta con contenido de sílice y por esta razón, sugieren realizar experimentos de relajaciones estructurales. Experimentos similares han sido llevados a cabo por otro grupo de investigadores <sup>[57]</sup> que confirman el hecho de que la adición de nanopartículas de sílice no altera la dinámica de los segmentos. Es más, observan un aumento más rápido en los tiempos de relajación en el caso de los nanocomposites, y esta aceleración aumenta con el contenido de sílice, aunque todos los nanocomposites alcanzan los mismos valores de tiempo de relajación en el equilibrio que la matriz sin refuerzo. Como los nanocomposites presentan mayores tiempos de relajaciones segmental que la matriz sin reforzar y que aun así presentan una recuperación entálpica más rápida, los autores afirman que este comportamiento se debe a un fenómeno de difusión de huecos o volumen libre. Más concretamente, la densificación de sistemas nanoestructurados se apoya sobre un mecanismo de difusión de huecos que está relacionado con la movilidad molecular y que tiende a desaparecer en la zona interfacial. Sin embargo, existe una diferencia notable entre estos trabajos mencionados: el de Bogoslovov y col. <sup>[56]</sup> asumen la presencia de cadenas fuertemente unidas a las nanopartículas de sílice, sin embargo Boucher y col. <sup>[57]</sup> afirman que el comportamiento observado suele ser comparable a los que se obtienen cuando las interacciones carga/matriz son débiles. Además, Harton y col. <sup>[58]</sup> añaden que las condiciones experimentales (contenido y diámetro de la sílice) del estudio Bogoslovov no permiten estimar el espesor de la capa donde las cadenas están unidas a los nanorrefuerzos ya que este espesor depende directamente del diámetro y del contenido de nanorrefuerzo. Comparando un nanocomposite de poli (2-vinilpiridina) (P2VP) reforzado con nanopartículas de sílice de 15 nm de diámetro con un filme de espesor de 8 nm que simula el caso extremo de nanopartículas muy pequeñas, determinan que el espesor de la capa de polímero unido a la superficie es de 1 nm en el estado vítreo y de 4-5 nm en el estado elastomérico. Aunque observan una disminución de los tiempos de relajación y un aumento en la  $T_g$  (de 5 a 10 °C para un 62,5 % en peso de sílice), Harton y col. afirman que esta capa juega solamente un pequeño papel en el nanoconfinamiento de los nanocomposites en comparación a los filmes donde se suele observar incrementos de  $T_g$  mucho más amplio. Estos resultados han sido confirmados más recientemente por Holt y col. <sup>[59]</sup> que mostraron que la introducción de nanorrefuerzos en PV2P no afecta de manera significativa la dinámica segmental aunque las condiciones de confinamiento estén presentes. Para matrices de PMMA y de poli (etil metacrilato) (PEMA) Moll y col. <sup>[60]</sup> llegan a la misma conclusión obteniéndose pequeños incrementos en la  $T_g$  (menos de 10 °C para 62,5 % en peso de sílice) porque la capa de polímero unido a las nanopartículas tiene un espesor tan pequeño que no es acoplada al resto de la matriz y es por ello que la  $T_g$  medida concierne solamente a las cadenas libres de la superficie de los nanorrefuerzos.

Boucher y col. han estudiado varios sistemas mediante experimentos de relajación estructural o relajación entálpica: nanocomposites de PVA <sup>[57]</sup> (comentado anteriormente), PMMA <sup>[61]</sup> reforzado con nanopartículas de sílice, PS reforzado con nanopartículas de oro <sup>[62]</sup> y en todos los casos aprecian una aceleración de la relajación entálpica. Sin embargo, mediante una técnica de espectroscopia dieléctrica siempre afirman que la dinámica molecular no se ve afectada por la presencia de los nanorrefuerzos, sean tratados superficialmente o no, y en el caso del poliestireno reforzado con nanopartículas de oro observan una disminución de la  $T_g$ . Esta disminución no es incompatible con su hipótesis sobre la dinámica, ya que estos fenómenos de relajaciones son atribuidos a un mecanismo de difusión de huecos de volumen libre. Esta aceleración es más pronunciada para altos contenidos de refuerzo, por lo que el parámetro relevante de este mecanismo es la relación de área de refuerzo y volumen de polímero <sup>[63]</sup>. Sin embargo, hay que mencionar que los estudios realizados por Boucher y col. conciernen partículas cuyo diámetro está comprendido entre 60 y 350 nm y que la distancia entre nanopartículas suele ser superior a 500 nm. Mas detalles sobre la relajación estructural de nanocomposites pueden ser encontrado en la referencia <sup>[64]</sup>.

Resultados contradictorios han sido obtenidos por una matriz de PMMA reforzada con nanotubos de carbono. Flory y col.<sup>[65]</sup> observan una reducción de la relajación estructural cuando el PMMA está reforzado con nanotubos de carbono, independientemente de si tienen tratamiento superficial, que resulta de una restricción de la movilidad de las cadenas. Cuando los nanotubos están tratados por un aminosilano, la  $T_g$  aumenta y la energía de activación del proceso de relajación es comparable a la del PMMA mientras en el caso de nanotubos sin tratamientos superficial, la  $T_g$  no ilustra un cambio en comparación a la del PMMA y la energía de activación del proceso de relajación disminuye.

En cuanto a la bibliografía sobre estos tipos de fenómenos en nanocomposites basados en matrices epoxi la literatura es bastante escasa o casi ausente. Aun así, se puede mencionar el trabajo de Lu y col.<sup>[66]</sup> que estudian la relajación estructural de una matriz epoxi reforzada por montmorillonita (MMT). Observan que la  $T_g$  aumenta para los nanocomposites y presentan a la vez una relajación más lenta y una distribución de tiempo de relajación más amplia que la matriz sin reforzar. Para explicar estos resultados, desarrollan un modelo basado sobre la existencia de tres zonas de relajación: una de dinámica lenta alrededor de las capas de la MMT, una de dinámica rápida en las galerías formadas entre las capas de MMT y la matriz y otra propia a la matriz. Concluyen que en el caso de interacciones fuertes, con buen estado de dispersión y exfoliación, la relajación es lenta, al contrario que cuando existen malas interacciones, y subrayan la importancia de la proporción entre segmentos de altas o bajas movilidad.

Otra opinión interesante es la dada por Srivastava y col.<sup>[67]</sup> que tratan de explicar cómo en una matriz de PMMA reforzada por nanopartículas de oro, se puede observar a la vez un incremento o una disminución de la  $T_g$  según la distancia promedio entre nanopartículas,  $h$ , y el espesor de la interfase, sabiendo que las interacciones carga/matriz en este caso son muy débiles. Observan que la diferencia,  $|\Delta T_g|$ , entre el valor de la  $T_g$  del nanocomposite y la del PMMA sin nanopartículas tiende a disminuir y acercarse al valor de la  $T_g$  del PMMA cuando  $h$  aumenta, ilustrando claramente un efecto de nanoconfinamiento. Además, observan que para dos distancias entre nanopartículas dadas, la  $T_g$  aumenta con el espesor de la interfase cuyos valores están comprendidos entre 1 nm y 4,5 nm, pasando de un valor de  $\Delta T_g$  negativo a un valor positivo. Para explicar este hecho, sabiendo que las interacciones carga/matriz son muy débiles, sugiere la competición entre dos efectos: la modificación de la movilidad de las cadenas debido a una disminución de la entropía en la superficie de los nanorrefuerzos, y una reducción de la movilidad atribuida a un aumento de la densidad de las cadenas en la interfase en comparación con la densidad en la matriz y distingue así dos casos. En el primer caso, el espesor de la interfase es muy pequeño y por lo tanto la densidad de cadenas de la interfase disminuye de forma muy abrupta implicando que la relajación de la matriz está dominada por la dinámica de las cadenas de esta zona, dado que su volumen es mucho más pequeño que el de las regiones CRR. Como la interfase posee una movilidad mayor que la que tiene lugar en la matriz, debido a interacciones débiles, y que tiene una alta contribución en los fenómenos de relajaciones, la  $T_g$  se ve disminuida. Por lo contrario, cuando el espesor de la interfase es mayor, esta región o capa es más difusa, y su volumen es muy superior a CRR presentando una densidad de cadena más homogénea. Eso conlleva a que la relajación de la interfase está dominada por zonas más alejadas de la superficie de las nanopartículas donde la movilidad es más reducida y eso compensa la mayor movilidad de las cadenas que están en contacto directo con las nanopartículas por lo que la  $T_g$  se ve incrementada.

### II.3. Nanoconfinamiento en filmes delgados

Existe una abundante literatura sobre el comportamiento de las cadenas poliméricas en sistemas nano confinados<sup>[68]</sup>, es decir cuando las cadenas son restringidas en sistemas de dimensiones comparables al tamaño molecular de las cadenas y que típicamente se refiere a unas dimensiones del orden del radio de giro en el caso de los termoplásticos. Aunque estos sistemas son muy variados, este apartado se centrará en la profusa literatura dedicada a los filmes de polímeros delgados.

Este campo de investigación fue inaugurado en 1994 por los estudios de Keddie <sup>[69]</sup> que observó una depresión de la  $T_g$  de un filme de PS (fue sintetizado por *spin coating* sobre una oblea de silicio) a medida que su espesor iba disminuyendo a partir de 50 nm. El valor de la  $T_g$  es independiente del peso molecular del polímero y los resultados se ajustan bien a la relación empírica siguiente:

$$T_g(h) = T_g(\text{matriz}) \left[ 1 - \left( \frac{\alpha}{h} \right)^\delta \right] \quad (1.3)$$

donde  $T_g(\text{matriz})$  es el valor de la  $T_g$  del poliestireno,  $h$ , el espesor del filme,  $\alpha$ , una longitud característica y  $\delta$  el exponente de ajuste. Este comportamiento es atribuido a la existencia de una capa de polímero superficial donde las cadenas experimentan una mayor movilidad y cuyo espesor aumenta con la temperatura. Se confirmó este comportamiento por diferentes tipos de polímeros y sustratos y eso independientemente de la técnica de medida. Sin embargo, un estudio posterior realizado con PMMA <sup>[70]</sup> muestra que este comportamiento depende de las interacciones entre el filme polimérico y el sustrato. Cuando el filme de PMMA está depositado sobre oro, experimenta el mismo comportamiento que en el caso del PS pero cuando se encuentra sobre óxido de silicio la  $T_g$  aumenta ligeramente. Este fenómeno se debe a las interacciones de los enlaces hidrógenos que se desarrollan entre el óxido de silicio y el PMMA generando así una capa de polímero de menor movilidad cuya dinámica compensa y prima sobre la movilidad de la capa polimérica de la superficie libre. Estos resultados han sido investigados y confirmados posteriormente por varios autores <sup>[71]-[73]</sup> y mediante diferentes técnicas. Por ejemplo, Fryer y col. <sup>[72]</sup> consiguen establecer una relación entre la variación de la  $T_g$  según el espesor de filme de PMMA y PS con la energía interfacial del sustrato y suponen la existencia de tres capas de polímero, cada una poseyendo una dinámica propia. Sin embargo, no se explica cómo estas capas de 2 nm de espesor pueden afectar la dinámica de un filme cuyo espesor es al menos de 20 nm. Tsui y col. <sup>[73]</sup> estudian la variación de la  $T_g$  de un filme de PS sobre un sustrato que posee pelos de (P(S-r-MMA)) cuya fracción de monómero de estireno va variando. Demuestra que no se puede explicar los cambios de  $T_g$  con el espesor del filme tomando en cuenta solamente la energía interfacial y por eso, apoyándose sobre un modelo doble capa, propone la existencia de un cambio en la densidad de segmentos local que participan a la movilidad de la capa que se encuentra en contacto con el sustrato. Estos tipos de estudios se extendieron a continuación al estudio de filmes confinado entre dos sustratos <sup>[74]</sup> o filmes compuestos por diferentes capas de polímeros de naturaleza distintas <sup>[75]</sup> y fueron sondeados respectivamente por diferentes técnicas tales como la espectroscopia dieléctrica o la espectroscopia de fluorescencia.

Otros modelos <sup>[49]</sup> fueron propuestos para explicar el comportamiento de la  $T_g$  en filmes de polímeros libre o con sustrato y entre ellos se puede mencionar el de Ellison y col. <sup>[76]</sup> que al lugar de capas de diferentes movilidades evoca la noción de gradiente. Este modelo fue elaborado a partir del sondeo de un filme de PS mediante espectroscopia de fluorescencia. Esta técnica ha sido extensivamente utilizada por el grupo investigación de Torkelson para estudiar el confinamiento los de filmes y especialmente su relajación estructural <sup>[77]</sup>. Recientemente Pye y col. <sup>[78]</sup> han estudiado la relajación entálpica de un filme de PS y han mostrado que ambos modelos, el de multi capa propuesto por Forrest <sup>[79],[80]</sup> y el de gradiente de Ellison <sup>[76]</sup> son compatibles y ambos se ajustan bien a sus resultados.

Aunque la literatura sobre el comportamiento de los filmes delgados sigue siendo un tema de discusión y de controversia, tanto sobre el aspecto de la preparación de las muestras <sup>[81]</sup> como a nivel conceptual <sup>[82]</sup>, son muy interesantes y que hay que tenerla en mente ya que algunos autores <sup>[83]-[85]</sup> se inclinan en realizar una analogía entre las observaciones realizadas en los filmes y en los nanocomposites. De hecho, Ash <sup>[86]</sup> justifica en parte la disminución de la  $T_g$  de una matriz de PMMA reforzada por nanopartículas de alúmina apoyándose sobre resultados obtenidos en filmes de polímeros. Bansall y col. <sup>[83]</sup> consiguen establecer una analogía entre la depresión de la  $T_g$  del PS reforzada por diferentes porcentajes de nanopartículas de sílice con filmes de PS mediante el cálculo de una media armónica de la distancia entre las nanopartículas. Sin embargo, en un artículo más reciente que se ha mencionado anteriormente <sup>[58]</sup>, se especifica que no existen

aun pruebas concluyentes sobre una posible equivalencia entre los datos obtenidos en filmes y en nanocomposites aunque Rittigstein y col. <sup>[84]</sup> estudiando por espectroscopia de fluorescencia la  $T_g$  y la relajación entálpica de un filme de PMMA y de P2VP, reforzados o no con nanopartículas de sílice, mostraron una correlación entre el espesor de los filmes y de la distancia entre las nanopartículas. Recientemente, Pryamitsyn <sup>[85]</sup> mostró más precauciones a la hora de hacer estos tipos de analogía y mediante una simulación numérica basada sobre el modelo de Ising concluyo que puede existir similitudes cuantitativas entre estos sistemas por el parámetro de fragilidad y entonces por la relajación entálpica pero no en el valor de la  $T_g$ .

En lo que concierne a la literatura sobre filmes de termoestables, es más escasa debido a una limitación experimental que reside en el fenómeno de segregación preferencial de uno de los componentes que forman las redes epoxídicas. Efectivamente, Yim y col. <sup>[87]</sup> mostraron que en filmes de 60 a 120 nm existe un fenómeno de segregación debido a la migración del endurecedor hacia la capa exterior del filme (en contacto con el air) por lo que esta capa superior presenta un grado de entrecruzamiento menor y que tiene un tamaño muy superior a la capa que se encuentra en contacto directo con el sustrato. Añaden que este fenómeno depende de la temperatura de curado y obviamente de la relación epoxi/amina. Más recientemente, Onard y col. <sup>[88]</sup> han estudiado la variación de la  $T_g$  en función del espesor de un filme termoestable (90 a 300 nm) tomando en cuenta este fenómeno de segregación y encuentran que la  $T_g$  de esta capa rica en amina es independiente del espesor del filme por lo que suponen que su espesor es constante. Sin embargo, la  $T_g$  de la capa inferior, la que está en contacto con el sustrato, disminuye a medida que el espesor total del filme aumenta. Asumiendo que la cantidad de materia es constante, deducen que la estequiometría y el espesor de la capa inferior dependen del espesor total del filme. Las reacciones de eterificación son favorecidas en un rango de algunos angstroms cerca del sustrato a medida que el espesor disminuye, y es inferior a 160 nm, por lo que la  $T_g$  aumenta. Concluyen que el comportamiento de la  $T_g$  de esta capa inferior es más afectada por la estructura de la red, que depende de la superficie del sustrato, y de la intensidad del fenómeno de segregación que por un efecto de nanoconfinamiento. Por otra parte, Wang y col. <sup>[89]</sup> consiguen prever este efecto preparando filmes de 39 a 121 nm a partir de una probeta de matriz utilizando un micrótopo. En estas condiciones observa un comportamiento similar, aunque más leve, a los que se han mencionado en termoplásticos a saber una disminución de la  $T_g$  a medida que el espesor disminuye aunque obtienen valores de CRR por los diferentes filmes del mismo orden que la de la matriz. También se puede mencionar el trabajo de Lenhart y col. <sup>[90],[91]</sup> que observan una disminución del coeficiente de expansión en el estado elastomérico a medida que el espesor del filme disminuye y eso independientemente del tratamiento superficial del sustrato. Señala que esta disminución empieza por un espesor que corresponde a un rango de 10-20 puntos de entrecruzamientos. Por eso, supone que la estructura de la red predomina sobre el efecto de las interacciones con el sustrato y evalúa una eventual presencia de una capa vítrea (*glassy layer*) de 4 a 6 nm asumiendo que no hay un fenómeno de segregación relevante. Para corroborar sus hipótesis utiliza un agente de curado más corto (*jeffamine D230*) y realiza las mismas mediciones. En este caso, no observa variaciones de expansión térmica al contrario de cuando se utiliza una *jeffamine* de cadena más larga, la D400, por lo que afirma que en el estudio de filmes de termoestable el parámetro dominante es el grado de entrecruzamiento.



### III. Nanocomposites de matrices epoxi

Históricamente, la incorporación de nanorrefuerzos a una matriz polimérica estaba destinada a mejorar las propiedades mecánicas, y por eso las resinas epoxi que suelen ser matrices frágiles, son buenas candidatas a estos tipos de modificaciones. Está bien admitido que estas mejoras dependen de la naturaleza y tamaño del refuerzo, de su interacción con la matriz y de la cantidad de refuerzos que se emplea [92]. Los mecanismos que permiten estas mejoras son numerosos, más o menos complejos, pero siempre dependen de la capacidad del nanocomposite a absorber y disipar la energía procedente de la sollicitación mecánica [93]. Esto depende obviamente de la naturaleza original de la matriz pero también de la interfase que se va generando al añadir el nanorrefuerzo. Se ha introducido de manera general, como el estado de dispersión y las interacciones carga/matriz (mediante un tratamiento superficial o no) conllevan a definir la interfase y como repercute sobre las propiedades del nanocomposite. El apartado que se presenta a continuación pretende detallar estos aspectos para los nanocomposites basados en matrices epoxi, aunque ya se haya mencionado algunos casos, e introducir la importancia de estudiar la interfase en estos tipos de sistema.

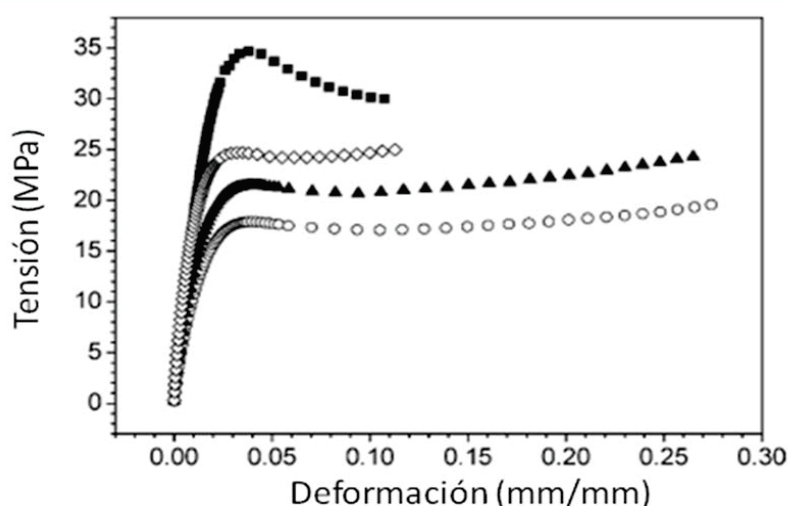
#### III.1 Propiedades mecánicas

Varios trabajos muestran que la introducción de nanopartículas de sílice a matrices epoxi ha permitido mejorar el modulo de elasticidad y la resistencia a fractura a medida que aumenta el contenido de nanopartículas [94]-[96]. Sin embargo, el origen de este comportamiento suele ser diferentes según los estudios. Ragosta y col. [94] observan por espectroscopia infrarroja que los silanoles de las nanopartículas reaccionan con el agente de curado y como consecuencia se reduce la movilidad de las cadenas con la cantidad de sílice añadida. Esta reducción de movilidad implica que la fracción de cadena que participa en las propiedades elásticas es cada vez menor y necesita más esfuerzo o energía para participar en el proceso de rotura. Por lo contrario, Johsen y col. [95] observan una adhesión interfacial pobre y constata que no existe una capa de cadenas poliméricas inmovilizadas alrededor de las nanopartículas, observando en la superficie de fractura huecos (*debonding*) alrededor de la sílice que crecen de forma plástica, por lo que aumenta la tenacidad a fractura. Zhang y col. [96], basándose en un análisis de fractografía confirman la presencia de una adhesión fuerte entre la matriz y la sílice por lo que la capacidad de deformación local se ve aumentada cuando se propaga la fisura.

Otros estudios muestran que el incremento de las propiedades de las resinas epoxi reforzadas con nanopartículas se observa para cualquier tipo de matriz, pero según la naturaleza de la matriz epoxi los mecanismos de refuerzos suelen ser distintos. Por ejemplo, Hiesh y col. [97] que estudia cuatro tipos de matrices epoxi reforzadas con sílice, encuentra que la matriz más tenaz es la que posee el peso molecular entre nudos más alto, la  $T_g$  más baja y una adhesión carga/matriz débil, permitiendo así incrementar el comportamiento plástico. Ma y col. [98] comparan una resina curada con dos tipos endurecedor, una amina flexible (*jeffamine* D230) y una amina aromática rígida (4-aminofenilsulfona, DDS). En ambos casos el comportamiento respectivamente dúctil y frágil se ve mejorado por la adición de sílice. Añade que se desarrolla una interfase fuerte en ambos casos pero que los mecanismos de rotura son diferentes y observa que el incremento en la resistencia a la fractura suele ser mayor cuando la resina está curada con la *jeffamine*. Este hecho es contradictorio al resultado encontrado por Ash [26] mencionado anteriormente, donde el PMMA sufre una transición dúctil cuando las interacciones carga/matriz son débiles y un comportamiento más frágil cuando las interacciones aumentan, aunque la tenacidad a fractura se ve incrementada. Una transición frágil-dúctil también ha sido observada por Preghenella y col. [99] al variar el contenido de nanopartículas (figura I.7). Observan una disminución del modulo elástico y de la tenacidad a fractura que no es monótona con el contenido de sílice. Por el más alto contenido de sílice estudiado, aprecian una mejora de las propiedades relativa a los demás nanocomposites. Atribuyen este comportamiento a un efecto plastificante de las nanopartículas que genera una reducción del grado de

entrecruzamiento. El incremento de las propiedades para el más alto contenido de sílice corrobora esta hipótesis porque permite aumentar la fracción de cadenas inmovilizadas alrededor de las nanopartículas ya que se encuentra cerca del umbral de percolación y eso contribuye entonces a obtener una interfase fuerte en mayor proporción. Estos resultados están en contradicción con los de Zhang <sup>[39]</sup> mencionado anteriormente que observaba un incremento continuo de las propiedades en función del contenido de sílice y explica este hecho con la misma hipótesis de Preghenella. También, sugiere que la región interfacial fuerte alcanza un umbral de percolación a medida que aumenta el contenido en sílice lo que permite incrementar las propiedades.

Un trabajo que muestra otro tipo de tendencia es el de Chen y col. <sup>[100]</sup>. Al contrario de Preghenella <sup>[99]</sup>, observan un incremento de las propiedades hasta un cierto contenido de sílice y para una fracción superior al 10 % en peso encuentran una disminución en la tenacidad y la resistencia a fractura, aunque el modulo sigue aumentando. En este trabajo también se postula un grado de entrecruzamiento no homogéneo: alto alrededor de la sílice, lo que proporciona un efecto plastificante, y bajo en la matriz, lo que provoca una red de baja energía conectando las nanopartículas. Para un alto contenido en sílice, esta diferencia es más marcada todavía por lo que empeora las propiedades mecánicas.



**Figura I.7:** Datos obtenidos por M. Preghenella y col. <sup>[99]</sup>: Curvas de tensión-deformación de una matriz epoxi reforzada con diferentes cantidades de nanopartículas de sílice: cuadrado, 0%, círculo 6%, triángulo 12% y rombo 17% en peso.

Cuando las nanopartículas de sílice están tratadas superficialmente se observa también disparidad en los resultados <sup>[101],[102]</sup>. Un estudio bastante representativo es el de Bugnicourt y col. <sup>[103]</sup> que introducen nanopartículas de sílice de diferentes diámetros, unas tratadas con un aminosilano y otras con un glicidoxisilano, en una resina curada con dos tipos de endurecedor: una amina flexible (*jeffamine D230*) y otra aromática (4,4'-metilenebis(2,6-dietilnilina), MDEA). Todos los nanocomposites de este estudio presentaron un incremento de la rigidez y a la vez de la tenacidad a fractura, y constatan una interfase fuerte en todos los casos, que compensa un eventual fenómeno de agregación, sorprendentemente más marcado para la sílice tratada con aminosilano cuando son introducidas en la resina curada con MDEA. Aun así, los tratamientos superficiales suelen mejorar la adhesión entre las cargas y la matriz pero no conllevan claramente a un incremento en las propiedades mecánicas.

El incremento de las propiedades de matrices epoxi ha sido también observado cuando son reforzadas por otros tipos de nanocargas. Los estudios de Ma y col. <sup>[22],[25]</sup> con nanotubos tratados superficialmente con un aminosilano o un glicidoxisilano conllevan a un incremento de las propiedades mecánicas. Este aumento es debido al incremento del grado de entrecruzamiento de la matriz alrededor de los nanotubos y como consecuencia, a la creación de una interfase que posee fuertes interacciones con la matriz. También, hojas

de grafeno modificadas por un diisocianato aromático capaz de reaccionar con la resina epoxi, o con el agente de curado, lleva a una mejora de las propiedades tales como el modulo de elasticidad y la tenacidad a fractura en comparación a su homologo no tratado superficialmente <sup>[104]</sup>. Capas de sílice (*layered silicate*) son también capaces de incrementar a la vez la tenacidad y la rigidez de diferentes matrices epoxi<sup>[105]</sup>. Otro estudio llevado con nanopartículas de alúmina <sup>[106]</sup> muestra también que el tratamiento superficial con un aminosilano conlleva a mejorar claramente las propiedades del nanocomposite.

Globalmente, estos estudios muestran un incremento de las propiedades mecánicas pero no se observa con claridad un comportamiento universal en función del contenido de nanorrefuerzos y de las interacciones que se desarrollan con la matriz epoxi.

### III.2. Propiedades térmicas: transición vítrea ( $T_g$ )

Parece claramente que la introducción de nanocargas en matrices epoxi contribuye a mejorar sus propiedades mecánicas aunque existen diferentes mecanismos de refuerzos. Sin embargo, la influencia sobre la transición vítrea de la matriz no queda muy clara. Varios estudios teóricos <sup>[107],[108]</sup> afirman que el valor de la transición vítrea depende de las interacciones carga/matriz de tal forma que unas interacciones favorables deberían contribuir en un incremento de la  $T_g$  mientras que unas interacciones repulsivas o desfavorables provocarían una disminución. Obviamente, estos estudios predicen que estos cambios de valores de la transición vítrea son función del contenido de nanopartículas. Experimentalmente se encuentra una grande diversidad en el comportamiento de la  $T_g$  y todos los estudios que se han mencionado anteriormente, que ofrecen mejoras en las propiedades mecánicas no expresan una certitud sobre estas predicciones teóricas.

Generalmente, un incremento del valor en la  $T_g$  se observa para los nanocomposites que poseen buenas interacciones carga/matriz y suele ser más marcado aun cuando el nanorrefuerzo está tratado superficialmente <sup>[22],[23],[25],[102],[104]</sup>. Debido a las fuertes interacciones carga/matriz, las cadenas poliméricas que se encuentran alrededor de los nanorrefuerzos poseen una movilidad reducida por lo que la  $T_g$  se ve incrementada y este comportamiento se ve acentuado con la ayuda de los silanos que promueven la reacción de entrecruzamiento alrededor de la nanopartícula. Sin embargo, no existe una tendencia clara de este incremento con el contenido de nanorrefuerzos aunque parece que se alcanza una saturación para el valor de la  $T_g$  a partir de un cierto contenido de nanorrefuerzos que se atribuye a una reducción en el grado de entrecruzamiento <sup>[25],[104]</sup>.

El valor de la  $T_g$  posee una alta sensibilidad según las interacciones carga/matriz las cuales dependen de la química superficial de los nanorrefuerzos pero también de la naturaleza de la matriz. En el trabajo comentado anteriormente con resina epoxi reforzada con diferentes tipos de nanopartículas de sílice <sup>[103]</sup>, se observa que cuando el endurecedor es una amina aromática (MDEA) se produce un incremento en la  $T_g$  y cuando se emplea una amina flexible (*jeffamine* D230) el valor de la  $T_g$  no cambia y esto ocurre independientemente del tipo de sílice. Esta diferencia es atribuida a la adhesión carga/matriz, siendo fuerte en el caso de MCDEA y débil para la *jeffamine*. Hay estudios que no detectan apenas cambios en la  $T_g$  aunque siguen mejorando las propiedades mecánicas y eso independientemente del tipo de interacciones<sup>[106]</sup> o del contenido de nanopartículas <sup>[95],[97]</sup>. También, se ha observado que la  $T_g$  empieza a disminuir a partir de un cierto contenido de sílice <sup>[100]</sup> y se ha sugerido que es debido al incremento de zonas de exclusión a medida que aumenta el porcentaje de nanopartículas de sílice.

En ocasiones, se ha encontrado que el incremento en propiedades mecánicas está acompañado por una clara disminución de la  $T_g$  <sup>[24],[39],[94],[96],[105],[109]</sup>. Este comportamiento puede resultar sorprendente cuando se postula que las mejoras de las propiedades mecánicas se deben a la presencia de unas interacciones fuertes entre la matriz y las nanopartículas de sílice <sup>[39],[96]</sup>. Por ejemplo, Ragosta y col.<sup>[94]</sup> muestran por

espectroscopia infrarroja la existencia de enlaces covalentes entre la sílice y la matriz epoxi y aun así observan una disminución de 7 °C para la  $T_g$ . Supone entonces que una parte de grupos epóxidos no han reaccionado, lo que genera un efecto plastificante. Becker y col. [105] justifican una disminución de 15 a 20 °C para la  $T_g$  suponiendo también una densidad de entrecruzamiento más baja y entonces un efecto plastificante de los grupos que no han reaccionado. Shen y col. [24] tratan superficialmente nanotubos de carbono con diferentes aminosilanos y observan una disminución en la  $T_g$  en casi todos los casos según va aumentando el contenido de nanotubos. Presumen que los aminosilanos adsorben los grupos reactivos amina o epoxi, por lo que el balance estequiométrico se ve afectado y la reacción de entrecruzamiento es inhibida. Al contrario Sun y col. [109] afirman que los nanorrefuerzos no afectan la reacción de curado pero que se genera mucho volumen libre alrededor de los nanotubos por lo que la  $T_g$  disminuye y eso más aun cuando los nanorrefuerzos son hidrofílicos. Pregnenella y col. [99] observan una disminución no continua del valor de la  $T_g$ , en función del contenido de nanopartículas de sílice, pero para el más alto contenido estudiado, observan un leve aumento. Después de evaluar una eventual adsorción de agua, atribuyen este comportamiento al hecho que la sílice reduce la densidad de entrecruzamiento pero este efecto está compensado por el alto contenido en sílice que permite mejorar las interacciones.

A la vista de estos resultados parece claramente que no existe un comportamiento claro del valor de la transición vítrea en los nanocomposites de matrices epoxi, aunque todos estos estudios ilustran bien la importancia del contenido de nanorrefuerzos o más bien del estado de dispersión y de las interacciones carga/matriz sobre el valor de la  $T_g$ . También, se destaca la importancia de la densidad de entrecruzamiento y la formación de la red como un parámetro relevante sobre la evolución de la  $T_g$  en estos tipos de nanocomposites. De hecho, Putz y col. [110] han intentado establecer una correlación entre la densidad de entrecruzamiento y el valor de la  $T_g$  en una matriz epoxi reforzada con nanotubos de carbono que poseen una superficie no reactiva. Observa una disminución en la  $T_g$  de los nanocomposites a medida que el grado de entrecruzamiento va aumentando y que a la vez, disminuye el tamaño de las zonas de reorganización cooperativas (CRR). Para explicar el hecho poco intuitivo del tamaño de las CRR, afirma que cuando un sistema está poco entrecruzado, los movimientos cooperativos están favorecidos porque la topología de la red no está tan constreñida topológicamente, y que cuando la red es más entrecruzada estos movimientos están más localizados, a escalas menores. Esto contribuye a que la dinámica de las cadenas situadas en torno a la interfase se propague hacia el interior en función del grado de entrecruzamiento siendo, para un alto grado de entrecruzamiento, los fenómenos interfaciales más despreciables que para un grado de entrecruzamiento bajo. Añaden también, que los nanotubos contribuyen a romper la homogeneidad de la red creando una interfase donde el grado de entrecruzamiento es menor que en la matriz, y se acentúa mas cuando el grado de entrecruzamiento de la matriz es elevado. Estos dos mecanismos actúan entonces conjuntamente en modificar el valor de la  $T_g$  y la contribución de cada uno depende del grado de entrecruzamiento. Este estudio muestra un estrecho enlace entre el grado de entrecruzamiento y los fenómenos interfaciales, pero en la mayoría de los estudios que se han mencionado anteriormente el grado de entrecruzamiento no cambia de forma tan radical y aun así, se observa cambio en la  $T_g$  de la misma magnitud y sobre todo cuando existen fuertes interacciones carga/matriz.

### III.3. Influencia de las nanopartículas en el curado de resina

La importancia del grado de entrecruzamiento de las resinas epoxi sobre las propiedades del material es bien conocida y, en el caso de composites con refuerzos tradicionales, el grado de entrecruzamiento de la matriz epoxi depende de la existencia de un fenómeno de segregación del agente de curado entorno al refuerzo [111] que cambia la estequiometría de los componentes en la interfase y por tanto en la matriz. Este fenómeno de segregación se ha observado también por matrices epoxi y refuerzos de tamaño nanométricos. Rosso y col. [112] observan la formación de una interfase rica en amina en una matriz epoxi reforzada con nanopartículas de sílice. La proporción estequiométrica es desplazada favoreciendo la reacción de homopolimerización en la matriz por lo que la conversión final y la  $T_g$  se ven incrementadas

con el contenido de sílice aunque la región interfacial, con exceso de amina, posee un grado de entrecruzamiento menor. El perfil de la conversión de grupos epoxi por estos nanocomposites no puede ser ajustado según el modelo de Kamal-Sourour debido que a bajas conversiones se observa un importante cambio atribuido a un fenómeno autocatalítico más complejo que los bi o tri moleculares. Otro estudio, mencionado anteriormente <sup>[94]</sup>, detecta la existencia de una reacción entre los monómeros epoxi y los silanoles superficiales de las nanopartículas de sílice sin que conlleve a observar diferencias significativas para el perfil de la conversión de grupos epoxi en función del tiempo. El autor afirma que el mecanismo de entrecruzamiento no se ve afectado por la presencia de las nanopartículas de sílice aunque observa una disminución de la  $T_g$  por estos nanocomposites. Esta disminución de la  $T_g$  es justificada, de manera un poco contradictoria, por la presencia de un posible efecto plastificante de grupos epoxi en exceso, que no han reaccionado.

En el caso de matrices epoxi reforzadas con nanotubos de carbono, Zhou y col. <sup>[113]</sup> observan un desplazamiento a bajas temperaturas del pico exotérmico durante un curado dinámico en función del aumento del contenido de nanorrefuerzo. Ilustra como los nanotubos actúan como catalizadores y facilitan la reacción de curado en la etapa inicial debido a los grupos hidroxilos presentes en su superficie pero afirman que el mecanismo autocatalítico de la reacción no cambia ya que se observa perfiles de conversiones parecidos aunque adelantados. Este efecto catalizador satura a medida que el contenido de nanotubos aumenta, probablemente debido a un cierto impedimento físico de la accesibilidad de los grupos hidroxilos. Sin embargo, el desplazamiento del pico exotérmico está acompañado por una disminución del calor de reacción que evidencia una disminución del grado de entrecruzamiento. De hecho, la  $T_g$  de estos nanocomposites se ve disminuida en comparación con la matriz no reforzada y una de las razones dadas es que la presencia de los nanorrefuerzos tiende a frenar el mecanismo de vitrificación. Otro estudio sobre matrices epoxi reforzada con nanotubos de carbono <sup>[114]</sup> confirma el papel de catalizadores de los nanotubos de carbono en la etapa inicial del curado. Aplicando el modelo de Kamal y Sourour confirman este resultado porque la energía de activación asociada al proceso autocatalítico disminuye con la cantidad de nanotubos de carbono y que el valor de la energía de activación asociada a las etapas posteriores es independiente del contenido de nanorrefuerzo. También se puede mencionar el trabajo realizado por Sanctuary y col. <sup>[115]</sup> con nanopartículas de alúmina introducida en una matriz epoxi curado con un exceso de amina. En el caso de curados dinámicos no aprecian desplazamiento en el pico exotérmico pero si durante el curado isotérmico. En ambos casos observan que el calor específico total disminuye con el aumento del contenido de alúmina aunque alcanzan la misma conversión final. Añaden que la transición de un control químico a un régimen controlado por difusión se adelanta a medida que el porcentaje de alúmina aumenta. Explican estos resultados según la función autocatalítica de las nanopartículas de alúmina: al inicio de los curados isotermos se genera una interfase más entrecruzada alrededor de las nanopartículas por lo que la restricción de movilidad molecular aparece antes en estos sistemas contribuyendo a adelantar el tiempo por lo cual la reacción comienza a estar controlada por difusión y por tanto, la vitrificación. El calor de reacción ganado en la primera etapa del curado se ve compensada por esta etapa donde el impedimento físico se ve incrementado. Un estudio parecido fue realizado por el mismo equipo de investigadores pero con nanopartículas de sílice <sup>[116]</sup>. En este caso se observa algunas diferencias pero sobre todo mencionan que las nanopartículas de sílice no conllevan un efecto autocatalítico y presentan interacciones débiles con la matriz. Aun así, cuando el tamaño de las cadenas se acerca a la distancia promedio entre nanopartículas, la movilidad se ve fuertemente restringida por lo que la reacción de curado pasa a un control por difusión de forma más rápida según aumenta el contenido de sílice.

La modificación superficial de los nanorrefuerzos suele afectar la cinética de la reacción de curado. En general se observa que los tratamientos superficiales ralentizan la reacción de entrecruzamiento en comparación a la que se desarrolla cuando los nanorrefuerzos no son modificados. Por ejemplo, se ha observado que la funcionalización de nanopartículas de sílice con grupos epoxi <sup>[117]</sup> o la funcionalización de nanotubos de carbono <sup>[118]</sup> y de nanopartículas de carburo de silicio <sup>[119]</sup> con grupos amino conlleva a la

pérdida del efecto catalizador de los grupos hidroxilos superficiales provocando un retraso de la reacción de curado.

Aunque los mecanismos de la reacción de entrecruzamiento no parecen verse afectados por la presencia de los nanorrefuerzos se observa claramente que los fenómenos de autocatálisis, gelificación y vitrificación son modificados y que dependen de la química superficial de los nanorrefuerzos y del progreso de la reacción. Destaca claramente un fenómeno autocatalítico que pueden presentar algunos nanorrefuerzos al inicio del curado y el efecto del impedimento físico que provienen de la presencia de los nanorrefuerzos. Por lo tanto, aunque los modelos cinéticos habituales proporcionan una buena descripción cinética, la reacción de entrecruzamiento en presencia de nanorrefuerzos se revela ser más compleja de lo que parece sobre todo si, como ha sido reportado, los nanorrefuerzos tienen la capacidad de aglomerarse durante su desarrollo [22].

#### IV. Espectroscopia de fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia es uno de los métodos espectroscópico de detección y análisis más sensibles y versátiles por lo que encuentra numerosas aplicaciones en el campo de la química, biología, física y, en las últimas décadas, en la ciencia de materiales. Es una herramienta muy potente debido a su alta sensibilidad y a la calidad de la información que proporciona que puede ser de naturaleza tanto espacial como temporal. La literatura relativa a esta técnica espectroscópica es muy abundante porque puede tratar de la respuesta fotofísica de un sistema o del estudio de un sistema utilizando esta técnica como herramienta. Este apartado se limitará entonces en recordar los principios básicos de esta técnica y presentar sus aplicaciones en la ciencia de los polímeros ya que se propone utilizar esta técnica para estudiar los fenómenos interfaciales.

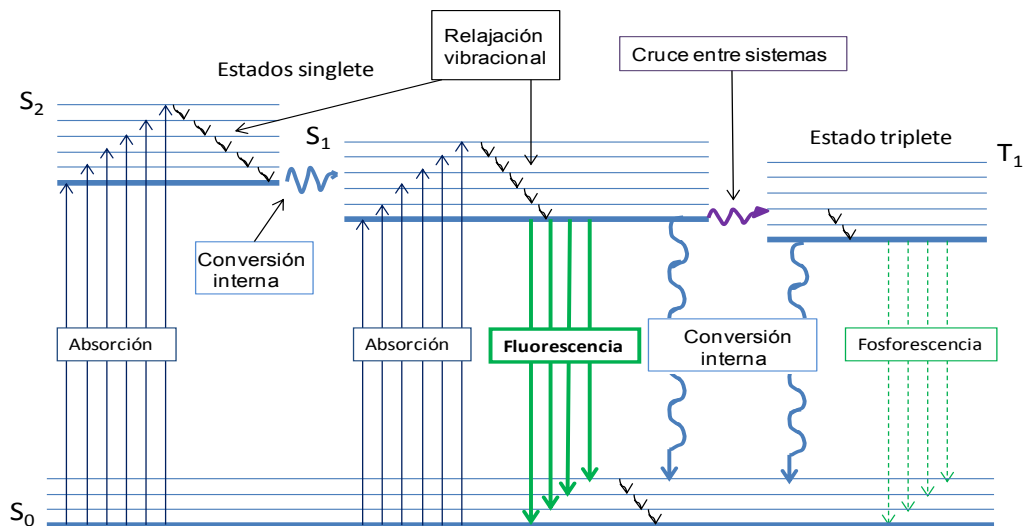
##### IV.1. Principios básicos de la espectroscopia de fluorescencia

###### IV.1.1. Fluorescencia y procesos de desactivación

La fluorescencia es un caso particular de la fotoluminiscencia cuyo modo de excitación consiste en la absorción de un fotón de cierta energía que provoca que la molécula absorbente se encuentre en un estado electrónico excitado [120],[121].

Cuando una molécula se encuentra en un estado electrónico excitado existen varios procesos de desactivación que compiten entre sí y que están representados en el diagrama simplificado de Jablonski de la figura I.8. El modo de desactivación del estado excitado, permitiendo a la molécula volver a su estado electrónico fundamental,  $S_0$ , acompañado de la emisión de un fotón a partir del estado singlete de más baja energía vibracional,  $S_1^0$ , corresponde a la fluorescencia. La molécula capaz de desactivarse según este mecanismo es denominada fluoróforo aunque a menudo se utiliza el término cromóforo en relación al color que presenta esta molécula dentro del rango del espectro visible.

Entre los procesos que compiten con la fluorescencia se puede distinguir los procesos no radiativos como las relajaciones vibracionales, las conversiones internas o el cruce entre sistemas. Estas transiciones contribuyen a devolver la molécula a su estado electrónico fundamental sin ninguna emisión. El mecanismo no radiativo de cruce entre sistemas puede originar una emisión radiativa, conocida como fosforescencia, a partir del estado excitado triplete. Cada uno de estos procesos se caracteriza por una constante de velocidad y una escala de tiempo específica (tabla I.1).



**Figura I.8:** Diagrama de Jablonski.

**Tabla I.1:** Procesos, constante de velocidad y tiempo específico.

Transición	Proceso	Constante	Escala de tiempo (s)
$S_0 \rightarrow S_N$	Absorción	-	$10^{-15}$
$S_1^0 \rightarrow S_0$	Fluorescencia	$k_f$	$10^{-10} - 10^{-7}$
$S_N \rightarrow S_1$	Conversión interna	$k_{ic}$	$10^{-11} - 10^{-9}$
$S_1^N \rightarrow S_1^0$	Relajación vibracional	$k_{rv}$	$10^{-12} - 10^{-10}$
$S_1 \rightarrow T_1$	Cruce entre sistemas	$k_{isc}$	$10^{-10} - 10^{-8}$
$T_1 \rightarrow S_0$	Fosforescencia	$k_{ph}$	$10^{-3} - 100$

La probabilidad de que una molécula excitada regrese a su estado fundamental puede también ocurrir a través de caminos radiativos más complejos que pueden competir o solaparse con la simple emisión fluorescente unimolecular  $S_1^0 \rightarrow S_0$ . Estos caminos de desactivación se basan esencialmente en una transferencia de electrones, protones o energía que pueden ser intramolecular o intermolecular, por lo que la emisión fluorescente ocurre desde un estado más relajado, es decir desde un nivel electrónico de menor energía.

Los procesos de relajación intramolecular dependen esencialmente de la naturaleza de la molécula excitada, de su aptitud para transferir y equilibrar sus cargas (electrones), y de la eventual posibilidad de cambiar su conformación. Los procesos de relajación intermolecular, generalmente bimoleculares, dependen de la capacidad de la molécula excitada a transferir su energía, electrones o protones a otra molécula.

Existe también proceso intermolecular que no son radiativos y consisten en una disipación de la energía de la molécula excitada mediante una transferencia de electrones o energía con otra molécula denominada *quencher*. Esta vía de desactivación conocido como fenómeno de *quenching* puede tener un carácter estático y/o dinámico. A continuación se detalla los aspectos fundamentales de estos diferentes procesos, divididos en procesos intermoleculares e intramoleculares.

## i) Procesos intermoleculares no radiativos

- *Quenching*. El proceso de *quenching* se caracteriza esencialmente por una disminución de la intensidad fluorescente y depende obviamente de la concentración de *quencher*, molécula notada como Q, presente en el medio. El fenómeno de *quenching* se basa en interacciones de corto alcance entre el fluoróforo y el *quencher*. Puede ser de naturaleza dinámica o estática aunque ambos procesos pueden desarrollarse de forma simultánea. En el caso de *quenching* dinámico, la desactivación de la molécula excitada  $M^*$  se debe a colisiones con el *quencher* por lo que es un proceso de difusión que depende del tiempo. En el caso del *quenching* estático, es necesario también que la molécula excitada se asocie con el *quencher* por lo que se define generalmente una esfera de *quenching* eficiente tal que si el *quencher* se encuentra dentro de esa esfera, el proceso de desactivación puede tener lugar. Es posible también que el *quencher* impida a la molécula encontrarse en su estado excitado por formar inicialmente un complejo no fluorescente en el estado fundamental.

- *Transferencia de energía no radiativa*. La transferencia de energía de forma no radiativa entre un fluoróforo en el estado excitado (donor) y otra molécula (aceptor) es un proceso parecido al *quenching* ya que la intensidad fluorescente de la molécula inicialmente excitada disminuye independientemente de la capacidad de la molécula aceptadora a emitir un fotón. El proceso de transferencia de energía no radiativa (RET, *Resonance energy transfer*), a la diferencia del proceso de *quenching*, no necesita un contacto molecular entre el fluoróforo y la molécula aceptadora ya que se basa sobre interacciones dipolares de largo alcance. Estas interacciones se desarrollan si el espectro de emisión del fluoróforo solapa el espectro de absorción de la molécula aceptadora por lo que el fluoróforo y la molécula aceptadora presentan transiciones vibronicas de misma energía. Por lo tanto, estas transiciones son acopladas y se utiliza el término de resonancia. El índice de transferencia de energía no radiativa es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia  $r$  entre el donador y el aceptor:  $k_T(r) = (1/\tau_D)(R_0/r)^6$  donde  $\tau_D$  es el tiempo de vida del donador en ausencia de aceptor y  $R_0$  es conocido como distancia de Förster y es generalmente en el rango de 15-60 Å.

## ii) Procesos intermoleculares radiativos

- *Formación de excímero*: un excímero  $(MM)^*$  es un dímero en el estado excitado que es formado por una molécula excitada  $M^*$  y esta misma molécula M en el estado fundamental tal que  $M^*+M \rightarrow (MM)^*$ . La emisión fluorescente del excímero  $(MM)^*$  es localizada a longitudes de ondas más altas que la de la molécula excitada  $M^*$  ya que la energía de excitación es repartida entre las dos moléculas que forman el excímero.

- *Formación de exciplejo*: un exciplejo es un complejo al estado excitado que se ha formado a partir de una molécula excitada capaz de aceptar ( $A^*$ ) o donar ( $D^*$ ) electrones con otra molécula que es respectivamente susceptible de ceder (donor, D) o recibir (aceptor, A) electrones tal que  $D^*+A \rightarrow (DA)^*$  o  $A^*+D \rightarrow (DA)^*$ . En este caso también, la emisión fluorescente del exciplejo es desplazada a mayores longitudes de onda ya que su emisión se realiza desde un estado más relajado.

## iii) Procesos intramoleculares radiativos

Algunos cromóforos poseen a la vez en su estructura molecular un grupo donante y aceptor de electrones por lo que tienen la posibilidad de emitir un fotón desde un estado más relajado mediante un proceso intramolecular. Estos cromóforos en el estado excitado poseen en consecuencia un momento dipolar importante en comparación con las moléculas que les rodean. Si el medio lo permite, las moléculas que les rodean pueden girar a su alrededor durante el tiempo de vida de su estado excitado y formar una corona de solvatación, por lo que el cromóforo alcanza un estado relajado de más baja energía donde puede equilibrar y distribuir sus cargas de forma intramolecular. Este proceso corresponde a una transferencia de carga intramolecular (*Intramolecular Charge Transfer*, ICT).



Para algunos cromóforos, llamados rotores moleculares, este ICT se puede acompañar de una rotación del enlace molecular que une los dos grupos opuestamente cargados. En este caso, para el estado excitado denominado LE por *Locally Excited State*, la molécula tiene una configuración planar y la transferencia de cargas es parcial. El estado excitado de menor energía resultante de la rotación del enlace molecular se denomina TICT por *Twist Intramolecular Charge Transfer* y facilita la transferencia de cargas (figura I.9).

La emisión fluorescente de estas moléculas se caracteriza por la presencia de dos bandas de emisión, una a bajas longitudes de onda que corresponde al estado LE y otra a mayores longitudes de onda que corresponde al estado TICT. Ambas bandas presentan una sensibilidad diferente al medio por lo que en general estos compuestos son interesantes como sondas, aunque los fenómenos fotofísicos rigiendo su comportamiento suelen ser complejos. Este modelo fue propuesto por Zbigniew R. y Grabowski R. en los años 70 para explicar las dobles bandas de emisión fluorescente del compuesto 4-(N,N-dimetilamino)-benzonitrilo (DMABN). Más detalles sobre estos tipos de compuestos pueden encontrarse en el *review*<sup>[122]</sup> de estos autores que ha sido coescrita con W. Rettig, autor que también publicó numerosos artículos sobre los rotores moleculares.

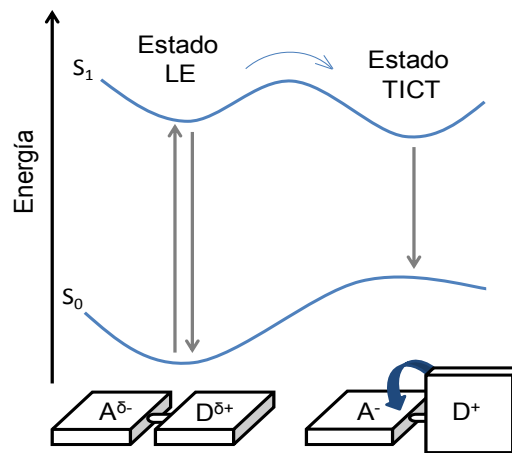


Figura I.9: Ilustración esquemática de un estado LE y TICT.

#### IV. 1.2. Parámetros fotofísicos y propiedades

Las características fundamentales que describen las propiedades de las moléculas fluorescentes, además del espectro de emisión en estado estacionario, son el rendimiento cuántico ( $\phi_F$ ) y el tiempo de vida de fluorescencia ( $\tau$ ).

El rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\phi_F$ , se define como la fracción de moléculas excitadas que vuelven al estado fundamental  $S_0$  emitiendo un fotón tal que:

$$\phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1.4)$$

donde  $k_r$  es la constante de velocidad del proceso de desactivación del proceso  $S_1^0 \rightarrow S_0$  que implica la emisión fluorescente y  $k_{nr}$  representa la suma de las diferentes constantes de velocidades que están asociadas al conjunto de los diversos procesos de desactivación no radiativos.

El tiempo de vida del estado excitado,  $\tau$ , es definido como el tiempo promedio durante el cual la molécula permanece en el estado excitado antes de volver al estado fundamental y se define como:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = k_r \phi_F \quad (1.5)$$

En la ausencia de procesos de desactivación no radiativos el tiempo de vida del estado excitado es llamado intrínseco o natural.

Los parámetros fotofísicos obtenidos dependen obviamente del tipo de experimento que se ha llevado a cabo y de la técnica de medida que se ha empleado. Consisten esencialmente en medidas de tiempos de vida, espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario o técnicas de microscopia con fluorescencia. En el caso de la espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario, los espectros de emisión obtenidos durante un experimento pueden analizarse según varios parámetros que se detallan a continuación:

- *Intensidad de la emisión fluorescente:*

El espectro de emisión se puede caracterizar según el valor máximo de la intensidad fluorescente ( $I_{\max}$ ) o según el área integrada de la emisión fluorescente que representa el área debajo del espectro de fluorescencia y que es directamente proporcional al rendimiento cuántico de fluorescencia  $\phi_F$  tal que:

$$\phi_F = \int_0^{\infty} F_{\lambda}(\lambda_F) d\lambda_F = \int_0^{\infty} F_{\nu}(\nu_F) d\nu_F \quad (1.6)$$

con  $F(\nu_i) = F(\lambda_i) \lambda_i^2$  ya que el espectro de fluorescencia representa la distribución de probabilidad de varias transiciones entre el nivel vibracional  $S_1^0$  y los diferentes niveles del estado fundamental  $S_0$ .

- *Máximo del espectro de emisión:*

Se refiere a la longitud de onda correspondiente al valor máximo alcanzado por la intensidad fluorescente,  $I_{\max}$ , y es respectivamente notado  $\lambda_{em}$  (ó  $\lambda_{exc}$  en el caso del espectro de excitación). La longitud de onda  $\lambda_{em}$  es de especial interés para caracterizar el desplazamiento de Stokes que caracteriza la diferencia entre la energía de absorción y la energía de emisión ( $\lambda_{em} > \lambda_{abs}$ ). El desplazamiento de Stokes depende entre otros del medio en el cual se encuentra el fluoróforo y de las interacciones entre ambos y suele ser muy acusado para cromóforos polares que se encuentran medio polares.

- *Anchura a media altura:*

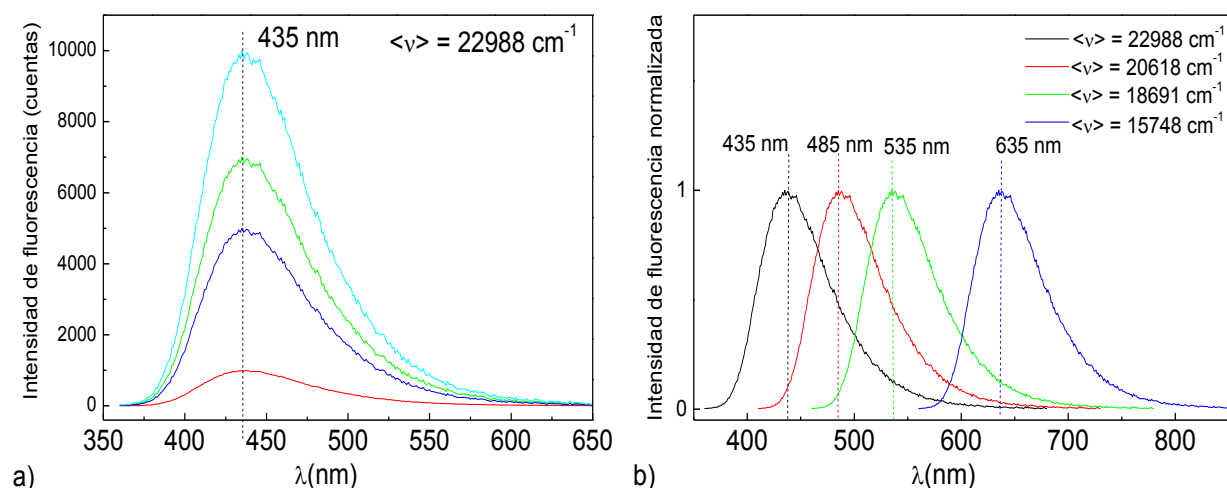
Notada FWHM por *Full Width at Half Maximum*, representa, como su nombre lo indica, el ancho del espectro para  $I = I_{\max}/2$ .

- *Primer momento de la fluorescencia:*

El primer momento del espectro de emisión en número de onda, notado  $\langle \nu \rangle$ , representa la energía promedia de emisión. Es una magnitud introducida por Mikes et col. [123] que permite minimizar el efecto del ruido de los datos de fluorescencia y que es aplicable a diversos sistemas [124]. Se define según la fórmula siguiente:

$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum_i I_F(\nu_i) \nu_i}{I_F(\nu_i)} \quad (1.7)$$

El valor de este parámetro es insensible a la intensidad fluorescente por un mismo espectro pero depende fuertemente del rango de emisión fluorescente (figura I.10) sobre todo porque la intensidad en función del número de onda corresponde a la intensidad fluorescente en función de la longitud de onda según un factor  $\lambda^2$  tal que  $I(\nu_i) = I(\lambda_i) \lambda_i^2$  por lo que la intensidad fluorescente en el rojo tiene más contribución en el cálculo del valor de  $\langle \nu \rangle$ .



**Figura 1.10:** Sensibilidad del parámetro  $\langle \nu \rangle$ : a) invariación del valor de  $\langle \nu \rangle$  en función de la intensidad de fluorescencia y b) variaciones del valor de  $\langle \nu \rangle$  en función del desplazamiento del espectro de fluorescencia.

Obviamente cada uno de estos parámetros presenta sus ventajas e inconvenientes y suelen ser más o menos apropiados según el tipo de cromóforo empleado y las variables del experimento aunque el parámetro más comúnmente empleado sigue siendo la intensidad de fluorescencia. Por ejemplo, es bastante extendido analizar los datos de fluorescencia mediante una relación de bandas cuando se emplea sondas de tipos rotores moleculares o sondas que presentan la emisión de un excímero como en el caso del pireno<sup>[125]</sup> o de sus derivados<sup>[126]</sup>. Mientras, en el caso de sondas sensible a la polaridad, suele ser más interesante estudiar el desplazamiento de la longitud de onda que corresponde al máximo de la emisión fluorescente<sup>[127]</sup>.

Todos los procesos de desactivación, que sean intra- o inter- moleculares, radiativos o no, y por lo tanto todos los parámetros fotofísicos dependen fuertemente de la naturaleza y estructura molecular del fluoróforo y del medio en el cual se encuentra la molécula excitada (presencia de *quencher*, moléculas aceptadoras o donantes de electrones, de protones...). La mayoría de los fluoróforos en el estado excitado poseen un momento dipolar superior al del estado fundamental y el tiempo de vida asociado determina la escala temporal durante la cual se puede desarrollar interacciones entre la molécula excitada de alto momento dipolar y el medio permitiendo así favorecer o impedir ciertos procesos de desactivación.

Efectivamente, las moléculas que forman el medio donde se encuentra el fluoróforo tienen la capacidad durante el tiempo de vida de la molécula excitada de reorientarse de manera en estabilizar el alto momento dipolar de la molécula excitada y por lo tanto disminuir su energía y desplazar su emisión a altas longitudes de ondas. Este proceso de repuesta del medio durante el tiempo de vida de la molécula excitada y las interacciones que se desarrollan permite caracterizar la relajación del medio. La capacidad de relajación del entorno local del fluoróforo depende entre otros de su polaridad y viscosidad. Cuando esta relajación es debida a la polaridad del medio, es decir que el estado excitado es estabilizado mediante la reorganización de los momentos dipolares del medio a nivel local, el desplazamiento del espectro de emisión observado es conocido como efecto solvatocrómico. Así, cuando la molécula excitada se encuentra en un entorno polar su energía disminuye y se observa un desplazamiento a mayores longitudes de onda mientras en un medio apolar se observa un desplazamiento a menores longitudes de onda.

Un efecto similar es observado en función de la viscosidad: en un medio altamente viscoso las moléculas del medio no son capaces de reorientarse para acoplarse con el estado excitado y el espectro de emisión es desplazado hacia menores longitudes de onda. También, la rigidez estructural favorece la emisión fluorescente, ya que inhibe los movimientos necesarios al acoplamiento del medio con el cromóforo reduciendo así la probabilidad de desactivación del estado excitado a través de procesos no radiativos.

El efecto de la temperatura sobre el acoplamiento del medio con el estado excitado es implícito ya que modifica las propiedades del medio puestas en juego. No obstante, se suele apreciar una disminución de la intensidad fluorescente y del tiempo de vida del estado excitado al aumentar la temperatura debido a una mayor eficiencia de los procesos no radiativos relacionados a la agitación térmica.

## IV.2. Aplicaciones de la fluorescencia al estudio de los polímeros

Las técnicas de fluorescencia se han convertido en una herramienta activa en muchos grupos de investigación debido a las ventajas que presentan con respecto a otras más convencionales que miden propiedades macroscópicas. Son técnicas no destructivas con una alta sensibilidad y selectividad cuyo tiempo de respuesta es corto y que permiten una monitorización *in situ*. El estudio de sistemas poliméricos mediante técnicas de fluorescencia, ofrece numerosas aplicaciones debido principalmente a la posibilidad de localizar de forma precisa y específica un cromóforo en una matriz polimérica, al importante conjunto de fenómenos que se puedan estudiar y a los parámetros fotofísicos disponibles, capaces de proporcionar una información del entorno en el que se encuentra la sonda.

La localización de un cromóforo se puede realizar de forma aleatoria a lo largo de una cadena polimérica o en posiciones terminales mediante técnicas de polimerización apropiadas<sup>[128]</sup> pero también en un nudo de entrecruzamiento de una red polimérica<sup>[129]</sup>. También, es posible localizar el cromóforo en zonas interfaciales formadas entre una superficie y una matriz polimérica. Esta superficie puede ser macroscópica como en los trabajos de Lenhart<sup>[130],[131]</sup> que estudia la región interfacial formada entre superficies de vidrio tratadas con diferentes organosilanos marcados con cromóforo tipo rotor molecular y una matriz epoxi pero también, de dimensión micrométrica y más recientemente nanométrica. Efectivamente, gracias a una localización específica las técnicas de fluorescencia han podido ser utilizadas para estudiar la interfase de composites poliméricos reforzado con fibras de vidrio<sup>[132],[133]</sup>, sílice<sup>[134]-[136]</sup> y más recientemente a refuerzos de tamaño nanométricos como celulosa fibrosa<sup>[137]</sup> y nanopartículas de sílice<sup>[138],[139]</sup>.

Una vez introducido un cromóforo en una matriz polimérica, esta técnica permite estudiar numerosos fenómenos de forma localizada, entre otros<sup>[124],[140]</sup>:

- reacciones químicas, reacciones de polimerización y de entrecruzamiento
- fenómenos de adsorción, degradación y detección
- transiciones térmicas (relajaciones,  $T_g$ ) y relajación estructural
- cambios de morfología (separaciones de fases, cristalización, orientación,...)

Las técnicas de fluorescencia han sido sin duda más empleadas para monitorizar reacciones de polimerización y eso en sistemas muy variados como, entre otros, acrílicos<sup>[141]</sup>, poliuretanos<sup>[142]</sup> y resina epoxi<sup>[123],[124],[126],[132],[133],[143],[144]</sup>. En general, el estudio de reacciones de polimerización se realiza con sondas de tipo rotores moleculares debido a la alta sensibilidad que poseen con los cambios de viscosidad aunque también se suele emplear sondas capaces de formar excímeros debido a que la formación del dímero depende de los cambios de viscosidad. El interés prestado a esta técnica para el estudio de reacciones de polimerización fue creciente y en parte gracias a los trabajos de Loufty<sup>[145],[146]</sup> que permitieron relacionar directamente la emisión de fluorescencia con las variaciones de volumen libre. A continuación, se extendió este método a la monitorización de reacciones de entrecruzamiento de materiales compuestos de matrices epoxi<sup>[132],[133]</sup> y en el caso de localizar el cromóforo en la superficie de fibras de vidrio tratadas por diferentes aminosilanos se mostró que la reacción de curado en la interfase era más lenta y que el entorno interfacial del cromóforo era más rígido.

También, el grupo de investigación de Torkelson ha utilizada ampliamente la fluorescencia para estudiar, entre otros, la dinámica molecular de polímeros en filmes, filmes ultra delgados con substrato, efectos de

confinamiento y nanocomposites <sup>[76],[77],[84],[147],[148]</sup> como se ha mencionado anteriormente. Esta técnica ha permitido estudiar cómo una superficie o una interfase modifica la relajación estructural del polímero y cómo se extiende hacia el interior del polímero. Localizando la sonda fluorescente en una posición concreta y a través de su respuesta fotofísica, estudiaron la dinámica de la cadena de polímero. El método utilizado por estos autores consiste en monitorizar de forma continua el envejecimiento isoterma a temperaturas próxima a la  $T_g$  <sup>[77],[84],[148]</sup>. Para este tipo de estudios, utilizan habitualmente moléculas fluorescente cuya estructura molecular permiten un cambio conformacional y por tanto son sensibles a pequeñas densificaciones que acompañan el envejecimiento físico de la matriz polimérica como por ejemplo los rotores moleculares 4-tricianoviniljulolideno o 4-tricianovinil-[N-(2-hidroxiethyl)-N-etil] anilina pero también este grupo de investigación trabaja a menudo con el pireno y sus derivados.

A parte de la literatura profusa de este grupo de investigación, otros investigadores han empleado la fluorescencia para determinar transiciones térmicas y procesos de relajación en polímeros termoplásticos<sup>[149]</sup>, semicristalinos <sup>[150],[151]</sup>, composites <sup>[133]</sup> y nanocomposites <sup>[138],[139]</sup>. Resultados semejantes a los de Torkelson han sido encontrados en matriz epoxi reforzada con partículas de sílice <sup>[133]</sup> y en matrices termoplásticas reforzadas con nanopartículas de sílice <sup>[138]</sup>. Se ha mostrado localizando el cloruro de dansilo en la superficie de partículas de sílice tratadas con aminosilano que la transición térmica de la matriz epoxi ocurre a temperaturas más altas en la interfase y que, según los autores, la interfase resulta ser una zona rígida pero a la vez más heterogénea. En un trabajo previo al de esta tesis doctoral, se estudió la interfase formada entre una matriz de PMMA y nanopartículas de sílice localizando el cloruro de dansilo a diferentes distancias de la superficie de la sílice mediante espaciadores moleculares <sup>[139]</sup>, mostrando que la temperatura de transición vítrea detectada por el dansilo disminuía a medida que la longitud del espaciador aumentaba aproximándose a la de matriz.

## V. Objetivos

Los nanocomposites de matriz polimérica con la inclusión de nanorrefuerzos representan una manifestación ejemplar del nexo entre estructura y propiedades y la región interfacial constituye una fracción en volumen importante en estos materiales, incluso a bajas concentraciones de nanorrefuerzos.

Aunque en las últimas décadas, los nanocomposites han sido objeto de múltiples investigaciones en diferentes campos de la química, física, materiales, ingeniería e incluso biotecnología, pocos han estado dirigidos directamente al estudio de la región interfacial debido en gran parte a la limitación experimental para cuantificar esta región. Más aún, el estudio a nivel molecular se hace imprescindible para alcanzar una comprensión cuantitativa de la región interfacial del nanocomposite, ya que la dinámica de la cadena macromolecular en el nanocomposite se encuentra alterada, respecto al polímero sin nanopartículas, debido a las interacciones carga/matriz y al estado de dispersión de las nanopartículas en el seno de la matriz. Los principales restos que emergen a la vista de esta revisión bibliográfica es por una parte caracterizar directamente las propiedades de la interfase y por otra parte determinar cuál es su implicación y repercusión en las propiedades macroscópicas finales del nanocomposite. Por ello, la técnica de fluorescencia parece ser una elección de las más adecuadas y ha sido entonces utilizada para estudiar la zona interfacial en nanocomposites formados a partir de nanopartículas de sílice y matrices epoxi.

Se optó por las nanopartículas de sílice como sistema modelo porque la química de su superficie, ampliamente estudiada, es común a numerosos nanorrefuerzos. Son nanorrefuerzos baratos que suelen ser empleados para mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y retardadores de llamas de numerosas matrices poliméricas y como se ha mencionado en esta revisión bibliográfica existen numerosos estudios sobre su modificación superficial y su repercusión en las propiedades macroscópicas de los nanocomposites.

Respecto a la elección de matrices epoxídicas, ha sido debido a la amplia literatura científica existente sobre estos sistemas y aprovechando la experiencia adquirida por el grupo de investigación Polímeros y Composites. A pesar de una cierta toxicidad, son materiales poliméricos ampliamente utilizados en campos muy variados como en la industria aeronáutica, recubrimientos, adhesivos,...y que ofrecen una cierta versatilidad debido al empleo necesario de un agente de curado. También, como se ha podido observar a lo largo de la revisión bibliográfica las propiedades de nanocomposites de matriz epoxi son muy estudiadas debido a las numerosas aplicaciones que ofrecen pero, a pesar de ello, muy pocos estudios han sido dedicado de forma exclusiva en el estudio de la interfase de estos materiales aunque se menciona con una gran frecuencia su supuestas propiedades y repercusión en las propiedades de los nanocomposites. Si una cierta literatura se ha dirigido a los fenómenos interfaciales en nanocomposites, muy pocos son dedicados a matrices de naturaleza termoestables.

La metodología seguida y los objetivos específicos de este trabajo de investigación son entonces:

i) Preparar nanocomposites sílice/epoxi con diferentes contenidos de nanopartículas de sílice de manera a cambiar el factor estructural de la interfase creada. Por cada contenido de sílice en los nanocomposites se ha modificado superficialmente las nanopartículas de sílice con un doble objetivo. Por una parte, generar diferentes tipos de interacciones carga/matriz y por lo tanto cambiar la componente dinámica de la interfase y por otra parte, utilizar estas modificaciones superficiales como espaciador molecular y localizar así el cromóforo, esencialmente el cloruro de dansilo, en diferentes zonas de la interfase. La variación de la longitud del espaciador molecular permite cambiar la distancia entre superficie de la sílice y el cromóforo.

ii) Estudiar la formación de la red polimérica durante la reacción de curado en presencia de las nanopartículas de sílice tanto a nivel macroscópico como a nivel de la interfase mediante fluorescencia porque, como se ha mencionado en la revisión bibliográfica, la introducción de nanorrefuerzos suele modificar la topología de la red y por tanto alterar las propiedades mecánicas.

iii) Estudiar la dinámica de la interfase a través de su temperatura de transición vítrea local y de experimentos de relajaciones estructurales. La información procedente de la interfase, gracias a la fluorescencia, y estos experimentos llevados a cabo a nivel macroscópico deberían permitir por un lado caracterizar las propiedades y dinámica de la interfase y por otro lado evaluar la repercusión de la interfase en las propiedades macroscópicas.

A continuación, el segundo capítulo de esta tesis doctoral presenta las características químicas y físicas de los materiales utilizados para la preparación de los nanocomposites así como los equipos empleados junto a los métodos correspondientes para la caracterización y el estudio de los nanocomposites.

El tercer capítulo concierne la caracterización de las nanopartículas de sílice y la presentación de los diferentes tratamientos superficiales elegidos. Se presentan los protocolos experimentales utilizados para la reacción de los grupos hidroxilos de la superficie de la sílice con los diferentes espaciadores moleculares y su marcado fluorescente asociado. Se expone la caracterización de la sílice tratada superficialmente y su incorporación en la matriz epoxi y preparación de los diferentes nanocomposites objetos de esta investigación.

El cuarto capítulo se centra en el estudio de formación de la red epoxídica durante la reacción de curado. Se estudia cómo influye la presencia de las nanopartículas y el impacto de su tratamiento superficial sobre el desarrollo de la reacción de curado. Se compara la información procedente la espectroscopia de fluorescencia con la información macroscópica para evaluar la evolución de la reacción de curado entorno a las nanopartículas.

El capítulo cinco consiste en la caracterización macroscópica de los nanocomposites. Se presentara un análisis de las propiedades térmicas y dinamo mecánicas y se describirá la morfología obtenida.

El capítulo seis presenta una caracterización por espectroscopia de fluorescencia de los diferentes materiales preparados y trata esencialmente de determinar la transición vítrea local en la interfase. Los resultados obtenidos son confrontados a la temperatura de transición vítrea medida a escala macroscópica.

El capítulo siete está destinado al estudio de los fenómenos de relajaciones estructurales de los diferentes nanocomposites tanto a nivel local, mediante el uso de la espectroscopia de fluorescencia, como a nivel macroscópico para entender cómo afectan la presencia de las nanocargas sobre la dinámica de las cadenas poliméricas.

Por último, se concluirá el conjunto de los resultados obtenidos y discutirá sobre la viabilidad de la fluorescencia como técnica por el estudio de la interface en los nanocomposites, el impacto de las interfases generadas y sus propiedades por las diferentes modificaciones superficiales empleadas.

## VI. Bibliografía

- [1] Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. *Core/shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*. Chemical reviews, **2012**, vol. 112, p. 2373–2433.
- [2] Rozenberg, B. A.; Tenne, R. *Polymer-assisted Fabrication of Nanoparticles and Nanocomposites*. Progress in Polymer Science, **2008**, vol. 33, p. 40–112.
- [3] Ma, P. C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J. K. *Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **2010**, vol. 41, p. 1345–1367.
- [4] Althues, H.; Henle, J.; Kaskel, S. *Functional Inorganic Nanofillers for Transparent Polymers*. Chemical Society reviews, **2007**, vol. 36, p. 1454–1465.
- [5] Bourgeat-Lami, E. *Organic-Inorganic Nanostructured Colloids*. Journal of nanoscience and nanotechnology, **2008**, vol. 2, p. 1–24.
- [6] Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives*. Progress in Polymer Science, **2007**, vol. 32, p. 93–146.
- [7] Legrand, A. P.; Hommel, H.; Tuel, A.; Vidal, A.; Balard, H.; Papirer, E.; Levitz, P.; Czernichowski, M.; Erre, R.; Van Damme, H. et al. *Hydroxyls of Silica Powders*. Advances in Colloid and Interface Science, **1990**, vol. 33, p. 91–330.
- [8] Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. *Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic–inorganic nanocomposites—A Review*. Progress in Polymer Science, **2013**, vol. 38, p. 1232–1261.
- [9] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press, Ed.; 2nd ed.; London, **1991**; 450 p.
- [10] Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Surface Initiated Polymerizations from Silica Nanoparticles*. Soft Matter, **2006**, vol. 2, p. 386–396.
- [11] Fenouillot, F.; Cassagnau, P.; Majesté, J. C. *Uneven Distribution of Nanoparticles in Immiscible Fluids: Morphology Development in Polymer Blends*. Polymer, **2009**, vol. 50, p. 1333–1350.
- [12] Bailly, M.; Kontopoulou, M. *Preparation and Characterization of Thermoplastic Olefin/Nanosilica Composites Using a Silane-grafted Polypropylene Matrix*. Polymer, **2009**, vol. 50, p. 2472–2480.
- [13] Elias, L.; Fenouillot, F.; Majesté, J. C.; Cassagnau, P. *Morphology and Rheology of Immiscible Polymer Blends Filled with Silica Nanoparticles*. Polymer, **2007**, vol. 47, p. 6029–6040.
- [14] Weng, C.; Wei, K. *Selective Distribution of Surface-Modified TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Polystyrene-*b*-poly (Methyl Methacrylate) Diblock Copolymer*. Chem. Mater., **2003**, p. 2936–2941.
- [15] Kim, B. J.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J. *Effect of Polymer Ligand Molecular Weight on Polymer-Coated Nanoparticle Location in Block Copolymers*. Macromolecules, **2008**, vol. 41, p. 436–447.
- [16] Yoo, M.; Kim, S.; Jang, S. G.; Choi, S. H.; Yang, H.; Kramer, E. J.; Lee, W. B.; Kim, B. J.; Bang, J. *Controlling the Orientation of Block Copolymer Thin Films Using Thermally-Stable Gold Nanoparticles with Tuned Surface Chemistry*. Macromolecules, **2011**, vol. 44, p. 9356–9365.



- [17] Kumar, S. K.; Jouault, N.; Benicewicz, B.; Neely, T. *Nanocomposites with Polymer Grafted Nanoparticles*. *Macromolecules*, **2013**, vol. 46, p. 3199–3214.
- [18] Maillard, D.; Kumar, S. K.; Fragneaud, B.; Kysar, J. W.; Rungta, A.; Benicewicz, B. C.; Deng, H.; Brinson, L. C.; Douglas, J. F. *Mechanical Properties of Thin Glassy Polymer Films Filled with Spherical Polymer-Grafted Nanoparticles*. *Nano Letters*, **2012**, vol. 12, p. 3909–3914.
- [19] Akcora, P.; Kumar, S. K.; Sakai, V. G.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S. *Segmental Dynamics in PMMA-Grafted Nanoparticle Composites*. *Macromolecules*, **2010**, vol. 43, p. 8275–8281.
- [20] Akcora, P.; Liu, H.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Acehan, D.; Panagiotopoulos, A. Z.; Pryamitsyn, V. et al. *Anisotropic Self-assembly of Spherical Polymer-grafted Nanoparticles*. *Nature Materials*, **2009**, vol. 8, p. 354–359.
- [21] Chevigny, C.; Dalmas, F.; Di Cola, E.; Gignes, D.; Bertin, D.; Boué, F.; Jestin, J. *Polymer-Grafted-Nanoparticles Nanocomposites: Dispersion, Grafted Chain Conformation, and Rheological Behavior*. *Macromolecules*, **2011**, vol. 44, p. 122–133.
- [22] Ma, P. C.; Mo, S. Y.; Tang, B. Z.; Kim, J. K. *Dispersion, Interfacial Interaction and Re-agglomeration of Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy Composites*. *Carbon*, **2010**, vol. 48, p. 1824–1834.
- [23] Gojny, F. H.; Schulte, K. *Functionalisation Effect on the Thermo-mechanical Behaviour of Multi-wall Carbon Nanotube/epoxy-composites*. *Composites Science and Technology*, **2004**, vol. 64, p. 2303–2308.
- [24] Shen, J.; Huang, W.; Wu, L.; Hu, Y.; Ye, M. *The Reinforcement Role of Different Amino-functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes in Epoxy Nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, **2007**, vol. 67, p. 3041–3050.
- [25] Ma, P. C.; Kim, J. K.; Tang, B. Z. *Effects of Silane Functionalization on the Properties of Carbon Nanotube/epoxy Nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, **2007**, vol. 67, p. 2965–2972.
- [26] Ash, B. J.; Siegel, R. W.; Schadler, L. S. *Mechanical Behavior of Alumina / Poly ( Methyl Methacrylate ) Nanocomposites*. *Macromolecules*, **2004**, vol. 37, p. 1358–1369.
- [27] Jouault, N.; Dalmas, F.; Boué, F.; Jestin, J. *Multiscale Characterization of Filler Dispersion and Origins of Mechanical Reinforcement in Model Nanocomposites*. *Polymer*, **2012**, vol. 53, p. 761–775.
- [28] Martin, C. A.; Sandler, J. K. W.; Shaffer, M. S. P.; Schwarz, M. K.; Bauhofer, W.; Schulte, K.; Windle, A. H. *Formation of Percolating Networks in Multi-wall Carbon-nanotube–epoxy Composites*. *Composites Science and Technology*, **2004**, vol. 64, p. 2309–2316.
- [29] Schaefer, D. W.; Justice, R. S. *How Nano Are Nanocomposites?* *Macromolecules*, **2007**, vol. 40, p. 8501–8517.
- [30] Kikelbick, G. *Concepts for the Incorporation of Inorganic Building Blocks into Organic Polymers on a Nanoscale*. *Progress in Polymer Science*, **2003**, vol. 28, p. 83–114.
- [31] Filippone, G.; Salzano de Luna, M. *A Unifying Approach for the Linear Viscoelasticity of Polymer Nanocomposites*. *Macromolecules*, **2012**, vol. 45, p. 8853–8860.

- [32] Jancar, J.; Douglas, J. F.; Starr, F. W.; Kumar, S. K.; Cassagnau, P.; Lesser, A. J.; Sternstein, S. S.; Buehler, M. J. *Current Issues in Research on Structure–property Relationships in Polymer Nanocomposites*. Polymer, **2010**, vol. 51, p. 3321–3343.
- [33] Oberdisse, J. *Aggregation of Colloidal Nanoparticles in Polymer Matrices*. Soft Matter, **2006**, vol. 2, p. 29–36.
- [34] Jouault, N.; Vallat, P.; Dalmas, F.; Said, S.; Jestin, J.; Boué, F. *Well-Dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer-Silica Nanocomposites : Long-Range Effects in Rheology*. Macromolecules, **2009**, vol. 42, p. 2031–2040.
- [35] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Fiedler, B.; Kinloch, I. A.; Bauhofer, W.; Windle, A. H.; Schule, K. *Evaluation and Identification of Electrical and Thermal Conduction Mechanisms in Carbon Nanotube/epoxy Nanocomposites*. Polymer, **2006**, vol. 47, p. 2036–2045.
- [36] Song, Y. S.; Youn, J. R. *Influence of Dispersion States of Carbon Nanotubes on Physical Properties of Epoxy Nanocomposites*. Carbon, **2005**, vol. 43, p. 1378–1385.
- [37] Du, F.; Scogna, R. C.; Zhou, W.; Brand, S.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. *Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites : Rheology and Electrical Conductivity*. Macromolecules, **2004**, vol. 37, p. 9048–9055.
- [38] Hu, G.; Zhao, C.; Zhang, S.; Yang, M.; Wang, Z. *Low Percolation Thresholds of Electrical Conductivity and Rheology in Poly ( Ethylene Terephthalate ) Through the Networks of Multi-walled Carbon Nanotubes*. Polymer, **2006**, vol. 47, p. 480–488.
- [39] Zhang, H.; Zhang, Z.; Friedrich, K.; Eger, C. *Property Improvements of in Situ Epoxy Nanocomposites with Reduced Interparticle Distance at High Nanosilica Content*. Acta Materialia, **2006**, vol. 54, p. 1833–1842.
- [40] Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A. *Glass Transition Behavior of Filled Polymers . Similarities and Differences with Random Ionomers*. Macromolecules, **1995**, vol. 28, p. 6067–6077.
- [41] Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A. *Direct Observation of Two Glass Transitions in silica-Filled Polymers. Implications for the Morphology of Random Ionomers*. Macromolecules, **1995**, vol. 28, p. 396–398.
- [42] Robertson, C. G.; Lin, C. J.; Rackaitis, M.; Roland, C. M. *Influence of Particle Size and Polymer–Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers*. Macromolecules, **2008**, vol. 41, p. 2727–2731.
- [43] Robertson, C. G.; Rackaitis, M. *Futher Consideration of Viscoelastic Two Glass Transition Behaviour of Nanoparticle-Filled Polymers*. Macromolecules, **2011**, vol. 44, p. 1177–1181.
- [44] Chen, L.; Zheng, K.; Tian, X.; Hu, K.; Wang, R.; Liu, C.; Li, Y.; Cui, P. *Double Glass Transitions and Interfacial Immobilized Layer in in-Situ-Synthesized Poly(vinyl alcohol)/Silica Nanocomposites*. Macromolecules, **2010**, vol. 43, p. 1076–1082.
- [45] Tanaka, T.; Kozako, M.; Fuse, N.; Ohki, Y. *Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposite Dielectrics*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, **2005**, vol. 12, p. 669–681.
- [46] Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. *Evidence for the Shift of the Glass Transition Near the Particles in Silica-Filled Elastomers*. Macromolecules, **2002**, vol. 35, p. 9756–9762.

- [47] Montes, H.; Lequeux, F.; Berriot, J. *Influence of the Glass Transition Temperature Gradient on the Nonlinear Viscoelastic Behavior in Reinforced Elastomers*. *Macromolecules*, **2003**, vol. 36, p. 8107–8118.
- [48] Berriot, J.; Lequeux, F.; Monnerie, L.; Montes, H.; Long, D.; Sotta, P. *Filler–elastomer Interaction in Model Filled Rubbers, a  $^1\text{H}$  NMR Study*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2002**, vol. 307–310, p. 719–724.
- [49] Long, D.; Lequeux, F. *Heterogeneous Dynamics at the Glass Transition in Van Der Waals Liquids, in the Bulk and in Thin Films*. *European Physical Journal E*, **2001**, vol. 387, p. 371–387.
- [50] Qiao, R.; Brinson, L. C. *Simulation of Interphase Percolation and Gradients in Polymer Nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, **2009**, vol. 69, p. 491–499.
- [51] Qiao, R.; Deng, H.; Putz, K. W.; Brinson, L. C. *Effect of Particle Agglomeration and Interphase on the Glass Transition Temperature of Polymer Nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2011**, vol. 49, p. 740–748.
- [52] Fragiadakis, D.; Pissis, P.; Bokobza, L. *Glass Transition and Molecular Dynamics in Poly(dimethylsiloxane)/silica Nanocomposites*. *Polymer*, **2005**, vol. 46, p. 6001–6008.
- [53] Fragiadakis, D.; Pissis, P.; Bokobza, L. *Modified Chain Dynamics in Poly ( Dimethylsiloxane )/ Silica Nanocomposites*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, vol. 352, p. 4969–4972.
- [54] Klonos, P.; Panagopoulou, A.; Bokobza, L.; Kyritsis, A.; Peoglos, V.; Pissis, P. *Comparative Studies on Effects of Silica and Titania Nanoparticles on Crystallization and Complex Segmental Dynamics in Poly(dimethylsiloxane)*. *Polymer*, **2010**, vol. 51, p. 5490–5499.
- [55] Fragiadakis, D.; Bokobza, L.; Pissis, P. *Dynamics Near the Filler Surface in Natural Rubber-silica Nanocomposites*. *Polymer*, **2011**, vol. 52, p. 3175–3182.
- [56] Bogoslovov, R. B.; Roland, C. M.; Ellis, A. R.; Randall, A. M.; Robertson, C. G. *Effect of Silica Nanoparticles on the Local Segmental Dynamics in Poly ( Vinyl Acetate )*. *Macromolecules*, **2008**, vol. 41, p. 1289–1296.
- [57] Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Alegría, A.; Colmenero, J. *Time Dependence of the Segmental Relaxation Time of Poly ( Vinyl Acetate )-silica Nanocomposites*. *Physical Review E*, **2012**, vol. 86, p. 041501–1–10.
- [58] Harton, S. E.; Kumar, S. K.; Yang, H.; Koga, T.; Hicks, K.; Lee, H.; Mijovic, J.; Liu, M.; Vallery, R. S.; Gidley, D. W. *Immobilized Polymer Layers on Spherical Nanoparticles*. *Macromolecules*, **2010**, vol. 43, p. 3415–3421.
- [59] Holt, A. P.; Sangoro, J. R.; Wang, Y.; Agapov, A. L.; Sokolov, A. P. *Chain and Segmental Dynamics of Poly(2-vinylpyridine) Nanocomposites*. *Macromolecules*, **2013**, vol. 46, p. 4168–4173.
- [60] Moll, J.; Kumar, S. K. *Glass Transitions in Highly Attractive Highly Filled Polymer Nanocomposites*. *Macromolecules*, **2012**, vol. 45, p. 1131–1135.
- [61] Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Alegría, A.; Colmenero, J.; González-Irun, J.; Liz-Marzan, L. M. *Accelerated Physical Aging in PMMA/silica Nanocomposites*. *Soft Matter*, **2010**, vol. 6, p. 3306–3317.

- [62] Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Alegría, A.; Colmenero, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *Physical Aging of Polystyrene / Gold Nanocomposites and Its Relation to the Calorimetric  $T_g$  Depression*. *Soft Matter*, **2011**, vol. 7, p. 3607–3620.
- [63] Cangialosi, D.; Boucher, V. M.; Alegría, A.; Colmenero, J. *Enhanced Physical Aging of Polymer Nanocomposites: The Key Role of the Area to Volume Ratio*. *Polymer*, **2012**, vol. 53, p. 1362–1372.
- [64] Cangialosi, D.; Boucher, V. M.; Alegría, A.; Colmenero, J. *Physical Aging in Polymers and Polymer Nanocomposites: Recent Results and Open Questions*. *Soft Matter*, **2013**, vol. 9, p. 8619–8630.
- [65] Flory, A. L.; Ramanathan, T.; Brinson, L. C. *Physical Aging of Single Wall Carbon Nanotube Polymer Nanocomposites: Effect of Functionalization of the Nanotube on the Enthalpy Relaxation*. *Macromolecules*, **2010**, vol. 43, p. 4247–4252.
- [66] Lu, H.; Nutt, S. *Restricted Relaxation in Polymer Nanocomposites Near the Glass Transition*. *Macromolecules*, **2003**, vol. 36, p. 4010–4016.
- [67] Srivastava, S.; Basu, J. *Experimental Evidence for a New Parameter to Control the Glass Transition of Confined Polymers*. *Physical Review Letters*, **2007**, vol. 98, p. 165701–1–4.
- [68] Alcoutlabi, M.; McKenna, G. B. *Effects of Confinement on Material Behaviour at the Nanometre Size Scale*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2005**, vol. 17, p. R461–R524.
- [69] Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. *Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films*. *Europhys. Lett.*, **1994**, vol. 27, p. 59–64.
- [70] Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. *Interface and Surface Effects on the Glass-transition Temperature in Thin Polymer Films*. *Faraday Discussion*, **1994**, vol. 98, p. 219–230.
- [71] Fryer, D. S.; Nealey, P. F.; De Pablo, J. J. *Thermal Probe Measurements of the Glass Transition Temperature for Ultrathin Polymer Films as a Function of Thickness*. *Macromolecules*, **2000**, vol. 33, p. 6439–6447.
- [72] Fryer, D. S.; Peters, R. D.; Kim, E. J.; Tomaszewski, J. E.; De Pablo, J. J.; Nealey, P. F.; White, C. C.; Wu, W. *Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness*. *Macromolecules*, **2001**, vol. 34, p. 5627–5634.
- [73] Tsui, O. K. C.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Effect of Interfacial Interactions on the Glass Transition of Polymer Thin Films*. *Macromolecules*, **2001**, vol. 34, p. 5535–5539.
- [74] Lotella, S.; Apolitano, S.; De Remer, L.; Decker, M.; Benhorst, M. *Distribution of Segmental Mobility in Ultrathin Polymer Films*. *Macromolecules*, **2010**, vol. 43, p. 8686–8691.
- [75] Roth, C. B.; McNerny, K. L.; Jager, W. F.; Torkelson, J. M. *Eliminating the Enhanced Mobility at the Free Surface of Polystyrene: Fluorescence Studies of the Glass Transition Temperature in Thin Bilayer Films of Immiscible Polymers*. *Macromolecules*, **2007**, vol. 40, p. 2568–2574.
- [76] Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. *The Distribution of Glass-transition Temperatures in Nanoscopically Confined Glass Formers*. *Nature materials*, **2003**, vol. 2, p. 695–700.
- [77] Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. *Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and in Between*. *Science*, **2005**, vol. 309, p. 456–459.

- [78] Pye, J. E.; Rohald, K. A.; Baker, E. A.; Roth, C. B. *Physical Aging in Ultrathin Polystyrene Films: Evidence of a Gradient in Dynamics at the Free Surface and Its Connection to the Glass Transition Temperature Reductions*. *Macromolecules*, **2010**, vol. 43, p. 8296–8303.
- [79] Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K.; Stevens, J. R.; Dutcher, J. R. *Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films*. *Physical Review Letters*, **1996**, vol. 77, p. 2002–2005.
- [80] Forrest, J. A.; Mattsson, J. *Reductions of the Glass Transition Temperature in Thin Polymer Films : Probing the Length Scale of Cooperative Dynamics*. *Physical Review E*, **2000**, vol. 61, p. 53–56.
- [81] Erber, M.; Tress, M.; Mapesa, E. U.; Serghei, A.; Eichhorn, K. J.; Voit, B.; Kremer, F. *Glassy Dynamics and Glass Transition in Thin Polymer Layers of PMMA Deposited on Different Substrates*. *Macromolecules*, **2010**, vol. 43, p. 7729–7733.
- [82] Napolitano, S.; Rotella, C.; Wübbenhorst, M. *Can Thickness and Interfacial Interactions Univocally Determine the Behavior of Polymers Confined at the Nanoscale?* *Macro Letters*, **2012**, vol. 1, p. 1189–1193.
- [83] Bansal, A.; Yang, H.; Li, C.; Cho, K.; Benicewicz, B. C.; Kumar, S. K.; Schadler, L. S. *Quantitative Equivalence Between Polymer Nanocomposites and Thin Polymer Films*. *Nature materials*, **2005**, vol. 4, p. 693–698.
- [84] Rittigstein, P.; Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. *Model Polymer Nanocomposites Provide an Understanding of Confinement Effects in Real Nanocomposites*. *Nature materials*, **2007**, vol. 6, p. 278–282.
- [85] Pryamitsyn, V.; Ganesan, V. *A Comparison of the Dynamical Relaxations in a Model for Glass Transition in Polymer Nanocomposites and Polymer Thin Films*. *Macromolecules*, **2010**, vol. 43, p. 5851–5862.
- [86] Ash, B. J.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W. *Glass Transition Behavior of Alumina / Polymethylmethacrylate Nanocomposites*. *Materials Letters*, **2002**, vol. 55, p. 83–87.
- [87] Yim, H.; Kent, M.; McNamara, W. F.; Ivkov, R.; Satija, S.; Majewski, J. *Structure Within Thin Epoxy Films Revealed by Solvent Swelling: A Neutron Reflectivity Study*. *Macromolecules*, **1999**, vol. 32, p. 7932–7938.
- [88] Onard, S.; Martin, I.; Chailan, J.; Crespy, A.; Carriere, P. *Nanostructuration in Thin Epoxy-Amine Films Inducing Controlled Specific Phase Etherification: Effect on the Glass Transition Temperatures*. *Macromolecules*, **2011**, vol. 44, p. 3485–3493.
- [89] Wang, X.; Zhou, W. *Glass Transition of Microtome-Sliced Thin Films*. *Macromolecules*, **2002**, vol. 35, p. 6747–6750.
- [90] Lenhart, J. L.; Wu, W. *Deviations in the Thermal Properties of Ultrathin Polymer Network Films*. *Macromolecules*, **2002**, vol. 35, p. 5145–5152.
- [91] Lenhart, J. L.; Wu, W. *Influence of Cross-Link Density on the Thermal Properties of Thin Polymer Network Films*. *Langmuir*, **2003**, vol. 19, p. 4863–4865.
- [92] Fu, S. Y.; Feng, X. Q.; Lauke, B.; Mai, Y. W. *Effects of Particle Size, Particle/matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate–polymer Composites*. *Composites Part B: Engineering*, **2008**, vol. 39, p. 933–961.

- [93] Sun, L.; Gibson, R. F.; Gordaninejad, F.; Suhr, J. *Energy Absorption Capability of Nanocomposites: A Review*. *Composites Science and Technology*, **2009**, vol. 69, p. 2392–2409.
- [94] Ragosta, G.; Abbate, M.; Musto, P.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *Epoxy-silica Particulate Nanocomposites: Chemical Interactions, Reinforcement and Fracture Toughness*. *Polymer*, **2005**, vol. 46, p. 10506–10516.
- [95] Johnsen, B. B.; Kinloch, A. J.; Mohammed, R. D.; Taylor, A. C.; Sprenger, S. *Toughening Mechanisms of Nanoparticle-modified Epoxy Polymers*. *Polymer*, **2007**, vol. 48, p. 530–541.
- [96] Zhang, H.; Tang, L. C.; Zhang, Z.; Friedrich, K.; Sprenger, S. *Fracture Behaviours of in Situ Silica Nanoparticle-filled Epoxy at Different Temperatures*. *Polymer*, **2008**, vol. 49, p. 3816–3825.
- [97] Hsieh, T. H.; Kinloch, A. J.; Masania, K.; Taylor, A. C.; Sprenger, S. *The Mechanisms and Mechanics of the Toughening of Epoxy Polymers Modified with Silica Nanoparticles*. *Polymer*, **2010**, vol. 51, p. 6284–6294.
- [98] Ma, J.; Mo, M. S.; Du, X. S.; Rosso, P.; Friedrich, K.; Kuan, H. C. *Effect of Inorganic Nanoparticles on Mechanical Property, Fracture Toughness and Toughening Mechanism of Two Epoxy Systems*. *Polymer*, **2008**, vol. 49, p. 3510–3523.
- [99] Preghenella, M.; Pegoretti, A.; Migliaresi, C. *Thermo-mechanical Characterization of Fumed Silica-epoxy Nanocomposites*. *Polymer*, **2005**, vol. 46, p. 12065–12072.
- [100] Chen, C.; Justice, R. S.; Schaefer, D. W.; Baur, J. W. *Highly Dispersed Nanosilica-epoxy Resins with Enhanced Mechanical Properties*. *Polymer*, **2008**, vol. 49, p. 3805–3815.
- [101] Ochi, M.; Takahashi, R.; Terauchi, A. *Phase Structure and Mechanical and Adhesion Properties of Epoxy / Silica Hybrids*. *Polymer*, **2001**, vol. 42, p. 5151–5158.
- [102] Chang, K.; Lin, C. Y.; Lin, H. F.; Chiou, S. C.; Huang, W. C.; Yeh, J. M.; Yang, J. C. *Thermally and Mechanically Enhanced Epoxy Resin-Silica Hybrid Materials Containing Primary Amine-Modified Silica Nanoparticles*. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, vol. 108, p. 1629–1635.
- [103] Bugnicourt, E.; Galy, J.; Gérard, J. F.; Barthel, H. *Effect of Sub-micron Silica Fillers on the Mechanical Performances of Epoxy-based Composites*. *Polymer*, **2007**, vol. 48, p. 1596–1605.
- [104] Zaman, I.; Phan, T. T.; Kuan, H. C.; Meng, Q.; Bao La, L. T.; Luong, L.; Youssf, O.; Ma, J. *Epoxy/graphene Platelets Nanocomposites with Two Levels of Interface Strength*. *Polymer*, **2011**, vol. 52, p. 1603–1611.
- [105] Becker, O.; Varley, R.; Simon, G. *Morphology, Thermal Relaxations and Mechanical Properties of Layered Silicate Nanocomposites Based Upon High-functionality Epoxy Resins*. *Polymer*, **2002**, vol. 43, p. 4365–4373.
- [106] Zhao, S.; Schadler, L. S.; Duncan, R.; Hillborg, H.; Auletta, T. *Mechanisms Leading to Improved Mechanical Performance in Nanoscale Alumina Filled Epoxy*. *Composites Science and Technology*, **2008**, vol. 68, p. 2965–2975.
- [107] Starr, F. W.; Douglas, J. F. *Modifying Fragility and Collective Motion in Polymer Melts with Nanoparticles*. *Physical Review Letters*, **2011**, vol. 106, p. 115702–1–4.
- [108] Lee, K. J.; Lee, D. K.; Kim, Y. W.; Choe, W. S.; Kim, J. H. *Theoretical Consideration on the Glass Transition Behavior of Polymer Nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2007**, vol. 45, p. 2232–2238.

- [109] Sun, Y.; Zhang, Z.; Moon, K. S.; Wong, C. P. *Glass Transition and Relaxation Behavior of Epoxy Nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **2004**, vol. 42, p. 3849–3858.
- [110] Putz, K. W.; Palmeri, M. J.; Cohn, R. B.; Andrews, R.; Brinson, L. C. *Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites*. Macromolecules, **2008**, vol. 41, p. 6752–6756.
- [111] Palmese, G. R.; McCullough, R. L.; Sottos, N. R. *Relationship Between Interphase Composition, Material Properties and Residual Thermal Stresses in Composite Materials*. J. Adhesion, **1995**, vol. 52, p. 101–113.
- [112] Rosso, P.; Ye, L. *Epoxy/Silica Nanocomposites: Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure*. Macromolecular Rapid Communications, **2007**, vol. 28, p. 121–126.
- [113] Zhou, T.; Wang, X.; Liu, X.; Xiong, D. *Influence of Multi-walled Carbon Nanotubes on the Cure Behavior of Epoxy-imidazole System*. Carbon, **2009**, vol. 47, p. 1112–1118.
- [114] Xie, H.; Liu, B.; Yuan, Z.; Shen, J.; Cheng, R. *Cure Kinetics of Carbon Nanotube/tetrafunctional Epoxy Nanocomposites by Isothermal Differential Scanning Calorimetry*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **2004**, vol. 42, p. 3701–3712.
- [115] Sanctuary, R.; Baller, J.; Zielinski, B.; Becker, N.; Krüger, J. K.; Philipp, M.; Müller, U.; Ziehmer, M. *Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on the Isothermal Cure of an Epoxy Resin*. Journal of physics: Condensed matter, **2009**, vol. 21, p. 035118–1–8.
- [116] Baller, J.; Becker, N.; Ziehmer, M.; Thomassey, M.; Zielinski, B.; Müller, U.; Sanctuary, R. *Interactions Between Silica Nanoparticles and an Epoxy Resin Before and During Network Formation*. Polymer, **2009**, vol. 50, p. 3211–3219.
- [117] Alzina, C.; Sbirrazzuoli, N.; Mija, A. *Epoxy-Amine Based Nanocomposites Reinforced by Silica Nanoparticles. Relationships Between Morphologic Aspects, Cure Kinetics, and Thermal Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, **2011**, vol. 115, p. 22789–22795.
- [118] Yang, K.; Gu, M.; Jin, Y.; Mu, G.; Pan, X. *Influence of Surface Treated Multi-walled Carbon Nanotubes on Cure Behavior of Epoxy Nanocomposites*. composites :Part A: Applied Science and Manufacturing, **2008**, vol. 39, p. 1670–1678.
- [119] Zhou, T.; Gu, M.; Jin, Y.; Wang, J. *Effects of Nano-sized Carborundum Particles and Amino Silane Coupling Agent on the Cure Reaction Kinetics of DGEBA/EMI-2,4 System*. Polymer, **2005**, vol. 46, p. 6216–6225.
- [120] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer Verlag, Ed.; 3rd ed.; New York, **2006**; 954 p.
- [121] Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications.*; Wiley-VCH Verlag GmbH, Ed.; 1st ed.; Weinheim, **2001**; Vol. 8, 250 p.
- [122] Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures*. Chem. Rev., **2003**, vol. 103, p. 3899–4031.
- [123] Mikes, F.; González-Benito, F.; Serrano, B.; Bravo, J.; Baselga, J. *Fluorescence Monitoring of Polymerization Reaction. A New Method for Treating Fluorescence Experimental Data*. Polymer, **2002**, vol. 43, p. 4331–4339.

- [124] Baselga, J.; Piérola, I. F.; Serrano, B.; Pozuelo, J.; Cabanelas, J. C.; Martín, O. *Fluorescence of Polymers at Interfaces: Polymerization, Relaxations, and Imaging*. *Reviews in Fluorescence* **2010**, p. 311–347.
- [125] Huang, Q. R.; Kim, H. C.; Huang, E.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Volksen, W.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *Miscibility in Organic/Inorganic Hybrid Nanocomposites Suitable for Microelectronic Applications: Comparison of Modulated Differential Scanning Calorimetry and Fluorescence Spectroscopy*. *Macromolecules*, **2003**, vol. 36, p. 7661–7671.
- [126] Wang, F. W.; Lowry, R. E.; Fanconi, B. M. *Novel Fluorescence Method for Cure Monitoring of Epoxy Resins*. *Polymer*, **1986**, vol. 27, p. 1529–1532.
- [127] Van Den Berg, O.; Jager, W. F.; Cangialosi, D.; Turnhout, J. Van; Verheijen, P. J. T.; Wu, M.; Picken, S. J. *A Wavelength-Shifting Fluorescent Probe for Investigating Physical Aging*. *Macromolecules*, **2006**, vol. 39, p. 224–231.
- [128] Beija, M.; Charreyre, M. T.; Martinho, J. M. G. *Dye-labelled Polymer Chains at Specific Sites: Synthesis by Living/controlled Polymerization*. *Progress in Polymer Science*, **2011**, vol. 36, p. 568–602.
- [129] Leezenberg, P. B.; Fayer, M. D.; Curtis, W. *Photophysical Studies of Probes Bound to Cross-link Junctions in Poly ( Dimethyl Siloxane ) Elastomers and Nanocomposites*. **1996**, vol. 68, p. 1381–1388.
- [130] Lenhart, J. L.; Van Zanten, J. H.; Dunkers, J. P.; Parnas, R. S. *Interfacial Response of a Fluorescent Dye Grafted to Glass*. *Langmuir*, **2000**, vol. 16, p. 8145–8152.
- [131] Lenhart, J. L.; Van Zanten, J. H.; Dunkers, J. P.; Parnas, R. S. *Studying the Buried Interfacial Region with an Immobilized Fluorescence Probe*. *Macromolecules*, **2001**, vol. 34, p. 2225–2231.
- [132] González-Benito, J.; Mikes, F.; Bravo, J.; Aznar, A. J.; Baselga, J. *Fluorescence Monitoring of Curing Process and Water Accessibility at Glass Fiber/epoxy Interphase on Composite Materials*. *J. Macromol. Sci.: Phys.*, **2001**, vol. B40, p. 429–441.
- [133] Olmos, D.; Aznar, A. J.; Baselga, J.; González-Benito, J. *Kinetic Study of Epoxy Curing in the Glass Fiber/epoxy Interface Using Dansyl Fluorescence*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, vol. 267, p. 117–126.
- [134] Hayashi, Y.; Ichimura, K. *Movement of Polymer Segments by Exciplex Emission of Pyrene and N, N-Dimethylaniline at the Polymer – Silica Interface*. *Journal of Fluorescence*, **2003**, vol. 13, p. 129–137.
- [135] Albalá, R.; Olmos, D.; Aznar, A. J.; Baselga, J.; González-Benito, J. *Fluorescent Labels to Study Thermal Transitions in Epoxy/silica Composites*. *Journal of colloid and interface science*, **2004**, vol. 277, p. 71–78.
- [136] Goda, H.; Frank, C. W. *Fluorescence Studies of the Hybrid Composite of Segmented-Polyurethane and Silica*. **2001**, vol. 33, p. 2783–2787.
- [137] Zammarano, M.; Maupin, P. H.; Sung, L. P.; Gilman, J. W.; McCarthy, E. D.; Kim, Y. S.; Fox, D. M. *Revealing the Interface in Polymer Nanocomposites*. *ACS Nano*, **2011**, vol. 5, p. 3391–3399.
- [138] Parker, K.; Schneider, R. T.; Siegel, R. W.; Ozisik, R.; Cabanelas, J. C.; Serrano, B.; Antonelli, C.; Baselga, J. *Molecular Probe Technique for Determining Local Thermal Transitions: The Glass Transition at Silica/PMMA Nanocomposite Interfaces*. *Polymer*, **2010**, vol. 51, p. 4891–4898.



- [139] Barroso, I.; González-Benito, J. *Steady State Fluorescence to Study Nanocomposites Based on Silica Nanoparticles and Thermoplastic Polymer Matrices*. *Polymer Composites*, **2011**, p. 7–17.
- [140] Bosch, P.; Catalina, F.; Corrales, T.; Peinado, C. *Fluorescent Probes for Sensing Processes in Polymers*. *Chem. Eur. J.*, **2005**, vol. 11, p. 4314–4325.
- [141] Peinado, C.; Salvador, E. F.; Catalina, F.; Lozano, A. E. *Solvatochromic and Rigidochromic Fluorescent Probes Based on D- p-A Diaryl Ethylene and Butadiene Derivatives for UV-curing Monitoring*. *Polymer*, **2001**, vol. 42, p. 2815–2825.
- [142] Vatanparast, R.; Li, S.; Hakala, K.; Lemmetyinen, H. *Monitoring of Curing of Polyurethane Polymers with Fluorescence Method*. *Macromolecules*, **2000**, vol. 33, p. 438–443.
- [143] Strehmel, B.; Strehmel, V.; Younes, M. *Fluorescence Probes for Investigation of Epoxy Systems and Monitoring of Crosslinking Processes*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1999**, vol. 37, p. 1367–1386.
- [144] Hakala, K.; Vatanparast, R.; Li, S.; Peinado, C.; Bosch, P.; Catalina, F.; Lemmetyinen, H. *Monitoring of Curing Process and Shelf Life of the Epoxy–Anhydride System with TICT Compounds by the Fluorescence Technique*. *Macromolecules*, **2000**, vol. 33, p. 5954–5959.
- [145] Loutfy, R. O. *Fluorescence Probes for Polymer Free-volume*. *Pure & Appl. Chem.*, **1986**, vol. 58, p. 1239–1248.
- [146] Loutfy, R. O. *High-conversion Polymerization of Fluorescence Probes. I. Polymerization of Methyl Methacrylate*. *Macromolecules*, **1981**, vol. 14, p. 270–275.
- [147] Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. *Sensing the Glass Transition in Thin and Ultrathin Polymer Films via Fluorescence Probes and Labels*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2002**, vol. 40, p. 2745–2758.
- [148] Rittigstein, P.; Torkelson, J. M. *Polymer – Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites : Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging*. **2006**, p. 2935–2943.
- [149] Christoff, M.; Atvars, T. D. Z. *Phosphorescent Probes in Studies of Secondary Relaxation of Amorphous Polystyrene and Poly( n -alkyl Methacrylate)s*. *Macromolecules*, **1999**, vol. 32, p. 6093–6101.
- [150] Vigil, M. R.; Bravo, J.; Atvars, T. D. Z.; Baselga, J. *Photochemical Sensing of Semicrystalline Morphology in Polymers : Pyrene in Polyethylene*. *Macromolecules*, **1997**, vol. 9297, p. 4871–4876.
- [151] Martins, T. D.; Gulmine, J. V.; Akcelrud, L.; Weiss, R. G.; Atvars, T. D. Z. *Dependence of Relaxation Processes in a Low-density Polyethylene with Different Crosslink Densities Investigated by Fluorescence Spectroscopy*. *Polymer*, **2006**, vol. 47, p. 7414–7424.

## CAPÍTULO II

---

# MATERIALES, INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS

---



En este capítulo se presentan los materiales y reactivos empleados para la modificación superficial de las nanopartículas y fabricación de los nanocomposites de matriz epoxi. Se describirá sus características físico-químicas más relevantes. También se detallará el equipamiento instrumental y técnico para la caracterización y análisis de las nanopartículas y de los nanocomposites preparados en este trabajo, así como una descripción breve de los métodos operativos y protocolos experimentales empleados.

## I. Materiales

### I.1. Nanopartículas de sílice

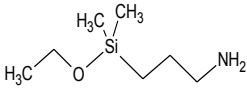
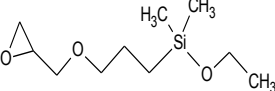
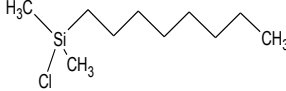
En este trabajo se ha empleado una suspensión coloidal de nanopartículas de sílice al 20,6% en peso en dimetilacetamida (DMAC) denominada DMAC-ST y suministrada por Nissan Chemicals. Según datos del proveedor, tienen un diámetro promedio estimado entre 10-15 nm, un contenido en agua inferior al 3 % y están desprovistas de tratamientos superficiales. La DMAC es un disolvente orgánico polar cuyo punto de ebullición es de 164 °C y tiene una densidad de 0,937 g.ml<sup>-1</sup> at 25 °C.

### I.2. Modificadores superficiales

#### a) Organosilanos

Se emplearon tres silanos suministrados por ABCR GmbH & Co: (3-aminopropil)dimetiletoxisilano (APDMES), (3-glicidoxipropil)dimetiletoxisilano (GPDMES), y n-Octildimetilclorosilano (ODMCS). Todos se utilizaron sin purificación previa. Su estructura y características suministradas por el fabricante se muestran en la tabla II.1.

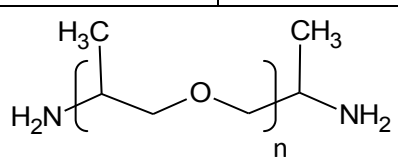
**Tabla II.1:** Estructura química y características físico-químicas de los diferentes organosilanos.

	APDMES	GPDMES	ODMCS
Estructura química			
Pureza	97%	95%	97%
M (g.mol <sup>-1</sup> )	161,32	218,37	206,83
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	0,857	0,950	0,794
T <sub>eb</sub> (°C)	78-79	100	222-225

#### b) Jefaminas (jeffamines)

Se han empleado dos polieteraminas (D230 y D400) suministradas por Fluka, basadas en cadenas de polipropilenglicol (PPG) y con grupos aminos terminales, cuya única diferencia es el peso molecular. En la tabla II.2 se muestra su estructura y propiedades, según fabricante.

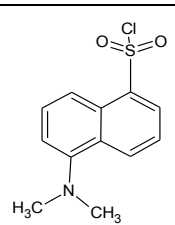
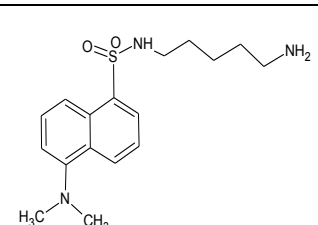
**Tabla II.2:** Estructura química y características físico-químicas de las diferentes jefaminas.

	D230	D400
Estructura química		
n	~ 2,5	~ 6,1
M (g.mol <sup>-1</sup> )	~ 230	~ 400
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	0,948	0,970
T <sub>eb</sub> (°C)	260	260

### I.3. Marcadores fluorescentes

Como marcadores fluorescentes se ha seleccionado: cloruro de 5-dimetilaminonaftaleno-1-sulfonilo, también denominado cloruro de dansilo (DNS) suministrado por Molecular Probes, Inc., y 5-dimetilaminonaftaleno-1-(N-(5-aminopentil))sulfonamida, también denominado dansilcadaverina (DNSC), suministrado por Biochemika. Ambos se utilizaron sin purificación previa y sus formulas y características se encuentran en la tabla II.3.

**Tabla II.3:** Estructura química y características físico-químicas de los marcadores fluorescentes.

	DNS	DNSC
Estructura química		
Pureza	-	≥99.0%
M (g.mol <sup>-1</sup> )	269,75	335,46
λ <sub>abs,max</sub> en Metanol (nm)	335	335
λ <sub>em,max</sub> en Metanol (nm)	525	518

### I.4. Matriz polimérica

#### a) Resina epoxi

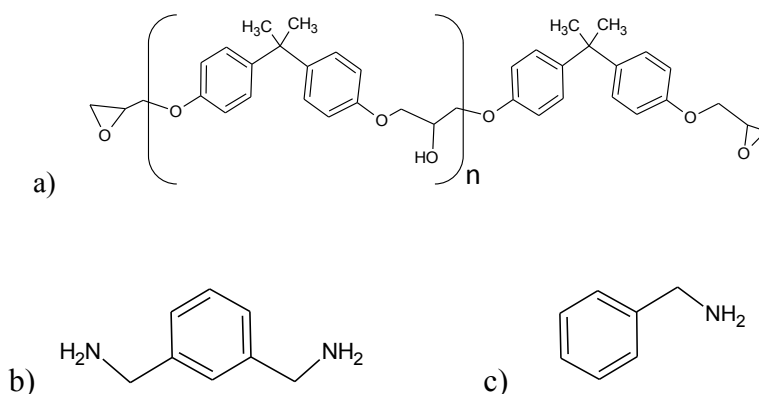
Se ha empleado un monómero diepóxido basado en el diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA), suministrado por Sigma-Aldrich. Es una resina epoxi bifuncional de peso molecular promedio de 348 g.mol<sup>-1</sup> con n = 0,035 (0,0175 grupos hidroxilos/grupo epóxido) con peso equivalente epoxi de 174 g/ee y densidad de 1,169 g.cm<sup>-3</sup> a 25°C.

### b) Agentes de curado

Se han empleado varios agentes de curado en este trabajo, aunque el endurecedor más utilizado ha sido la *m*-xililendiamina (MXDA), suministrado por Sigma-Aldrich. Es una amina difuncional cuyo peso molecular es de 136,19 g.mol<sup>-1</sup> y peso equivalente amina es de 34,05g/ea.

Otras aminas empleadas como endurecedores en este trabajo han sido la benzilamina (BA), que posee solamente un grupo amino primario, con un peso molecular de 107,15 g.mol<sup>-1</sup> y un peso equivalente amina de 53,57 g/ea, y la jefamina D400 que como agente de curado tiene dos grupos amino primario y un peso equivalente amina de 100 g/ea.

En la figura II.1 se muestra las estructuras de la resina epoxi y de las aminas utilizadas como endurecedores.



**Figura II.1:** Estructura química de: a) resina epoxi, b) *m*-xililendiamina y c) benzilamina.

## II. Instrumentación y métodos operativos

### II.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se ha empleado un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer Diamond DSC. El calorímetro se calibró con patrones estándares de indio y de zinc. Todos los barridos se realizaron en atmósfera de nitrógeno (20 ml.min<sup>-1</sup>). Como porta muestras se utilizaron cápsulas de aluminio de 50 µl y selladas con un orificio en la parte superior. La cantidad de muestra utilizada en todos los casos ha sido inferior a 20 mg. Mediante esta técnica se ha determinado la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y analizado la relajación estructural de los nanocomposites. Los protocolos seguidos han sido los siguientes:

#### a) Determinación de la $T_g$

La  $T_g$  se determinó a partir de un barrido realizado en calentamiento a una velocidad de 10 °C.min<sup>-1</sup>, inmediatamente después de haber sido enfriado a 10 °C.min<sup>-1</sup> desde una temperatura por encima de la  $T_g$ . El valor de la  $T_g$  se ha determinado como el valor de la temperatura a la que se alcanza la mitad del salto en la capacidad calorífica,  $1/2(\Delta C_p)$ , donde  $\Delta C_p = C_{pl} - C_{pg}$  corresponde a la diferencia entre la capacidad calorífica a presión constante del estado líquido ( $C_{pl}$ ), y del estado vítreo ( $C_{pg}$ ).

#### b) Relajación estructural

Para analizar la relajación estructural por DSC, habitualmente se evalúan los cambios en la temperatura de transición vítrea y en la recuperación entálpica en función de la velocidad de enfriamiento, calentamiento y tiempo de envejecimiento a temperatura por debajo de la  $T_g$ . Este trabajo se ha limitado a

investigar este fenómeno mediante ciclos de enfriamiento-calentamiento (ciclos intrínsecos). El protocolo experimental consistió en registrar el termograma durante un barrido de calentamiento a una velocidad  $q_2=10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  inmediatamente después de enfriar la muestra a velocidad constante,  $q_1$ , desde una temperatura por encima de la  $T_g$ . Las velocidades de enfriamiento seleccionadas son: 0,5 - 1,0 - 2,5 - 5,0 y  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En estos experimentos se evaluó, además de la temperatura y entalpía del pico endotérmico, la temperatura ficticia,  $T_f$ , concepto que es propio al estudio de la relajación estructural y que será presentado y definido en el capítulo VII.

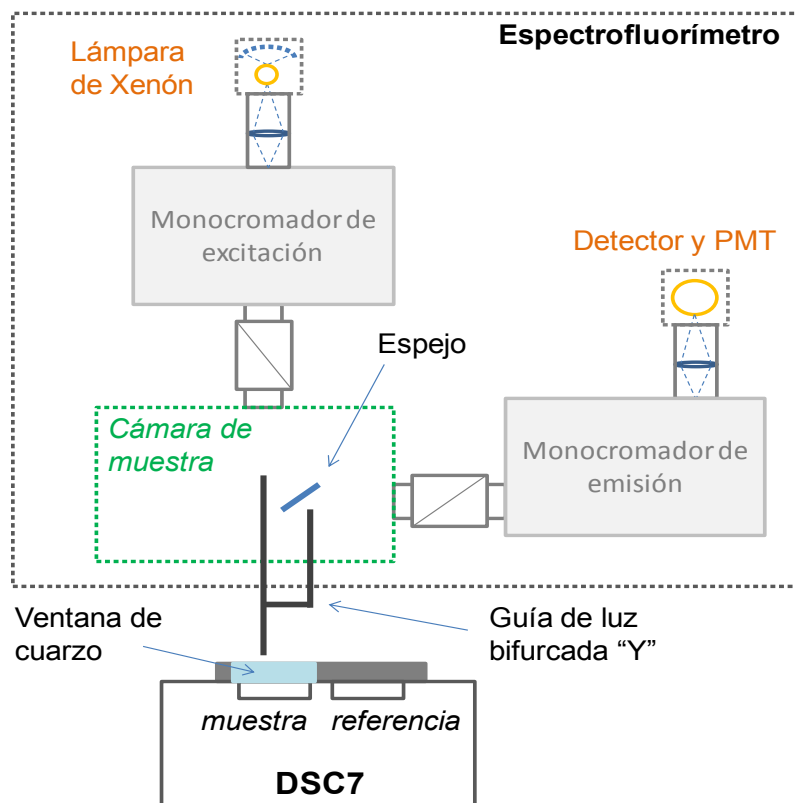
## II.2. Espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario

El espectrofluorímetro utilizado es un FS-900 CDT de Edinburgh Analytical Instruments configurado en geometría “T” lo que permite minimizar el ruido debido a la luz parasita. El espectrofluorímetro consta de una fuente de excitación y en el camino óptico se encuentran sucesivamente un monocromador de excitación, la cámara de muestra, un monocromador de emisión y el detector. La información sobre estos componentes se resume a continuación:

- La fuente de excitación es una lámpara de xenón, Xe 900 (450W), que ofrece una emisión continua en un rango espectral de 200 nm a 2600 nm. Está enfocada a la entrada del monocromador de excitación mediante una lente convergente (*collimating lens*) y posee un espejo esférico que permite reflejar la luz hacia el camino óptico. Este conjunto se encuentra en una cámara que tiene un sistema de refrigeración por ventilación.
- Los monocromadores de excitación y de emisión son monocromadores dobles DM 300, tipo Czerny-Turner. Son sistemas ópticos compuestos de espejos colimadores y de una red de difracción. Cada sistema dispone de un servomecanismo que permite seleccionar una longitud onda de excitación y también realizar un barrido de las longitudes de emisión o viceversa. Las redes de difracción (69 mm x 69 mm) tiene 1800 rendijas por mm y un rango espectral de 200 nm a 900 nm, y están controladas por un motor por pasos. Las bandas de paso de estos monocromadores son ajustables manualmente mediante rendijas de entrada y salida amovibles. Tienen una precisión de 10  $\mu\text{m}$  y su apertura puede variar de 0 mm a 10 mm.
- La cámara de muestras posee varios accesorios que permiten medir muestras en disolución o sólidas. Detallaremos posteriormente la configuración adoptada en este trabajo.
- El detector es un tubo fotomultiplicador (PMT) Hamamatsu R955, sensible al rojo. La repuesta espectral del PMT es determinada por el material del fotocátodo que es, en nuestro caso, multialkali (generalmente basado en Na, K, Sb y Cs) lo que permite tener un rango espectral de 190 nm a 900 nm. La señal generada a partir del fotocátodo es entonces amplificada mediante una serie de dínodos, lo que permite crear una tensión medible que es proporcional a la intensidad emitida. Para disminuir el ruido, el PMT tiene un controlador de temperatura y esta refrigerado mediante un sistema Peltier.

Para estudiar las transiciones térmicas y los procesos de curado de los nanocomposites por fluorescencia, se diseñó en nuestro laboratorio un sistema de acoplamiento entre el espectrofluorímetro y un DSC mediante una guía de luz bifurcada de configuración “Y”, suministrada por Iberlaser, que se incorpora a la cámara de muestras. Esta guía de ondas está compuesta por un mazo de fibras ópticas multimodales de tipo B, empaquetadas al azar. Cada fibra tiene una sección de 200  $\mu\text{m}$  y una longitud de 1 m. La extremidad externa acoplada al DSC es circular con un diámetro de 4,5 mm. Las dos otras extremidades, acopladas al fluorímetro, son rectangulares y de dimensiones 0,8 x 9,7 mm. Una de ellas está situada en

frente del monocromador de excitación y la otra, está dirigida al monocromador de emisión con la ayuda de un espejo orientado a un ángulo de 45°. En la figura II.2 se presenta un esquema del acoplamiento espectrofluorímetro-DSC.



**Figura II.2:** Esquema del acoplamiento espectrofluorímetro-DSC mediante una guía de luz bifurcada.

La calidad de transmisión de la señal mediante la fibra óptica fue comprobada con ayuda de un patrón de ovaleno y de una disolución de 9,10-difenilantraceno en ciclohexano, de concentración  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ . No se observaron desviaciones de los máximos de emisión respecto de los obtenidos sin el uso de la fibra. Sin embargo, si se apreció una pérdida en la intensidad de emisión fluorescente que depende además de la colocación de la fibra en relación a la muestra. El factor de atenuación es constante a lo largo del espectro de emisión y oscila entre un 10 % y un 50 % según la posición de la fibra. El uso de la fibra óptica por tanto no afecta la forma del espectro de emisión. La pérdida de intensidad puede compensarse en parte colocando un material reflectante en la base de las muestras.

El DSC acoplado al espectrofluorímetro, es un DSC 7 de Perkin Elmer, conectado a un baño refrigerante Julabo F30. La escala de temperatura del calorímetro se calibró con patrones estándares de indio y de zinc y todos los experimentos se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Las muestras fueron colocadas en capsulas de aluminio de 50  $\mu\text{l}$  no selladas para poder así registrar la fluorescencia mientras se realizaban los barridos térmicos. La tapa del DSC es horadada al nivel del pocillo de la muestra y el orificio es sellado mediante una ventana de cuarzo lo que permite colocar la extremidad de la fibra óptica perpendicularmente a la muestra irradiándola. Mediante este montaje experimental se puede obtener datos de fluorescencia en rampas de temperatura controladas.

La temperatura real a la que se encuentra la muestra en una rampa de calentamiento o enfriamiento puede diferir de la temperatura de programación del DSC. Para atribuir una temperatura a cada dato de fluorescencia obtenido, se realizó una corrección, colocando en el pocillo de muestra una capsula de 50  $\mu\text{l}$



con silicona y un termopar externo calibrado con el cual se registro la temperatura para diferentes temperaturas de programación.

El espectrofluorímetro acoplado al DSC se empleó entonces para estudiar procesos de curado, para la determinación de transiciones térmicas y para analizar la relajación estructural, según los protocolos que se detallan a continuación. En todos los experimentos, la longitud de onda de excitación es de 350 nm y se realizó un solo barrido con un tiempo de adquisición por dato (*dwel time*) de 0,1 s y un intervalo entre datos de 1 nm. Las rendijas de los monocromadores de emisión y de excitación fueron fijadas a valores comprendidos entre 1 y 3 mm dependiendo de la intensidad de fluorescencia que presentase la muestra. Los procedimientos de medida han sido los siguientes:

#### **a) Seguimientos de curados isotermos**

La mezcla estequiométrica resina-amina se realizó a temperatura ambiente y posteriormente se depositaron aproximadamente 20 mg en una capsula previamente termostatazada en el DSC a la temperatura del curado. A continuación se procedió a registrar los espectros de fluorescencia anotando el intervalo de tiempo durante el cual se realizó el barrido de emisión. Para optimizar el número de espectros registrados a la duración del curado se limitó el registro de la emisión fluorescente al intervalo 368-670 nm.

#### **b) Transiciones térmicas**

Se seleccionó un procedimiento experimental que permitiese obtener espectros de fluorescencia a diferentes temperaturas. Para ello se aplicó una rampa de temperaturas en escalón, para que todo el espectro fuese barrido a la misma temperatura. Para cada escalón se deja termostatar la muestra un minuto y se registra el espectro de emisión de fluorescencia (entre 360 nm y 670 nm). Hasta 90 °C los escalones de temperatura fueron de 5 °C, entre 90 °C y 135 °C (intervalo en el que se encuentra la  $T_g$  por DSC) se redujeron a 3 °C y a partir de 135 °C volvieron a ser de 5 °C.

#### **c) Relajación estructural**

Se registraron espectros de emisión de fluorescencia (entre 360 nm y 670 nm) en continuo y durante el enfriamiento a una velocidad constante  $q_1$  desde 160 °C hasta 50 °C. Para cada muestra se monitorizaron seis velocidades de enfriamiento  $q_1=0,3 - 0,6 - 1,0 - 2,5$  y  $5,0$  °C.min<sup>-1</sup>. La diferencia más notoria respecto a la técnica calorimétrica (DSC), es que el uso de la fluorescencia para el estudio de la relajación estructural permite registrar el estado estructural durante el enfriamiento “in situ”.

### **II.3. Fluorescencia con resolución temporal**

El equipo utilizado para medir el tiempo de vida de fluorescencia se basa en la técnica de detección de fotones individuales con correlación temporal (*Time-Corrolated Single Photon Counting*). El concepto se basa en el hecho de que la probabilidad de detectar un solo fotón en el instante  $t$  después de un pulso de excitación es proporcional a la intensidad fluorescente en este instante. A partir de la acumulación de estos eventos temporales individuales, que se obtienen a partir de un grande número de pulsos de excitación, se puede reconstruir el decaimiento de la intensidad fluorescente y así hallar el tiempo de vida del estado excitado. El montaje experimental consta de una fuente de excitación conectada a una “caja de *delay*”, una cámara de muestra, un monocromador que selecciona la longitud de onda de medida y un detector. Al ser la fuente de excitación monocromática se evita la necesidad de un monocromador que seleccione la longitud de onda de excitación.

A continuación se detalla cada uno de estos componentes.

- La fuente de excitación utilizada es un laser pulsado compuesto de diodos semiconductores emisores de luz (LED) de longitud de onda de 341 nm y de anchura de pulso de 500 ps (PLS-8-2-372 procedente de PicoQuant GmbH). Esta fuente es controlada mediante un generador de pulsos.
- El generador de pulsos PDL-800-B de PicoQuant GmbH puede producir pulsos a distintas frecuencias: 40 MHz, 20 MHz, 10 MHz, 5 MHz y 2,5 MHz cuya intensidad puede ser ajustada. Está conectado a una “caja de *delay*”, CAEN Electronics N°107 que, además de entregar la señal a la tarjeta de adquisición de datos, permite trabajar en modo reverso start/stop. Esta configuración consiste en activar el reloj interno cuando llega un fotón al detector y sumarle el tiempo asignado por la “caja *delay*” y seguir contando el tiempo transcurrido hasta que se emite el pulso de excitación siguiente y presenta así la ventaja de ocupar menos el sistema de adquisición.
- La cámara de muestra tiene una geometría de 90 ° entre el haz incidente y el de emisión. Esta cámara dispone de un porta muestras para muestras líquidas o sólidas.
- En la salida de la cámara de muestra se encuentra un monocromador Spectra Pro-150 de Acton Research Corporation. Es de tipo Czerny-Turner y posee unas rendijas ajustables manualmente entre 10 μm y 3 mm para ajustar el paso de banda. La salida de este monocromador llega directamente al detector.
- El detector es el modelo PMA 182-P-M de PicoQuant GmbH e integra un tubo fotomultiplicador (PMT). Tiene un rango espectral de 185 nm a 820 nm. No posee ningún sistema de enfriamiento lo que implica un aumento del ruido, por lo que se hace necesario controlar la temperatura del laboratorio.
- La tarjeta de adquisición de datos Time Harp 200 de PicoQuant GmbH permite medir  $3 \cdot 10^6$  cuentas por segundo, tiene una resolución temporal inferior a 40 ps y trabaja en modo reverso start/stop. Los decaimientos fueron analizados con el software FluoFit también proporcionado por PicoQuant.

Las medidas de fluorescencia con resolución temporal fueron realizadas a partir de probetas rectangulares (10 x 17 x 1 mm) de los diferentes nanocomposites colocadas en el accesorio de muestra sólidas. Las medidas consistieron previamente en realizar el decaimiento de la fuente de excitación antes de realizar los decaimientos de fluorescencia de las muestras. Típicamente, la frecuencia empleada es de 5 MHz con 78 ps por canales y el tiempo de adquisición corresponde al tiempo necesario para acumular 20000 cuentas en el máximo. Así los decaimientos fueron obtenidos para diferentes longitudes de ondas comprendidas entre 420 y 520 nm con un intervalo de 20 nm. La determinación de los tiempos de vida se realizó mediante un ajuste de biexponencial con el programa PicoQuant FluoFit.

#### **II.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros de absorción en el infrarrojo fueron adquiridos mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum GX FTIR. Se utilizó para analizar y caracterizar los recubrimientos superficiales de las nanopartículas y también para analizar el avance de la reacción de curado de la resina durante la preparación de los nanocomposites.

##### ***a) Análisis de las nanopartículas de sílice y de sus tratamientos superficiales***

Se preparó pastillas de KBr de 13 mm de diámetro, 1 mm de espesor por un peso total de 200 mg conteniendo un 2% en peso de muestra. Los espectros infrarrojos fueron adquiridos en el infrarrojo mediano, entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y se realizó 10 barridos por cada muestra.

### **b) Curado isoterma del sistema DGEBA/MXDA y de los nanocomposites**

Típicamente, la pesada y la mezcla esquitométrica de la resina epoxi con el endurecedor se realiza a temperatura ambiente. Luego se deposita la muestra entre dos ventanas de vidrio previamente termostatzada a la temperatura de curado mediante una cámara SPECAC (cell P/N 21.500) que controla la temperatura. Las ventanas de vidrio poseen un separador circular de 13 mm de diámetro en teflón lo que conlleva a un espesor de 1mm por la muestra. Por el estudio cinético de los curados, los espectros se registraron en el infrarrojo cercano, entre 7500 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizó solamente cinco barridos de manera a reducir el tiempo de adquisición entre dos espectros a 4 s comprobando que la señal no variaba demasiado con el ruido.

### **II.5. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El analizador termogravimétrico Perkin Elmer Pyris 1 TGA ha sido utilizado para caracterizar las nanopartículas de sílice y estimar la cantidad de moléculas injertadas después de un tratamiento superficial. Previamente, la escala de temperatura de la termobalanza se calibra con la temperatura de Curie de dos patrones estándares ferromagnéticos: uno de níquel (354 °C) y el otro de hierro (780 °C). Luego el equipo calibra automáticamente el horno en el rango de uso mediante estos valores. Se calibra también el peso mediante un patrón de 100 mg. Para realizar las medidas, se introduce en torno a 10 mg de nanopartículas en la capsula de platino del equipo y se registra la pérdida de masa entre 50 °C y 900 °C durante un barrido dinámico cuya velocidad es de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Se utilizó nitrógeno como gas de purga en la cámara de la balanza (3,2 bares) y los ensayos fueron realizados en atmósfera oxidante, es decir con aire en la cámara de la muestra (0,2 bares).

### **II.6. Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)**

El análisis térmico mecanodinámico de los nanocomposites ha sido realizado mediante un Q800 de TA Instruments. Este equipo dispone de un accesorio de enfriamiento que permite ampliar el rango de temperatura de ensayo hasta -160 °C. Esta técnica permite estudiar el comportamiento viscoelástico de los materiales según diferentes tipos de ensayos que dependen de las mordazas (*clamp*) empleadas. Los ensayos fueron realizados mediante un “*clamp single cantiler*” que consiste en agarrar la probeta por cada una de sus extremidades, cuyo una es fija y la otra es sometida a un esfuerzo sinusoidal por una frecuencia y una amplitud dada. Los ensayos se realizaron en multifrecuencias de 0,5 Hz, 1 Hz, 2 Hz, 5 Hz, 10 Hz y 20 Hz con un esfuerzo sinusoidal de una amplitud de 15  $\mu\text{m}$  durante una rampa de temperatura de 1 °C.min<sup>-1</sup> entre -110 °C y 180 °C. Las probetas, de dimensión 35 x 10 x 2 mm, fueron agarradas con un torque de 10 Inch y fueron obtenidas mediante el uso de un molde de acero que posee cuatro carriles pulidos a espejo. Por eso, el molde fue previamente tratado con un desmoldante (Frekote NC-44 de Loctite-Henkel) y a continuación se introdujo la mezcla epoxi-amina previamente desgasificada. El molde, una vez relleno, es llevado al vacuómetro durante unos 15 min a 50 °C y luego es introducido en una estufa para proceder al curado y post curado de las probetas. Antes de ser ensayadas, las probetas son ligeramente lijadas con el fin de eliminar un eventual defecto y el equipo Q800 es previamente calibrado. La calibración del equipo se divide en tres tramos que se realizan con diferentes frecuencias dependiendo de su uso. Por un uso constante, la calibración del equipo se realiza de forma trimestral y comprende en una calibración electrónica que consiste en aplicar una fuerza estática de referencia para calibrar el motor, una calibración dinámica que es utilizada para caracterizar la performance dinámica del equipo mediante probetas de varias rigidez y de modulo de pérdida conocidos y por último, se realiza una calibración de fuerza que reside en ajustar la fuerza ejercida por el *clamp* sobre la muestra con la fuerza registrada por el equipo. Luego se procede a las calibraciones del *clamp* y de la posición cada vez que lo recomienda el equipo.

## II.7. Técnicas específicas aplicadas a la caracterización de las nanopartículas de sílice

### *a) Medidas de tamaño de partículas por difusión dinámica de luz*

Para determinar el tamaño de las nanopartículas de sílice inicial y controlar un posible fenómeno de agregación durante las reacciones de tratamientos superficiales se utilizó un Nanozetasizer ZS Zen 3600 de Malvern. Se determinó el tamaño de las nanopartículas a partir de la difusión dinámica de la luz debido a sus movimientos Brownianos utilizando un láser como fuente, cuya longitud de onda es de 633 nm. Cada suspensión, de concentración entorno al 1 % en peso en DMAC, fue previamente filtrada mediante filtros de teflón de 0,450  $\mu\text{m}$ . Los parámetros necesarios al equipo sobre el medio dispersante, en la ocurrencia la DMAC, fueron encontrados en la bibliografía y son los siguientes: una viscosidad de  $0,927 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ , un índice de refracción de 1,4384 y una constante dieléctrica de 37,78.

### *b) Medida de densidad*

La densidad absoluta o real de las nanopartículas de sílice fue medida mediante un picnómetro con gas de helio (1,4 -1,5 bar). El picnómetro empleado es un AccuPyc 1330 de Micromeritics. Este picnómetro es compuesto de dos celdas de volumen conocidos cuya una contiene la muestra y la otra es de referencia. El equipo mide el volumen de gas desplazado entre ambas celdas para deducir mediante la ley de Mariotte el volumen ocupado por la muestra. El protocolo consiste en realizar tres purgas con una presión de purga y de relleno de 19,500 psig. Este procedimiento es repetido cinco veces para realizar la calibración y la medida de la densidad. La calibración se realizó con tapa y una bola de tungsten carbide cuyo volumen es de  $6,372882 \text{ cm}^3$ . La medida se realizó con más de dos gramos de nanopartículas de sílice finamente molleada y con tapa también.

### *c) Medida del área específica*

El área específica de la superficie de las nanopartículas de sílice fue determinada por isoterms de adsorción de gas de nitrógeno mediante un equipo Gemini VII 2390-t de micromeritics. El ensayo se operó con 0,1441 g de nanopartículas de sílice secadas en un vacíometro a 100 °C durante 7 horas y luego fueron sometidas a un flujo de nitrógeno (1 bar) durante 12 horas a 150 °C mediante el accesorio de desgasificación de muestra del equipo (Flow Prep 060). La calibración de este equipo es previamente realizado con un patrón de sílica-alúmina y otro de negro de carbono. Este equipo dispone de un *dewar* de nitrógeno líquido que provee unas condiciones isotérmicas estables a 77 K durante el ensayo en el cual se termostatiza los dos tubos que posee el equipo cuyo uno es dedicado a la muestra y otro, sirve de balanza. Antes de empezar la medida de adsorción de nitrógeno, el equipo determina el volumen muerto del tubo de muestra con la introducción de helio (4 bar) y también mide la presión de saturación del nitrógeno a temperatura ambiente y a 77 K. El gas de análisis es entonces liberado de forma controlada en ambos tubos mediante dos válvulas servomecánicas distintas. El tubo de balanza es conectado a un transductor de presión diferencial que mide la diferencia de presión entre los dos tubos que es generada por la adsorción del gas de análisis sobre la muestra. A medida que el gas es adsorbido la presión disminuye en el tubo de la muestra y la servo válvula restaura continuamente el equilibrio de presión entre los dos tubos admitiendo más gas en el tubo de muestra. Por un punto dado, el equipo mantiene la presión constante del gas de análisis en el tubo de muestra mientras varía el caudal de su suministro de tal forma en coincidir exactamente con la velocidad a la cual adsorbe la muestra.

### *d) Medida del tamaño de partícula por microscopía*

La distribución de tamaño de nanopartículas de sílice de la suspensión comercial se analizó a partir de las imágenes realizadas en el Centro Nacional de microscopía electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) empleado es un JEM-2100 HT de Jeol que posee un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución entre puntos de 0,25 nm. La preparación de la

muestra consistió en diluir en agua la suspensión inicial al 1 % en peso y depositar una gota de la disolución sobre una rendija de cobre de 400 mesh que posee un filme de *formvar* y de carbono (Electron Microscopy Sciences) y evaporar el agua lentamente a temperatura ambiente.

### **II.8. Microscopía electrónica de barrido**

El análisis de la dispersión y distribución de las nanopartículas en la matriz epoxi se realizó mediante fotografías realizadas en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid del CSIC. El microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (FE-SEM) es un modelo Nova NanoSEM 230, de marca FEI. Las imágenes fueron adquiridas con un detector VCD y se observó la dispersión, tamaño y distribución de las nanopartículas sobre la superficie de fractura (fracturadas criogénicamente) y sin ningún tipo de recubrimiento.

### **II.9. Espectroscopia de adsorción UV-visible**

Para los espectros de absorción se empleó un espectrofotómetro UV-Visible Lambda14P de Perkin Elmer. Esta técnica ha permitido la caracterización de los tratamientos superficiales realizados a las nanopartículas de sílice. La concentración de las muestras han sido de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  en DMAC y los espectros se adquirieron a una velocidad de  $120 \text{ nm.min}^{-1}$  entre 280 y 600 nm con un intervalo de 0,5 nm.

## CAPÍTULO III

---

# PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES

---



En este capítulo se explica la metodología utilizada para el tratamiento superficial de la sílice con los modificadores y la preparación de los nanocomposites. Siendo el estudio de la interfase nanopartículas-matriz polimérica el objetivo principal de este trabajo, las nanopartículas fueron marcadas con derivados de dansilo aprovechando las funcionalidades y la naturaleza de los modificadores para localizar el cromóforo a diferentes distancias de la superficie de la sílice.

En un primer lugar se presenta la caracterización de las nanopartículas de sílice y se describen los tratamientos superficiales seleccionados. A continuación, se describe los protocolos experimentales realizados y la caracterización de cada etapa del proceso de elaboración de los nanocomposites desde la modificación de las nanopartículas, su dispersión en DGEBA, y finalmente la fabricación del nanocomposite, dejando por su relevancia el estudio del proceso de curado de la resina epoxi con nanopartículas para el capítulo IV.

## I. Caracterización de las nanopartículas de sílice

Se ha utilizado una suspensión coloidal comercial de nanopartículas de sílice estable, lo que permite proceder directamente a la etapa de funcionalización superficial, sin la necesidad de etapas previas de dispersión y estabilización aunque sea necesario realizar una caracterización previa de la sílice.

Una caracterización completa de las nanopartículas de sílice consiste en estudiar por una parte su morfología, como por ejemplo el tamaño, geometría, porosidad y rugosidad superficial de la sílice, y por otra parte, la química de su superficie, que consiste esencialmente en determinar la naturaleza y la distribución de las funciones silanoles superficiales, así como la cantidad de agua fisisorbida.

### I.1. Distribución de tamaños

El tamaño de las nanopartículas de sílice ha sido determinado por las dos técnicas más comúnmente empleadas: difusión dinámica de luz (*Dynamic Light Scattering*, DLS) y microscopía.

En una primera aproximación, se ha medido un diámetro promedio de 12,40 nm con un índice de polidispersidad de 0,96 mediante la técnica de DLS a partir de una disolución de la suspensión comercial. Las nanopartículas han sido observadas también por TEM y en las imágenes (figura III.1) se percibe una geometría esférica y ausencia de planos cristalinos, confirmando la naturaleza amorfa de estas nanopartículas.

Se ha calculado la distribución de tamaños a partir de los diámetros de cien nanopartículas obtenidos como el valor medio entre el diámetro máximo y mínimo de cada una. La distribución acumulada del diámetro promedio de las nanopartículas se muestra en la figura III.2 para incrementos de 1 nm. La distribución se ajusta a una función sigmoideal de tipo Boltzmann y su derivada se aproxima razonablemente a una función gaussiana. El máximo de la gaussiana indica un diámetro promedio de 13,30 nm con una desviación estándar de 5,06 nm y estos valores son parecidos a los obtenidos por tratamiento estadístico.

A partir de la distribución se ha calculado el índice de polidispersidad (*PDI*) con la ecuación siguiente:

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} \quad (3.1)$$

donde  $D_w$  es el diámetro promedio en masa y  $D_n$  es el diámetro promedio en número, que se calculan

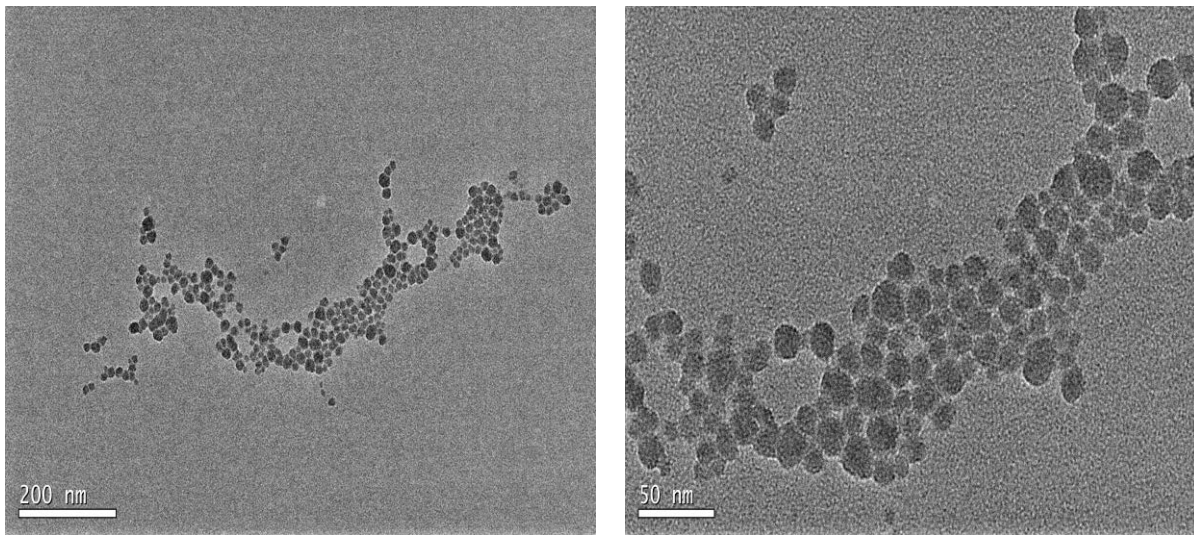


según las ecuaciones siguientes:

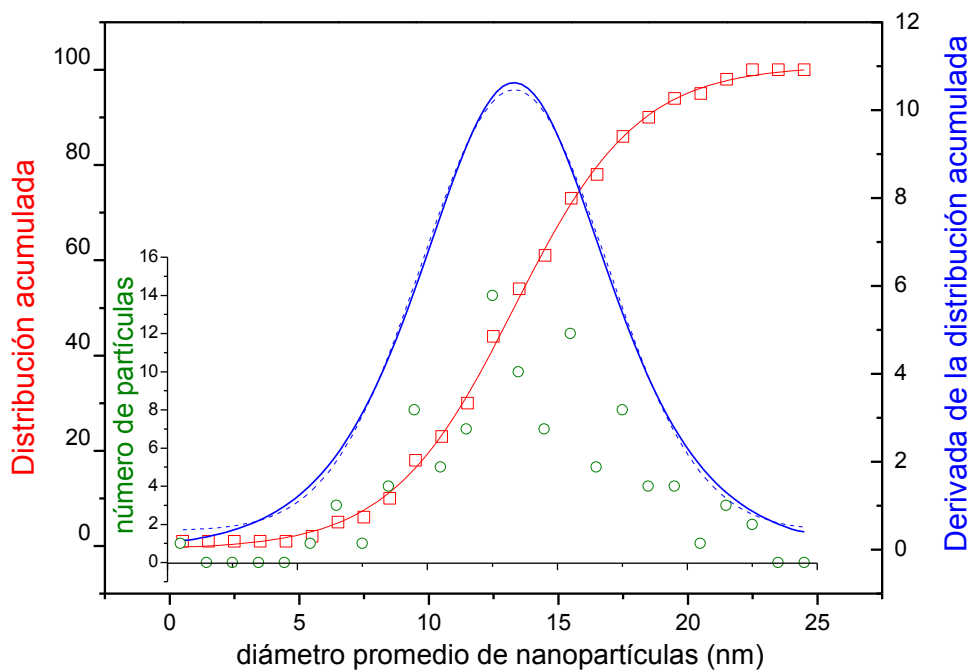
$$D_w = \frac{\sum_i n_i D_i^4}{\sum_i n_i D_i^3} \quad (3.2)$$

$$D_n = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i} \quad (3.3)$$

donde  $n_i$  representa el número de partículas de diámetro  $D_i$ . El índice de polidispersidad así obtenido es de 1,21 lo que significa que la distribución de tamaño es bastante polidispersa.



**Figura III.1:** Imágenes TEM de las nanopartículas de sílice a diferentes escalas.



**Figura III.2:** Número de partículas (en verde), distribución acumulada (en rojo y su ajuste a una función sigmoideal representado por una línea roja) y derivada de la distribución acumulada (en azul y su ajuste a una función gaussiana representado por una línea punteada azul) en función del diámetro promedio.

## I.2. Densidad y área superficial específica

Para caracterizar las nanopartículas de sílice, se eliminó el disolvente (DMAC), primero en una línea de Schlenk, seguido de un secado a vacío a 120 °C durante 12 horas. La densidad de las nanopartículas secas se determinó con un picnómetro de helio, evaluando el volumen de gas de helio desplazado entre la celda de referencia vacía y la celda donde se encuentra la muestra. Si el material presenta una porosidad abierta, el helio es capaz de penetrar en cavidades pequeñas y se determina la densidad real y si el material presenta una porosidad cerrada la densidad será considerada como aparente. Para las nanopartículas de sílice empleadas se midió una densidad de  $2,055 \pm 0,006 \text{ g.cm}^{-3}$ . Sabiendo que el diámetro promedio de una nanopartícula de sílice es de 13,30 nm se puede determinar que un gramo de sílice corresponde aproximadamente a  $4.10^{17}$  nanopartículas de sílice.

El área superficial específica de las nanopartículas de sílice fue determinada por el método BET (ver Anexo) a partir de una isoterma de adsorción de nitrógeno obteniéndose un área específica de  $S_{BET} = 192,99 \pm 0,75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  con un coeficiente de correlación para la recta superior a 0,9999 y un valor para la constante BET de 61,46. Si se supone que las nanopartículas de sílice son estrictamente esféricas y no porosas se puede deducir un diámetro,  $D_{NPs}$ , de las nanopartículas a partir de la fórmula siguiente:

$$D_{NPs} = \frac{6}{\rho_{Si} * S_{BET}} \quad (3.4)$$

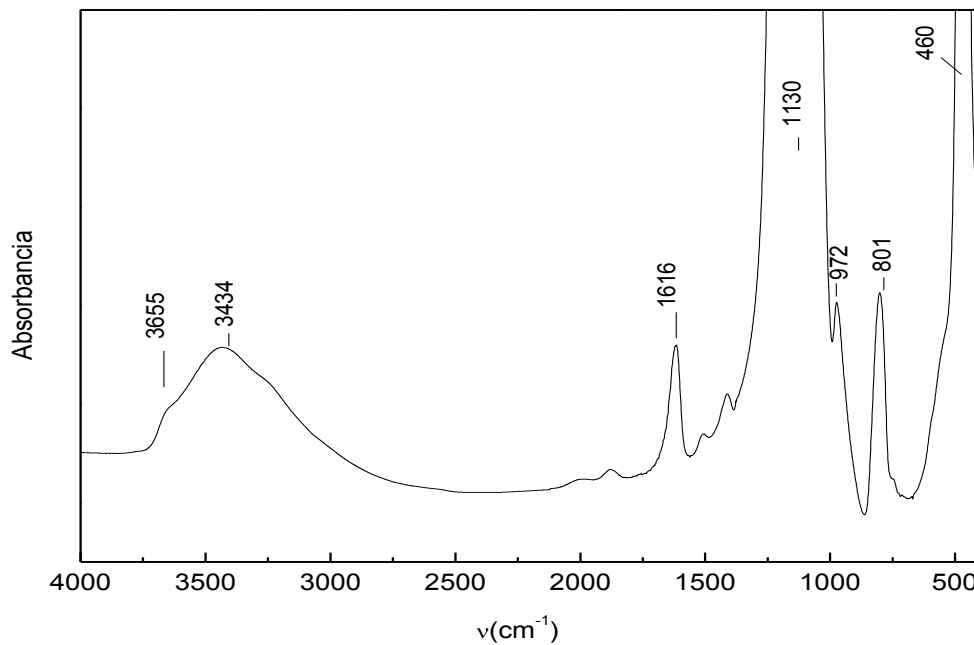
El diámetro de las nanopartículas así obtenido es de  $15,13 \pm 0,10 \text{ nm}$ , valor razonable ya que está dentro del rango de diámetros medidos a partir del análisis de las imágenes de TEM. El valor del área específica calculado por el método t-plot<sup>[1]</sup> es similar al valor obtenido por el método BET, lo que indica la ausencia de microporosidad (diámetro de poros < 2 nm).

En la tesis doctoral de A. El Harrak<sup>[2]</sup> se encuentra una caracterización de esta suspensión comercial por dispersión de neutrones (*Small-angle neutron scattering*, SANS) donde se determina el radio de las nanopartículas a  $9,85 \pm 0,13 \text{ nm}$ , valor levemente inferior al encontrado, y evalúa la superficie específica de la sílice en  $190 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , totalmente de acuerdo con el valor obtenido por BET. Además, determina que la superficie de las nanopartículas es lisa y de poca rugosidad lo que es conforme con el análisis mediante BET.

## I.3. Estructura química de la superficie

La espectroscopia infrarroja proporciona información cualitativa sobre la red silícica, los silanoles (Si-OH) de la superficie y la presencia de agua fisisorbida<sup>[3],[4]</sup>. El espectro infrarrojo de las nanopartículas secas se presenta en la figura III.3 y en la tabla III.1 se asignan las principales bandas<sup>[5]</sup>.

Es de especial interés, en la región de alta energía, la presencia de un hombro centrado a  $3434 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de elongación de los grupos hidroxilos de los silanoles y un leve umbral a  $3655 \text{ cm}^{-1}$  generalmente asociado a los grupos hidroxilos inaccesibles debido a restricciones estéricas<sup>[6],[7]</sup>. Las diferentes bandas que se aprecian entre  $400$  y  $1500 \text{ cm}^{-1}$  son esencialmente debidas a la red silícica. La presencia de una pequeña señal a  $972 \text{ cm}^{-1}$  se debe a las deformaciones del enlace Si-O de los grupos silanoles. Se observa claramente una banda correspondiente al agua de hidratación superficial a  $1616 \text{ cm}^{-1}$ . La ausencia de bandas de funciones orgánicas muestra que la suspensión comercial está desprovista de agentes estabilizantes.



**Figura III.3:** Espectro FTIR de las nanopartículas de sílice. Absorciones en el infrarrojo medio.

**Tabla III.1:** Asignación de las principales bandas en el infrarrojo medio de las nanopartículas de sílice.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3655-3434	tensión νO-H (sobretono)
1616	flexión δH-O-H
1130	tensión ν <sub>as</sub> Si-O-Si
972	tensión νSi-O
801	tensión ν <sub>s</sub> Si-O
460	flexión δO-Si-O

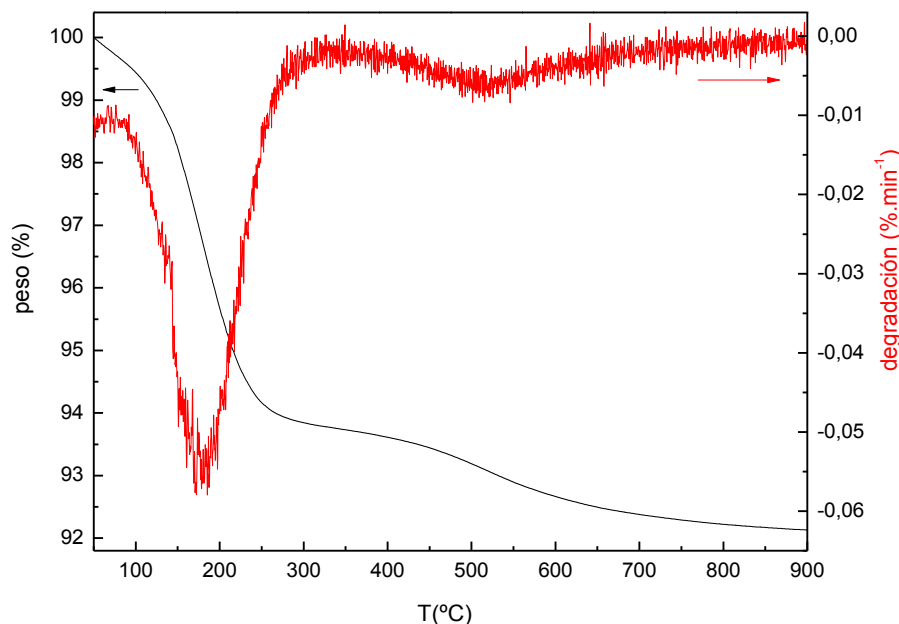
El análisis termogravimétrica de las nanopartículas permite también caracterizar la estructura superficial de la sílice como la densidad de OH <sup>[8]</sup>, la cantidad de agua absorbida <sup>[9]</sup> y estimar la cantidad de materia orgánica presente después de un tratamiento superficial <sup>[10]</sup>. La dificultad de estos análisis reside en determinar el rango de temperatura en los cuales ocurre la pérdida de peso de cada uno de estos procesos. Obviamente, estos rangos de temperaturas dependen de la velocidad de calentamiento, de la naturaleza de la sílice y de su proceso de secado. En el modelo de Zhuravlev <sup>[11]</sup> se discuten los rangos de temperatura correspondiente a los diferentes procesos de deshidratación y de deshidroxilación para varios procesos de secado, tipos de sílice y velocidades de calentamiento. Zhuravlev llega a la conclusión que, para la sílice amorfa, la temperatura a la que se ha eliminado todo el agua físicamente adsorbida es de 190 ± 10 °C. En la figura III.4 se presenta el termograma de nanopartículas secas en un calentamiento a 10 °C min<sup>-1</sup>. Se aprecia una primera pérdida de peso cuyo máximo está situado alrededor de 170 °C que es debida a la eliminación de las moléculas de disolvente físicamente adsorbidas y a restos de agua. Para temperaturas superiores a 350 °C se observa una pérdida de peso más gradual, generalmente asociada a la deshidroxilación de los grupos silanol <sup>[8]</sup>, correspondiendo al agua que se desprende durante la formación de un puente siloxano a partir de dos silanoles <sup>[12]</sup>.

Se puede entonces estimar la cantidad grupos hidroxilos por gramo de nanopartículas según la siguiente fórmula <sup>[13]</sup>:

$$n_{OH}(SiO_2) = 2n_{H_2O} = 2 \frac{\Delta Peso(T_{325^{\circ}C} - T_{900^{\circ}C})}{100 * M_{H_2O}} \quad (3.5)$$

obteniéndose  $1,89 \cdot 10^{-3}$  mol de OH por gramo de nanopartículas lo que corresponde aproximadamente a  $5,90 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ .

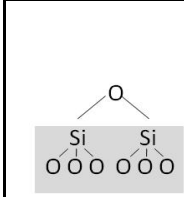
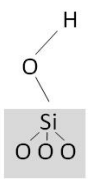
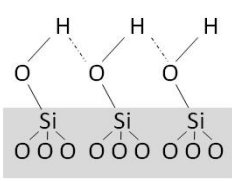
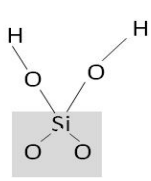
Empleando esta misma técnica, Morrow y col. <sup>[12]</sup> encuentran por ejemplo un valor de  $6,8 \pm 0,3 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$  para una sílice de precipitación cuya área específica es de  $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , e incluso se presentan valores superiores en bibliografía para sílices no calcinadas <sup>[12]</sup>. Estos valores de concentración de OH provienen de la deshidroxilación total, que incluyen los OH internos de la sílice, con los OH procedentes de los grupos silanoles superficiales accesibles. En la literatura, se asume generalmente un valor de grupos hidroxilos por  $\text{nm}^2$  de  $4,90 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Este valor promedio se obtuvo a partir de 100 muestras de diferentes tipos de sílices amorfas cuya área específica estaba comprendida entre  $9,5$  y  $950 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  <sup>[14]</sup>. También existe un valor teórico de  $4,60 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$  que ha sido calculado a partir de la cara (100) de la  $\beta$ -cristobalita <sup>[15]</sup>. Por lo tanto, el resultado obtenido para la sílice empleada en este trabajo está dentro de los valores bibliográficos. Para estimar el grado de recubrimiento superficial en los diferentes tratamientos posteriores de la sílice se utilizará un valor promedio de  $5 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$  que representa los OH superficiales accesibles.



**Figura III.4:** Termogravimetría y análisis diferencial ( $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) de las nanopartículas de sílice.

En la tesis doctoral de El Harrak <sup>[2]</sup> se encuentra para estas nanopartículas de sílice una caracterización por la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  (*Nuclear magnetic resonance*, NMR) en estado sólido con polarización cruzada (*cross polarization*, CP) y rotación a ángulo mágico (*magic angle spinning*, MAS). La técnica RMN  $^{29}\text{Si}$  con CP/MAS permite identificar los diferentes tipos de silanoles y su distribución <sup>[16]</sup>, evaluar la cantidad de grupos hidroxilos superficiales y determinar la materia orgánica injertada de forma semi-cuantitativa <sup>[17]</sup>. Los resultados obtenidos por el autor después de la deconvolución de los picos se presentan por su interés en la tabla III.2 donde los diferentes átomos del silicio son designados por la terminología  $Q^n$  donde  $n$  representa el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central de silicio.

**Tabla III.2:** Datos del análisis cuantitativo de los espectros RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las nanopartículas de sílice (Extraído de la referencia [2]).

				
	puentes siloxanes	silanol aislado	silanol vicinal	silanol geminal
Terminología Q <sup>n</sup>	Q <sup>4</sup>	silanoles simples, Q <sup>3</sup>		silanoles dobles, Q <sup>2</sup>
%	78,6	19,3		2,1

Los datos más relevantes de la caracterización de las nanopartículas de sílice empleadas en este trabajo se resumen en la tabla III.3.

**Tabla III.3:** Resumen de la caracterización de las nanopartículas de sílice.

Diámetro promedio	13,30 ± 5,06 nm
Densidad aparente	2,055 ± 0,006 g.cm <sup>-3</sup>
Superficie específica	192,99 ± 0,75 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Densidad de OH por nm <sup>2</sup>	5
Estructura química	OH simples >> OH geminales H <sub>2</sub> O de hidratación

## II. Selección de los tratamientos superficiales

### II.1. Diseño de la interfase

La naturaleza de la interfase entre el nanorrefuerzo y la matriz polimérica depende esencialmente de las interacciones generadas entre ambos. Estas interacciones pueden ser controladas, o por lo menos diseñadas, en función del recubrimiento superficial que se aplica al nanorrefuerzo. Como se ha visto en el capítulo I, en la actualidad existen numerosos tratamientos superficiales y pueden ser más o menos elaborados dependiendo de las propiedades finales que se desea para el material.

Para averiguar el impacto que pueden ocasionar estas modificaciones superficiales sobre la interfase, y entonces sobre las propiedades macroscópicas del material, se ha diseñado diferentes interfases en los nanocomposites modificando las interacciones entre el nanorrefuerzo y la matriz polimérica. Así, los tratamientos superficiales de los nanorrefuerzo fueron elegidos por su interacción con la matriz y por su longitud como espaciador molecular para unir el cromóforo.

Para estudiar la interfase nanopartículas de sílice–matriz epoxi se optó por una técnica fotofísica no destructiva que es la espectroscopia de fluorescencia. Esta técnica tiene la ventaja de proporcionar una

información local sobre el medio en el cual se encuentra el cromóforo aunque la interpretación de los fenómenos fotofísicos puede resultar compleja a veces, y más aún cuando el medio es un sólido rígido. En nanocomposites, la interfase puede variar desde algunos nanómetros hasta una decena de nanómetros dependiendo de la cantidad, del estado de dispersión y del tratamiento superficial del nanorrefuerzo. Como la emisión fluorescente depende de la localización del cromóforo y con el objetivo de evaluar la extensión de la interfase, se ha pretendido localizar el cromóforo a diferentes distancias de la superficie de las nanopartículas de sílice, variando la longitud del espaciador molecular siendo la cadena orgánica a través de la cual el cromóforo está anclado a la nanopartícula.

Por lo tanto, los tratamientos superficiales de la sílice se han definido como una combinación de agente de acoplamiento-cromóforo donde la elección del agente de acoplamiento permite por una parte definir las interacciones del nanorrefuerzo con la matriz y por otra parte, localizar el cromóforo a diferentes distancias de la superficie de la sílice variando la longitud de su cadena orgánica y así poder estudiar las propiedades interfaciales a partir de la emisión del cromóforo.

Las nanopartículas de sílice tratadas superficialmente fueron entonces incorporadas en varias matrices epoxi con diferentes porcentajes, 1, 2 y 5% en peso. Además se han preparado muestras localizando el cromóforo en la matriz con y sin nanopartículas, para analizar la influencia de la presencia de las nanopartículas en la red polimérica.

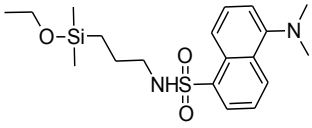
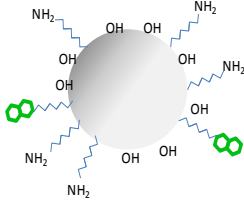
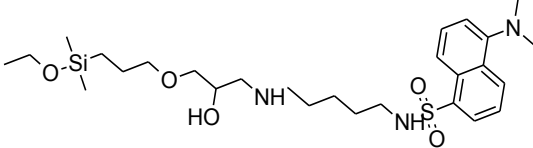
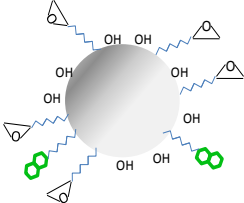
## II.2. Tratamientos superficiales de corto alcance con organosilanos

Tradicionalmente, el uso de organosiloxano como agente de acoplamiento permite mejorar las interacciones entre la sílice y la matriz polimérica al transformar su naturaleza hidrofílica en otra más organofílica y por tanto más compatible con la matriz polimérica. Un organosiloxano de fórmula general  $R_nSiX_{n-4}$  ( $n = 1,2,3,4$ ) está formado por un grupo funcional hidrolizable X y un grupo orgánico no hidrolizable R que puede presentar un grupo funcional eventualmente capaz de interactuar con el medio.

Para este trabajo, se ha elegido dos organosiloxanos con un único grupo hidrolizable. Aunque presentan una reactividad más baja, tienen la ventaja de injertarse en una monocapa. Los silanos di y tri funcionales son más reactivos pero tienen el inconveniente de policondensar en disolución antes de injertarse en la superficie, formando multicapas. La ventaja de utilizar monoalcosiloxanos es que el cromóforo está localizado en una posición definida en la interfase. En el caso de utilizar organosiloxanos di o tri funcionales el cromóforo podría estar atrapado en la red formada por las complejas estructuras polisiloxánicas y dada la naturaleza más heterogénea de la interfase su repuesta fluorescente sería más difícil de interpretar.

Para generar buenas interacciones con la matriz epoxi se ha seleccionado el (3-aminopropil) dimetiletosisilano (APDMES) y el (3-glicidoxipropil)dimetiletosisilano (GPDME) como modificadores superficiales de tamaño corto. Ambos silanos presentan un grupo funcional capaz de reaccionar con alguno de los precursores de la matriz termoestable. El marcador fluorescente seleccionado en este trabajo, cloruro de dansilo, presenta derivados capaces de reaccionar con los silanos seleccionados. El cloruro de dansilo (DNS) reacciona directamente con grupos aminos formando enlaces sulfonamida con facilidad por lo que se empleó con el APDMES formando el aducto APDMES-DNS (tabla III.4). Para marcar el GPDME se ha seleccionado la dansilcadaverina (DNSC), un amino derivado del dansilo formando así un segundo aducto GPDME-DNSC (tabla III.4) que permite localizar el cromóforo a una mayor distancia de la superficie de la sílice. Ambos cromóforos tienen la ventaja de tener un espectro de emisión de fluorescencia altamente sensible a la polaridad y rigidez del entorno.

**Tabla III.4:** Presentación de los diferentes tratamientos superficiales: formación de aductos con organosiloxanos y cromóforos.

Aducto y Notación	Esquema de la sílice tratada
 <p>APDMS-DNS Notación: AP-DNS</p>	
 <p>GPDMS-DNSC Notación: GP-DNSC</p>	

Para analizar el comportamiento interfacial cuando las interacciones son débiles, se trató superficialmente las nanopartículas con otro monoorganosilano, el n-Octildimetilclorosilano (ODMCS). Debido a su cadena alquílica de ocho átomos de carbono y a la ausencia de un grupo reactivo con la matriz, la superficie de las nanopartículas de sílice tratadas con ODMCS se torna altamente hidrofóbica <sup>[18]</sup> y no reactiva. Este silano carece de grupos reactivos capaces de reaccionar con el cromóforo así que para realizar el estudio fotofísico interfacial se utilizó una combinación de tratamientos superficiales con un número limitado de moléculas de APDMS marcadas con DNS seguido de una silanización con ODMCS. Estos nanocomposites no han sido estudiados de forma sistemática en este manuscrito, solamente de manera puntual para averiguar la repercusión de interacciones débiles sobre algunos fenómenos.

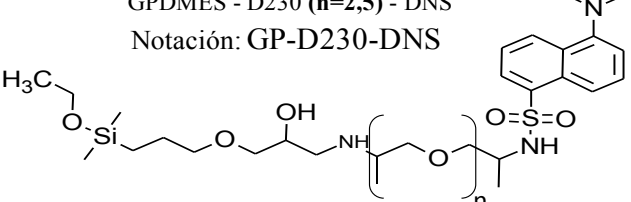
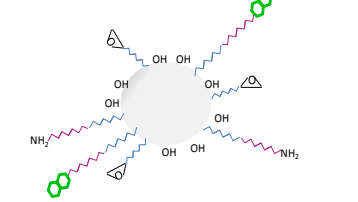
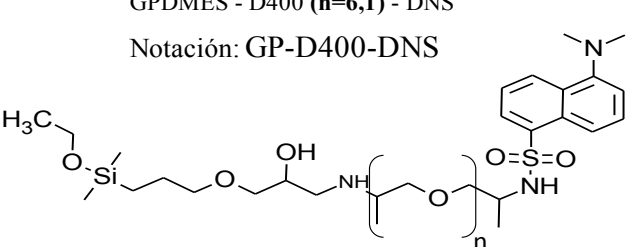
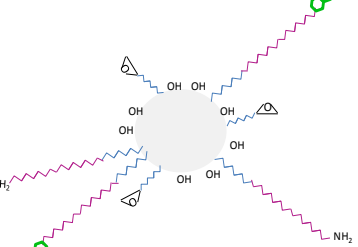
### II.3. Tratamientos superficiales de largo alcance con poli(éter aminas)

La localización del cromóforo en un entorno más alejado de la superficie de las nanopartículas de sílice se consiguió con dos poli(éter aminas), conocidas comercialmente con el nombre de *Jeffamines*, ambas de naturaleza similar pero de longitudes distintas: jefamina D230 y jefamina D400. A partir de ahora se identificarán con como D230 y D400 respectivamente y se empleará el término de jefamina.

Las jefaminas seleccionadas están constituidas por una cadena de polipropilenglicol (PPG) con grupos amino primario terminales, por tanto son aminas difuncionales que pueden ser elementos constituyentes de una red termoestable. Las jefaminas son de hecho utilizadas habitualmente como agentes de curado para formar una red de entrecruzamiento más flexible, de menor fragilidad y con una mayor tenacidad a la fractura <sup>[19],[20]</sup>.

Se ha aprovechado la presencia de los dos grupos amino terminales para marcar las jefaminas con DNS en un extremo, anclando el otro extremo a la superficie de las nanopartículas mediante un agente de acoplamiento. El agente de acoplamiento ha sido el ya mencionado anteriormente GPDMS, que presenta un anillo oxirano capaz de reaccionar con uno de los grupos amino de las jefaminas. Por tanto, los tratamientos superficiales con espaciadores largos se basan en aductos compuestos por GPDMS, jefaminas y dansilo como se ilustra en la tabla III.5.

**Tabla III.5:** Presentación de los diferentes tratamientos superficiales: formación de aductos con organosiloxano, jefamina y cromóforos permitiendo la localización del cromóforo a diferentes distancias de la superficie de la sílice.

Aducto y Notación	Esquema de la sílice tratada
<p>GPDMEs - D230 (n=2,5) - DNS Notación: GP-D230-DNS</p> 	
<p>GPDMEs - D400 (n=6,1) - DNS Notación: GP-D400-DNS</p> 	

### III. Modificación superficial

#### III.1. Silanización con APDMES, GPDMEs, marcadores fluorescentes y caracterización

##### III.1.1. Protocolo experimental

Una reacción de silanización depende de numerosos factores tales como la naturaleza y el pH del medio, su contenido en agua, las concentraciones de las especies, el tiempo de la reacción y la temperatura a la cual se desarrolla<sup>[21],[22]</sup>. El protocolo de silanización llevado a cabo en este trabajo consistió en adicionar el agente de acoplamiento a una suspensión de nanopartículas de sílice en DMAC (diluida al 5% en peso) y mantener con agitación mecánica a temperatura ambiente durante una hora, tiempo durante el cual no se observan fenómenos de agregación por DLS y que es suficiente para formar una monocapa de silanos<sup>[23],[24]</sup>.

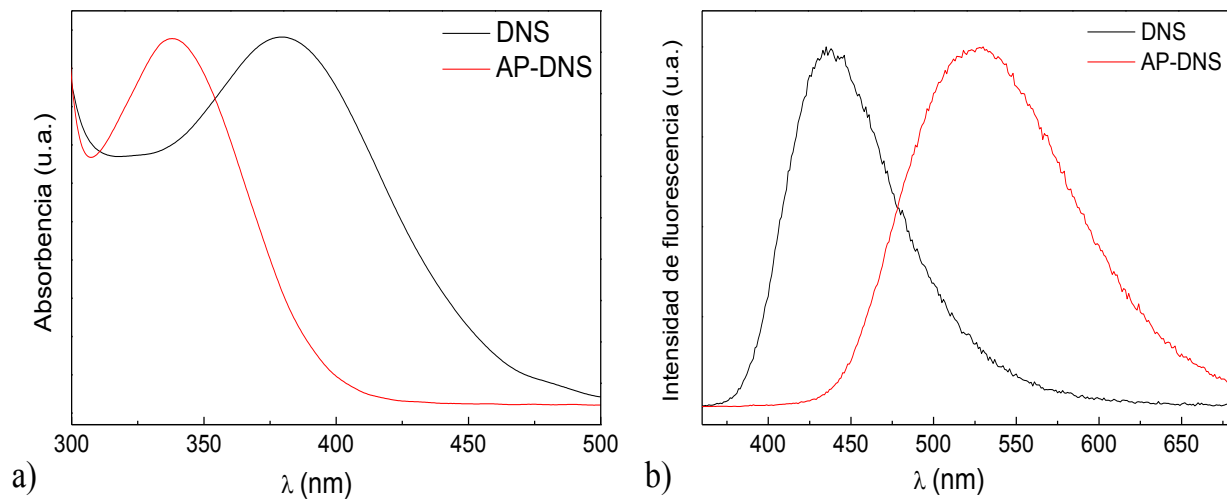
La cantidad de silano empleada corresponde a la cantidad estequiométrica teórica para conseguir que todos los grupos hidroxílicos presentes en la superficie de la nanopartículas puedan ser ocupados por una molécula de silano. Esta cantidad ha sido calculada a partir de la superficie específica medida para las nanopartículas ( $192,99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y de la concentración superficial de grupos hidroxilos ( $5 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ ). Así, se ha añadido por gramo de sílice 0,2545 g de APDMES o 0,3445 g de GPDMEs.

Los tratamientos superficiales con silanos marcados se han realizados en dos etapas: una primera etapa consiste en hacer reaccionar el silano con el cromóforo y una segunda etapa corresponde a la reacción de silanización de las nanopartículas con estos silanos marcados.

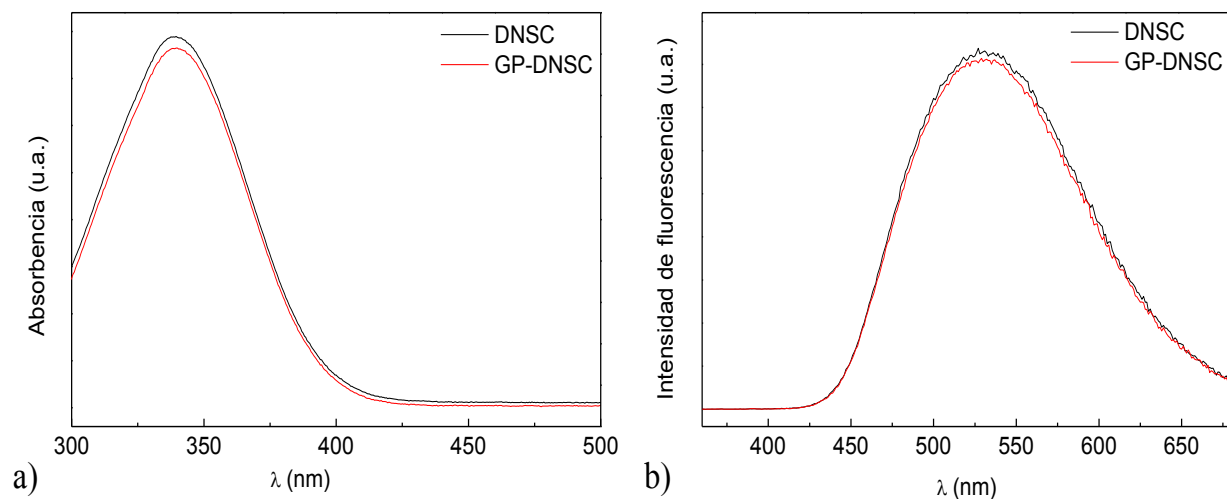
La concentración seleccionada de dansilo ha sido en todos los casos de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol de sonda por mol de silano. La sonda se disolvió previamente en DMAC (~1% en peso) y después se añadió a la disolución de los organosiloxanos en DMAC (10% en peso). La mezcla se agitó durante una hora y a continuación, la disolución de los organosilanos marcados se añade a la suspensión de nanopartículas de sílice.



Los aductos formados por reacción entre los cromóforos y los organosiloxanos han sido caracterizados por espectroscopia UV y de fluorescencia en DMAC. Los espectros de absorción y de emisión de fluorescencia de los aductos y de los cromóforos correspondientes se muestran en las figuras III.5 y III.6 y en la tabla III.6 se han recopilados los máximos de absorbancia y de emisión de fluorescencia.



**Figura III.5:** a) Espectro de absorbancia del DNS (negro) y del aducto AP-DNS (rojo) en DMAC y b) Espectro de emisión del DNS (negro) y del aducto AP-DNS (rojo) en DMAC con  $\lambda_{exc}=350$  nm .



**Figura III.6:** a) Espectro de absorbancia de la DNSC (negro) y del aducto GP-DNSC (rojo) en DMAC y b) Espectro de la DNSC (negro) y del aducto GP-DNSC (rojo) en DMAC con  $\lambda_{exc}=350$  nm.

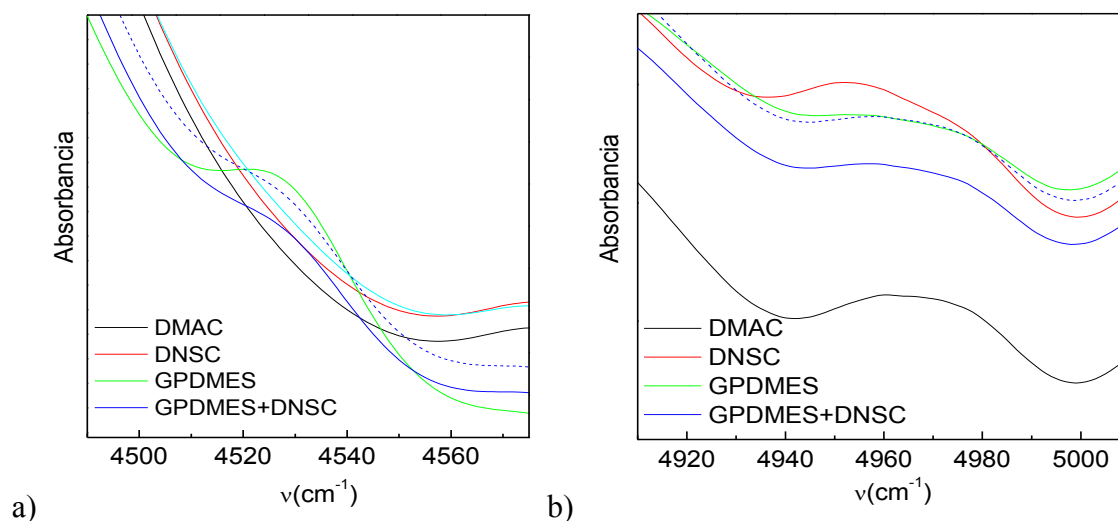
**Tabla III.6:** Máximo de absorbancia,  $\lambda_{abs}$  y de emisión,  $\lambda_{em}$  (con  $\lambda_{exc}=350$  nm) de los espectros de absorbancia y de emisión de fluorescencia del DNS, AP-DNS, DNSC y GP-DNSC en DMAC.

Muestra	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)
DNS	380	437
AP-DNS	338	527
DNSC	339	530
GP-DNSC	339	530

Al reaccionar el dansilo con APDMES se genera una sulfonamida lo que provoca un desplazamiento al azul del máximo del espectro de absorbancia de 380 nm a 338 nm (figura III.5.a)). El máximo del espectro de emisión de fluorescencia se desplaza hacia longitudes de ondas más altas y pasa de 437 nm a 527 nm (figura III.5.b)). La modificación del dansilo por APDMES implica un reordenamiento de los orbitales moleculares del anillo aromático debido al efecto inductivo cuando se pasa de la función cloruro de sulfonilo a la de sulfonamida. A la vista de estas observaciones se puede decir que la modificación del dansilo con APDMES lleva a un cromóforo cuyas propiedades fotofísicas son bastante diferentes de las del dansilo. También se comprobó por cromatografía en capa fina (hexano: acetato de etilo, 1:1 en volumen) que la reacción entre el dansilo y el APDMES es completa.

En el caso de la modificación de la dansilcaverina con el GPDMEs, no se observan diferencias apreciables en las propiedades fotofísicas al formar el aducto. Según la figura III.6, no se aprecia ningún cambio en el espectro de absorbancia y tampoco en el espectro de emisión. Si se compara este aducto con el aducto AP-DNS, ambos presentan valores de máximos de absorbancia y de emisión de fluorescencia muy similares, e incluso muy parecidos a los de la propia dansilcaverina. La razón es que en todos los casos la especie unida al cuerpo del naftaleno es siempre una sulfonamida, con una cadena alquílica unida al átomo de nitrógeno, cuya naturaleza química sólo difiere a partir del cuarto enlace, de acuerdo también con los resultados encontrados en la bibliografía [25]. Por lo tanto la absorción UV y la emisión de fluorescencia no permiten cuantificar la reacción entre la DNSC y el GPDMEs.

Para comprobar la formación del aducto GP-DNSC se realizó una caracterización mediante FTIR en el cercano de disoluciones en DMAC del GPDMEs, DNSC y GP-DNSC. A pesar de las numerosas bandas de la DMAC se pueden distinguir diferentes señales características de los grupos funcionales del cromóforo y del silano (figura III.7). El GPDMEs muestra una señal a  $4527\text{ cm}^{-1}$  (figura III.7.a)) correspondiente a una combinación del estiramiento del anillo epoxi con el estiramiento fundamental de C-H mientras la dansilcaverina exhibe una señal a  $4952\text{ cm}^{-1}$  (figura III.7.b)) que corresponde a una combinación de estiramiento y flexión del enlace N-H. A partir de la integración de estas bandas, de las concentraciones de los diferentes reactivos y discriminando la señal del disolvente, se comprobó la desaparición total de la señal del grupo amino de la dansilcaverina y la disminución de la señal asociada al grupo epoxi para un tiempo de reacción superior o igual a una hora. Los cálculos relativos a este análisis se encuentran en el anexo.

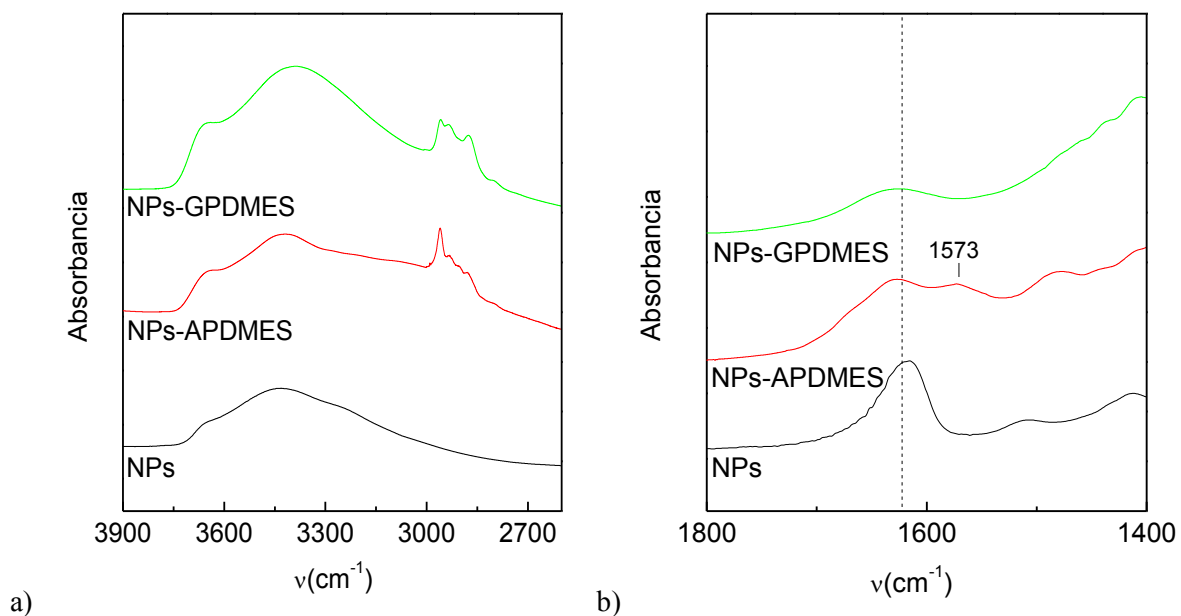


**Figura III.7:** Espectro FTIR de la DMAC (negro) y de las disoluciones de DNSC (rojo), GPDMEs (verde) y GP-DNSC (azul, línea continua por un tiempo de reacción de una hora, línea discontinua por un tiempo de reacción de una hora y media) en DMAC: a) señal asociado al grupo epoxi del GPDMEs y b) señal asociado al grupo amino del al DNSC.

### III.1.2. Caracterización del recubrimiento

Para caracterizar las modificaciones superficiales de las nanopartículas de sílice, se evaporó el disolvente a vacío (DMAC) y los recubrimientos se cuantificaron por espectroscopia infrarroja y termogravimetría sobre las nanopartículas secas. En presencia del marcador fluorescente, el aspecto final de las nanopartículas secas es de un polvo fino pero de color amarillento.

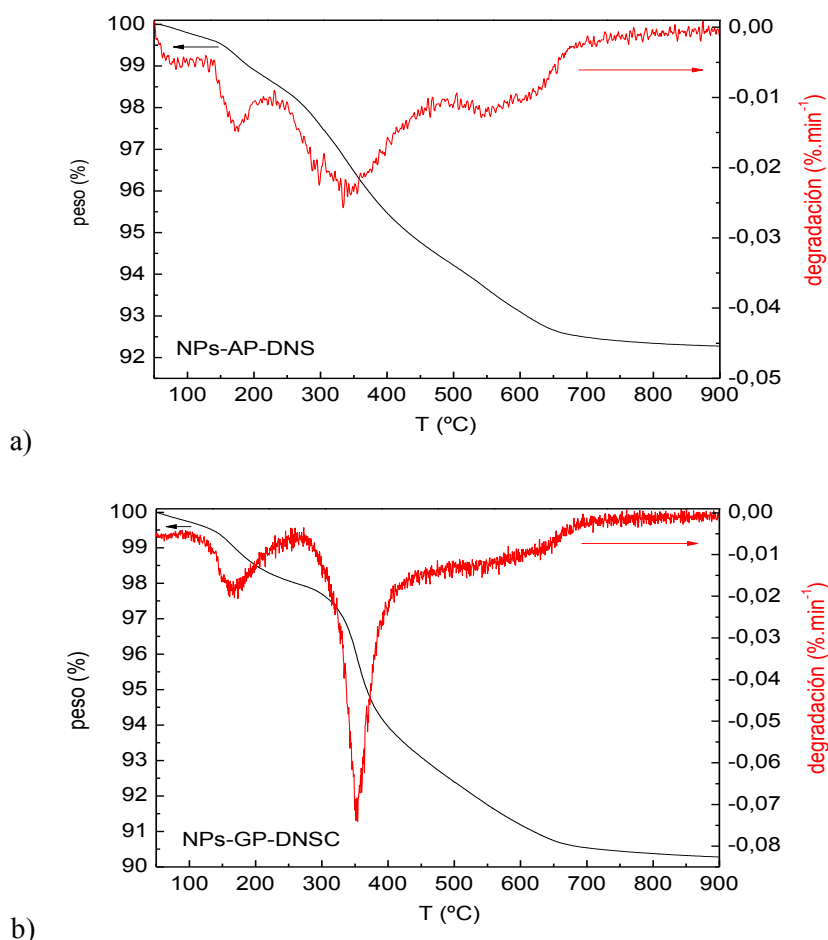
La presencia de materia orgánica en la superficie de las nanopartículas se puede detectar por espectroscopia infrarroja. La figura III.8.a) ilustra la zona de altas energías de los espectros infrarrojos obtenidos para la sílice modificada, comparándola con la sílice sin tratamiento superficial. La tres bandas del espectro en la región  $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  evidencia la presencia de los diferentes silanos. En los espectros se puede apreciar, para el APDMES y el GPDMEs una banda a  $2960\text{-}2958\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las tensiones asimétricas C-H del grupo  $\text{CH}_3$  así como otra banda a  $2934\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a las tensiones asimétricas C-H de los grupos  $\text{CH}_2$ . Se observa también una última pequeña señal a  $2876\text{ cm}^{-1}$  que representa las tensiones simétricas C-H de los grupos  $\text{CH}_3$  [26]. Para el tratamiento superficial con APDMES, se puede también apreciar que el umbral a altas energías es más ancho lo que es probablemente debido al solapamiento de las bandas de tensiones de N-H con las del grupo hidroxilo. No obstante, a  $1573\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una pequeña señal (figura III.8.b)) debida a la flexión de N-H (*bending*) confirmando la presencia del grupo  $\text{NH}_2$  [26]. La señal del anillo epoxi, en el caso del tratamiento con GPDMEs, y que se sitúa normalmente alrededor de  $917\text{ cm}^{-1}$ , no puede apreciarse debido a la fuerte señal de la sílice. Los espectros infrarrojos obtenidos para las nanopartículas de sílice tratadas con los organosiloxanos marcados no mostraron diferencias significativas en las bandas de absorciones debido a la baja concentración de cromóforo empleada.



**Figura III.8:** Espectro FTIR de las nanopartículas de sílice (negro), de las nanopartículas de sílice tratadas con APDMES (rojo) y tratadas con GPDMEs (verde). Absorciones en el infrarrojo medio: a) zona de alta energía y b) banda ilustrando el grupo amino por el tratamiento superficial con APDMES.

La cantidad de organosilanos injertada en la superficie de la sílice se ha evaluado por TGA. De acuerdo con Vejayakumar [10], los termogramas de la nanopartículas tratadas con APDMES ó GPDMEs muestran tres etapas de descomposición (figura III.9) y la presencia del cromóforo en las concentraciones empleadas en este trabajo no altera el termograma. En los tratamientos con los dos silanos se observa una primera pérdida de peso centrada a  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  para las nanopartículas tratadas con APDMES y a  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$  para

las nanopartículas tratadas con GPDMEs que corresponde a la eliminación de trazas de disolvente y del agua fisisorbida. En el caso de las nanopartículas de sílice tratadas con APDMES se aprecia una segunda pérdida de peso a partir de 225 °C y en un intervalo amplio con un máximo en torno a 340 °C. Para tratamientos con GPDMEs, la segunda pérdida de peso empieza a partir de 260 °C y es mucho más brusca, presentando un máximo de degradación alrededor de 355 °C.



**Figura III.9:** Termograma y análisis diferencial ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de las nanopartículas de sílice tratadas con el aducto a) AP-DNS y b) GP-DNSC.

Para calcular la masa orgánica presente en la superficie de las nanopartículas y estimar el recubrimiento por estos silanos, se tomó en cuenta la pérdida de masa entre 225 °C y 900 °C para las nanopartículas tratadas con APDMES y entre 260 °C y 900°C para el tratamiento con GPDMEs, es decir desde las temperaturas a las que se observa el inicio de la degradación de la materia orgánica, y restando la pérdida de peso atribuida a la deshidroxilación de las nanopartículas de sílice. Los cálculos relativos a esta caracterización están detallados en el anexo y dan lugar a los grados de recubrimiento promedio que se presentan en la tabla III.7.

**Tabla III.7:** Grados de recubrimiento promedio obtenidos a partir del análisis de varias muestras por cada tratamiento superficial.

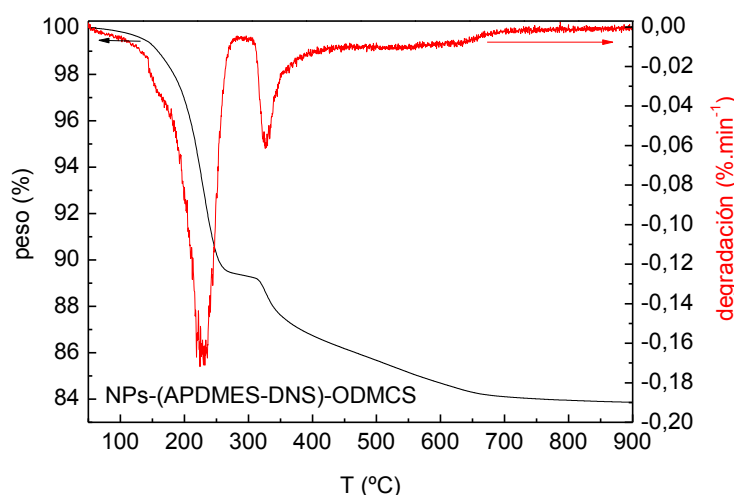
Muestras	mol /g NPs	Moléculas/ $\text{nm}^2$	% de sitios OH ocupados
NPs-APDMES-DNS	$(5,56\pm 0,83)\cdot 10^{-4}$	$1,74\pm 0,26$	$35\pm 5$
NPs-GPDMEs-DNSC	$(4,24\pm 0,68)\cdot 10^{-4}$	$1,33\pm 0,21$	$26\pm 4$

El recubrimiento alcanzado con APDMES es mayor que con GPDMS y eso se puede explicar porque la reacción de hidrólisis y condensación es más rápida con este silano. Las densidades de moléculas injertadas obtenidas son comparables, aunque inferiores, con los valores que se suelen encontrar en la literatura cuando la silanización ocurre en un disolvente orgánico. Por ejemplo, la densidad obtenida para una reacción de silanización con APDMES en tolueno durante dos horas es de 2,4 moléculas por  $\text{nm}^2$  [27]. Para el homólogo trifuncional del GPDMS y realizando la silanización durante 12 horas en etanol está reportado una densidad de 2,5 moléculas por  $\text{nm}^2$  [18].

### III.2. Silanización con ODMCS, marcado fluorescente y caracterización

La modificación superficial de las nanopartículas de sílice con octildimetilclorosilano (ODMCS) y marcadas con dansilo se hizo en dos etapas: una primera silanización con AP-DNS previamente a una segunda silanización con ODMCS. La reacción de silanización con ODMCS ha seguido el mismo protocolo experimental que en el caso de los otros organosiloxanos y se llevó a cabo añadiendo la cantidad estequiométrica teórica necesaria para una silanización completa.

La silanización con el aducto AP-DNS (1:1 molar) se llevó a cabo con la relación molar ajustada para obtener  $4,5 \cdot 10^{-5}$  mol de APDMES-DNS por gramo de nanopartículas. Después de esta silanización se añadió el ODMCS (5% en peso en DMAC) con agitación durante una hora. La cantidad de ODMCS añadida fue 0,2610 g por gramo de nanopartículas, lo que implica tener 26 moles de ODMCS por cada mol de APDMES marcado, a fin de conseguir superficies hidrofóbicas con el marcador en la interfase. Las nanopartículas así tratadas fueron caracterizadas por TGA eliminando el disolvente en una línea de Schlenk y secando las nanopartículas en una estufa de vacío. El empleo del aducto AP-DNS conlleva a la obtención de un polvo de color amarillento. En la figura III.10 se aprecia el termograma de las nanopartículas de sílice obtenido después del pretratamiento con AP-DNS y silanizadas con ODMCS. El perfil de pérdida de peso muestra dos etapas de degradación entre 200 y 300 °C, de forma similar al perfil de degradación del silano aislado.



**Figura III.10:** Termograma y análisis diferencial ( $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) de las nanopartículas de sílice tratadas con AP-DNS y ODMCS.

En la tabla III.8 se presentan los resultados obtenidos para tratamiento de sílice con OCDMS y de sílice pretratada con AP-DNS y tratadas con OCDMS.

**Tabla III.8:** Grados de recubrimiento obtenidos por cada etapa de los tratamientos superficiales.

Muestras	mol /g NPs	Moléculas/ nm <sup>2</sup>	% de sitios OH ocupados
NPs-ODMCS	$1,07 \cdot 10^{-3}$	3,34	67
NPs-(AP-DNS)	$1,09 \cdot 10^{-4}$	0,34	6,8
NPs-(AP-DNS)-ODMCS	$7,20 \cdot 10^{-4}$	2,24	45

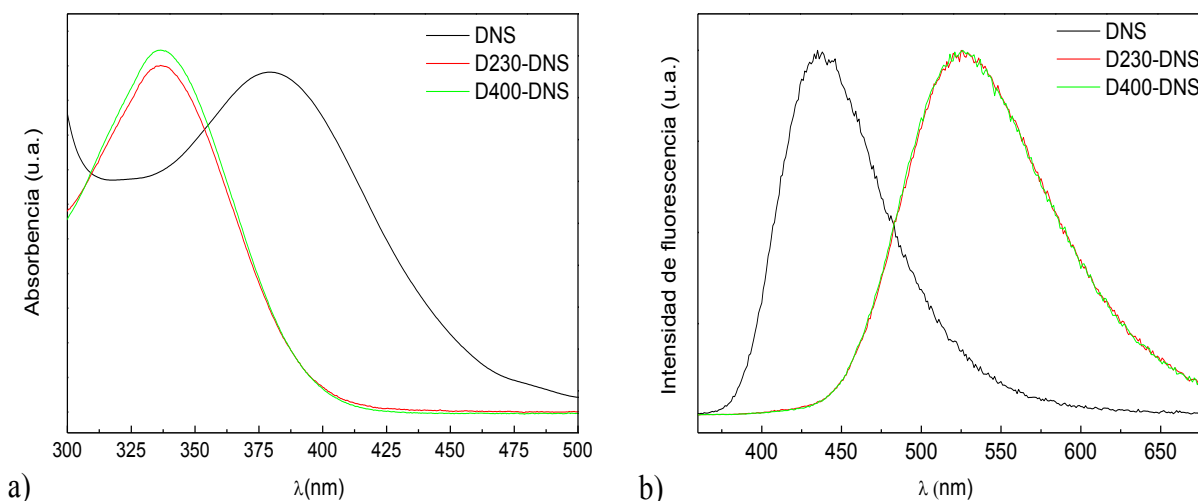
La densidad de injerto obtenida por la silanización con ODMCS es elevada reflejando la mayor reactividad del clorosilano respecto de los alcoxisilanos. En el caso de las nanopartículas previamente tratadas con una cantidad limitada de AP-DNS, se observa que la densidad de injerto de ODMCS es más baja debido a la modificación parcial de la naturaleza de la superficie. La cantidad de ODMCS relativa al AP-DNS injertado es elevada, por tanto en esta muestra se puede considerar que el marcador se encuentra en la superficie de la nanopartícula en un entorno más hidrofóbico.

### III.3. Silanización con polieteraminas (jefaminas) marcadas con DNS y caracterización

#### III.3.1. Protocolo experimental

El tratamiento superficial con los modificadores largos se desarrolló en dos etapas. En una primera etapa, se silanizaron las nanopartículas de sílice con GPDMEs, siguiendo el procedimiento explicado anteriormente (apartado III.1.1), y en una segunda etapa se completó el tratamiento haciendo reaccionar la jefamina, previamente marcada con DNS, con el grupo epoxídico del GPDMEs. Inicialmente las jefaminas fueron marcadas con  $2,5 \cdot 10^{-1}$  mol de DNS por mol de jefamina disolviendo el cromóforo en DMAC (~1% en peso) y añadiendo esta disolución gota a gota a la disolución (~5% en peso) de las polieteraminas, también en DMAC, agitando la mezcla durante una hora. En la segunda etapa, la jefamina marcada fue añadida a las nanopartículas silanizadas con GPDMEs a razón de  $3 \cdot 10^{-2}$  mol de jefamina por mol de GPDMEs.

Los aductos formados por la reacción entre el DNS y las jefaminas fueron caracterizados por espectroscopia ultravioleta y de fluorescencia en DMAC (figura III.11) y los respectivos máximos de absorción y emisión de fluorescencia son resumidos en la tabla III.9.



**Figura III.11:** a) Espectro de absorbancia del DNS (negro) y de los aductos D230-DNS (rojo) y D400-DNS (verde) en DMAC y b) Espectro de emisión del DNS (negro), de los aducto D230-DNS (rojo) y D400-DNS (verde) en DMAC con  $\lambda_{exc}=350$  nm .

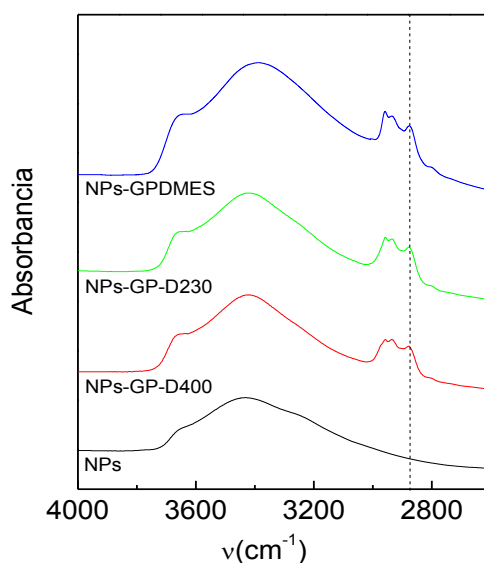
**Tabla III.9:** Máximo de absorción,  $\lambda_{abs}$  y de emisión,  $\lambda_{em}$  (con  $\lambda_{exc}=350$  nm) de los espectros de absorción y de emisión de fluorescencia del DNS, D230-DNS y D400-DNS en DMAC.

Muestra	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)
DNS	380	437
D230-DNS	337	527
D400-DNS	337	527

Los máximos de absorción y de emisión de fluorescencia no presentan ninguna diferencia según el tipo de jefamina. Además los valores obtenidos coinciden con las del AP-DNS confirmando la hipótesis de que la absorción y emisión fluorescente es poco dependiente de la cadena del aducto unida a la sulfonamida con el dansilo. En vista a estos resultados, es razonable pensar que el dansilo haya reaccionado de forma total con las jefaminas y que es muy poco probable que dos moléculas de dansilo se puedan haber anclado simultáneamente a las dos extremidades de una sola molécula de jefamina dada la relación molar empleada.

### III.3.2. Caracterización del recubrimiento

La caracterización de estos tratamientos superficiales se realizó después de la eliminación del disolvente por en una línea de Schlenk seguido de un secado en estufa de vacío. Las nanopartículas de sílice muestran un color amarillento debido a la presencia del DNS. El espectro de infrarrojo con los aductos de largo alcance se presenta en la figura III.12. El espectro es comparable al obtenido en el apartado III.1.2 para el GPDMEs. Se aprecia en la zona de alta energía las bandas relativas a las vibraciones de los grupos metileno y metilo mostrando la presencia de materia orgánica y no es posible discriminar la contribución de los grupos metilo de la jefamina y del silano.

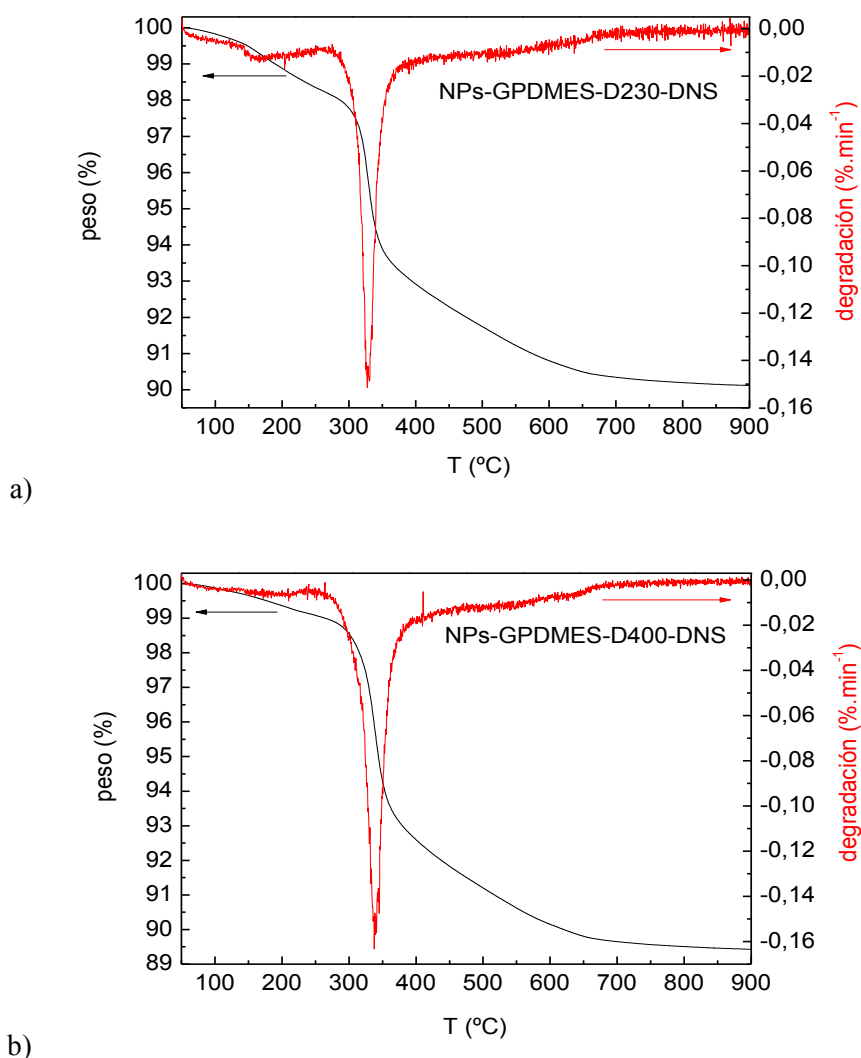


**Figura III.12:** Espectro FTIR (absorciones en el infrarrojo medio en la zona de alta energía) de las nanopartículas de sílice (negro) y de las nanopartículas de sílice tratadas con GP-D400-DNS (rojo), GP-D230-DNS (verde) y GPDMEs (azul).

La cantidad de aducto GPDMEs-Jefaminas anclada a la superficie de las nanopartículas se determinó por TGA y los termogramas (figura III.13) obtenidos al añadir las jefaminas marcadas son muy parecidos entre ellos y también al que se obtiene cuando las nanopartículas son silanizadas con el GPDMEs, especie



mayoritaria por estos tratamientos superficiales. Se observa una primera pérdida entorno a 165 °C debido al agua fisisorbida y a trazas de disolventes y a partir de 260 °C se aprecia una pérdida de peso correspondiente a la degradación de la materia orgánica presente en la superficie de la sílice. Esta descomposición es de mayor amplitud en el intervalo 330-340 °C y sigue hasta 900 °C. A partir de las pérdidas de peso correspondientes a este rango de temperatura y conociendo el recubrimiento alcanzado tras la silanización con GPDMEs se puede estimar la cantidad de jefamina anclada. Como se observa en la tabla III.10, la relación molar Jefamina/GPDMEs es superior a la teórica dado que el rendimiento de la silanización con GPDMEs es bajo.



**Figura III.13:** Termogravimetría y análisis diferencial ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de las nanopartículas de sílice tratadas con a) GP-J230-DNS y b) GP-J400-DNS.

**Tabla III.10:** Grados de recubrimiento promedio obtenidos a partir del análisis de tres muestras por cada tratamiento superficial.

Muestras	mol jefamina marcada / mol GPDMEs
NPs-GP-D230-DNS	$(5,33 \pm 0,95) \cdot 10^{-2}$
NPs-GP-D400-DNS	$(4,87 \pm 2,45) \cdot 10^{-2}$



#### IV. Preparación de los nanocomposites de matriz epoxi

Se han preparado nanocomposites de matriz epoxi con un 1, 2 y 5% en peso de nanopartículas de sílice, con y sin modificación superficial. En el caso de los tratamientos superficiales basados en ODMCS, el estudio se ha limitado a nanocomposites al 2% en peso de nanorrefuerzo. Como inicialmente las nanopartículas de sílice forman una suspensión coloidal, la preparación de los nanocomposites se realizó según la técnica de “*melt compounding*” en disolución. Esta técnica consiste en mezclar una disolución del polímero o monómero precursor del polímero (en este caso el precursor epoxi monomérico) con una suspensión de las nanopartículas en un disolvente común, estabilizar la mezcla y evaporar después el disolvente antes de procesar el monómero o polímero. Se ha demostrado que esta técnica permite obtener dispersiones de mejor calidad que aquellas preparadas con mezcla mecánica sin uso de disolventes [28].

En este caso particular, la suspensión coloidal comercial contiene nanopartículas de sílice estabilizadas en DMAC, lo que supone una ventaja puesto que la DMAC es un disolvente orgánico polar miscible con los monómeros epoxídicos. Sin embargo, este disolvente tiene el inconveniente de presentar un punto de ebullición elevado (164 °C) lo que implica prestar una atención particular a su eliminación durante la elaboración de los nanocomposites.

El protocolo de preparación fue siempre el mismo para todos los nanocomposites con partículas modificadas o sin modificar. Se disuelve la resina epoxi en DMAC (0,5 g resina/ml DMAC) con el fin de bajar su viscosidad, y sobre esta disolución se añade gota a gota y bajo una agitación mecánica vigorosa la suspensión de nanopartículas (eventualmente modificadas superficialmente) previamente filtrada (0,450µm, PTFE). A continuación, se evapora el disolvente en una línea de Schlenck a vacío y a 60 °C. La eliminación completa del disolvente fue verificado por pesada y se pudo observar que al cabo de 4 horas de vacío, se obtiene una suspensión viscosa en la que ya se ha evaporado el 98% de la cantidad inicial de disolvente. Después de la eliminación total del disolvente, ninguna de las suspensiones presentó precipitado, indicativo de la formación de microagregados, aunque si mostraron una ligera turbidez, excepto las mezclas preparadas con nanopartículas modificadas con APDMES, en las que la suspensión se mantuvo siempre transparente.

Una vez preparadas las dispersiones de las nanopartículas en DGEBA, se añadió el agente de curado, que en este trabajo ha sido la MXDA. Dentro de las aminas, la MXDA ofrece temperaturas y tiempos de curado razonables [29] que evitan la degradación del cromóforo. El proceso de formación de la red tridimensional requiere de una reacción química entre monómeros de funcionalidad promedio superior a 2. Los monómeros iniciales, DGEBA y MXDA, presentan funcionalidades de 2 y 4 respectivamente. Como la formación y las propiedades finales de la red dependen de la relación estequiométrica epoxi/amina empleada,  $r$ , definida según:

$$r = \frac{a}{e} = \frac{(f_{a \text{ min } a})(n_{a \text{ min } a})}{(f_{\text{epoxi}})(n_{\text{epoxi}})} \quad (3.6)$$

donde  $a$ , es el número de moles de función amina,  $e$ , el de función epoxi y  $n$  representa el número de moles de moléculas y  $f$ , la funcionalidad promedia de las dos especies, en este trabajo se han empleado siempre relaciones estequiométricas de 1.

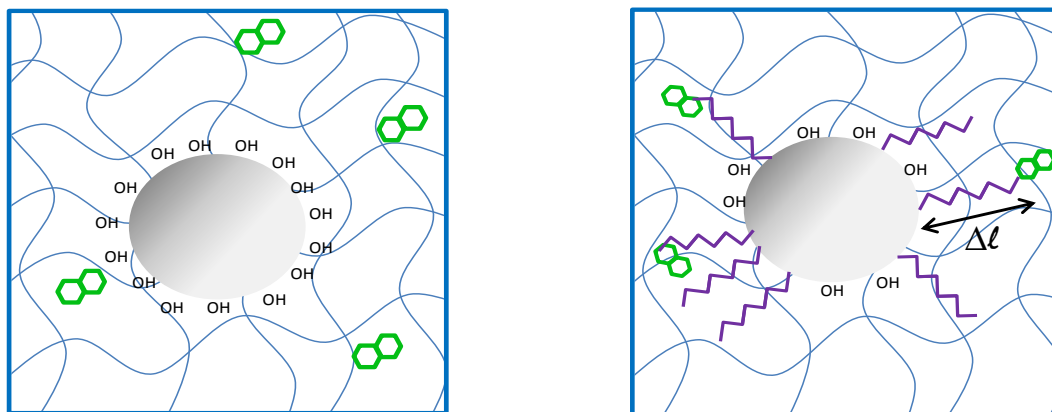
Tras la adición del monómero MXDA, la mezcla es agitada antes de ser introducida en el horno previamente termostatzado a la temperatura de curado. Las condiciones de curado siempre han sido idénticas: el curado isoterma a 80 °C durante 90 minutos seguido de un postcurado a 130 °C durante 30 minutos. En el capítulo IV se estudian el proceso de curado de los nanocomposites y con este protocolo se garantiza que el curado es completo comprobando por FTIR la desaparición completa de la banda epoxi después del postcurado.

Cuando los nanocomposites se prepararon con nanopartículas sin tratar o tratadas con el silano no reactivo (ODMCS), la localización del cromóforo fue en la matriz, y para ello se marcó la MXDA con  $2 \cdot 10^{-6}$  mol de DNS por gramo de MXDA, para conseguir una concentración de cromóforo de aproximadamente  $3,2 \cdot 10^{-4}$  moles/kg de nanocomposite, del mismo orden que la concentración de dansilo en los nanocomposites con partículas marcadas. En la tabla III.11 se resume los principales nanocomposites que se han preparado y estudiado en este trabajo, junto con los códigos empleados para su identificación a lo largo del manuscrito y en la figura III.14 se representa de forma esquemática las dos localizaciones posibles por el dansilo.

**Tabla III.11:** Descripción y identificación de los principales nanocomposites estudiados en este trabajo.

Código de muestra	%NP en peso	Tratamiento superficial de la sílice	Localización del cromóforo
N1D	1	-	matriz
N2D	2		
N5D	5		
N1AD	1	APDMES-DNS	interfase
N2AD	2		
N5AD	5		
N1GDC	1	GPDMES-DNSC	interfase
N2GDC	2		
N5GDC	5		
N1D230	1	GPDMES-D230-DNS	interfase
N2D230	2		
N5D230	5		
N1D400	1	GPDMES-D400-DNS	interfase
N2D400	2		
N5D400	5		

En la tabla III.12 se recapitula los nanocomposites preparados a partir de sílice modificada superficialmente con ODMCS así como los códigos empleados para su identificación. Estos nanocomposites han sido preparados con un 2% de sílice en peso y han sido estudiados de forma puntual.



**Figura III.14:** Esquema de la localización del dansilo: a) en la matriz por los nanocomposites con sílice no modificada y b) en la interfase variando la longitud del espaciador molecular cuando la sílice es tratada superficialmente.

**Tabla III.12:** Descripción y identificación de los nanocomposites con sílice tratada superficialmente con ODMCS.

Código de muestra	%NP en peso	Tratamiento superficial de la sílice	Localización del cromóforo
N2O	2	ODMCS	matriz
N2OAD	2	(APDMES-DNS)+ODMCS	interfase

La única excepción al empleo de la MXDA como endurecedor fue la utilización de la jefamina D400 como agente de curado del DGEBA. Se preparó un nanocomposite con un 2% de nanopartículas tratadas con AP-DNS introducido en DGEBA y curado con D400. El protocolo de curado fue de tres horas a 80 °C seguido de un postcurado de una hora a 130 °C y la relación estequiométrica siempre ha sido igual a 1. En estas condiciones se comprobó por FTIR que la reacción de curado fue completa. El código de muestra para este nanocomposite es N2A-D400.

Para entender los fenómenos fotofísicos e interfaciales, se preparó una serie de muestras sin nanopartículas de sílice, introduciendo en la matriz diferentes derivados del cloruro de dansilo y de la dansilcadaverina. Más precisamente, una primera serie de muestras consiste en introducir el dansilo en la matriz epoxi marcando el agente de curado según el protocolo descrito en el apartado anterior. Por ello se prepararon tres matrices epoxi utilizando tres endurecedores diferentes de manera a obtener diferentes densidades de entrecruzamiento. Los endurecedores empleados han sido la MXDA, la D400 y la benzilamina (BA). Para estas tres matrices, la relación estequiométrica siempre ha sido igual a 1 y los protocolos de curado seguidos son los descritos en el apartado anterior. En el caso de la benzilamina el protocolo de curado fue de dos horas a 80 °C seguido de un postcurado de una hora a 130 °C y en estas condiciones se comprobó por FTIR que la reacción de curado fue completa. En la tabla III.13 se indica los códigos empleados para estas muestras sin sílice y donde el dansilo marca el endurecedor.

El comportamiento del cromóforo puede también estar influenciado por la naturaleza del espaciador empleado para anclarlo a la nanopartícula. Para distinguir este efecto, de los fenómenos puramente interfaciales, se han preparado matrices epoxi-MXDA donde los aductos GP-DNSC y D400-DNS están dispersos en la matriz. La formación de los diferentes aductos se llevó a cabo en disolución (cloroformo o

diclorometano para el aducto con jefamina) con el cromóforo siempre en defecto, y con agitación durante una hora. Esta disolución fue añadida al DGEBA, evaporando el disolvente empleando un rotavapor, antes de añadir la cantidad estequiométrica de MXDA para su posterior curado. En la tabla III.14 aparece los códigos empleados por esta serie de muestra y el aducto correspondiente introducido tal que la concentración final de dansilo para cada una de estas muestras es del orden de  $10^{-4}$  mol/kg material.

**Tabla III.13:** Descripción y identificación de las matrices epoxi sin sílice donde el dansilo es introduciendo marcando el endurecedor.

Código de muestra	Localización del cromóforo	Endurecedor
DGEBA/MXDA	matriz (endurecedor-DNS)	MXDA
DG-BA		BA
DG-D400		D400

**Tabla III.14:** Descripción y identificación de las matrices epoxi sin sílice donde el dansilo es introduciendo mediante el empleo de diferentes aductos.

Código de muestra	Localización del cromóforo	Aducto en la matriz DGEBA/MXDA sin sílice
M-GPDC	matriz (aducto)	GP-DNSC
M-D400		D400-DNS

## V. Bibliografía

- [1] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Surface Area and Pore Texture of Catalysts*. *Catalysis Today*, **1998**, vol. 41, p. 207–219.
- [2] El Harrak, A. *Nanoparticules Hybrides Silice / Polymère: Synthèses, Analyses DNPA. Applications au Renforcement Mécanique des Polymères*. Tesis Doctoral. Université Paris Sud - Orsay, **2005**, 236 p.
- [3] Legrand, A. P.; Hommel, H.; Tuel, A.; Vidal, A.; Balard, H.; Papirer, E.; Levitz, P.; Czernichowski, M.; Erre, R.; Van Damme, H. et al. *Hydroxyls of Silica Powders*. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1990**, vol. 33, p. 91–330.
- [4] McCool, B.; Murphy, L.; Tripp, C. P. *A Simple FTIR Technique for Estimating the Surface Area of Silica Powders and Films*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, vol. 295, p. 294–298.
- [5] Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. *Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)<sub>4</sub> and R''Si(OR')<sub>3</sub> Precursors*. *Journal of Molecular Structure*, **2009**, vol. 919, p. 140–145.
- [6] Morrow, B. A.; McFarlan, A. J. *Chemical Reactions at Silica Surfaces*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1990**, vol. 120, p. 61–71.
- [7] Gu, W.; Tripp, C. P. *Role of Water in the Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>*. *Langmuir*, **2005**, vol. 21, p. 211–216.
- [8] Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E. *OH Surface Density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by Thermogravimetric Analysis*. *Langmuir*, **2003**, vol. 19, p. 160–165.
- [9] Kellum, G. E.; Smith, R. C. *Determination of Water, Silanol, and Strained Siloxane on Silica Surfaces*. *Analytical Chemistry*, **1967**, vol. 39, p. 341–345.
- [10] Vejayakumaran, P.; Rahman, I. A.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Chee, C. K. *Structural and Thermal Characterizations of Silica Nanoparticles Grafted with Pendant Maleimide and Epoxide Groups*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, vol. 328, p. 81–91.
- [11] Zhuravlev, L. T. *The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, vol. 173, p. 1–38.
- [12] Morrow, B. A.; McFarlan, A. J. *Infrared and Gravimetric Study of an Aerosil and a Precipitated Silica Using Chemical H/D Exchange Probes*. *Langmuir*, **1991**, vol. 7, p. 1695–1701.
- [13] Ek, S.; Root, A.; Peussa, M.; Niinisto, L. *Determination of the Hydroxyl Group Content in Silica by Thermogravimetry and a Comparison with <sup>1</sup>H MAS NMR Results*. *Thermochimica Acta*, **2001**, vol. 379, p. 201–212.
- [14] Zhuravlev, L. T. *Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas*. *Langmuir*, **1987**, vol. 3, p. 316–318.
- [15] Peri, J. B.; Hensley, A. L. *The Surface Structure of Silica Gel*. *The Journal of Physical Chemistry*, **1968**, vol. 72, p. 2926–2933.
- [16] Maciel, G. E.; Sindorf, D. W. *Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Study of The Surface of Silica Gel by Cross Polarization and Magic-Angle Spinning*. *Journal American Chemical Society*, **1980**, vol. 102, p. 7606–7607.

- [17] Harrak, A. El; Carrot, G.; Oberdisse, J.; Eychenne-baron, C.; Boué, F. *Surface-Atom Transfer Radical Polymerization from Silica Nanoparticles with Controlled Colloidal Stability*. *Macromolecules*, **2004**, vol. 37, p. 6376–6384.
- [18] Douce, J.; Boilot, J. P.; Biteau, J.; Scodellaro, L.; Jimenez, A. *Effect of Filler Size and Surface Condition of Nano-sized Silica Particles in Polysiloxane Coatings*. *Thin Solid Films*, **2004**, vol. 466, p. 114–122.
- [19] Yang, G.; Fu, S. Y.; Yang, J. P. *Preparation and Mechanical Properties of Modified Epoxy Resins with Flexible Diamines*. *Polymer*, **2007**, vol. 48, p. 302–310.
- [20] Ma, J.; Mo, M. S.; Du, X. S.; Rosso, P.; Friedrich, K.; Kuan, H. C. *Effect of Inorganic Nanoparticles on Mechanical Property, Fracture Toughness and Toughening Mechanism of Two Epoxy Systems*. *Polymer*, **2008**, vol. 49, p. 3510–3523.
- [21] White, L.; Tripp, C. *Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces*. *Journal of colloid and interface science*, **2000**, vol. 232, p. 400–407.
- [22] Van Der Voort, P.; Vansant, E. F. *Silylation of the Silica Surface. A Review*. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **1996**, vol. 19, p. 2723–2752.
- [23] Krasnoslobodtsev, A. V.; Smirnov, S. N. *Effect of Water on Silanization of Silica by Trimethoxysilanes*. *Langmuir*, **2002**, vol. 18, p. 3181–3184.
- [24] Howarter, J. A.; Youngblood, J. P. *Optimization of Silica Silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane*. *Langmuir*, **2006**, vol. 22, p. 11142–11147.
- [25] O'Connor, N. A.; Sakata, S. T.; Zhu, H.; Shea, K. J. *Chemically Modified Dansyl Probes: a Fluorescent Diagnostic for Ion and Proton Detection in Solution and in Polymers*. *Organic letters*, **2006**, vol. 8, p. 1581–1584.
- [26] Pasternack, R. M.; Rivillon Amy, S.; Chabal, Y. J. *Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature*. *Langmuir*, **2008**, vol. 24, p. 12963–12971.
- [27] Kallury, K. M. R.; Macdonald, P. M.; Thompson, M. *Effect of Surface Water and Base Catalysis on the Silanization of Silica by (Aminopropyl) Alkoxysilanes Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  Cross-Polarization / Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*. *Langmuir*, **1994**, vol. 10, p. 492–499.
- [28] Lekakou, C.; Kontodimopoulos, I.; Muruges, A. K.; Chen, Y. L.; Jesson, D. A.; Watts, J. F.; Smith, P. A. *Processability Studies of Silica-Thermoset Polymer Matrix Nanocomposites*. *Polymer Engineering and Science*, **2008**, vol. 48, p. 216–222.
- [29] Fraga Grueiro, L. *Estudio Cinético, Dinamomecánico y Termogravimétrico del Sistema Epoxídico BADGE (n=0)/m-XDA mediante las Técnicas de Análisis Térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un Diagrama TTT*. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, **2001**, 128 p.



## CAPÍTULO IV

---

### ESTUDIO DEL PROCESO DE CURADO DE LOS NANOCOMPOSITES

---





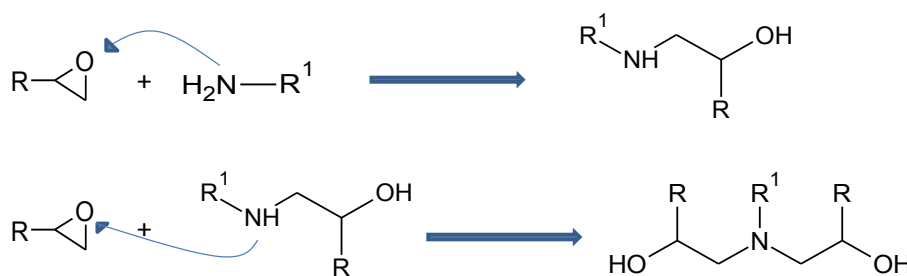
Este capítulo presenta el estudio de los procesos de curados de los diferentes materiales por espectroscopia infrarroja y de fluorescencia. En primer lugar se recordaran los aspectos generales de la formación de redes poliméricas entrecruzadas. A continuación se presentarán los parámetros cinéticos obtenidos a partir de la evaluación del curado por espectroscopia infrarroja y finalmente se evaluarán los resultados obtenidos mediante espectroscopia de fluorescencia, con el cromóforo situado en diferentes localizaciones.

## I. Aspectos generales de la formación de redes tridimensionales epoxi/amina

### I.1. Mecanismos de reacción entre epóxidos y aminas

El proceso de polimerización en termoestables conduce a la obtención de una estructura tridimensional con una alta densidad de entrecruzamiento. Para los monómeros epoxídicos existen una gran variedad de endurecedores (poliamidas, polifenoles, anhídridos, isocianatos, mercaptanos...) pero entre todos ellos, destaca especialmente el uso de las aminas. La reactividad de las aminas primarias y secundarias con el grupo epoxi es muy elevada mientras las aminas terciarias son generalmente empleadas como catalizadores. La reactividad aumenta con el carácter nucleófilo, por lo tanto las aminas alifáticas son mas reactivas que las cicloalifáticas que son a su vez mas reactivas que las aminas aromáticas.

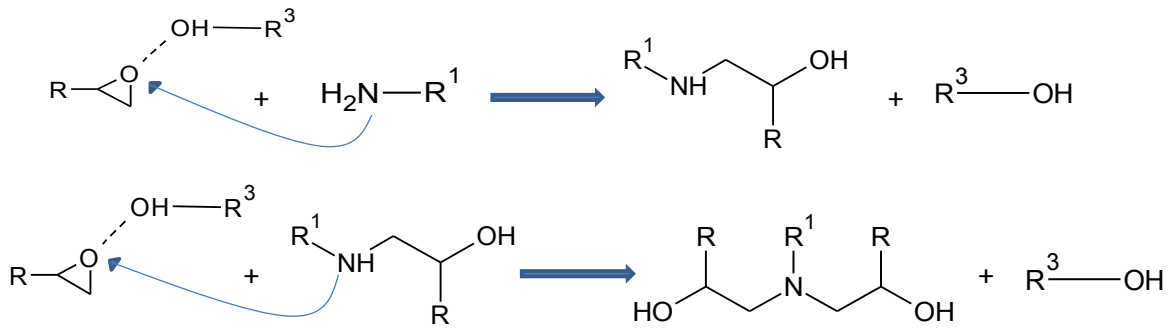
Se puede describir la reacción de formación de este tipo de redes en dos etapas básicas que se muestran en la figura IV.1.



**Figura IV.1:** Mecanismo no catalítico por la formación de la red.

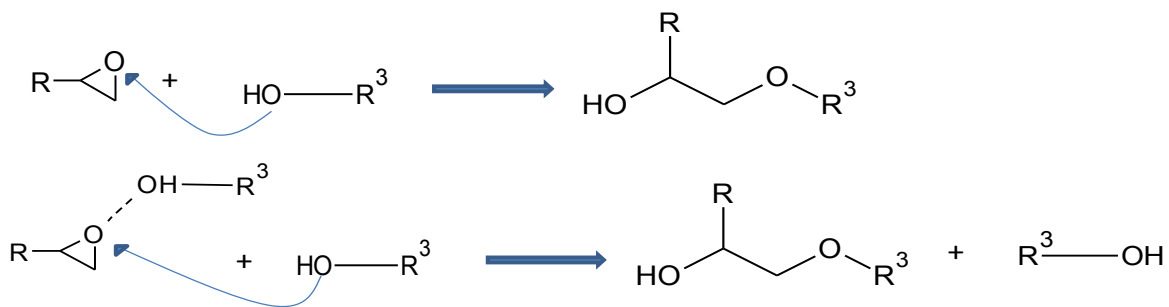
Una primera etapa consiste en la reacción entre un grupo epóxido y una amina primaria para generar una amina secundaria y un grupo hidroxilo derivado de la apertura del anillo oxirano. La amina secundaria puede reaccionar a su vez con otro grupo epóxido dando lugar a una amina terciaria con generación de otro grupo hidroxilo. Como la basicidad de las aminas primarias y secundarias no es la misma, y además las aminas secundarias poseen un impedimento estérico mayor, es de esperar que la constante de velocidad de estas dos reacciones no sea igual. Si se supone que las aminas primarias y secundarias tienen la misma reactividad, la red empieza a formar ramificaciones desde el principio de la reacción. Al contrario, si las aminas primarias son mas reactivas que las secundarias, se observa primero la constitución de una cadena lineal antes de formar ramificaciones.

Estas reacciones pueden tener un mecanismo no catalítico o ser catalizadas por moléculas que faciliten el ataque nucleofílico del grupo amino, por ejemplo una amina terciaria o impurezas donantes de hidrógeno. De forma general, la reacción de entrecruzamiento entre epóxidos y aminas tiene carácter autocatalítico debido a la continua formación de grupos hidroxilos a lo largo de la reacción. Los grupos hidroxilos presentes en el medio de reacción debilitan el anillo oxirano y contribuyen a formar un complejo trimolecular, observándose entonces un aumento de la velocidad de reacción (figura IV.2).



**Figura IV.2:** Mecanismo catalítico por la formación de la red.

En sistemas epoxi/amina es posible también una tercera reacción, denominada reacción de eterificación, que tiene lugar entre un anillo epoxi y un grupo hidroxilo (figura IV.3). Esta reacción puede competir con las dos primeras si hay un exceso de grupos epóxido o por la presencia de un catalizador. Para que esta reacción sea importante la temperatura de curado debe ser muy elevada y la amina terciaria no debe poseer un efecto estérico importante.



**Figura IV.3:** Reacciones de eterificación no catalizada y catalizada.

## I.2 Transformaciones durante el proceso de polimerización: gelificación y vitrificación

Durante el curado, las reacciones químicas se desarrollan provocando la extensión de las cadenas, su ramificación y finalmente su entrecruzamiento. Durante este proceso se observa un aumento generalizado de la viscosidad y una variación importante en otras propiedades del sistema. Uno de los cambios más importantes corresponde a la gelificación. La gelificación es una transición irreversible que se caracteriza macroscópicamente cuando el sistema pasa de un estado líquido a un estado sólido elástico. A medida que avanza la reacción global de polimerización, el peso molecular promedio del sistema y la polidispersidad van aumentando. El punto gel corresponde a la creación de una estructura macromolecular generada a partir de la percolación de oligómeros ramificados. En este instante la viscosidad del sistema aumenta bruscamente y tiende a infinito a y se genera un gel o fracción insoluble. Después de la gelificación, se van añadiendo progresivamente más cadenas a la fracción gel disminuyendo paulatinamente la fracción soluble o fracción sol. A medida que la red se densifica, la fracción sol disminuye y el modulo elástico aumenta. El tiempo de gelificación es un parámetro importante a partir del cual la procesabilidad del termoestable es limitada. La conversión en el punto gel se puede determinar mediante la relación de Flory-Stockmayer, que para relaciones estequiométricas epoxi/amina, adopta la expresión:

$$\alpha_{gel}^2 = \frac{1}{(f_{epoxi} - 1)(f_{amina} - 1)} \quad (4.1)$$

donde  $\alpha_{gel}$  representa la conversión epoxi y  $f_i$  es la funcionalidad de ambos componentes epoxi e amina. Para un sistema DGEBA ( $f=2$ )/MXDA ( $f=4$ ) la conversión teórica en el punto gel resulta ser de 0,577.

Otro proceso que puede ocurrir durante el curado es la vitrificación. Esta transición reversible es independiente de la gelificación y corresponde al paso de un estado líquido, o de un sólido elastomérico si la gelificación ha tenido lugar antes, a un estado vítreo. La vitrificación aparece cuando la  $T_g$  del sistema coincide con la temperatura de curado. A medida que se desarrolla la reacción química, la  $T_g$  del sistema va aumentando con la conversión. Cuando la diferencia entre la  $T_g$  y la temperatura de curado es pequeña, la movilidad molecular disminuye y la velocidad de la reacción muestra un descenso acusado. A partir de este momento la cinética del proceso de polimerización está controlada por la difusión de los centros reactivos aún no reaccionados. Es posible reactivar el proceso de entrecruzamiento calentando el sistema por encima de la  $T_g$  alcanzada. La velocidad de reacción vuelve a aumentar restableciendo un control químico de la cinética. Este proceso de desvitrificación es comúnmente llamado post-curado e ilustra bien el hecho que la vitrificación es una transición reversible.

### I.3. Cinética del proceso de curado

La cinética de un proceso de curado se puede estudiar mediante varias técnicas pero las más empleadas suelen ser la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la espectroscopia infrarroja en el rango cercano (FTnIR). El estudio de un curado mediante DSC se basa en el carácter exotérmico de la reacción y por tanto, en el cálculo de la entalpía de reacción. La espectroscopia infrarroja permite seguir la cinética del curado dando información directa de la concentración de las especies reactivas en el medio, lo que permite la aplicación de modelos cinéticos más complejos que los que se aplican a datos calorimétricos, y ha sido la técnica seleccionada en este trabajo.

Los modelos cinéticos químicos se pueden dividir en dos tipos: los mecanísticos y los fenomenológicos. Los modelos mecanísticos describen cada reacción elemental considerando, por ejemplo, un efecto de catálisis por los grupos hidroxilos o un efecto de sustitución en la reactividad de las aminas. Por ello, estos modelos suelen ser más complejos y necesitan cálculos más sofisticados debido al número importante de parámetros de ajuste. La ventaja de estos modelos es que proporcionan cierta información sobre la red formada y pueden ser extrapolados a otros sistemas. En cuanto a los métodos fenomenológicos, suelen ser más simples y por ello más utilizados. Presentan un número de parámetros de ajuste más reducido lo que facilita la identificación estos parámetros aunque no tengan siempre un significado físico muy bien definido.

La forma más sencilla de describir la velocidad de reacción es presentarla como el producto de una constante cinética,  $k$ , que depende de la temperatura según la ley de Arrhenius, y de una función  $f(\alpha)$  que representa la dependencia de la concentración de los reactivos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * f(\alpha) \quad (4.2)$$

El modelo más simple correspondería a una ecuación cinética de orden  $n$ , suponiendo igual reactividad de aminas primarias y secundarias. La velocidad de la reacción se podría describir según la ecuación siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * (1 - \alpha)^n \quad (4.3)$$

Este modelo es bastante limitado debido a las hipótesis de partida y se ajusta bien solamente a procesos de curado cuya velocidad de reacción es máxima en el instante inicial. Si se supone que la reacción está catalizada por los grupos hidroxilos que se forman durante el curso de la reacción, es decir, que está autocatalizada, se ha planteado la siguiente expresión para relaciones estequiométricas epoxi/amina, todavía sin considerar efectos de sustitución:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 * \alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (4.4)$$

Si este modelo fuese siempre aplicable, el orden global de la reacción debería ser igual a 3, pero ha sido generalizado con la introducción de órdenes parciales ajustables  $m$  y  $n$  en los trabajos de Kamal y Sourour <sup>[1],[2]</sup>, y con dos constantes de velocidad en los trabajos de Ryan y Dutta <sup>[3]</sup> de modo que en este último caso se ajustan los datos experimentales a una ecuación con 4 parámetros ajustables:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 * \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (4.5)$$

De esta ecuación se ha hecho uso y abuso repetidamente, obteniéndose órdenes parciales de reacción  $m$  y  $n$  no siempre con significado físico.

Dentro de los modelos mecanísticos, destaca el modelo pionero de Horie <sup>[4]</sup> que fue inspirado a partir del trabajo previo de Smith <sup>[5]</sup>. Este modelo cinético puede aplicarse tanto a reacciones no catalizadas como autocatalizadas. Horie supuso que solamente las reacciones catalizadas y auto-catalizadas por grupos formados durante el curso de la reacción contribuían a la formación de la red entrecruzada. Los catalizadores iniciales en su caso eran impurezas presentes desde el principio en el sistema pero su modelo puede ser aplicado sin problemas para un mecanismo no catalizado. Las reacciones de eterificación no se contemplan en este modelo.

En este trabajo se ha optado por emplear una adaptación del modelo de Horie, lo que conduce a un sistema de ecuaciones que será mostrado a continuación, en el apartado II.1.1. Finalmente, existen revisiones bibliográficas extensas de otros modelos cinéticos aplicables a sistemas epoxi/amina o materiales de matriz epoxi en general <sup>[6]-[8]</sup>. La elección de uno u otro modelo se realiza en función del sistema y de las hipótesis que se formulan sobre el proceso de entrecruzamiento.

Generalmente, en las últimas etapas de la reacción de entrecruzamiento, los modelos cinéticos no ofrecen buenos ajustes debido a la vitrificación del sistema, momento en que la reacción química pasa a ser controlada por un fenómeno de difusión.

La manera más sencilla de corregir esta desviación es introducir un factor de difusión,  $DF$ , en la expresión de la velocidad de reacción de modo que:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k(T) * f(\alpha) * DF(\alpha, T) \quad (4.6)$$

Se puede definir una constante de velocidad aparente,  $k_a(\alpha, T)$ , en función de la constante cinética  $k(T)$  que gobierna el aspecto puramente químico de la reacción y de una constante de velocidad  $k_D(\alpha, T)$ , que controla el aspecto cinético difusional de la reacción. La forma más habitual de evaluar el control por difusión es hacer uso de la suposición de Rabinovitch <sup>[9]</sup> según la cual el tiempo de reacción aparente es igual a la suma de dos tiempos independientes, uno que corresponde al tiempo para que el enlace químico se forme y otro que es un tiempo relativo de difusión de los grupos reactivos. La constante de velocidad aparente  $k_a(\alpha, T)$  se describe entonces de la siguiente manera:

$$\frac{1}{k_a(\alpha, T)} = \frac{1}{k(T)} + \frac{1}{k_D(\alpha, T)} \quad (4.7)$$

Para estimar entonces el valor de  $k_D(\alpha, T)$  existen varios modelos entre los que destaca el de Gillham <sup>[10]</sup>, que relaciona  $k_D(\alpha, T)$  con la ecuación de Williams-Landel-Ferry o el modelo semi empírico de Chern <sup>[11]</sup> basado en consideraciones de volumen libre.

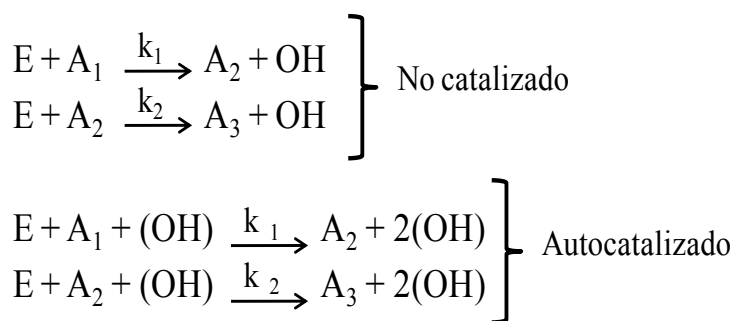
## II. Estudio de curado isoterma por FTIR y determinación de los parámetros cinéticos

Aunque se presentará una comparación del avance de la reacción en función de la cantidad y tratamiento superficial del nanorrefuerzo, el objetivo de este apartado no es tanto el estudio de la cinética del proceso de curado, puesto que solo se ha realizado el curado a una temperatura y a una relación estequiométrica, sino mas bien caracterizar la formación de la red entrecruzada de un punto de vista macroscópico con el objetivo de poder confrontar esta información con los datos de curado obtenidos por espectroscopia de fluorescencia.

### II.1. Curado del sistema DGEBA/MXDA

#### II.1.1. Modelo cinético

El modelo cinético empleado se basa en dos vías de avance, una no catalítica y otra autocatalítica, según el conjunto de reacciones epoxi/amina que se muestran a continuación:



Se designa como  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $E$  y  $OH$ , respectivamente, los grupos químicos amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, epoxi y los grupos hidroxilo. Catalizado por agentes externos. Para obtener los balances de materia se puede determinar la concentración de cada especie de acuerdo a los siguientes expresiones, donde el subíndice "0" corresponde a la concentración de una especie dada en el instante inicial de la reacción:

$$[A_1] = [A_1]_0 - [A_2] - [A_3]; [E] = [E]_0 - [A_2] - 2[A_3]; [OH] = [OH]_0 + [E]_0 - [E]$$

Conociendo las concentraciones iniciales de epoxi y amina primaria, se puede deducir las concentraciones de cada especie al instante  $t$  de la reacción en función de los datos de conversión epoxi,  $\alpha$ , y amina primaria,  $\beta$ :

$$[E] = [E]_0(1 - \alpha); [A_1] = [A_1]_0(1 - \beta); [A_2] = [E]_0(\beta B - \alpha); [A_3] = [E]_0(\alpha - \beta \frac{B}{2})$$

con la constante  $B = \frac{2[A_1]_0}{[E]_0}$ .

Suponiendo que la relación de reactividad entre las aminas primarias y secundarias es independiente del camino de reacción, se puede introducir el parámetro  $R$  definido como:

$$R = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (4.8)$$

A partir de la expresión de la velocidad de desaparición de los grupos epoxi y amina primaria, haciendo uso de las expresiones obtenidas en los balances de materia, y utilizando la definición de  $R$ , se puede

determinar entonces un sistema de dos ecuaciones diferenciales cinéticas acopladas que describen la conversión de los grupos epoxi y amina primaria:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{B}{2} \frac{d\beta}{dt} + R(B\beta - \alpha)(1 - \alpha)(K_1 + K'_1 \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right)) \quad (4.9)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \beta)(1 - \alpha)(K_1 + K'_1 \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right)) \quad (4.10)$$

donde  $K_1 = k_1[E]_0$  y  $K'_1 = k'_1[E]_0^2$  son respectivamente las constantes de velocidades globales del proceso no catalítico y autocatalizado. La resolución simultánea de estas ecuaciones diferenciales para los diferentes sistemas estudiados se llevó a cabo mediante un programa realizado con *Matlab* que permite hallar las constantes globales de reacción a partir de los datos de conversión epoxi y amina.

El parámetro  $R$  se determinó siguiendo el método propuesto por Paz-Abuín <sup>[12]</sup>, a partir del perfil de las concentraciones de amina primaria y secundaria en función del tiempo sabiendo que cuando la concentración de amina secundaria alcanza su valor máximo se cumple que:

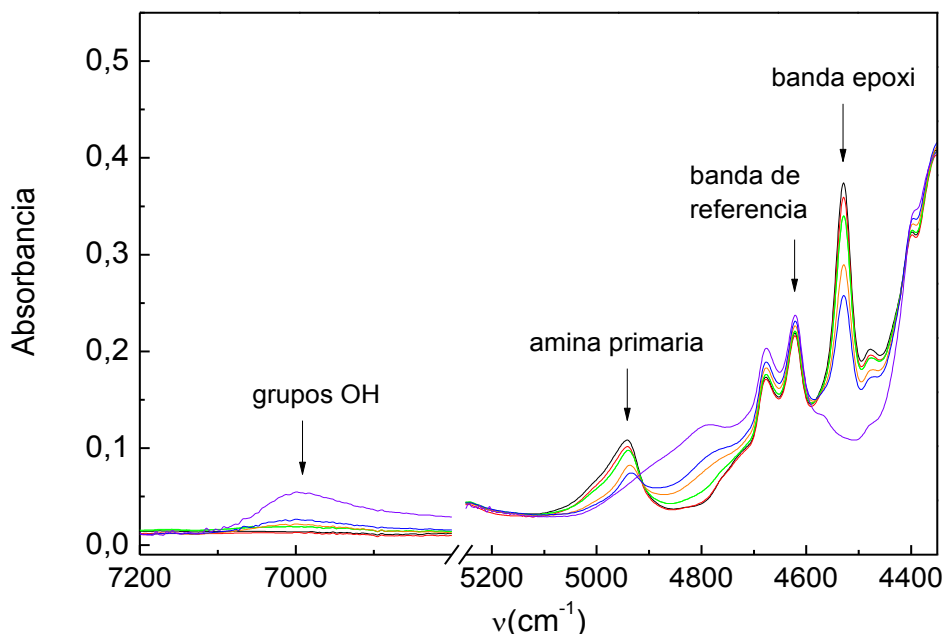
$$\frac{d[A_2]}{dt} = 0 \Leftrightarrow R = \frac{[A_1]}{[A_2]}$$

El parámetro  $R$  es un factor estructural ya que la relación de reactividades entre amina secundaria y primaria tiene gran influencia sobre la generación de la estructura macromolecular de las cadenas en la fase pre-gel. Considerando que la amina primaria posee dos hidrógenos, la reactividad de la amina primaria es igual al de la amina secundaria cuando  $R=0,50$ , y no existirían efectos de sustitución. Generalmente, el valor de  $R$  experimental suele ser inferior a 0,50 debido a la mayor reactividad de la amina primaria. Esto no es sorprendente ya que cuando una molécula epoxi reacciona con una amina primaria, la amina secundaria formada posee un impedimento estérico más importante. Además, el carácter nucleófilo de su átomo de nitrógeno se ve disminuido debido a efecto inductivo.

### II.1.2. Determinación de la conversión epoxi y amina primaria

Las concentraciones de las diferentes especies durante el proceso de curado fueron obtenidas a partir de los datos de FTnIR en todos los casos. En la figura IV.4 se presentan los espectros en el infrarrojo cercano obtenidos para la mezcla reactiva DGEBA/MXDA en función del avance de la reacción de curado a 80°C. Se presenta también un espectro una vez realizado el postcurado. La asignación de las diferentes bandas <sup>[13]</sup> se muestra en la tabla IV.1.

Se puede observar que, a medida que el tiempo de reacción avanza, las intensidades de las bandas características del anillo oxirano (epoxi, 4530 cm<sup>-1</sup>) y de las aminas primarias (4935 cm<sup>-1</sup>) disminuyen mientras la del sobretono de los grupos hidroxilos aumenta (6996 cm<sup>-1</sup>).



**Figura IV.4:** Variación en el espectro FTIR durante el curado isoterma a 80°C del sistema DGEBA/MXDA ( $r_{eq}=1$ ) y espectro realizado posteriormente al postcurado (línea continua morada).

**Tabla IV.1:** Asignación de las bandas características del DGEBA y MXDA en el FTnIR.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
6996	sobretono grupos hidroxilos O-H
6527	estiramiento N-H amina primaria y secundaria
6067	sobretono grupos CH <sub>2</sub> terminales, modo estiramiento
5982-5887	sobretono grupos -CH <sub>2</sub> y -CH, modo estiramiento
5247	combinación asimétrica estiramiento y flexión de O-H
4935	combinación estiramiento y flexión de N-H
4622	sobretono de estiramiento de C-H del anillo aromático
4530	combinación del segundo sobretono del estiramiento del anillo epoxi con el estiramiento fundamental de C-H
4063	estiramiento C-H del anillo aromático

Mediante la integración de las bandas del anillo epoxi y de las aminas primarias se puede hallar la concentración de estas especies al instante  $t$  de la reacción dividiendo las respectivas áreas de ambos componentes por el área de una banda de referencia (4622 cm<sup>-1</sup>). Para calcular la conversión epoxi y amina, se extrapola el perfil de concentraciones de ambas especies al instante inicial de la reacción ( $t=0$ ) y se aplican las siguientes fórmulas:

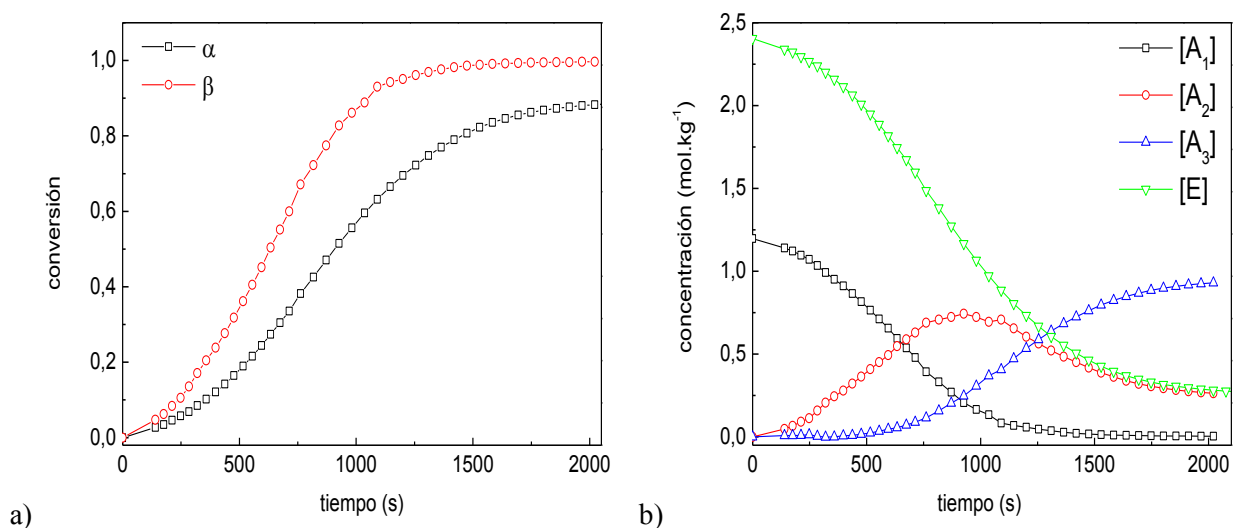
$$\alpha(t) = 1 - \frac{A_{4530}(t) / A_{4622}(t)}{A_{4530}(t=0) / A_{4622}(t=0)}; \quad \beta(t) = 1 - \frac{A_{4935}(t) / A_{4622}(t)}{A_{4935}(t=0) / A_{4622}(t=0)}$$



Conocidas las concentraciones de grupos epoxi y amina primaria, la concentración de amina secundaria y terciaria se pueden obtener por balances de materia. En la figura IV.5 se muestra la variación de la conversión epoxi y amina obtenida para el sistema DGEBA/MXDA curado a 80°C. También se presenta el perfil de las concentraciones de grupos epoxi y de las aminas primarias, secundarias y terciarias en función del tiempo de reacción.

En el máximo de la concentración de amina secundaria se puede calcular la relación de reactividad de amina secundaria a primaria, obteniéndose un valor de  $R=0,31$ .

La evolución de la conversión epoxi con el tiempo obtenida en este trabajo coincide con la que obtienen Zucchi <sup>[14]</sup> y Gonzalez <sup>[15]</sup> para sistemas DGEBA/MXDA, aunque estos autores no presentan una estimación de R. Paz Albuin <sup>[12]</sup> para este mismo sistema y a la misma temperatura determina un valor de R más elevado ( $R=0,38$ ), pero con un perfil de curado más rápido, tal vez debido a una mayor presencia de impurezas en su sistema.



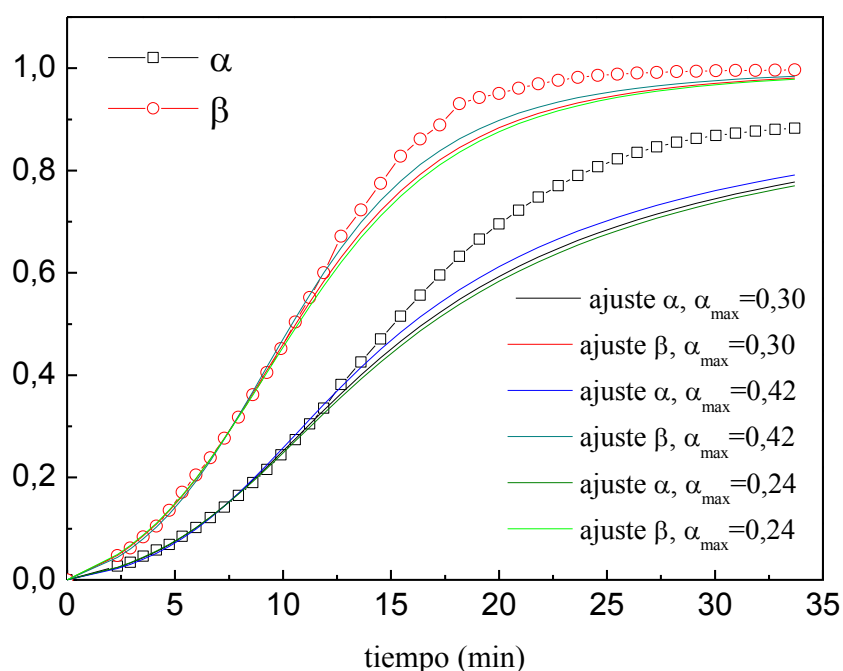
**Figura IV.5:** a) Conversión epoxi ( $\alpha$ ) y amina primaria ( $\beta$ ) y b) Variación de la concentración de grupos epoxi ( $[E]$ ), amina primaria ( $[A_1]$ ), secundaria ( $[A_2]$ ) y terciaria ( $[A_3]$ ) en función del tiempo por el sistema DGEBA/MXDA.

### II.1.3. Obtención de los parámetros cinéticos

La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales se llevó a cabo teniendo en cuenta los grupos hidroxilos presentes inicialmente en la mezcla de oligómeros que constituye el DGEBA. La concentración inicial de hidroxilos es de  $[OH]_0 = 4,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ .

Los ajustes al modelo se han realizado para diferentes rangos de conversiones a partir del instante inicial. Como se puede apreciar en la figura IV.6, la resolución de las ecuaciones diferenciales (4.9) y (4.10) proporciona un buen ajuste tanto de la conversión de grupos epoxi como la de grupos amino, si bien a conversiones altas el ajuste se desvía de los datos experimentales. El motivo de esta aparente autoaceleración del curado será explicado más adelante. Al ampliar el rango de conversiones en el ajuste, se dispone de más datos experimentales y el modelo es válido hasta conversiones más elevadas. Sin embargo, a partir de una conversión máxima ( $\alpha_{\max}$ ) alrededor de 0,42 el ajuste va perdiendo calidad en los instantes iniciales, para bajas conversiones. Además, cuando aumenta el rango de datos de conversión a ajustar, las constantes de velocidades asociadas a los procesos no catalíticos y autocatalíticos van cambiando. A medida que el intervalo de conversiones a ajustar va aumentando, se obtiene una constante de velocidad asociada al proceso no catalítico que va disminuyendo rápidamente mientras que la asociada

al proceso autocatalítico va aumentando aunque mucho más ligeramente, es decir, es menos dependiente del rango. El motivo puede ser que la aportación del proceso no catalítico al avance de la reacción es importante solo en los instantes iniciales, cuando la concentración de hidroxilos es aún relativamente baja. Al aumentar el rango de conversiones de ajuste, el peso de la constante del proceso no catalizado en el avance de la reacción, y por tanto en el ajuste, es menor, y se obtiene un valor fluctuante y tendiente a cero. Si por el contrario se consideran conversiones límite muy bajas, la limitación en el número de datos experimentales disponible hace que el error de ajuste de las constantes sea más elevado. Por ello, se ha estimado que una conversión epoxi máxima de 0,30 ofrece un buen compromiso proporcionando un ajuste de calidad tanto a baja como a media conversión con una estimación razonable de la constante del proceso no catalizado, y este será también el rango de ajuste empleado en el caso de los nanocomposites con sílice. En la tabla IV.2 se muestran las constantes de velocidad obtenidas de los diferentes procesos cinéticos a varios rangos de conversiones. Como puede observarse, las constantes del proceso no catalizado ( $k_1$  y  $k_2$ ) son dos órdenes de magnitud inferiores a las del proceso catalizado ( $k'_1$  y  $k'_2$ ) mostrando la poca influencia del proceso no catalizado en el avance de la reacción, incluso al inicio.



**Figura IV.6:** Conversión epoxi ( $\alpha$ ) y amina primaria ( $\beta$ ) para el sistema DGEBA/MXDA. Las líneas continuas representan los ajustes obtenidos a partir de la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales para diferentes conversiones epoxi máximas:  $\alpha_{\max}=0,24, 0,3$  y  $0,42$ .

**Tabla IV.2:** Constantes cinéticas globales y constantes de velocidades de reacción para las aminas primarias y secundarias con diferentes  $\alpha_{\max}$  de ajuste.

$\alpha_{\max}$	$K_1$	$K_1'$	$k_1$	$k_2$	$k_1'$	$k_2'$
0,21	$5,05 \cdot 10^{-3}$	0,590	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	0,102	0,032
0,30	$3,95 \cdot 10^{-3}$	0,613	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$5,09 \cdot 10^{-4}$	0,106	0,033
0,42	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,663	$0,55 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	0,115	0,035

Las unidades de  $K_1$  y  $K_1'$  son en  $\text{min}^{-1}$ .

Las unidades de  $k_1$  y  $k_2$  son en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  y las de  $k_1'$  y  $k_2'$  en  $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ .

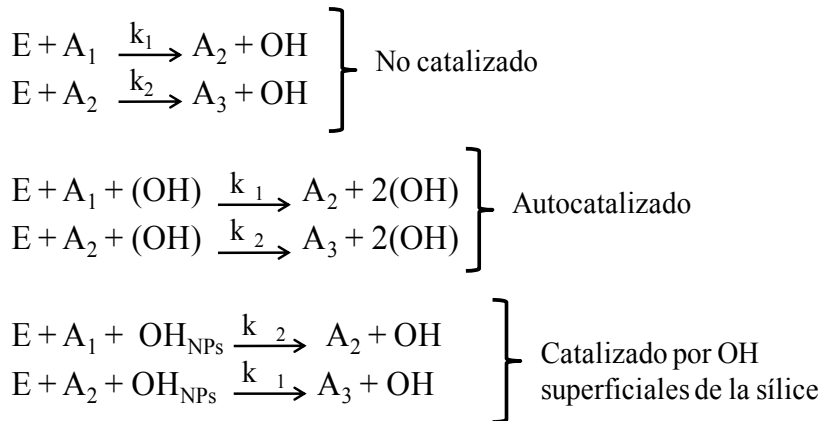
## II.2. Influencia de la introducción de nanopartículas de sílice no modificadas

La reacción de entrecruzamiento en el nanocomposite se desarrolla en un sistema heterogéneo tanto desde un punto de vista físico como químico. La introducción de nanopartículas de sílice en la matriz DGEBA/MXDA conlleva en modificar el desarrollo de la reacción de curado según diferentes aspectos:

- Físicamente, las nanopartículas actúan como un volumen de exclusión en la mezcla reactiva no accesible a los reactivos, pero también pueden modificar las movilidades de los reactivos al actuar como una superficie con una interacción específica con las especies reactivas.
- Los grupos hidroxilos presentes en la superficie de las nanopartículas tienen capacidad de catalizar la reacción de curado y también puede darse adsorción preferencial de uno de los reactivos en la superficie de las nanopartículas <sup>[16],[17]</sup>.
- El estado de dispersión de las nanopartículas en los precursores epoxi afectará a las características antes mencionadas, y se han reportado efectos de agregación del nanorrefuerzo durante el curado <sup>[18]</sup>.

### II.2.1. Modelo cinético para el curado DGEBA/MXDA con nanopartículas

Se ha optado por utilizar el mismo modelo cinético que se ha aplicado al sistema DGEBA/MXDA (apartado II.1.1) pero ampliándolo para considerar la acción catalítica de los grupos hidroxilos presentes en la superficie de las nanopartículas de sílice. Esto implica añadir dos nuevas reacciones al mecanismo de reacción, cuyas constantes serán denotadas  $k'_1$  y  $k'_2$  para la reacción de amina primaria y secundaria respectivamente:



Aplicando un procedimiento análogo al descrito en el apartado II.1.1. se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{B}{2} \frac{d\beta}{dt} + R(B\beta - \alpha)(1 - \alpha)(K_1 + K'_1 \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right) + K'_1'' [OH]_{NPs}) \quad (4.11)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \beta)(1 - \alpha)(K_1 + K'_1 \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right) + K'_1'' [OH]_{NPs}) \quad (4.12)$$

donde  $K'_1'' = k'_1'' [E]_0$  representa la constante de velocidad global asociada a las reacciones catalizadas por los grupos hidroxilos superficiales de la sílice.

La única constante global de velocidad que depende de la conversión es obviamente la que describe el proceso autocatalizado por lo que las dos otras constantes globales de velocidad (no catalizada y catalizada por silanoles) pueden ser reagrupadas en una constante  $K^*$ :

$$K^* = K_1 + K_1' [OH]_{NP_s} \quad (4.13)$$

De esta forma el conjunto de ecuaciones diferenciales adopta la expresión:

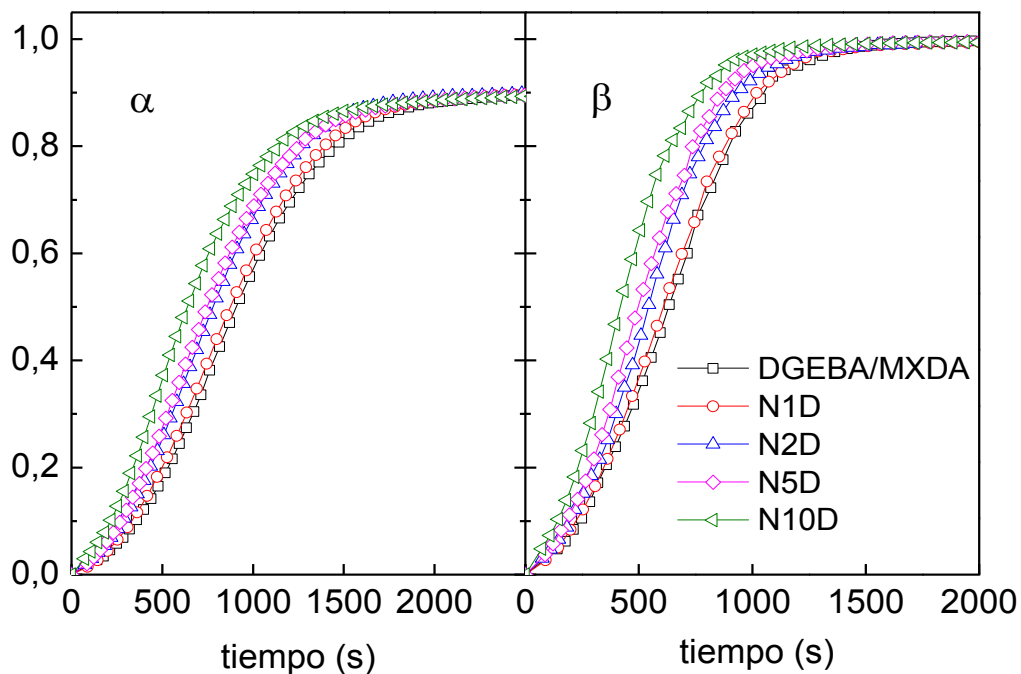
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{B}{2} \frac{d\beta}{dt} + R(B\beta - \alpha)(1 - \alpha)(K^* + K_1' \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right)) \quad (4.14)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \beta)(1 - \alpha)(K^* + K_1' \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right)) \quad (4.15)$$

A partir de la conversión epoxi y amina se puede hallar las constantes de velocidad  $K^*$  y  $K_1'$  mediante una rutina programada para *Matlab* y representando gráficamente  $K^*$  en función de  $[OH]_{NP_s}$  se puede determinar  $K_1$  y  $K_1'$  como la ordenada en el origen y la pendiente de la recta.

### II.2.2. Conversión epoxi y amina primaria

En la figura IV.7 se presenta la conversión epoxi y amina de los diferentes nanocomposites basados en DGEBA/MXDA para contenidos de sílice hasta un 10%, determinadas siguiendo el método descrito anteriormente (II.1.2) a partir de los espectros infrarrojos.



**Figura IV.7:** Conversión epoxi ( $\alpha$ , izquierda) y amina primaria ( $\beta$ , derecha) para el sistema DGEBA/MXDA y para los nanocomposites con sílice no modificada.

Se observa que la adición de nanopartículas de sílice contribuye a acelerar la reacción de entrecruzamiento del DGEBA con la MXDA sin que se aprecie una diferencia relevante en la conversión epoxi final, alrededor de 0,90. De forma análoga al procedimiento descrito para la resina sin nanorrefuerzo, se ha hallado el valor del cociente de reactividad de la amina secundaria a primaria,  $R$ , que se presenta en la tabla IV.3. El parámetro  $R$  presenta unos valores cuyo promedio coincide con el valor encontrado para el sistema DGEBA/MXDA sin nanopartículas. En la tabla se indica también la cantidad de grupos hidroxilos totales procedentes de la sílice en cada muestra, calculados teóricamente a partir de la superficie específica y de la densidad superficial de hidroxilos, para compararla con la cantidad de grupos hidroxilos

procedentes del DGEBA ( $[\text{OH}]_0 = 4,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Puede observarse que los grupos hidroxilos nominales de la superficie de la sílice son incluso superiores para nanocomposites reforzados con el 5% y el 10% de nanopartículas, pero en todo caso están siempre en el mismo orden de magnitud de los hidroxilos de la propia resina. A diferencia de éstos, los silanoles superficiales no estarán todos ellos accesibles a los reactivos. Pese a ello, la actividad catalítica de los silanoles ácidos es evidente y notable en las curvas conversión/tiempo.

**Tabla IV.3:** Concentraciones superficiales de los grupos hidroxilos de la sílice y relación de reactividad de amina secundaria/primaria.

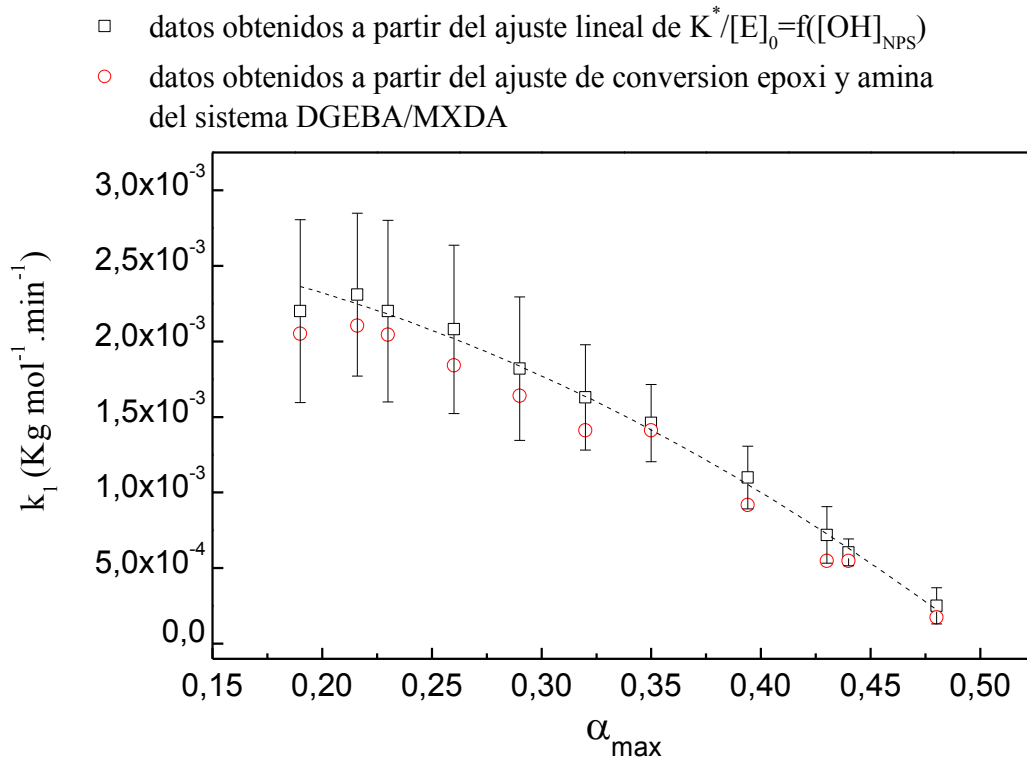
% SiO <sub>2</sub> (en peso)	$[\text{OH}]_{\text{NPs}}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	R
1	$1,63 \cdot 10^{-2}$	0,32
2	$3,24 \cdot 10^{-2}$	0,35
5	$8,39 \cdot 10^{-2}$	0,30
10	$17,67 \cdot 10^{-2}$	0,28

### II.2.3. Obtención de los parámetros cinéticos

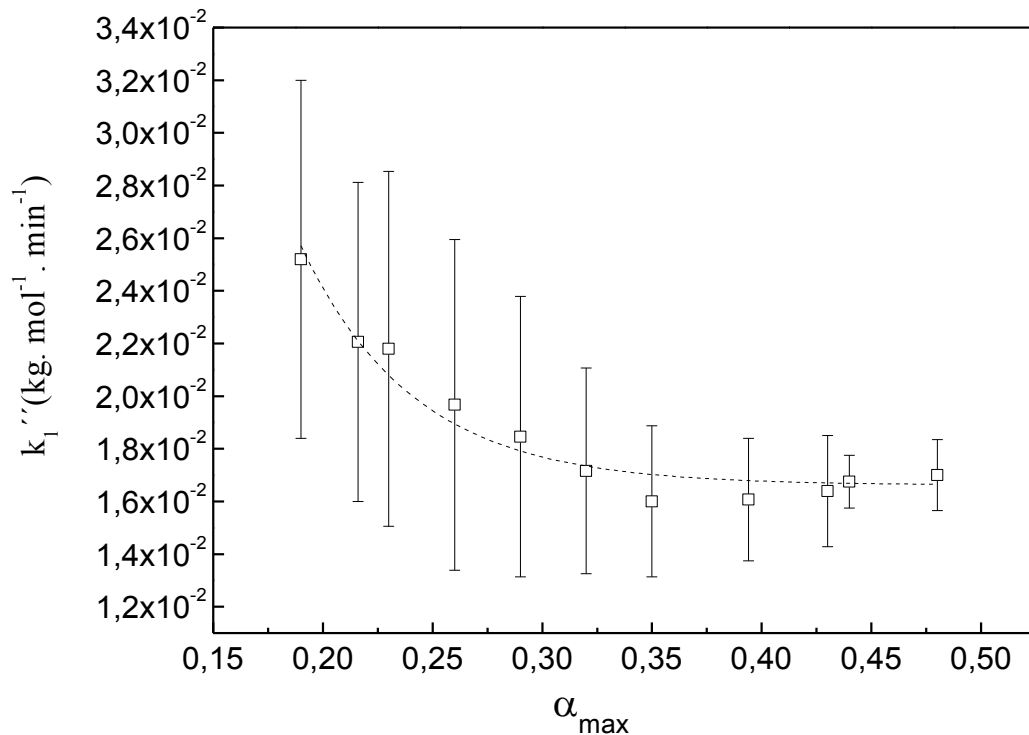
La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales (4.14) y (4.15) permite determinar las constantes globales  $K_1'$  y  $K^*$  a partir de la concentración inicial de OH presente en el DGEBA, sin considerar todavía la concentración inicial de silanoles, pues está incluida en la constante global  $K^*$  (ecuación (4.13)). Se evaluaron las constantes mediante una rutina programada en *Matlab* aplicada a los datos experimentales obtenidos desde el inicio de la reacción hasta diferentes conversiones epoxi máximas. Con este cálculo se puede ya estimar directamente  $k'_1$ .

A continuación, representando gráficamente  $K^*/[E]_0$  en función de  $[\text{OH}]_{\text{NPs}}$  se puede determinar la constante de reacción catalizada por OH de la resina ( $k_1$ ) y la constante de reacción catalizada por silanoles superficiales de la sílice ( $k''_1$ ). De nuevo este procedimiento ha sido llevado a cabo para diferentes conversiones epoxi límite ( $\alpha_{\text{max}}$ ) para definir el intervalo óptimo de conversiones entre las que realizar el ajuste. Como ejemplo, en la figura IV.8 y IV.9 se puede apreciar los valores obtenidos respectivamente para  $k_1$  y, en este caso, también para  $k''_1$  calculada a partir del ajuste lineal de las diferentes  $K^*$  obtenidas frente a la concentración de nanopartículas.

Al igual que en el sistema sin nanorrefuerzo, a medida que la conversión límite de ajuste  $\alpha_{\text{max}}$  aumenta, la constante del proceso no catalizado  $k_1$  se va haciendo cada vez más pequeña llegando a aproximarse a cero cerca de la gelificación teórica del sistema y la del proceso autocatalizado por OH de la resina,  $k'_1$  (no presentada aquí) aumenta ligeramente, ambas variaciones ya comentadas con anterioridad. El error asociado a la estimación de las constantes es mayor cuando las conversiones límite de ajuste son bajas, por la limitación en el número de datos experimentales. Resulta interesante observar que para la constante del proceso catalizado por silanoles ( $k''_1$ , figura IV.9) la variación es diferente. Inicialmente disminuye pero a partir de una conversión de 0,30 parece alcanzar un valor constante, reflejando la pérdida de peso de esta constante en el avance de la reacción a conversiones moderadamente altas. Se ha considerado que un valor razonable de las constantes de reacción puede ser obtenido a partir de aquí a conversiones en torno a 0,30 haciéndolo comparable al empleado en DGEBA/MXDA.

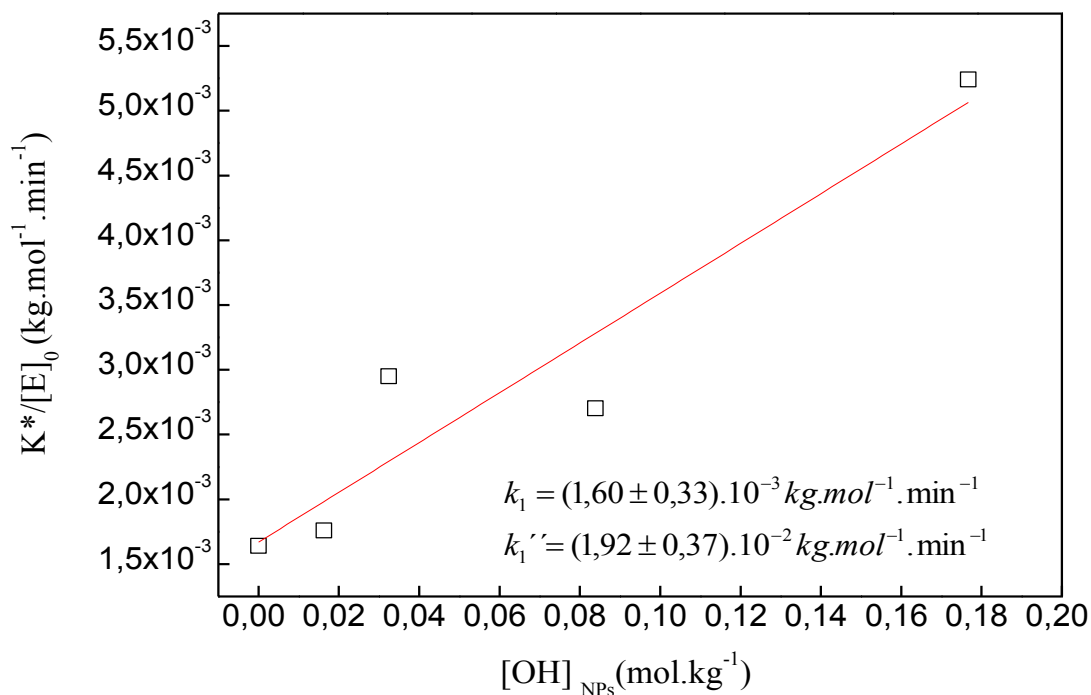


**Figura IV.8:** Constante de velocidad  $k_1$  para el mecanismo de autocatálisis por OH para diferentes conversiones epoxi máximas ( $\alpha_{\text{max}}$ ). En negro se presentan los valores obtenidos para el sistema con nanopartículas, y en rojo los obtenidos para el sistema DGEBA/MXDA



**Figura IV.9:** Evolución de la constante de velocidad de reacción  $k_1''$  para el mecanismo catalizado por OH superficiales de la sílice para diferentes conversiones epoxi ( $\alpha_{\text{max}}$ ).

Una vez determinado el mejor intervalo de ajuste, según el modelo utilizado la representación gráfica de  $K^*/[E]_0$  en función de  $[OH]_{NPs}$ , que permite hallar los valores de  $k_1$  y  $k_1''$ , debe ser una recta. En la figura IV.10 se muestra esta representación ya para la conversión epoxi límite elegida,  $\alpha_{max}=0,30$ . Aunque hay una dispersión de datos excesiva, lo que conlleva los elevados errores que se muestran para  $k_1''$  en la figura IV.9, la tendencia es que la constante global  $K^*$  aumente al hacerlo la concentración de silanoles, según una recta que pasa cerca del origen de coordenadas (el valor de  $K^*$ , cuando no hay nanopartículas en el sistema, es el de la constante del proceso no catalizado) y puede considerarse que a partir de la pendiente se puede estimar  $K_1''$ . Los valores obtenidos para las diferentes constantes de velocidad a partir de este tratamiento de datos se encuentran recogidos en la tabla IV.4 y en la figura IV.11 se muestra el ajuste a los datos experimentales con esos parámetros cinéticos. Como es obvio, si la influencia de la presencia de nanopartículas está focalizada en las constantes  $k_1''$  y  $k_2''$ , los valores de  $k_1'$  y  $k_2'$  deberían ser independientes de la cantidad de sílice empleada. En la tabla IV.4 puede observarse que, dentro de un cierto grado de error (incrementos del 20-30% para  $k_1'$  y menor variación para  $k_2'$ ) el valor de estas constantes podría considerarse similar y dentro del mismo orden de magnitud (y además similar al del sistema epoxi sin nanorrefuerzo).



**Figura IV.10:** Representación de  $K^*/[E]_0=f[OH]_{NPs}$  para  $\alpha_{max}=0,30$  para el DGEBA/MXDA y los nanocomposites con sílice no tratada. A partir de la pendiente se evalúa  $k_1''$  y la ordenada en el origen corresponde a  $k_1$ .

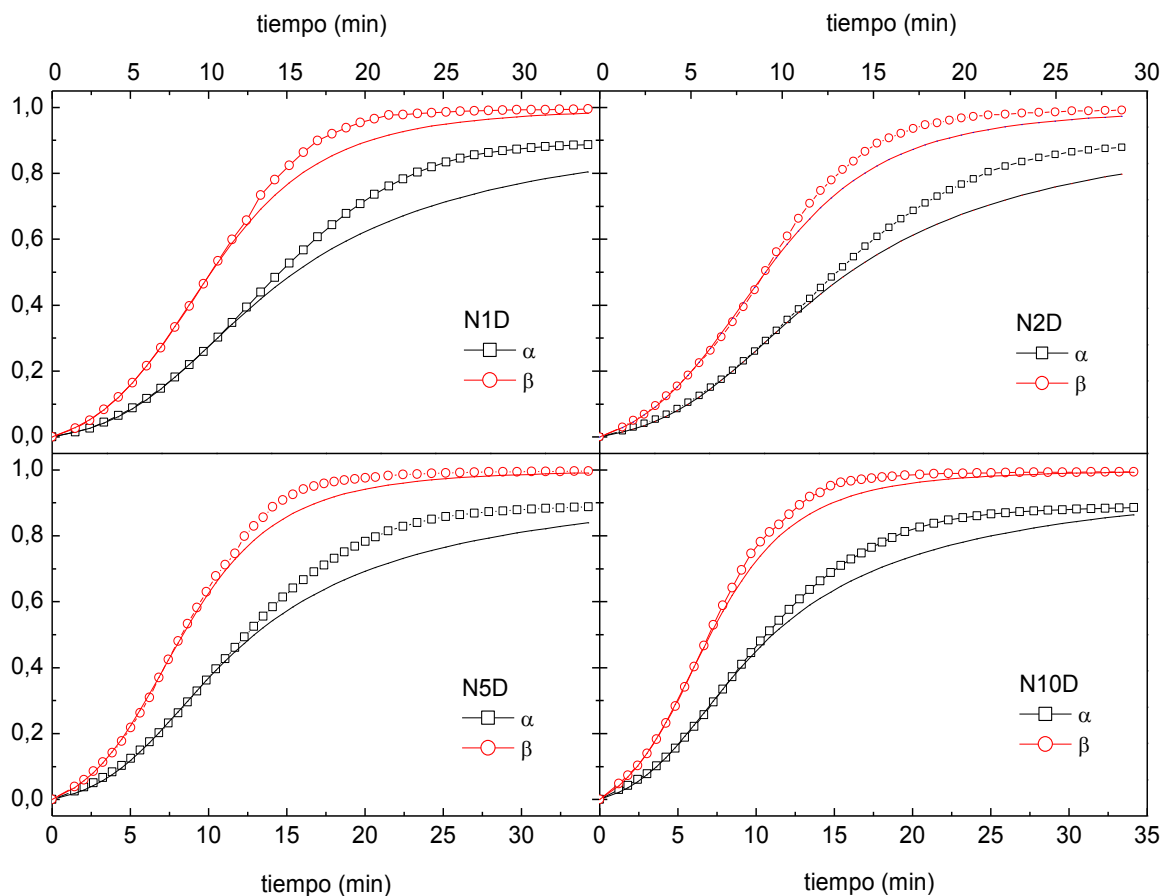
Por lo tanto, para analizar el sistema con nanorrefuerzo se ha realizado una aproximación sencilla. El modelo cinético empleado se diferencia poco del que se ha aplicado al sistema DGEBA/MXDA, pues consiste solamente en añadir una contribución de los OH superficiales de la sílice. Esto sobreentiende que no existe ninguna condición limitante sobre el papel cinético de los grupos silanoles. Sin embargo, existen bastantes restricciones sobre el efecto catalítico de los silanoles en comparación con los grupos hidroxilos de la propia resina epoxi que están inicialmente presentes en el medio o que se van generando a lo largo de la reacción. Por su propia naturaleza, los silanoles están presentes de forma heterogénea en el medio de reacción: se encuentran altamente concentrados y localizados en la superficie de la sílice que a su vez está dispersada en el material. Esta configuración implica también una cierta ausencia de movilidad en comparación con los demás grupos hidroxilos presentes en el medio y en todo caso son menos accesibles a los reactivos por la propia presencia del sustrato.

**Tabla IV.4:** Constantes cinéticas para nanocomposites con sílice sin modificar comparadas con las del sistema DGEBA/MXDA sin nanopartículas.

Muestra	DGEBA/MXDA	N1D	N2D	N5D	N10D
$K^*$ ( $\text{OH}_{\text{DGEBA+NPs}}$ )	-	$4,21 \cdot 10^{-3}$	$7,05 \cdot 10^{-3}$	$6,47 \cdot 10^{-3}$	$12,49 \cdot 10^{-3}$
$K_1(\text{OH}_{\text{DGEBA}})$	$3,95 \cdot 10^{-3}$	-			
$K_1'$	0,613	0,629	0,665	0,745	0,804
$k_1$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$(1,60 \pm 0,33) \cdot 10^{-3}$			
$k_2$	$0,51 \cdot 10^{-3}$	$(0,50 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$			
$k_1'(\text{OH}_{\text{DGEBA}})$	0,106	0,109	0,116	0,130	0,141
$k_2'(\text{OH}_{\text{DGEBA}})$	0,033	0,0349	0,0406	0,0377	0,0395
$k_1''(\text{OH}_{\text{NPs}})$	-	$(1,92 \pm 0,37) \cdot 10^{-2}$			
$k_2''(\text{OH}_{\text{NPs}})$	-	$(0,59 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$			

Las unidades de  $K^*$ ,  $K_1$  y  $K_1'$  son en  $\text{min}^{-1}$ .

Las unidades de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_1''$  y  $k_2''$  son en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  y las de  $k_1'$  y  $k_2'$  en  $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Figura IV.11:** Ajuste cinético (líneas continuas) de la conversión epoxi ( $\alpha$ ) y amina primaria ( $\beta$ ) para los diferentes nanocomposites con sílice no modificada.



A pesar de ello, hay un efecto importante de aceleración de la reacción de curado en presencia de nanopartículas de sílice, que es más pronunciada a medida que aumenta el contenido del refuerzo. De este hecho se deduce que la reacción debe transcurrir mucho más rápidamente en la zona interfacial, en la que se encuentra el catalizador en elevadas concentraciones superficiales. Inicialmente, la difusión de los reactivos hacia la interfase y desde la interfase al seno de la resina será rápida, pero con el avance de la reacción, el incremento en viscosidad y disminución de movilidad que lleva asociado, es muy probable que el inicio del entrecruzamiento aparezca antes en la región interfacial. Más adelante se intentará verificar esta hipótesis utilizando la espectroscopia de fluorescencia.

La constante de velocidad que describe el proceso de catálisis por los OH de la sílice es un orden de magnitud inferior a la que describe el proceso de autocatálisis, aunque esto puede deberse a que se sobreestima la concentración de grupos silanoles en comparación con los grupos hidroxilos debido a su menor movilidad. En todo caso, los procesos catalíticos dominan claramente la reacción de curado. Cabe preguntarse si la notable aceleración de la reacción de curado en presencia de nanopartículas es únicamente debida a la catálisis por silanoles. De hecho, observando la evolución de  $k_1'$  se aprecia que su valor parece aumentar en función del contenido de sílice empleado lo que dejar entrever que pueden existir otros factores que contribuyen a acelerar el curado además del efecto catalítico de los silanoles superficiales. Para comprobar que el aumento de  $k_1'$  no se debía a un artificio matemático de ajuste, se probó ajustar las conversiones epoxi y amina fijando la constante de velocidad del proceso autocatalítico a valores más parecidos a los obtenidos para el sistema DGEBA/MXDA. Los ajustes obtenidos en estos casos no eran de buena calidad por lo que se podría suponer entonces que la presencia de nanopartículas de sílice favorece también el desarrollo de las reacciones autocatalíticas. Una posibilidad es que exista segregación preferencial de uno de los reactivos, probablemente el agente de curado amina, en la superficie de las nanopartículas. Eso implicaría entonces que se sobreestima el valor de la concentración de amina y subestima la de la epoxi en el medio de reacción por lo que la concentración real de OH procedentes del DGEBA en el medio de reacción fuera de la interfase (lo que supone el mayor porcentaje en volumen de todo el medio reactivo) sería mayor, facilitando la autocatálisis y el papel catalítico de los OH superficiales de la sílice estaría sobrevalorado en la interfase. Según esta aproximación, la estequiometría en un nanocomposite no debe ser del todo homogénea, al menos durante el curso de la reacción y la formación de la red. Desafortunadamente, estas hipótesis no pueden ser comprobadas siguiendo la reacción de curado por FTIR por lo que se realizara el análisis de los curados por espectroscopia de fluorescencia para intentar confirmarlas.

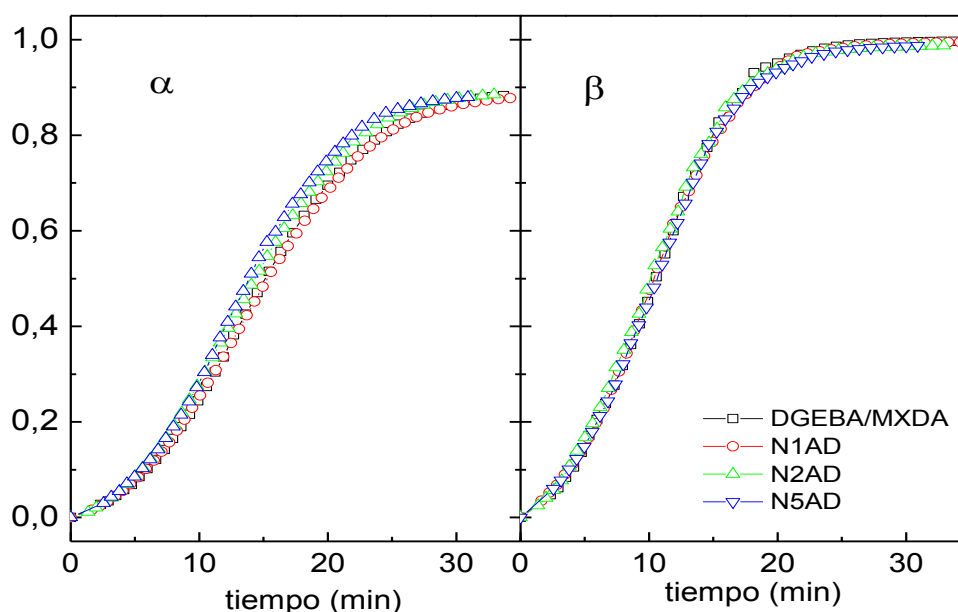
### II.3. Influencia de la introducción de nanopartículas de sílice modificadas

En nanocomposites preparados con nanopartículas de sílice tratadas superficialmente existe el problema de definir cuál es la concentración efectiva de silanoles superficiales. En la caracterización de los recubrimientos ya se determinó por TGA que el recubrimiento no es completo en ningún tratamiento, pero dado que los grupos silanoles funcionalizados serán precisamente los más accesibles y reactivos, resulta aventurado deducir una concentración de silanoles capaces de catalizar el curado a partir del dato de recubrimiento. Por ello, en un principio se aplicó el mismo modelo cinético que al sistema DGEBA/MXDA con sílice sin modificar (obteniendo  $K^*$  y  $K_1'$ ) y se comentará a partir de los resultados obtenidos si existe la posibilidad de obtener una constante de velocidad específica para los grupos hidroxilos no funcionalizados diferenciada de la constante de reacción del proceso no catalítico (según la ecuación (4.13)). Se analizará con más detención los curados con nanopartículas modificadas con APDMES y después se presentarán de forma conjunta todos los demás tratamientos.

### II.3.1. Nanopartículas tratadas con APDMES

En la figura IV.12 se presenta la evolución de la conversión epoxi y amina primaria obtenidos durante el curado de los nanocomposites cuando la sílice es tratada superficialmente con APDMES. Hasta una conversión de 0,10 no se aprecia diferencia significativa en los diferentes perfiles de conversión epoxi y las conversiones de amina primaria coinciden con el perfil de conversión de amina primaria obtenido para el DGEBA curado con MXDA. Sin embargo, a conversiones epoxi superiores a 0,10 se observa una aceleración a medida que aumenta el contenido de sílice. Este fenómeno de aceleración no es tan pronunciado como en el caso de la sílice no tratada superficialmente por lo que se puede intuir, como primera aproximación, que el tratamiento superficial realizado a las nanopartículas de sílice contribuye a inhibir el fenómeno de aceleración.

En la tabla IV.5 se presenta el valor del cociente de reactividad de aminas secundarias a primarias, R. A elevados porcentajes de nanorrefuerzo se observa que R es superior al obtenido tanto para el sistema DGEBA/MXDA como a los obtenidos en los sistemas con nanopartículas sin modificar. Dado la fuerte hipótesis sobre este parámetro, a saber que la relación de reactividad entre la amina primaria y secundaria es igual en el proceso no catalizado que en el autocatalizado, y teniendo en cuenta el considerable error que puede tener la estimación a partir del máximo en la concentración de amina secundaria, sería arriesgado interpretar este parámetro como una indicación sobre el desarrollo de la reacción de curado para estos sistemas así que en adelante será solamente interpretado como un parámetro de ajuste.



**Figura IV.12:** Conversión epoxi ( $\alpha$ , izquierda) y amina primaria ( $\beta$ , derecha) para el sistema DGEBA/MXDA y los nanocomposites con sílice tratada con APDMES-DNS.

**Tabla IV.5:** Relación de reactividad de amina secundaria/primaria para nanocomposites con sílice tratada con APDMES.

Muestra	R
N1AD	0,32
N2AD	0,40
N5AD	0,40

En la tabla IV.6 se presentan las diferentes constantes de velocidades globales  $K^*$  y  $K'_1$  obtenidas por ajuste para estos nanocomposites. El valor de  $K^*$  no tiene una buena relación lineal con la concentración de nanopartículas y por tanto no es posible deducir un valor claro para las constantes  $k_1$  y  $k''_1$ , hecho que se comentará más adelante. Por ello se ha preferido presentar el valor de una constante  $k^*_1$  y  $k^*_2$  que engloba el proceso no catalizado y el efecto catalítico de los silanoles superficiales.

**Tabla IV.6:** Constantes cinéticas para nanocomposites con sílice modificada con AP-DNS.

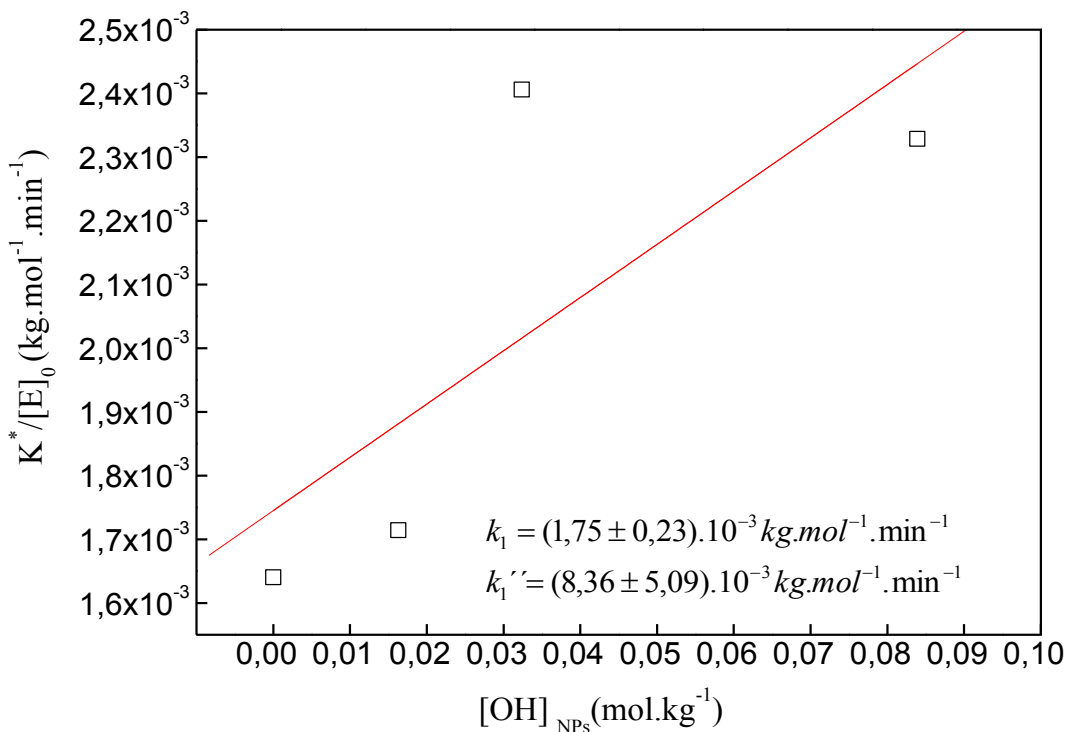
Muestra	$K^*$	$K'_1$	$k^*_1$	$k^*_2$	$k'_1$	$k'_2$
N1AD	$4,10 \cdot 10^{-3}$	0,615	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-4}$	0,106	0,034
N2AD	$5,75 \cdot 10^{-3}$	0,605	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$9,59 \cdot 10^{-4}$	0,105	0,042
N5AD	$5,56 \cdot 10^{-3}$	0,586	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$9,25 \cdot 10^{-4}$	0,101	0,041

Las unidades de  $K^*$  y  $K'_1$  son en  $\text{min}^{-1}$ .

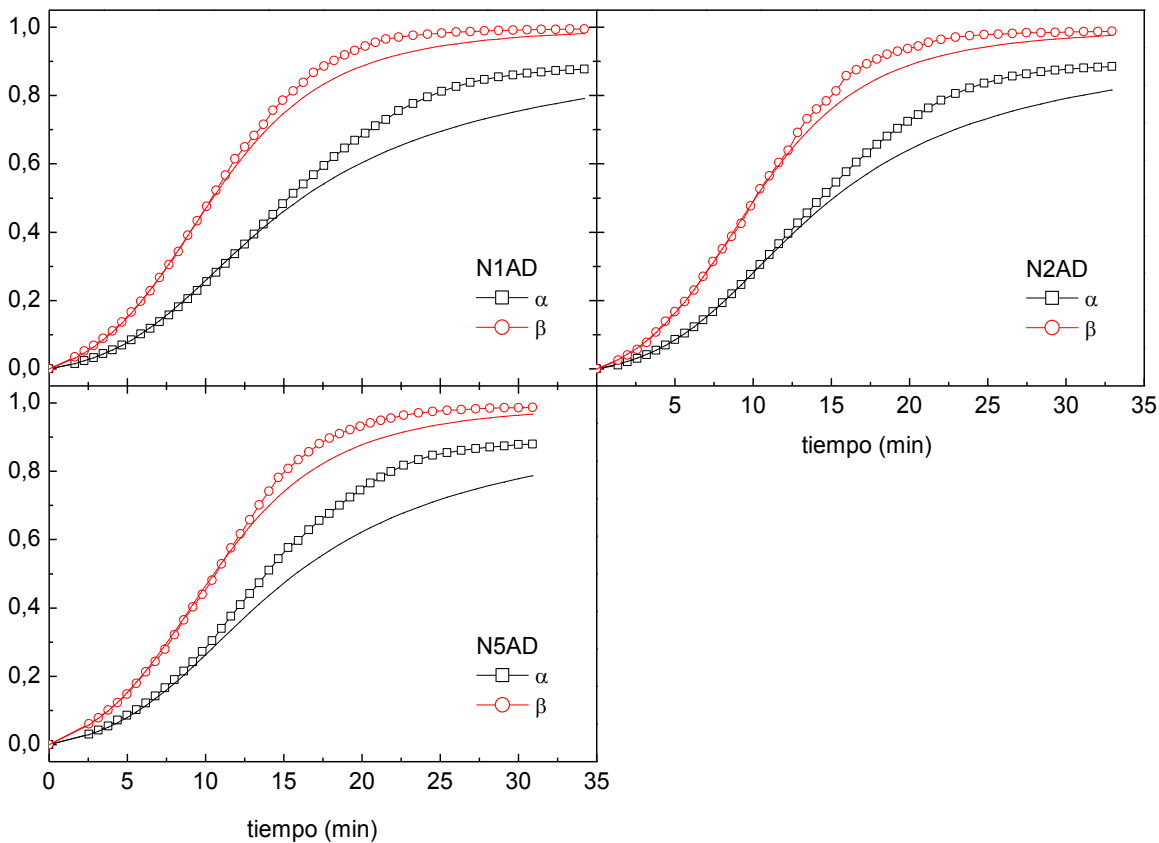
Las unidades de  $k^*_1$  y  $k^*_2$  son en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  y las de  $k'_1$  y  $k'_2$  en  $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Si se comparan detenidamente los valores obtenidos, la constante global  $K^*$  obtenida para nanocomposites tratados con APDMES es siempre inferior a la de nanocomposites con nanopartículas sin modificar pero también ligeramente superior a la de la resina sin nanorrefuerzo (en este último caso comparándolos con  $K_1$ ), reflejando que el papel catalítico de los Si-OH superficiales es menor que con sílice no tratada superficialmente aunque sigue estando presente. Por tanto, el tratamiento superficial parece inhibir gran parte de la actividad catalítica de la sílice debido tanto a la disminución de silanoles superficiales como a una menor accesibilidad de los que no hayan sido funcionalizados. Además, el tratamiento superficial también debe reducir la segregación preferencial de la amina sobre la nanopartícula, y por tanto la aceleración debida a este factor también se mitiga. De hecho, si se observa la constante global  $K'_1$  correspondiente al proceso autocatalizado, el valor obtenido con sílice modificada con APDMES es muy similar al del sistema DGEBA/MXDA y menor a la de los nanocomposites con sílice sin modificar, en la que se postulaba la posibilidad de que, debido a la segregación preferencial de la amina en la interfase, la concentración efectiva de hidroxilos del DGEBA sea mayor en la matriz. Debido a todo ello, la determinación fiable de una constante de velocidad asociada al fenómeno de catálisis por silanoles superficiales es complicada. La representación de  $K^*/[E]_0$  frente a la concentración nominal de silanoles superficiales (sin tener en cuenta la funcionalización de las nanopartículas) para los nanocomposites reforzados con sílice tratadas con APDMES se presenta en la figura IV.13. Los valores obtenidos para las constantes son de  $(1,75 \pm 0,23) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  para  $k_1$  (ordenada en el origen), y  $(8,36 \pm 5,09) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  para  $k''_1$  (a partir de la pendiente). El valor de  $k_1$  es similar a los obtenidos para la matriz sin nanorrefuerzo o con nanorrefuerzo no modificado, mientras que el de  $k''_1$  es menos de la mitad del obtenido para las muestras con nanorrefuerzos sin modificar, lo que sorprendentemente concuerda bastante bien con el grado de recubrimiento que se ha calculado mediante TGA, aunque los errores de las constantes son ya muy elevados y sería necesario mayor número de composiciones para verificar estos datos.

En la figura IV.14 se muestran los ajustes obtenidos para las conversiones epoxi y amina de los diferentes nanocomposites.



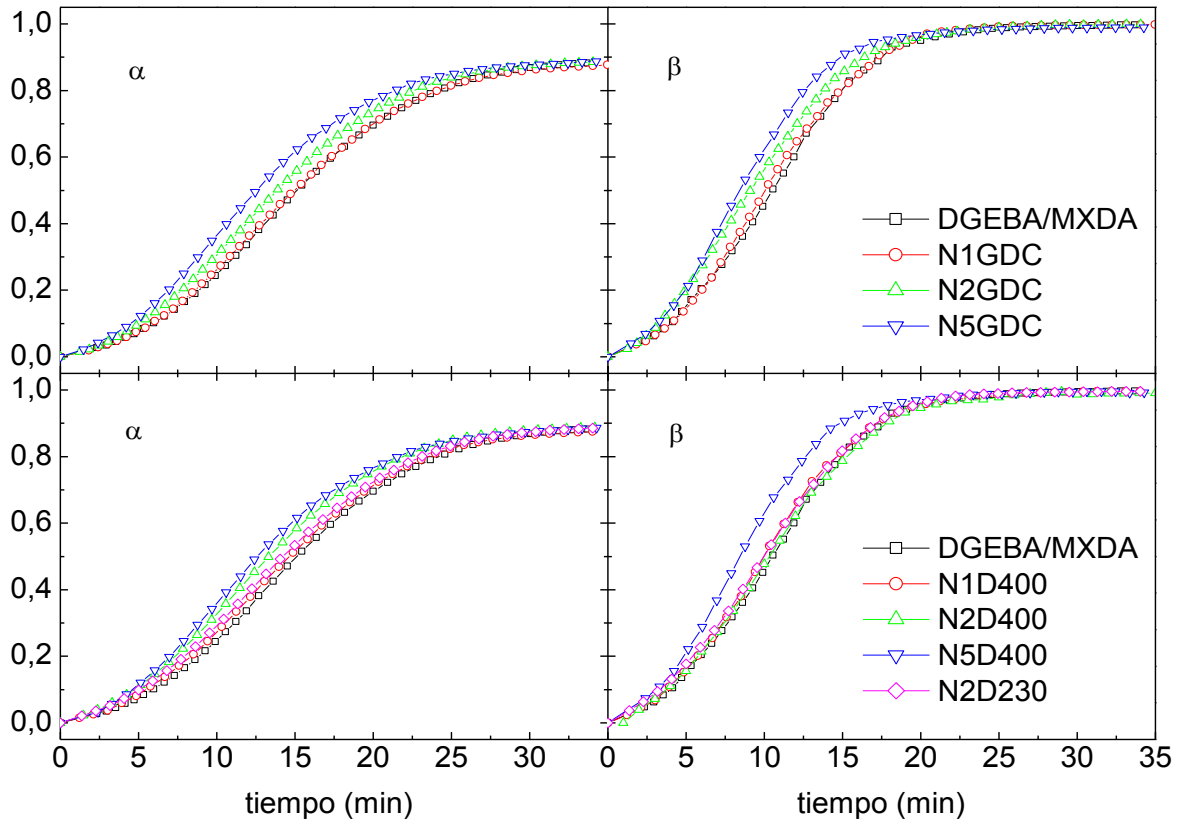
**Figura IV.13:** Representación de  $K^*/[E]_0 = f([OH]_{NPs})$  para el sistema DGEBA/MXDA y los nanocomposites con sílice tratada con AP-DNS sin considerar el recubrimiento.



**Figura IV.14:** Ajuste cinético (líneas continuas) a la conversión epoxi ( $\alpha$ ) y amina primaria ( $\beta$ ) para los diferentes nanocomposites preparados con sílice tratada con AP-DNS.

**II.3.2. Nanopartículas tratadas con otros modificadores**

Las conversiones epoxi y amina obtenidas para estos nanocompositos se muestran en la figura IV.15 para tratamiento con GPDMEs y con Jefaminas. En la tabla IV.7 se presenta el valor de R obtenido para todos ellos. El comportamiento es similar al comentado para curados con nanopartículas modificadas con APDMES, y el valor de R en todas las muestras se mantiene en una horquilla comprendida entre 0,31 y 0,37. El efecto catalítico de la sílice está presente pero en menor medida que en ausencia de tratamiento superficial.



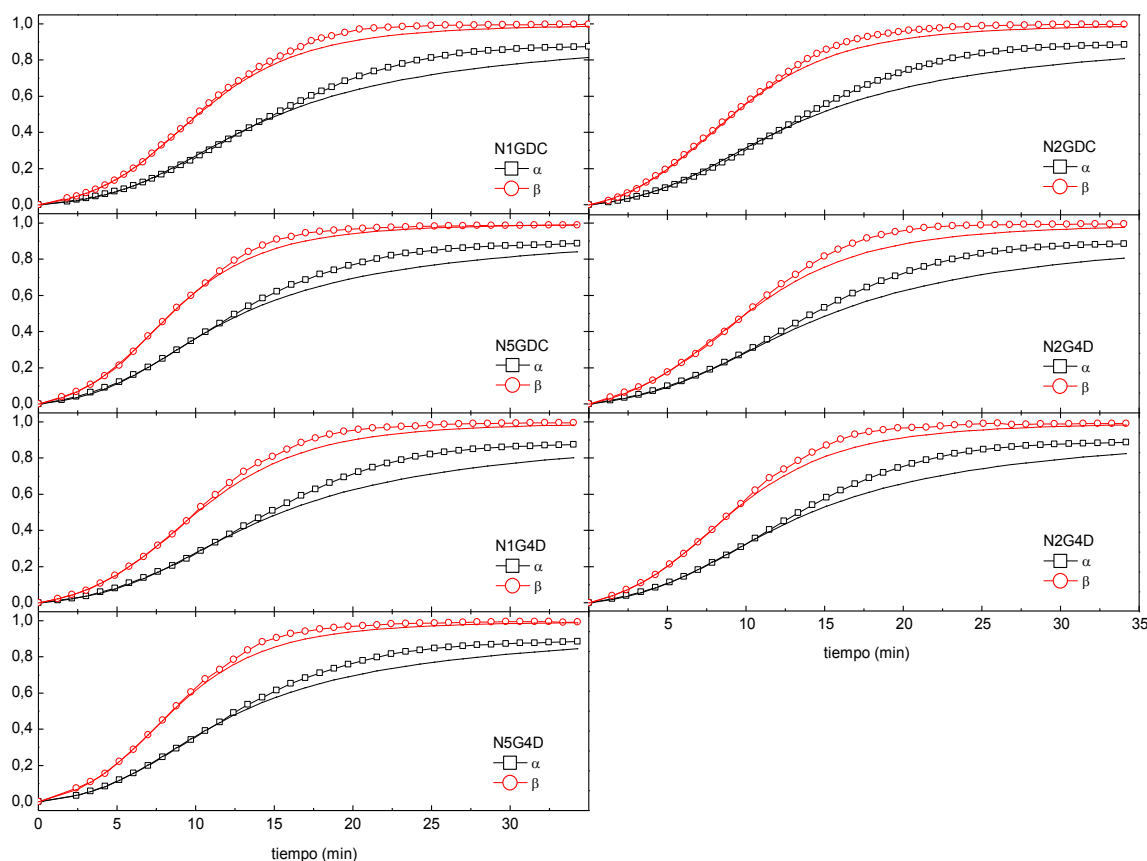
**Figura IV.15:** Conversión epoxi ( $\alpha$ , izquierda) y amina primaria ( $\beta$ , derecha) para el sistema DGEBA/MXDA y los nanocompositos con sílice tratada con GP-DNSC (superior) y con sílice tratada con jefaminas (inferior).

**Tabla IV.7:** Relación de reactividad de amina secundaria/primaria.

Muestra	R	Muestra	R
N1GDC	0,31	N1D400	0,32
N2GDC	0,32	N2D400	0,35
N5GDC	0,31	N5D400	0,31
		N2D230	0,37

La figura IV.16 muestra los ajustes obtenidos a partir del modelo cinético empleado, al emplear un límite de conversión en el ajuste de 0,30 para hacerlo comparable a las demás muestras. Las constantes de velocidades obtenidas están resumidas en la tabla IV.8. Dada la dispersión de datos en el valor de  $K^*$  no ha sido posible discriminar en estas muestras las constantes del proceso no catalizado y catalizado por silanoles, y se dejan en función de las constantes globales  $k_1^*$  y  $k_2^*$ .

Si se comparan diferentes tratamientos superficiales, la modificación con GPDMEs o jefaminas parece dar valores de constantes del mismo orden a los de los de sistemas con APDMES como modificador superficial. En todo caso, prácticamente todos los sistemas con sílice modificada dan valores de constantes globales  $K^*$  superiores con respecto al sistema sin nanorrefuerzo. Las constantes de velocidades globales relativas al proceso autocatalítico ( $k_1'$ ) son perfectamente comparables a las obtenidas para los nanocomposites basados en sílice no tratadas.



**Figura IV.16:** Ajustes cinéticos (líneas continuas) de la conversión epoxi ( $\alpha$ ) y amina primaria ( $\beta$ ) para los nanocomposites con sílice tratada con GP-DNSC y jefaminas.

**Tabla IV.8:** Constantes cinéticas para nanocomposites con sílice modificada con GP-DNSC y con jefaminas.

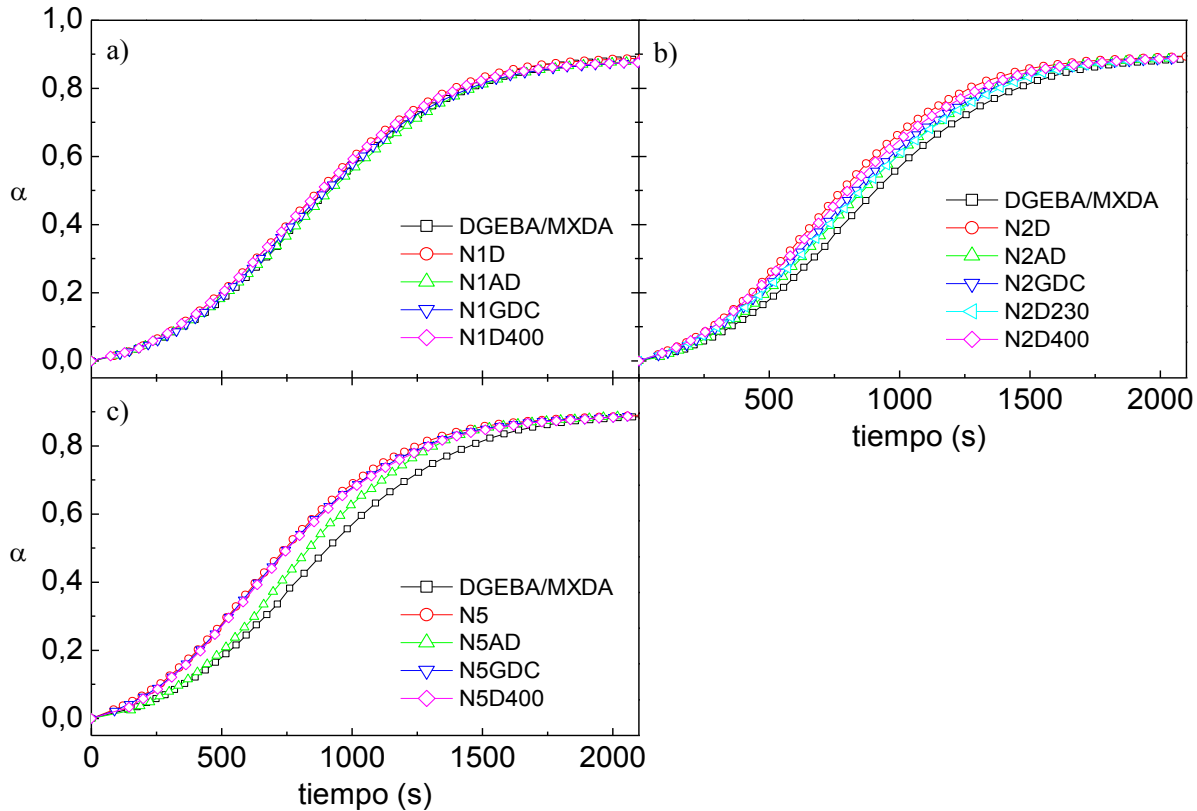
Muestra	$K^*$	$K_1'$	$k_1^*$	$k_2^*$	$k_1'$	$k_2'$
N1GDC	$0,61 \cdot 10^{-3}$	0,688	$0,26 \cdot 10^{-3}$	$0,08 \cdot 10^{-3}$	0,119	0,037
N2GDC	$8,07 \cdot 10^{-3}$	0,655	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,113	0,036
N5GDC	$4,56 \cdot 10^{-3}$	0,766	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	0,133	0,041
N1D400	$3,41 \cdot 10^{-3}$	0,651	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$0,45 \cdot 10^{-3}$	0,113	0,036
N2D400	$9,59 \cdot 10^{-3}$	0,635	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	0,110	0,039
N5D400	$4,69 \cdot 10^{-3}$	0,754	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$0,61 \cdot 10^{-3}$	0,131	0,041
N2D230	$9,31 \cdot 10^{-3}$	0,571	$3,88 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	0,099	0,037

Las unidades de  $K^*$  y  $K_1'$  son en  $\text{min}^{-1}$ .

Las unidades de  $k_1^*$  y  $k_2^*$  son en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  y las de  $k_1'$  y  $k_2'$  en  $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### II.3.3. Comparación de los datos en función del contenido de sílice

La figura IV.17 muestra los perfiles de conversión epoxi según el porcentaje de sílice. Como se puede observar, la adición de sílice al 1% en peso, independientemente del tratamiento superficial, no muestra diferencias notables. Para un contenido de nanorrefuerzo del 5% de sílice, todas las muestras con nanopartículas muestran una aceleración notable de la reacción, aunque sin presentar diferencias claras entre la química superficial de la sílice. A estas concentraciones no pueden descartarse efectos de agregación de las nanopartículas.



**Figura IV.17:** Conversión epoxi ( $\alpha$ ) para el sistema DGEBA/MXDA y para los nanocomposites con diferentes contenido en sílice: a) al 1%, b) al 2% y c) al 5% en peso.

Sin embargo, los nanocomposites reforzados al 2% de sílice muestran claramente una mayor diferencia en la conversión epoxi en función del tratamiento, siendo el que corresponde a la sílice no tratada el más desplazado a menores tiempos de reacción. Observando toda la curva de conversión (y no solo las constantes ajustadas a conversiones máximas de 0,30) el efecto catalítico de las nanopartículas acelera la reacción claramente en el orden: NPs sin tratar > APDMES > GPDMES > Jefaminas (ambas) > muestra sin nanorrefuerzo. Este comportamiento ya se ha comentado anteriormente en la discusión de los ajustes cinéticos. Las superficies recubiertas no presentan la misma actividad catalítica, aunque ésta no deja de estar presente. El tratamiento con las jefaminas (recordemos que tras silanización con GPDMES), pese a ser limitado en extensión, acentúa el recubrimiento superficial.

### II.4. Autoaceleración

El modelo cinético empleado permite analizar el avance de la reacción de curado tanto a través de procesos no catalizados como autocatalizados, pero los ajustes son sólo válidos hasta conversiones epoxi próximas a 0,40 y conversiones amina en torno a 0,60. A partir de este rango de conversiones, las curvas del modelo teórico se desvían estimando siempre valores de conversiones menores a los reales. Este fenómeno ya ha sido observado con anterioridad y una posible explicación es la existencia de un volumen

excluido a las especies reactivas constituido por las especies ramificadas de alto peso molecular que se forman durante el avance de la reacción, de manera que la concentración local de los grupos funcionales aún no reaccionados en el volumen accesible para ellos será mayor a la concentración media en todo el medio de reacción. Este volumen excluido debe interpretarse como un volumen no accesible durante el tiempo característico de reacción, es decir, basta que estas regiones de especies altamente ramificadas sean relativamente inmóviles en el tiempo necesario para que las especies reactivas difundan, colisionen y reaccionen. Resulta razonable relacionar el volumen excluido con la presencia de amina terciaria en el sistema, pues supone un punto de ramificación en el que además se ha agotado por completo la capacidad reactiva de la amina. Además, la presencia de amina terciaria es despreciable en los instantes iniciales y solo cobra relevancia cuando el sistema alcanza una cierta conversión. Este modelo desarrollado por Paz Albuín<sup>[19]</sup>, ha sido aplicado con éxito a varios sistemas basados en DGEBA curado con diferentes aminas alifáticas<sup>[15]</sup> así como al sistema poliaminosiloxano PAMS/DGEBA<sup>[20]</sup>.

Para aplicar este modelo de volumen excluido, inicialmente todo el volumen de mezcla es accesible a los reactivos, pero a medida que avanza la reacción se va formando especies ramificadas de alto peso molecular que poseen una movilidad mucho más restringida. Desde el punto de vista de los reactivos, estas especies ramificadas, dada su reducida movilidad relativa, representan un volumen en el espacio que no puede ser utilizado. Para que esta hipótesis sea factible, el tiempo característico de difusión de las especies ramificadas debe ser del orden, o menor, que el tiempo característico de reacción. El volumen accesible y por tanto disponible para que la reacción química siga desarrollándose viene dado por la expresión siguiente:

$$V_T = V_{ac} + V_{ex}$$

donde  $V_{ac}$  representa el volumen accesible a los reactivos y  $V_{ex}$  se refiere al volumen excluido.

El efecto que se observaría es un descenso gradual del volumen accesible con el avance de la reacción, de forma que las concentraciones locales de los reactivos irán separándose progresivamente del valor promedio macroscópico. Se puede definir así por cada especie  $i$  una nueva concentración efectiva,  $C_i'$ , a partir del volumen accesible que puede ser relacionada con la concentración promedio global mediante un factor,  $f$ , de forma que:

$$C_i' = \frac{n^{\circ} \text{ molesi}}{V_{AC}} = \frac{n_i}{V_T - V_{ex}} = \frac{n_i}{V_T (1 - V_{ex}/V_T)} = C_i * f$$

donde  $f$  queda definido por  $f = \frac{1}{(1 - V_{ex}/V_T)}$ .

Por tanto, el significado físico de  $f$  se puede obtener a partir de su inverso, que representa la fracción de volumen accesible:  $\frac{1}{f} = \frac{V_{ac}}{V_T}$ .

Introduciendo las concentraciones efectivas en el desarrollo del modelo cinético empleado, se obtiene las ecuaciones diferenciales modificadas:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{B}{2} \frac{d\beta}{dt} + R(B\beta - \alpha)(1 - \alpha)(K_1 f^2 + K'_1 f^3 (\frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha)) \quad (4.16)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \beta)(1 - \alpha)(K_1 f^2 + K'_1 f^3 (\frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha)) \quad (4.17)$$

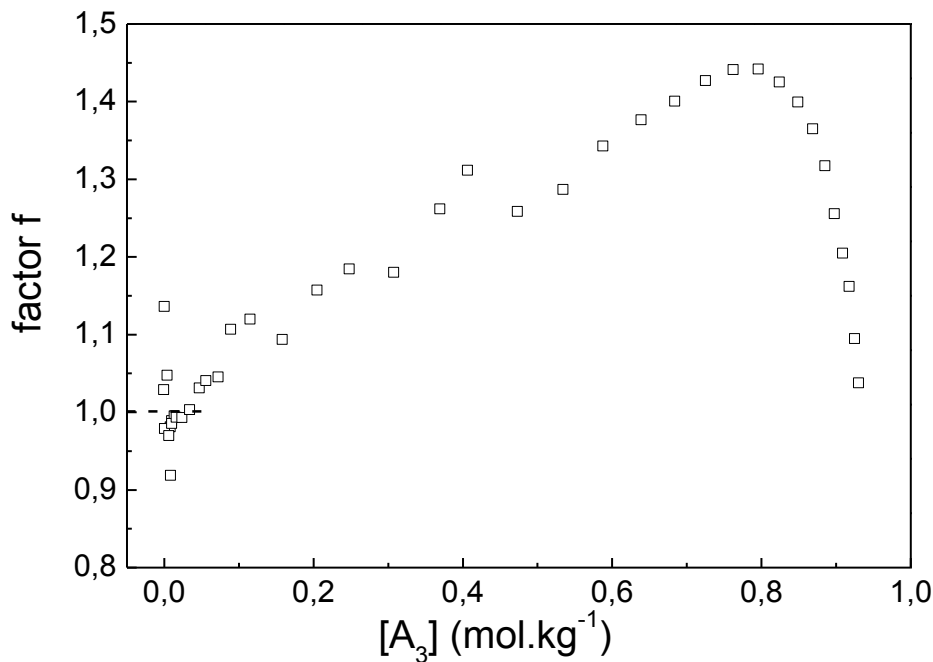
donde  $K_1$  será la  $K^*$  global determinada en el caso de materiales con nanorrefuerzo. A partir de una rutina de programación *Matlab*, se ha calculado el valor del parámetro  $f$  de tal forma que se pueda obtener un mejor ajuste teórico de forma simultánea en la conversión de amina primaria y epoxi.



**II.4.1. Obtención del factor  $f$  para el sistema DGEBA/MXDA**

Para obtener  $f$ , se han resuelto las ecuaciones diferenciales modificadas (4.16) y (4.17) utilizando las constantes cinéticas ya obtenidas. En la figura IV.18 se aprecia que el valor del factor  $f$ , tras una oscilación errática inicial en torno al valor unidad (la desviación de los datos experimentales aquí es muy pequeña), va aumentando con la concentración de amina terciaria confirmando de manera cualitativa el efecto producido por la generación de aminas terciarias a lo largo de la reacción, y es seguido de una caída brusca a altas conversiones, debido a la incipiente vitrificación.

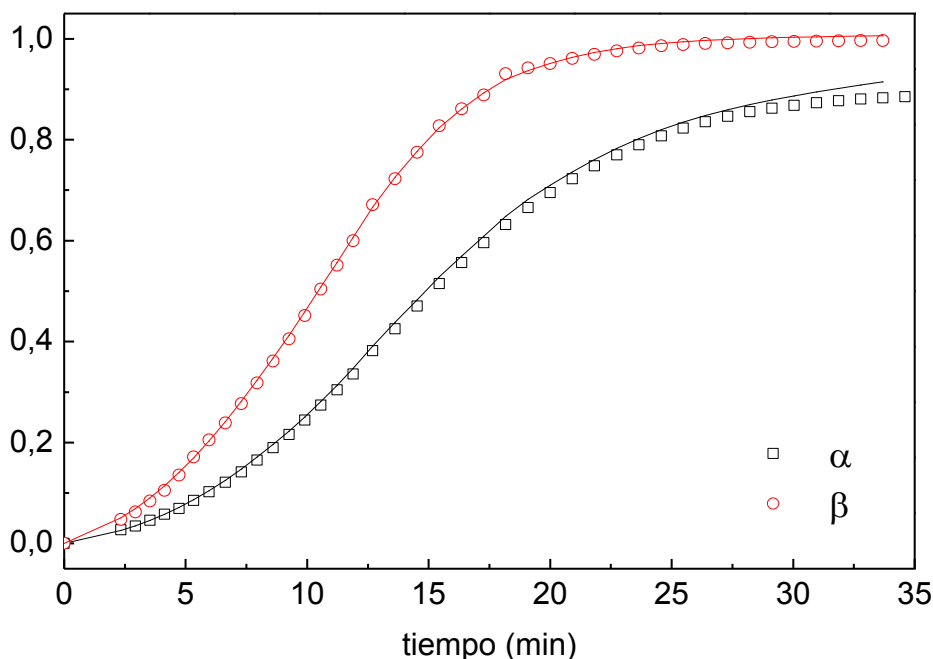
En la tabla IV.9 se presenta el valor inicial de conversión epoxi al que el factor  $f$  empieza a aumentar ( $\alpha_i$ ) y el valor de conversión ( $\alpha_f$ ) al que comienza el control de reacción por difusión que es hasta donde se puede obtener  $f$ , así como el valor de conversión final ( $\alpha_{max}$ ) y el máximo valor de  $f$  alcanzado,  $f_{max}$ , y la fracción de volumen excluido máxima correspondiente a ese valor de  $f$  ( $V_{ex}/V_T$ ). Según este modelo, la fracción de volumen excluido llega a alcanzar el 30% justo antes de que el sistema entre en control por difusión. Obviamente con los valores de  $f$  obtenidos, y suponiendo que  $f=1$  a bajas conversiones ( $\alpha < \alpha_i$ ), el ajuste del modelo a la conversión epoxi y amina primaria es muy bueno (figura IV.20). La desviación del ajuste a altas conversiones es lógica si no se ha tenido en cuenta la vitrificación del sistema. El ajuste por difusión se incluirá más adelante.



**Figura IV.18:** Factor  $f$  frente a la concentración de amina terciaria  $[A_3]$  para el sistema DGEBA/MXDA.

**Tabla IV.9:** Parámetros obtenidos mediante el modelo de volumen excluido para el sistema DGEBA/MXDA.

$\alpha_i$	$\alpha_f$	$[A_3]_f$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$f_{max}$	$V_{ex}/V_T$	$\alpha_{max}$
0,24	0,82	0,79	1,44	0,30	0,88



**Figura IV.20:** Ajustes del modelo cinético (línea continua) para el sistema DGEBA/MXDA introduciendo el factor de volumen excluido  $f$ .

#### II.4.2. Obtención del factor $f$ para los nanocomposites

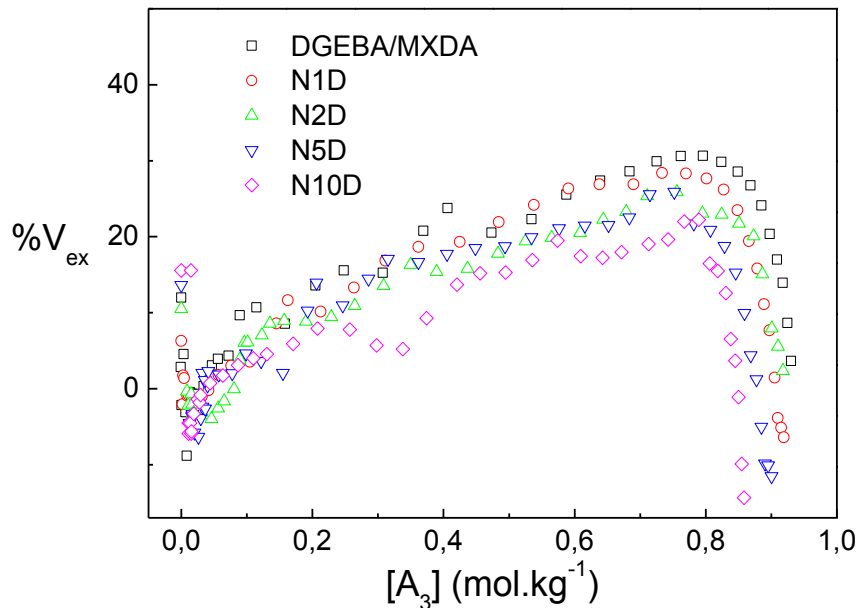
Se ha analizado si el modelo de volumen excluido muestra alguna diferencia entre el sistema DGEBA/MXDA y sus nanocomposites basados en sílice, para lo que se analizará el valor de  $f$  tanto en los nanorrefuerzos de sílice no modificados superficialmente como en aquellos sometidos previamente a un tratamiento superficial.

En la tabla IV.10 aparecen los principales parámetros relativos a la aplicación del modelo para sistemas con nanopartículas sin modificar. Comparando los resultados con el sistema DGEBA/MXDA, el valor de  $f_{\max}$ , y por tanto también la fracción de volumen excluido máxima que se alcanza, es menor cuando hay nanorrefuerzo, y además parece disminuir conforme aumenta el contenido en nanopartículas, pese a que la concentración de amina terciaria es equivalente en todos los casos. Este resultado del ajuste está dando a entender que la presencia del nanorrefuerzo altera la formación de la red favoreciendo la generación de superficies libres en la zona interfacial con la nanopartícula, disminuyendo el volumen excluido a la difusión de reactivos en el tiempo característico de reacción.

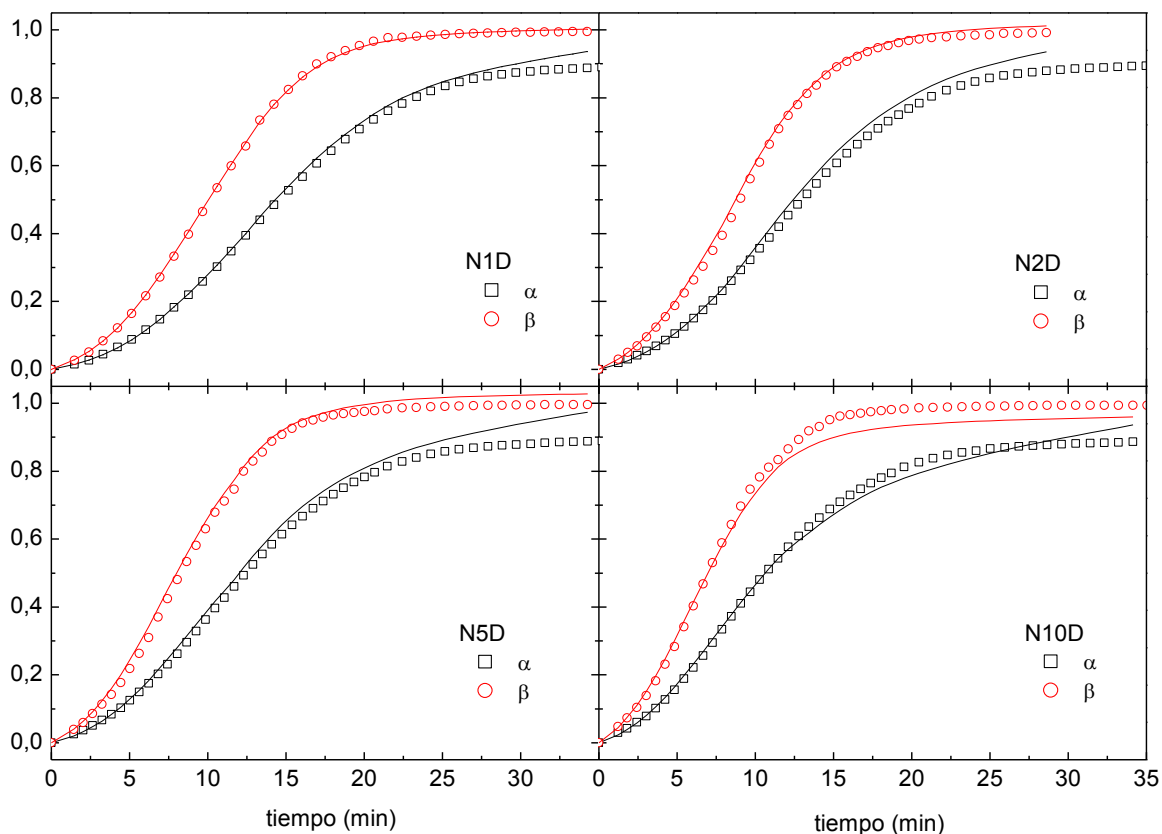
**Tabla IV.10:** Parámetros obtenidos para el modelo de volumen excluido para los nanocomposites con sílice no tratada.

Muestra	$\alpha_i$	$\alpha_f$	$[A_3]_f$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$f_{\max}$	$V_{\text{ex}}/V_T$	$\alpha_{\max}$
N1D	0,26	0,80	0,73	1,40	0,28	0,89
N2D	0,26	0,80	0,76	1,35	0,26	0,88
N5D	0,17	0,80	0,71	1,34	0,25	0,89
N10D	0,29	0,85	0,79	1,28	0,22	0,89

En la figura IV.21 se ha representado el porcentaje de volumen excluido en función de la concentración de la amina terciaria, añadiendo los datos del sistema DGEBA/MXDA. Se confirma cualitativamente que, en todo el intervalo de aplicación del modelo, el aumento de la cantidad de nanorrefuerzo se traduce en una disminución de volumen excluido a los reactivos. En la figura IV.22 se muestran las curvas de conversión ajustadas con los valores de  $f$  en cada caso.



**Figura IV.21:** Porcentaje del volumen excluido frente a la concentración de amina terciaria  $[A_3]$  para el sistema DGEBA/MXDA y para los diferentes nanocomposites con sílice no tratada.



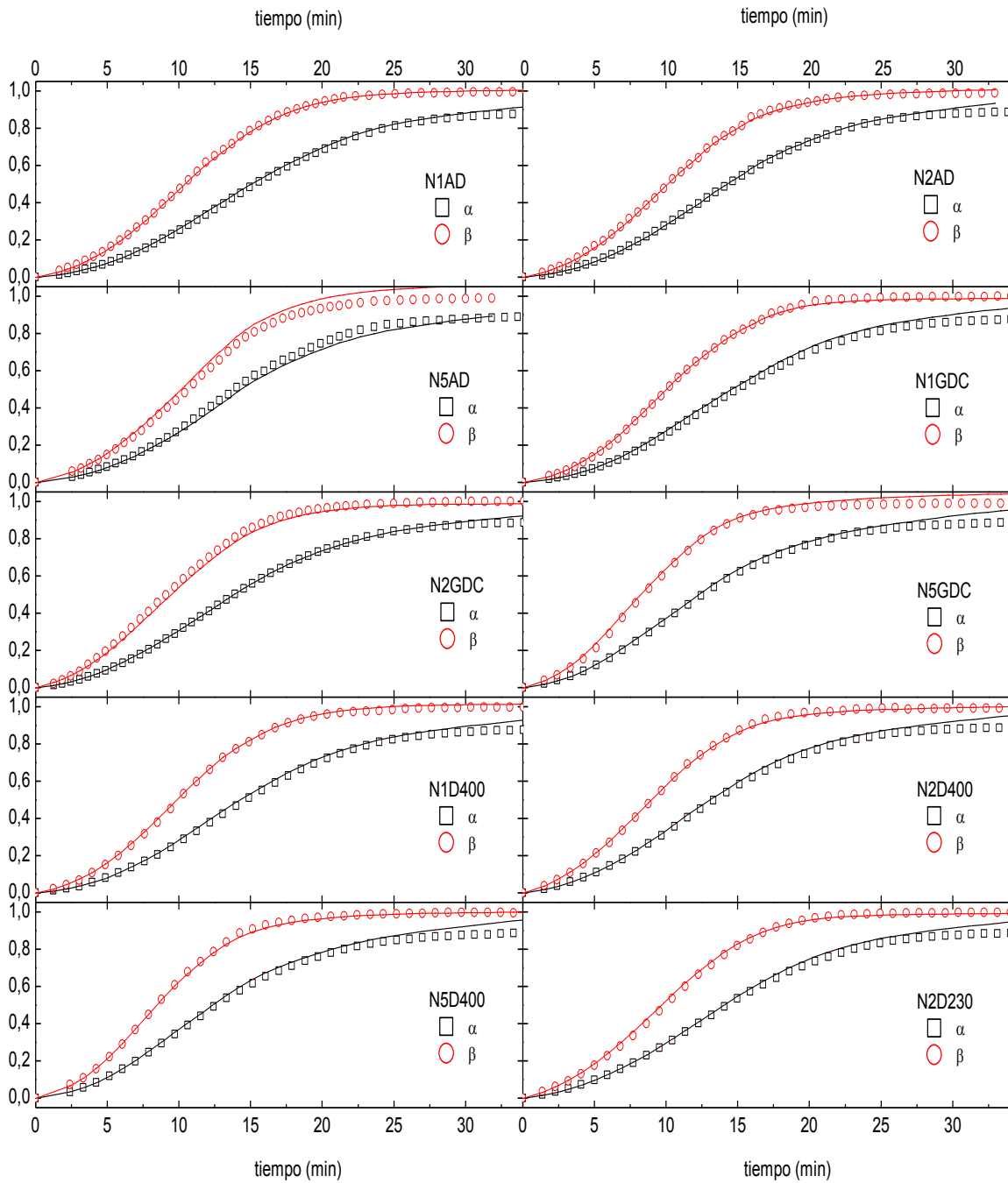
**Figura IV.22:** Ajustes del modelo cinético (línea continua) para los diferentes nanocomposites con sílice no tratada, introduciendo el factor de volumen excluido  $f$ .

En la tabla IV.11 se presentan los parámetros de ajuste del modelo de volumen excluido para nanocomposites con diferentes tratamientos superficiales. A pesar de observarse cierta dispersión de datos, el valor máximo de  $f$  oscila en una horquilla comprendida entre 1,30 y 1,43. En tratamientos con APDMES (que recordemos que es el tratamiento que mayor grado de recubrimiento superficial tiene) el valor promedio de  $f_{\max}$  (aprox. 1,40, con un porcentaje de volumen excluido del 28%) es el que más se aproxima al del sistema DGEBA/MXDA sin nanorrefuerzo. En los tratamientos con menor grado de recubrimiento (GPDMEs y su combinación con las jefaminas) el valor de  $f$  (salvo en la muestra N2GDC) tiene un valor promedio claramente menor y más parecido al de los nanocomposites con nanopartículas no modificadas, con porcentajes de volumen excluido menores en promedio. Como todos los recubrimientos añaden grupos funcionales que pueden llegar a formar parte de la red polimérica en formación, parece que el recubrimiento, cuanto más efectivo es, genera más uniones covalentes entre el nanorrefuerzo y la red polimérica, eliminando superficie libre, y con ello aumentando el volumen excluido y lo hace más similar al de la matriz sin refuerzo. La conclusión por tanto es que cuanto menos funcionalizada está la sílice, esta rompe de forma más efectiva la red en formación, favoreciendo la difusión y disminuyendo el volumen excluido. No obstante, no pueden establecerse correlaciones más concretas debido a la dispersión de los resultados y su limitada precisión.

**Tabla IV.11:** Parámetros obtenidos para el modelo del volumen excluido en los nanocomposites preparados con sílice modificada superficialmente.

Muestra	$\alpha_i$	$\alpha_f$	$[A_3]_f$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$f_{\max}$	$V_{\text{ex}}/V_T$	$\alpha_{\max}$
N1AD	0,18	0,81	0,77	1,39	0,28	0,88
N2AD	0,25	0,79	0,72	1,36	0,27	0,88
N5AD	0,30	0,82	0,80	1,41	0,29	0,88
N1GDC	0,14	0,80	0,72	1,35	0,26	0,88
N2GDC	0,29	0,81	0,77	1,43	0,30	0,88
N5GDC	0,35	0,80	0,74	1,31	0,23	0,89
N1D400	0,24	0,81	0,76	1,36	0,26	0,88
N2D400	0,22	0,81	0,75	1,36	0,26	0,89
N5D400	0,20	0,80	0,71	1,30	0,23	0,89
N2D230	0,23	0,82	0,76	1,38	0,28	0,88

En la figura IV.23 se puede apreciar los razonables ajustes obtenidos a partir de la determinación del factor  $f$  para espaciadores cortos y largos.



**Figura IV.23:** Ajuste del modelo cinético (línea continua) para los nanocomposites preparados con sílice modificadas superficialmente, introduciendo el factor de volumen excluido  $f$ .

## II.5. Control por difusión

Se ha procedido a ajustar las curvas teóricas a los datos experimentales en la región de control por difusión utilizando el modelo de Rabinowitch, para observar si se infiere algún efecto de la presencia de nanopartículas en el proceso de curado, en este caso en la fase terminal. Este modelo define una constante de reacción efectiva  $K_E$  a partir de la constante de velocidad controlada por difusión,  $K_D$ , y de la constante de velocidad cinética controlado por procesos químicos  $K_C$ , de tal forma que:

$$\frac{1}{K_E} = \frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D} \quad (4.18)$$

La introducción de  $K_D$  en las ecuaciones cinéticas se puede realizar de varias formas, considerando únicamente los procesos no catalíticos o autocatalíticos o ambos <sup>[19],[20]</sup>. En este trabajo se ha optado por la introducción de  $K_D$  exclusivamente en el proceso autocatalítico dado que el control difusional aparece a elevadas conversiones, en las que el avance de la reacción por el mecanismo no catalizado puede considerarse despreciable. Así, introduciendo la constante de velocidad efectiva  $K_E$  en las ecuaciones cinética se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{B}{2} \frac{d\beta}{dt} + R(B\beta - \alpha)(1 - \alpha)(K_1 f^2 + K_E \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right)) \quad (4.19)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \beta)(1 - \alpha)(K_1 f^2 + K_E \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right)) \quad (4.20)$$

donde  $K_E$  es la constante global efectiva del proceso autocatalítico que es definida como:

$$K_E = E_0^2 \left( \frac{1}{k'_1 f^3} + \frac{E_0}{k_{dc}} \right)^{-1} \quad (4.21)$$

con  $k_{dc}$  que representa la constante de velocidad controlada por difusión del proceso autocatalizado.

Este sistema de ecuaciones puede ser simplificado todavía más, suponiendo que el proceso no catalítico es despreciable a elevadas conversiones por lo que la constante efectiva  $K_E$  se estima por ajuste de los datos experimentales en el rango de conversiones donde el proceso está claramente controlado por difusión (a conversiones por encima de 0,85), mediante una rutina de *Matlab* sobre el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{B}{2} \frac{d\beta}{dt} + R(B\beta - \alpha)(1 - \alpha)(K_E * \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right)) \quad (4.22)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \beta)(1 - \alpha)(K_E * \left( \frac{[OH]_0}{[E]_0} + \alpha \right)) \quad (4.23)$$

La resolución de estas ecuaciones ha permitido determinar  $K_E$  y posteriormente calcular  $k_{dc}$ .

### II.5.1. Régimen difusional para el sistema DGEBA/MXDA y los nanocomposites con sílice no modificada

En la figura IV.24 se presentan los valores de  $k_{dc}$  obtenidos en función de la conversión epoxi para estos sistemas. Como se puede observar, a idéntica conversión, el sistema DGEBA/MXDA proporciona claramente valores superiores para la constante de velocidad controlada por difusión en comparación con

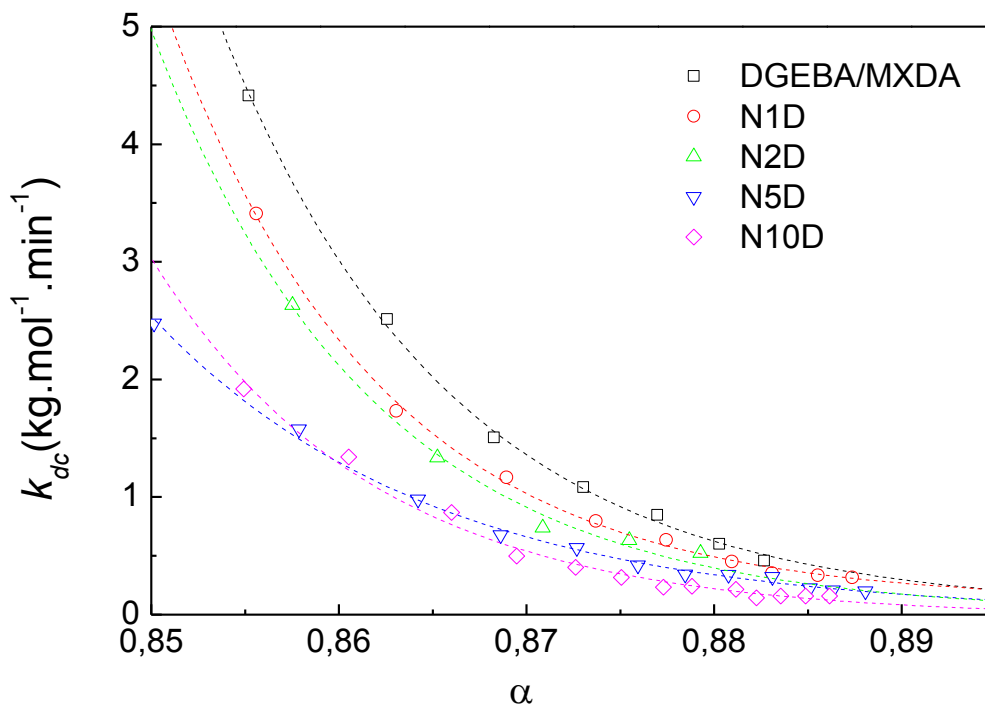
las que se obtiene para los nanocomposites. Además, a medida que aumenta el contenido de sílice el valor de la constante de velocidad controlada por difusión tiende a disminuir. Eso conlleva a pensar que la presencia de las nanopartículas dificulta el desarrollo de la reacción de curado cuando ésta pasa ser controlada por difusión lo que solo puede indicar una rigidización de la red entrecruzada por la presencia de las nanopartículas. En la literatura, se puede encontrar que la presencia de nanorrefuerzos contribuye a acelerar <sup>[21]</sup> o retrasar <sup>[22]</sup> la aparición de la vitrificación pero no se encuentra información sobre la ralentización de la reacción durante la vitrificación. En la figura IV.25 se muestra los ajustes obtenidos cuando se utiliza el valor de  $K_E$  en la zona de altas conversiones para simular el curado.

### **II.5.2. Régimen difusional para los nanocomposites con sílice modificada**

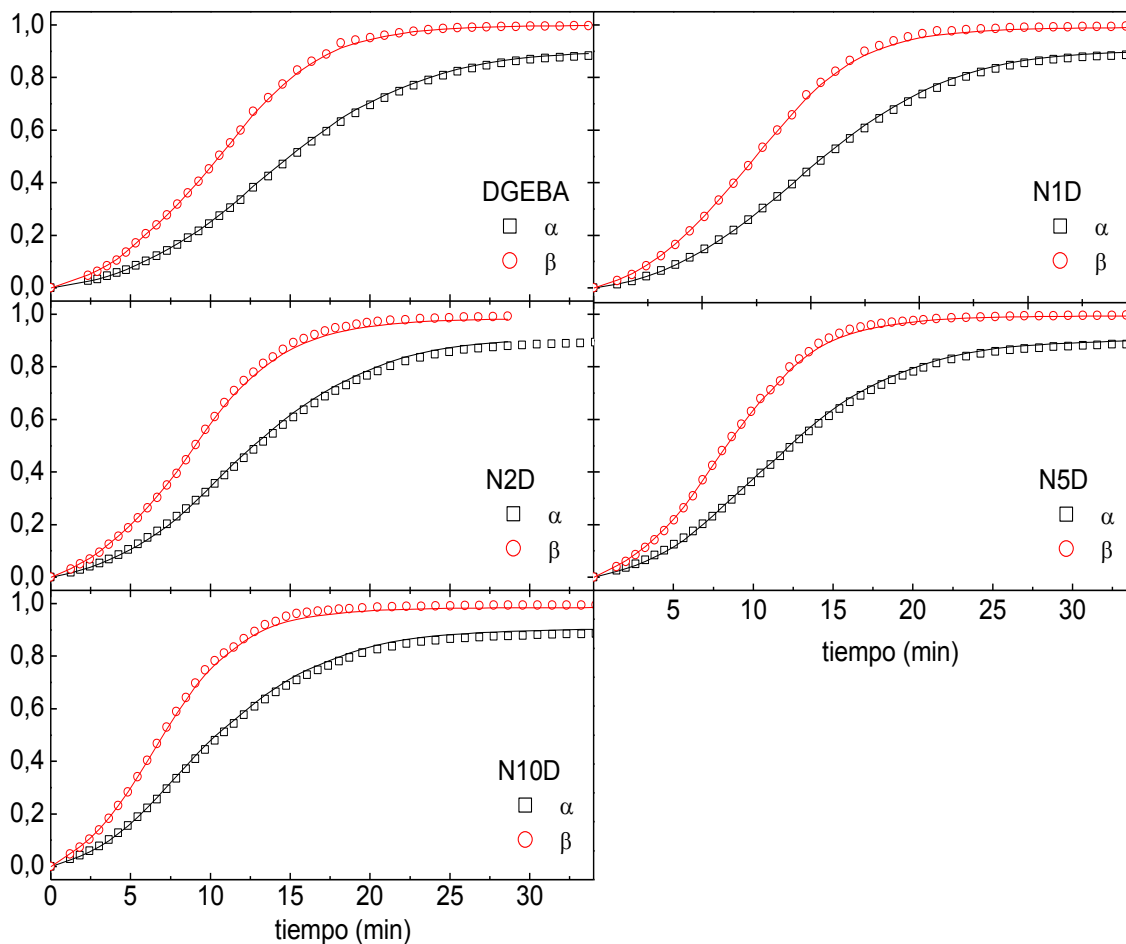
En la figura IV.26 se presentan los valores de  $k_{dc}$  obtenidos en función de la conversión epoxi para sistemas preparados con nanopartículas modificadas superficialmente, con APDMES, GPDMES y jefaminas respectivamente. Exceptuando la muestra N1GDC, la tendencia general es a disminuir  $k_{dc}$  a medida que se incrementa el contenido en nanopartículas, con valores para una misma conversión ligeramente menores a los obtenidos en nanocomposites con nanopartículas sin tratar, en el orden APDMES<GPDMES<jefaminas.

Al calcular el factor de volumen excluido (factor  $f$ ), la disminución de volumen excluido que se observaba, sugería la generación de superficie libre en el material en los estados intermedios de curado que favorecía la reacción al emplear nanosílice, y que este efecto era menos acusado al funcionalizar las nanopartículas por la formación de enlaces interfaciales, todo ello a pesar de las interacciones sin duda favorables que tanto los oligómeros como monómeros tienen con la superficie polar de la sílice. En las etapas finales del curado, con la red prácticamente formada, el valor de  $k_{dc}$  sugiere que la rigidez del material es mayor en la interfase (pues es interfase nanopartículas-matriz lo único que diferencia a unos materiales de otros) y que esa rigidez es mayor cuanto menor es el espaciador empleado y mayor es la densidad de puntos de unión covalente a la red (es decir, a mayor grado de recubrimiento). De nuevo, estas suposiciones tienen una base débil, pues provienen de ajustes a datos experimentales obtenidos por espectroscopia infrarrojo sobre todo el sistema de reacción, y no sobre la interfase, por lo que hace útil y necesario examinar la interfase más en detalle mediante una técnica que informe a nivel local como es la fluorescencia.

Los ajustes a las curvas experimentales empleando el valor de  $k_{dc}$  se presentan en la figura IV.27.

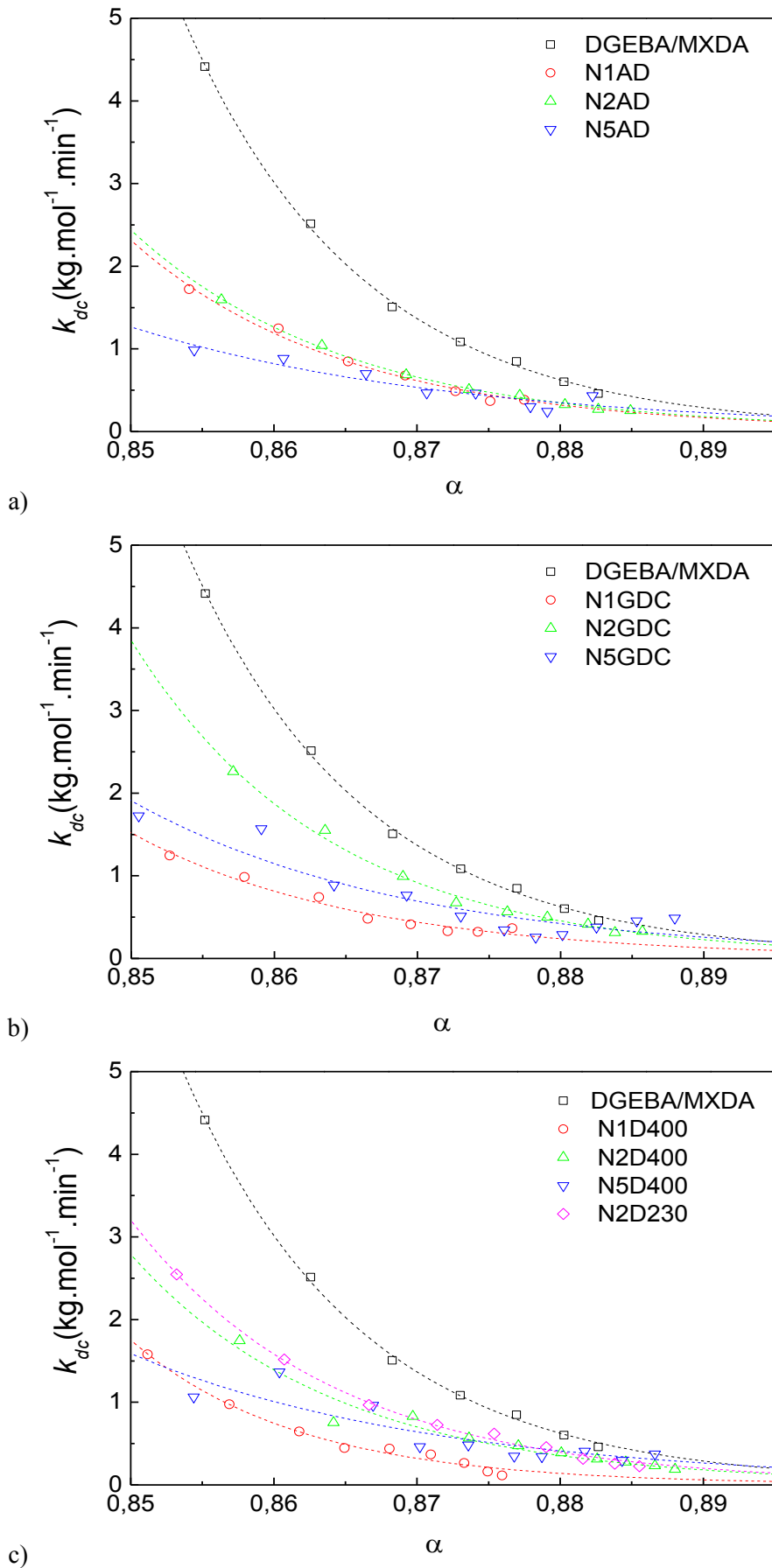


**Figura IV.24:** Constante de velocidad controlada por difusión del proceso autocatalizado  $k_{dc}$  durante la etapa de vitrificación en el sistema DGEBA/MXDA y en los nanocomposites con sílice no tratada.

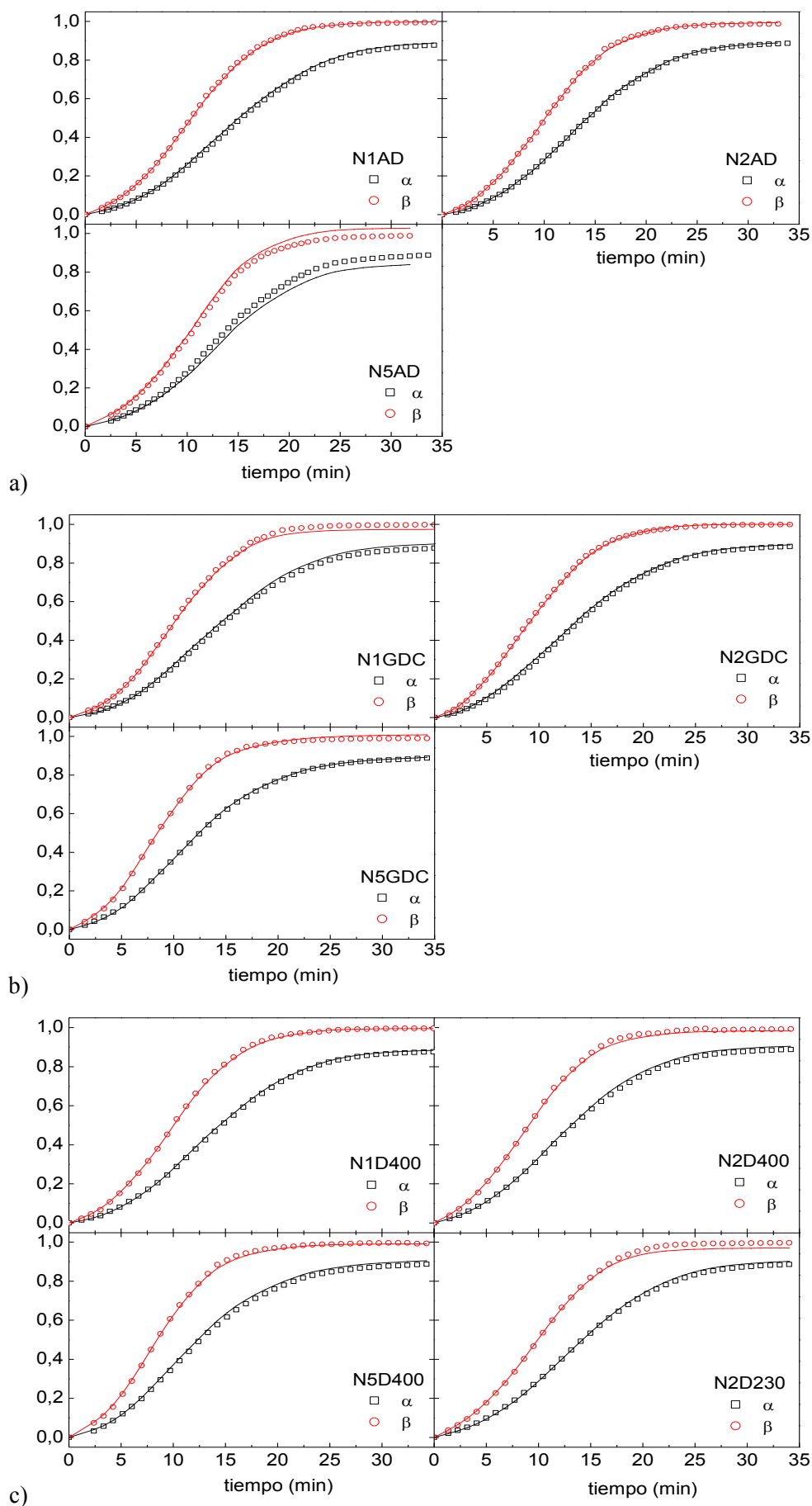


**Figura IV.25:** Ajustes del modelo cinético (línea continua) para los nanocomposites preparados con sílice no modificada, introduciendo la constante de velocidad controlada por difusión del proceso autocatalizado  $k_{dc}$ .





**Figura IV.26:** Constante de velocidad controlada por difusión del proceso autocatalizado,  $k_{dc}$ , frente a la conversión epoxi,  $\alpha$ , durante la etapa de vitrificación para los nanocomposites con sílice modificada con: a) AP-DNS, b) GP-DNSC y c) jefaminas.



**Figura IV.27:** Ajuste del modelo cinético (línea continua) para los diferentes nanocomposites obtenidos con sílice modificada con: a) AP-DNS, b) GP-DNSC y c) jefaminas, introduciendo la constante de velocidad controlada por difusión del proceso autocatalizado  $k_{dc}$ .

### III. Estudio de curado isoterma por espectroscopia de fluorescencia

En este apartado se enfrentaran los datos obtenidos por espectroscopia infrarroja, que describen la evolución de la reacción de curado desde un punto macroscópico, a los datos de espectroscopia de fluorescencia que representan el desarrollo de la reacción de curado a nivel local, según las diferentes ubicaciones del dansilo.

#### III.1. Comportamiento de la emisión fluorescente durante el curado

La espectroscopia de fluorescencia ha sido ampliamente utilizada para investigar procesos de polimerización ya desde los trabajos pioneros de Loufty <sup>[23],[24]</sup> y se ha extendido al estudio de numerosos sistemas así como a las reacciones de polimerización de monómeros acrílicos y de estireno <sup>[25]-[28]</sup> pero también a reacciones de entrecruzamiento de poliuretanos <sup>[29]</sup> y resinas <sup>[30]</sup>. Como se ha mencionado en el capítulo I, es una herramienta muy versátil debido a que la información que suministra, depende de la naturaleza del cromóforo empleado y de su localización en el sistema. El cromóforo puede encontrarse disuelto en la matriz y no participar en la reacción de polimerización (*sonda*) o ser anclado covalentemente al monómero (*marcador*) pero también participar activamente en la polimerización si posee grupos funcionales reactivos <sup>[31]</sup>.

El estudio del curado de resinas epoxi se puede realizar a partir de la emisión fluorescente de moléculas que forman parte de los reactivos <sup>[32]-[34]</sup> y entonces la fluorescencia es intrínseca. La reacción de entrecruzamiento de resinas epoxi se puede seguir también por fluorescencia extrínseca. En este caso, se ha utilizado varias categorías de cromóforos que incluye esencialmente cromóforos capaces de formar excímeros <sup>[35],[36]</sup> o cromóforos que pertenecen a la familia de rotores moleculares <sup>[37]</sup>. Los rotores moleculares representan la categoría de sonda más extendida para el estudio de reacciones de curado <sup>[38]-[41]</sup>.

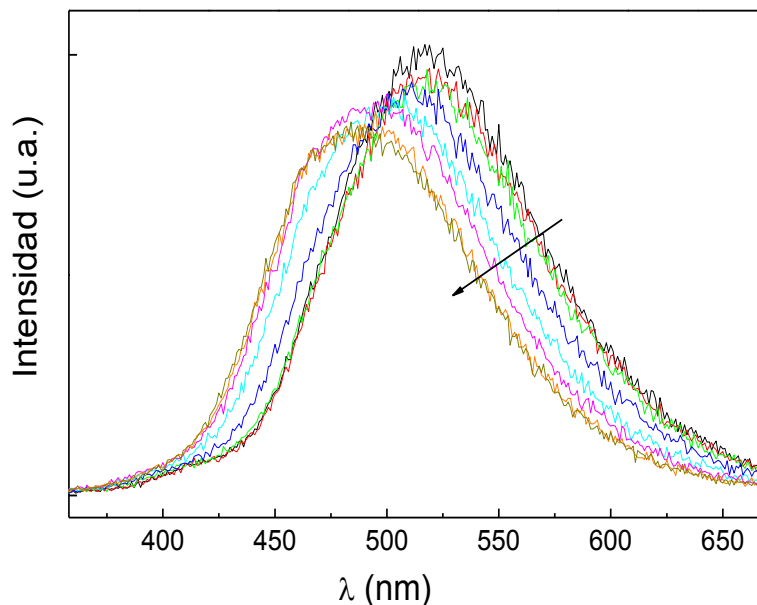
El dansilo pertenece a esta última categoría y las dansilamidas se han empleado para estudiar procesos de polimerización de acrilatos <sup>[42]</sup>, poliuretanos <sup>[29]</sup> y la reacción de entrecruzamiento del DGEBA con diferentes aminas alifáticas <sup>[30]</sup> y poliaminosiloxanos (PAMS) <sup>[20]</sup>.

Generalmente, la intensidad de emisión fluorescente de un cromóforo suele aumentar a lo largo de la reacción de polimerización debido al aumento de la viscosidad del medio, que va acompañada de una disminución de volumen libre. El medio se hace cada vez más rígido, inhibiendo progresivamente los movimientos del cromóforo por lo que los procesos no radiativos se hacen menos eficientes y, como consecuencia, se observa un aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia.

En el caso de utilizar cromóforos solvatocrómicos, el aumento de la intensidad fluorescente se acompaña de un desplazamiento del espectro de emisión hacia el azul, es decir hacia longitudes de ondas menores (mayores energías). A medida que la reacción de polimerización progresa, el aumento de la rigidez y la disminución del volumen libre impiden o ralentizan la estabilización del momento dipolar del estado excitado por interacción con el medio ya que el acoplamiento de los momentos dipolares es más difícil.

En la figura IV.28 se muestran los espectros de emisión fluorescente del DNS anclado a MXDA durante el curado con DGEBA. A medida que la reacción de entrecruzamiento se desarrolla, se observa un desplazamiento del espectro de emisión hacia longitudes de ondas menores como era de esperar. Sin embargo, se observa una disminución de la intensidad fluorescente no constante a lo largo del curado. Este comportamiento se ha observado en todas las muestras, independientemente de la localización del cromóforo (matriz ó interfase), del aducto que forma el DNS y de la eventual presencia de nanopartículas de sílice por lo que se descarta que este fenómeno sea debido a la presencia de enlaces de hidrogeno. En todos los casos, se observa una disminución de la intensidad fluorescente inicial (en torno al  $24 \pm 11\%$  para el conjunto de muestras) durante aproximadamente los diez primeros minutos de reacción. A partir de

este tiempo, la intensidad fluorescente presenta pequeñas variaciones y se mantiene globalmente estable. El cloruro de dansilo ha sido ampliamente utilizado como cromóforo para seguir el curado del DGEBA con varias aminas alifáticas de diferentes funcionalidades <sup>[30]</sup>: n-butilamina (nBA,  $f = 2$ ), N,N'-dimetiletilendiamina (DMEDA,  $f = 2$ ), N-metiletilendiamina (MEDA,  $f = 3$ ) y etilendiamina (EDA,  $f = 4$ ), observándose en esos sistemas un aumento global de la intensidad de fluorescencia durante la reacción de curado, por lo que la disminución observada en el presente estudio podría deberse a la naturaleza de la amina empleada, MXDA, que pese a ser alifática presenta un anillo aromático.



**Figura IV.28:** Evolución del espectro de emisión del dansilo durante el curado del DGEBA con la MXDA ( $\lambda_{exc}=350nm$ ).

La disminución de la intensidad fluorescente durante una reacción de polimerización también ha sido de hecho observada, aunque en muy pocos sistemas: en poliuretanos con dansilo <sup>[29]</sup>, en resinas fenólicas bicomponentes <sup>[43]</sup>, en DGEBA curado con jefamina D400 monitorizado por la fluorescencia del 1,6-difenyl-1,3,5-hexatrieno (DPH) <sup>[44]</sup> y en DGEBA curado con polioxipropilendiamina (PPO) ó polioxietilendiamina (PEO) <sup>[34]</sup> siguiendo la fluorescencia intrínseca de ambos sistema. En el caso de los curados del DGEBA con D400, PPO ó PEO, la disminución de la intensidad de fluorescencia durante el curado se ha explicado por fenómenos de *quenching* debido a la presencia de átomos de oxígeno ó de las aminas. Una posible explicación a la disminución de la intensidad de fluorescencia durante los curados de las muestras, es un fenómeno de *quenching* por transferencia de electrones fotoinducida (PET, *photoinduced electron transfer*) entre el dansilo y la MXDA. En los sistemas enumerados anteriormente, donde se ha utilizado el dansilo para seguir el curado del DGEBA con diferentes aminas alifáticas, no se ha mencionado la eventual posibilidad de *quenching* por las aminas probablemente porque este fenómeno no prevalece sobre el aumento de la viscosidad que es el origen del aumento en la intensidad de fluorescencia. La presencia de un anillo aromático en la MXDA incrementa su poder de *quenching* debido a que contribuye a incrementar la densidad electrónica y su propensión a dar electrones. De hecho, se ha observado PET en dendrímeros formados entre moléculas de dansilo y 1,4-fenilendiamina <sup>[45]</sup>. Se ha reportado también PET entre aminas secundarias y terciarias y diferentes cromóforos <sup>[46]-[48][46],[47]</sup>. En el sistema DGEBA/MXDA-DNS se observa por tanto una región inicial a tiempos muy cortos, en los que el sistema presenta una viscosidad relativamente baja lo que facilita la transferencia electrónica entre el dansilo y la MXDA y por lo tanto contribuye a disminuir la intensidad fluorescente y este fenómeno prevalece sobre el aumento de viscosidad. A partir de un cierto tiempo, que coincide con el comienzo de la aparición de aminas terciarias, se alcanza una zona estabilización del valor de la intensidad de

fluorescencia. Aunque la amina terciaria tiene más capacidad de *quenching* que la amina primaria o secundaria <sup>[49]</sup>, también provoca un aumento de la viscosidad en el sistema que compensa el fenómeno de *quenching* debido a que genera puntos de ramificación primero y reticulación después.

Debido a la complejidad de estos fenómenos, se ha decidido prescindir de la intensidad de fluorescencia integrada como parámetro fotofísico y analizar el curado mediante el análisis de la energía de emisión promedio obtenida a partir del primer momento del espectro de emisión, el que hemos llamado parámetro  $\langle v \rangle$  en el capítulo I. El valor inicial de  $\langle v \rangle$  de las muestras curadas con MXDA es inferior a los que se obtienen para el dansilo al curar el DGEBA con otras aminas alifáticas <sup>[30]</sup> y el desplazamiento hacia longitudes de ondas menores durante el curado es más amplio lo que favorece la hipótesis de la generación de PET que genera la emisión de un complejo de transferencia de carga.

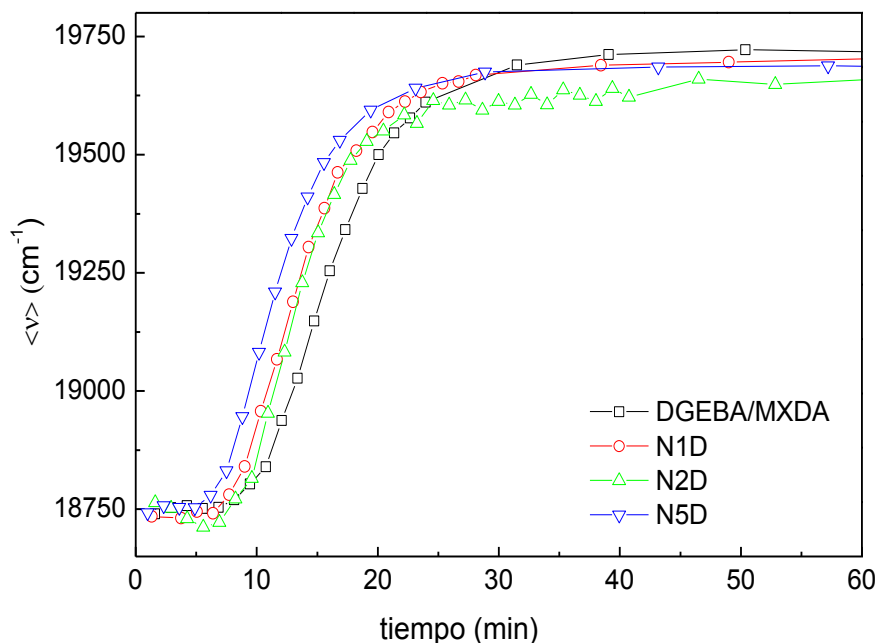
### III.2. Seguimiento del curado por Fluorescencia

#### III.2.1. Sistemas con el dansilo en la matriz: DGEBA/MXDA y nanocomposites con sílice no modificada

En la figura IV.29 se muestra la variación de  $\langle v \rangle$  en función del tiempo de reacción de curado del sistema DGEBA/MXDA y de los diferentes nanocomposites basados en sílice no tratada, observándose curvas con el mismo hábito característico en todos los casos: un incremento brusco en el parámetro  $\langle v \rangle$  no inmediato, sino tras un período inicial constante, hasta llegar a un valor final también constante de forma gradual. En todos estos casos, el cromóforo se encuentra en la matriz epoxi, siempre anclado inicialmente a un monómero de MXDA mediante un enlace sulfonamida estable. El valor del  $\langle v \rangle$  inicial y final durante el curado ( $\langle v \rangle_i$  y  $\langle v \rangle_f$ ) y el intervalo de variación  $\Delta \langle v \rangle = \langle v \rangle_f - \langle v \rangle_i$  se encuentran recogidos en la tabla IV.12. Como se puede observar, el valor inicial y final de  $\langle v \rangle$ , en torno a  $18750\text{cm}^{-1}$  y  $19700\text{cm}^{-1}$  respectivamente, y por tanto también el intervalo total  $\Delta v$ , son prácticamente coincidentes en todas las muestras, independientemente de la presencia o no, y de la cantidad de nanorrefuerzo presente. La ausencia de cambios relevantes en la variación del valor de  $\langle v \rangle$  muestra que la presencia de nanopartículas de sílice no afecta sustancialmente al comportamiento fotofísico del dansilo cuando está unido a la MXDA en el seno de la matriz. Sin embargo, se puede observar que el salto en el valor de  $\langle v \rangle$  no sucede al mismo tiempo de reacción en todas las muestras, reflejando la aceleración que provoca la presencia de nanopartículas ya que el incremento del valor de  $\langle v \rangle$  se desplaza a tiempos más cortos en la presencia de sílice. Por tanto, las mayores diferencias en el parámetro fotofísico entre las diferentes muestras se producen a tiempos intermedios, en los que de acuerdo a la gráfica conversión/tiempo por FTIR (figura IV.7) también se dan los mayores cambios en la conversión global debido al efecto catalítico que tiene la presencia del nanorrefuerzo. Por tanto, resulta de mayor utilidad representar la variación del  $\langle v \rangle$  con la conversión.

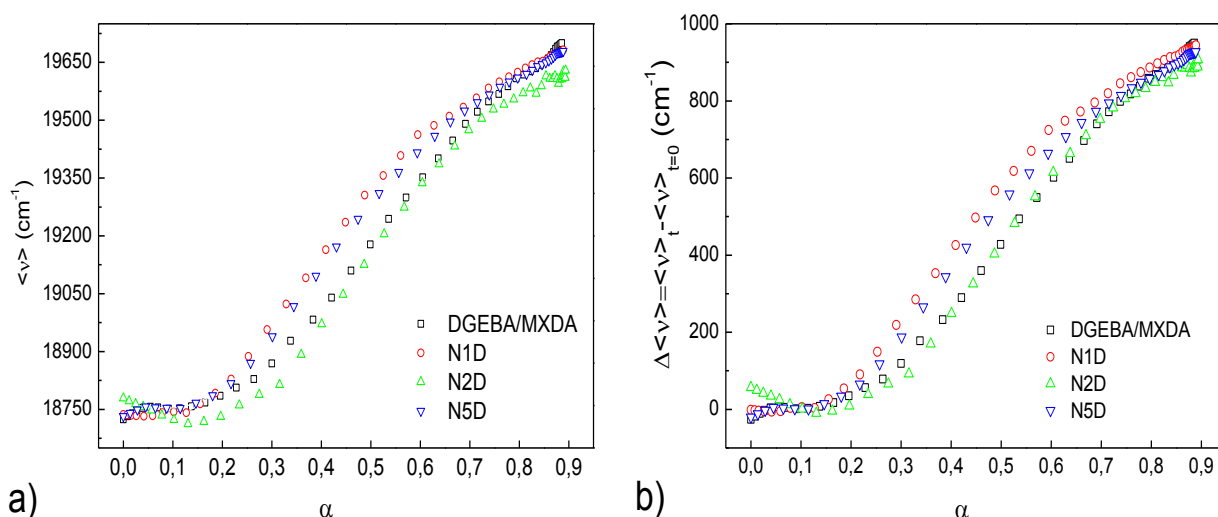
**Tabla IV.12:** Valores de  $\langle v \rangle$  al inicio y final de la reacción de curado e intervalo  $\Delta v$  para el sistema DGEBA/MXDA y los nanocomposites con sílice no modificada.

Muestra	$v_i$	$v_f$	$\Delta v$
DGEBA/MXDA	$18750 \pm 7$	$19721 \pm 3$	$971 \pm 10$
N1D	$18738 \pm 10$	$19699 \pm 7$	$961 \pm 17$
N2D	$18736 \pm 21$	$19649 \pm 9$	$913 \pm 30$
N5D	$18752 \pm 6$	$19688 \pm 3$	$936 \pm 9$



**Figura IV.29:** Evolución de  $\langle \nu \rangle$  durante el tiempo de la reacción de curado del sistema DGEBA/MXDA y de los diferentes nanocomposites basados en sílice no tratada.

En la figura IV.30 se ha representado el valor de  $\langle \nu \rangle$  (absoluto y como incremento respecto al valor inicial a tiempo cero) frente a la conversión macroscópica epoxi de cada material obtenida por FTIR. Para conversiones epoxi inferiores a 0,20, la variación de  $\langle \nu \rangle$  es mínima y puede considerarse constante y equivalente en todas las muestras. Es decir, el cromóforo no es capaz de detectar cambios apreciables en su entorno hasta que la conversión supera aproximadamente el 20%. Para conversiones muy altas, superiores a 0,80, cuando la reacción de curado pasa de ser controlada químicamente a un control mixto con difusión, la emisión del dansilo no muestra tampoco diferencias importantes entre las diferentes muestras, aunque debe destacarse que el cromóforo es capaz de detectar la densificación de la muestra durante la vitrificación ( $\langle \nu \rangle$  no alcanza un valor máximo sino que aumenta en todo el intervalo analizado). A conversiones intermedias, los cambios de comportamiento de la emisión fluorescente entre las diferentes muestras son más apreciables. Así, para conversiones intermedias las diferencias entre el valor de  $\langle \nu \rangle$  entre muestras pueden superar los  $100 \text{ cm}^{-1}$  a igual conversión, pero con un hábito similar.



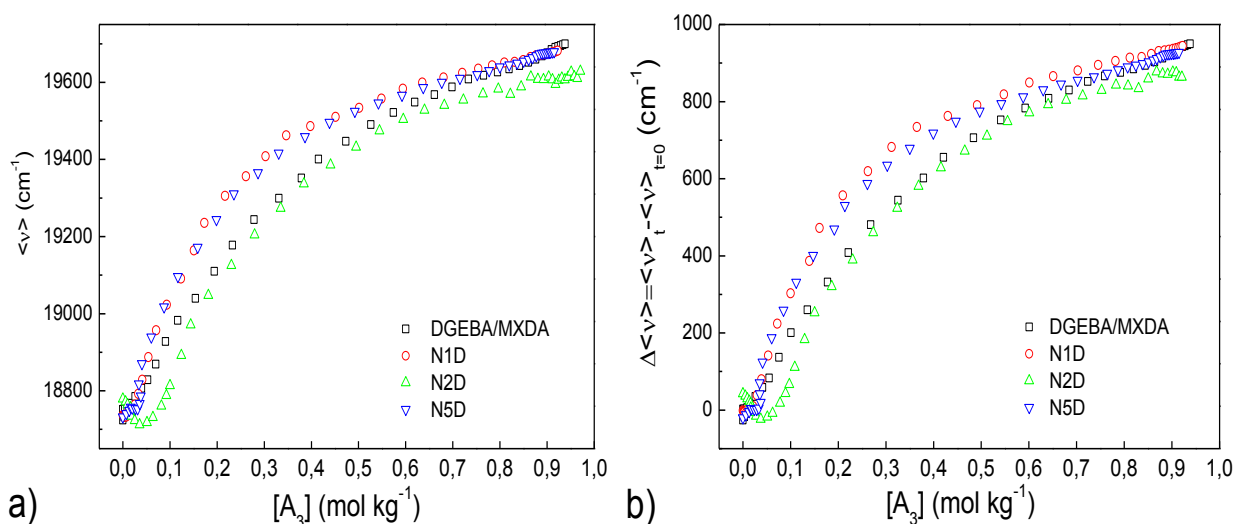
**Figura IV.30:** a) Evolución de  $\langle \nu \rangle$  y b) incremento de  $\langle \nu \rangle$  en relación con el valor inicial en función de la conversión de grupo epoxi,  $\alpha$ , del sistema DGEBA/MXDA y de los diferentes nanocomposites basados en sílice no tratada.

Aparentemente, parece que la presencia de sílice acelera la respuesta del DNS a igual conversión macroscópica aunque el efecto solo se ha observado en dos de las tres muestras con nanorrefuerzo. El incremento en el  $\langle v \rangle$  con la conversión es más rápido en el caso de las muestras N1D y N5D que en el caso de la muestra sin nanorrefuerzo y N2D. Se ha reportado en materiales compuestos el fenómeno de segregación preferencial de la amina en la superficie polar del refuerzo <sup>[16],[17]</sup>. No resulta descartable que el DNS anclado a la amina se acumule en la interfase con el nanorrefuerzo, si bien debe ser solo parcialmente porque los cambios observados son muy inferiores a los que se obtienen cuando el dansilo está localizado con seguridad (covalentemente) en la interfase, que se presentan más adelante. Por tanto, dos efectos antagónicos sobre el comportamiento del dansilo son posibles debido a los diferentes entornos en los que puede estar localizado. Por una parte, la difusión de la amina a la interfase genera composiciones no estequiométricas en la matriz (un exceso de epoxi y déficit de amina). Con déficit de amina es lógico que la formación de amina terciaria, que es la responsable de la reticulación, pueda adelantarse. Esta alteración de la dinámica de formación de red, por pequeña que sea, puede provocar que el marcador presente valores de  $\langle v \rangle$  mayores (mayor energía de emisión) en unas muestras que otras a una conversión epoxi macroscópica equivalente, porque esa conversión macroscópica se corresponde con diferentes grados de reticulación o ramificación en la matriz. No obstante, las aminas marcadas con dansilo también pueden migrar a la superficie, en cuyo caso el marcador se encontrará en un entorno con mayor polaridad y diferente movilidad. Al aumentar la polaridad local, el valor de  $\langle v \rangle$  debería disminuir debido a una mejor relajación del estado excitado del dansilo, lo que llevaría a observar un valor inferior de  $\langle v \rangle$  para idéntica conversión macroscópica respecto de la muestra sin nanorrefuerzo. Ambos efectos sobre la emisión del dansilo serán más importantes cuanto mayor superficie interfacial se genere, es decir, cuanto más cantidad de nanorrefuerzo bien dispersado esté presente en el sistema, si bien la generación de estequiometrías deficitarias en amina en la matriz afecta a todas las moléculas del marcador y solo aquellas adsorbidas en la interfase detectarán un cambio de polaridad local. De la observación de la figura IV.30, ambos efectos parecen observarse. Para el 1% de nanorrefuerzo, la cantidad de interfase generada es pequeña. El hecho de que el  $\langle v \rangle$  sea similar, y que incluso aumente más con la conversión que el del sistema sin nanorrefuerzo, hace pensar que la fracción de dansilo en las proximidades de la interfase debe ser bastante minoritaria. El porcentaje de moléculas de dansilo en la interfase polar debe de aumentar al incrementar la cantidad de nanorrefuerzo al 2%, con lo que el  $\langle v \rangle$  resulta inferior en todo el intervalo de conversiones y el efecto no estequiométrico resulta enmascarado. Para un 5% de nanorrefuerzo el comportamiento es similar al de la muestra con un 1% de nanorrefuerzo, lo que parece indicar un fenómeno de agregación y peor dispersión de las nanopartículas, con una menor superficie interfacial por tanto. La observación en el análisis del curado por FTIR del incremento observado en la constante de velocidad autocatalítica con el incremento en el contenido en nanopartículas debido a la segregación de la amina en la interfase y el consiguiente incremento local de la concentración de la resina epoxi está de acuerdo con esta interpretación del comportamiento de la emisión del marcador fluorescente.

Finalmente, en la figura IV.31 se presenta la variación del  $\langle v \rangle$  para estas muestras en función de la concentración global de amina terciaria en el sistema determinada por FTIR. Se observa claramente la influencia de la creación de puntos de reticulación en la respuesta fotofísica del marcador, al no observarse período de inducción tan marcado como con la conversión epoxi. De nuevo en las muestras N1D y N5D el valor de  $\langle v \rangle$  es mayor a igual concentración de amina terciaria, lo que puede interpretarse de nuevo con la generación de estequiometrías con exceso de resina en el seno de la matriz. La muestra N2D presenta valores de  $\langle v \rangle$  inferiores, incluso al sistema sin nanorrefuerzo, que hemos interpretado debido a que una fracción importante de las moléculas del marcador están en la interfase más polar, y emiten con una menor energía promedio, efecto no observado en la muestra N5D por la agregación del nanorrefuerzo antes mencionada.

Podemos concluir que, aunque en principio el marcador está localizado en estas muestras siempre en la matriz, la migración y difusión libre de la MXDA, a la que el dansilo está anclado, durante el curso de la preparación y curado del nanocomposite, no permite determinar con claridad el comportamiento fotofísico

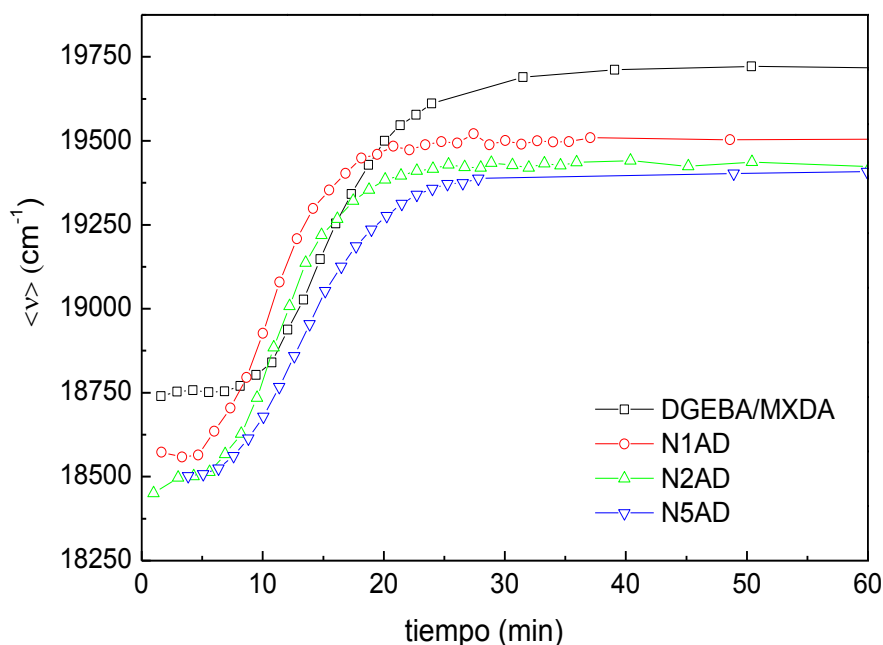
del marcador, al desconocer con seguridad su localización. Su comportamiento será el promedio del observado en todos los posibles entornos, más próximos o alejados del nanorreforzo, en los que se encuentre. Por ello, cobra importancia estudiar el comportamiento del marcador en entornos fijos y definidos en la interfase.



**Figura IV.31:** a) Evolución de  $\langle \nu \rangle$  y b) incremento de  $\langle \nu \rangle$  en relación con el valor inicial en función de la conversión de grupo epoxi,  $\alpha$  del sistema DGEBA/MXDA y de los diferentes nanocomposites basados en sílice no tratada.

### III.2.2. Nanocomposites basados en sílice modificada con AP-DNS

En la figura IV.32 está representado la variación de  $\langle \nu \rangle$  durante la reacción de curado de los nanocomposites basados en nanopartículas de sílice tratada superficialmente con APDMES en los que el dansilo se encuentra en la interfase marcando el silano. A título de comparación, se ha añadido la variación de  $\langle \nu \rangle$  para el sistema DGEBA/MXDA sin nanopartículas donde el dansilo se encuentra en la matriz anclado a la MXDA. En la tabla IV.13 se presentan los principales parámetros obtenidos de estas curvas.



**Figura IV.32:** Evolución de  $\langle \nu \rangle$  durante el tiempo durante el curado del sistema DGEBA/MXDA y de los nanocomposites basados en sílice tratada con AP-DNS.



**Tabla IV.13:** Valores de  $\langle v \rangle$  al inicio y final de la reacción de curado e intervalo de variación,  $\Delta v$  para los nanocomposites preparados con sílice modificada con AP-DNS.

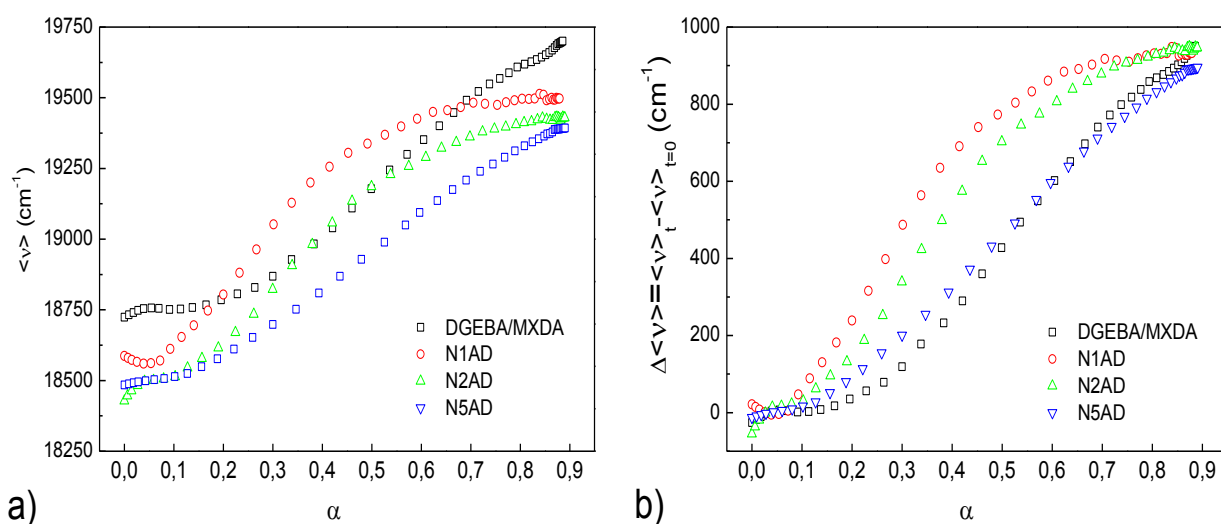
Muestra	$v_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$v_f$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta v$ (cm <sup>-1</sup> )
DGEBA/MXDA	18750 ± 7	19721 ± 3	971 ± 8
N1AD	18565 ± 7	19505 ± 2	940 ± 9
N2AD	18483 ± 28	19437 ± 8	954 ± 36
N5AD	18436 ± 10	19393 ± 5	957 ± 15

En este caso y antes de iniciar la reacción de curado, se observan claras diferencias en el valor de  $\langle v \rangle$  inicial,  $v_i$ , entre las diferentes muestras. Cuando el dansilo se encuentra unido al APDMES anclado en la superficie de las nanopartículas, se obtiene un valor inicial de  $\langle v \rangle$  menor que el observado cuando el cromóforo está unido a la MXDA en la matriz. La disminución de  $\langle v \rangle$  tiene que deberse a diferencias en el entorno del cromóforo, bien de rigidez, bien de polaridad, o a ambos factores. Estando el APDMES unido a las nanopartículas de sílice, la movilidad debe ser reducida y el acoplamiento del dansilo con el medio debería estar dificultado lo que en principio generaría un aumento de  $\langle v \rangle$ . Al observar el fenómeno contrario, la única posibilidad es que el entorno en el cual se encuentra el dansilo sea diferente al de la matriz. La interfase parece ser un medio más propicio a la relajación del aducto AP-DNS y eso puede ser debido a numerosos factores: aumento del volumen libre en la interfase (rotura de la continuidad de la red, obviamente solo aplicable al estado final cuando el material está curado), absorción preferencial del endurecedor en la superficie o, sobre todo, una mayor polaridad de la zona interfacial debido a los grupos hidroxilos de la sílice.

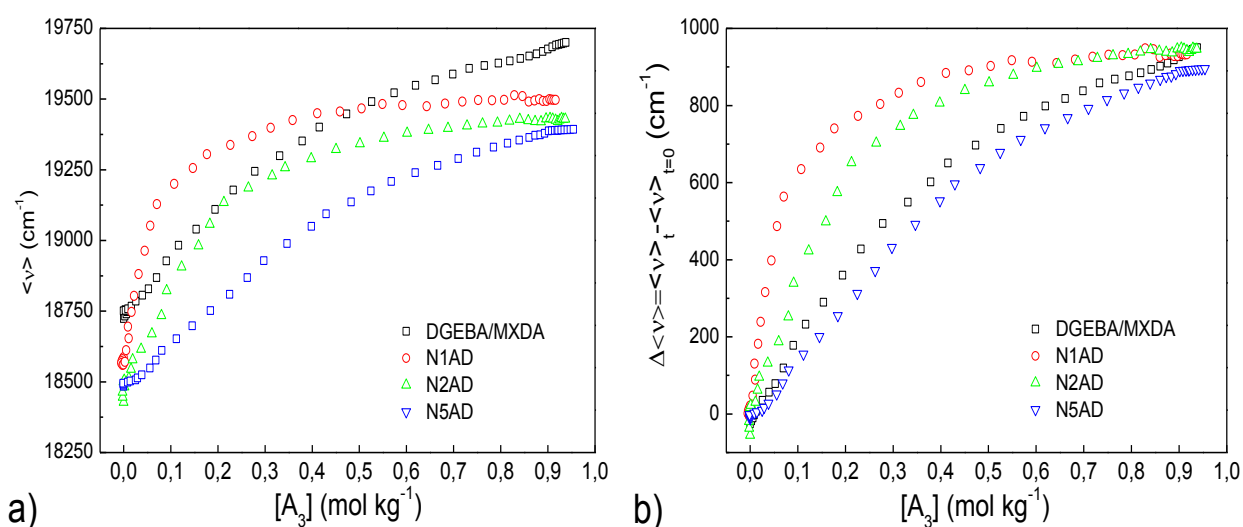
La reacción de curado provoca un aumento de  $\langle v \rangle$ , que en el caso de los nanocomposites ocurre a tiempos más cortos, de forma similar a como sucede a la conversión, y sin embargo la variación total de  $\langle v \rangle$  durante el proceso de curado es muy similar a la observada cuando el dansilo se encuentra en la matriz. Como las conversiones límite alcanzadas en todas las muestras son similares, las diferencias  $\Delta \langle v \rangle$  entre el estado inicial (monómeros) y final (red entrecruzada) parecen reflejar que el dansilo responde de forma similar en todos los casos al incremento de rigidez del sistema, aunque el valor absoluto de  $\langle v \rangle$  sea diferente y refleje un entorno diferente. Esta apreciación estaría de acuerdo con los resultados presentados anteriormente para las muestras con nanorrefuerzo pero con el cromóforo situado en la matriz, y dan pie a suponer que las diferencias observadas entre unas muestras y otras en los estados inicial y final (únicos en los que la conversión es la misma con seguridad) se deben a las diferencias de composición en el entorno del dansilo y no a la rigidez del medio que debería ser muy parecida para grados de conversión epoxi similares.

En las figuras IV.33 y IV.34 se representa el valor de  $\langle v \rangle$  frente a la conversión epoxi y la concentración de amina terciaria respectivamente, para cada nanocomposite. Cuando el dansilo se encuentra en la matriz, el valor de  $\langle v \rangle$  empieza a incrementarse de forma apreciable solo para conversiones epoxi en torno a 0,20 que coinciden con la aparición sustancial de amina terciaria. Sin embargo, cuando el cromóforo se encuentra en la interfase el aumento gradual de  $\langle v \rangle$  se adelanta hasta conversiones epoxi en torno al 0,10 o incluso menores. Esta respuesta del marcador, más rápida en la interfase, solo puede significar que la reacción y la formación de red son más rápidas en la superficie de las nanopartículas, es decir, no solo se aprecia el efecto catalítico de la sílice sino que también se confirma que la formación de red en la interfase es más rápida. Además, el marcador no solo detecta cambios a conversiones más tempranas sino que

también se estabiliza su emisión más rápidamente, llegando a un valor casi constante, al contrario de lo observado en la matriz, en la que no parecía alcanzarse un límite durante todo el proceso de curado. En las muestras N1AD y N2AD, el valor de  $\langle \nu \rangle$  empieza a estabilizarse para conversión epoxi en torno al 0,60, a partir de la que la pendiente  $\Delta \langle \nu \rangle - \alpha$  es muy pequeña, aunque ese efecto no se aprecia para la muestra N5AD en la que la emisión del dansilo sigue un comportamiento más parecido al observado cuando está en la matriz. Es decir, en la interfase la reacción es más rápida y si la sonda deja de percibir cambios es que se ha alcanzado antes una configuración de la red termoestable en la que el tiempo de relajación de la red debe ser igual o superior al tiempo de vida del cromóforo impidiendo su relajación. En otras palabras, el límite de detección de la sonda, que debe corresponderse con elevadas conversiones de acuerdo al comportamiento observado en la matriz, se alcanza en la interfase muy pronto, y a partir de ahí, el incremento macroscópico de la conversión no altera el comportamiento fotofísico del dansilo en un entorno muy rígido. Este efecto parece atenuarse con el incremento en nanorrefuerzo y en todo caso no es visible para la muestra con un 5% de nanopartículas en el material.



**Figura IV.33:** a) Evolución de  $\langle \nu \rangle$  y b) incremento de  $\langle \nu \rangle$  con la conversión de grupos epoxi,  $\alpha$ , del sistema DGEBA/MXDA y de los nanocomposites con sílice tratada con AP-DNS.



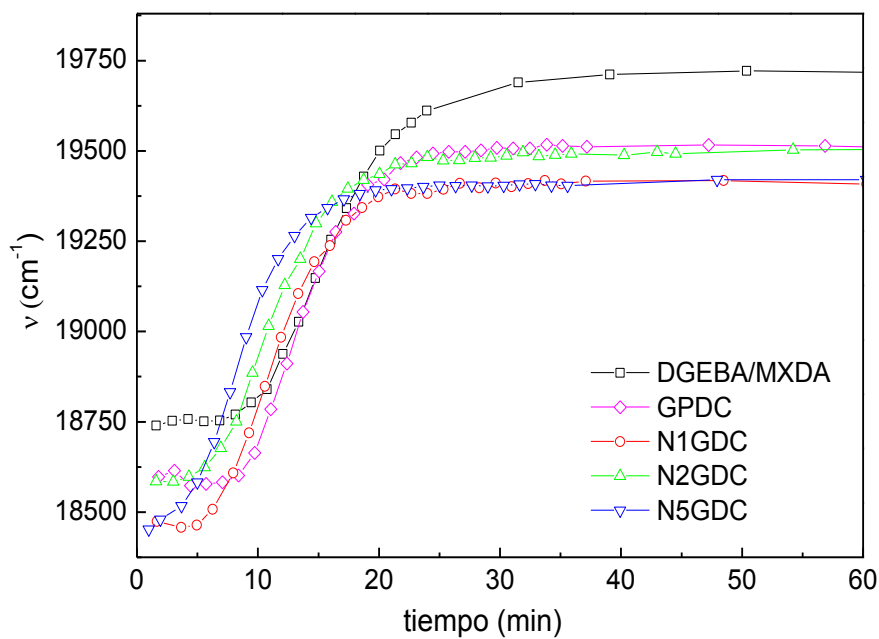
**Figura IV.34:** a) Evolución de  $\langle \nu \rangle$  b) incremento de  $\langle \nu \rangle$  con la conversión de grupo epoxi,  $\alpha$ , del sistema DGEBA/MXDA y de los nanocomposites con sílice tratada con AP-DNS.

Si se analiza el incremento de  $\langle \nu \rangle$  en relación con su valor al inicio de la reacción de curado frente a la concentración de amina terciaria (figura IV.34) se pueden apreciar enormes diferencias cuando el dansilo

está localizado en la interfase con incrementos muy bruscos desde el inicio de la reacción de curado, reflejando que la reacción interfacial se desarrolla en un intervalo de tiempos característicos muy inferior al del conjunto de la matriz. La generación de amina terciaria debe por tanto empezar mucho antes en el entorno de la interfase como era de esperar. No obstante, se observó por FTIR que cuando la sílice es tratada superficialmente el papel catalítico de los grupos hidroxilos es inhibido en parte por lo se puede aventurar que se habría obtenido un incremento todavía más brusco si hubiera sido posible localizar con certeza el cromóforo en la superficie de la sílice no tratada. Por el contrario, al localizar el cromóforo en entornos más alejados de la superficie, lo que será analizado a continuación, este incremento debería ser más gradual.

### III.2.3. Nanocomposites basados en sílice modificada con GP-DNSC

La figura IV.35 presenta las variaciones de  $\langle \nu \rangle$  durante la reacción de curado de los nanocomposites basados en nanopartículas tratadas superficialmente con GPDMES marcado con dansilcadaverina (DNSC). Debido a la diferencia entre DNS y DNSC se ha analizado también el curado de un sistema modelo en el que el aducto GP-DNSC fue dispersado a baja concentración en la matriz DGEBA/MXDA en ausencia de nanopartículas de sílice (muestra notada M-GPDC). En la tabla IV.14 se resumen los principales parámetros correspondientes a la variación de  $\langle \nu \rangle$ .



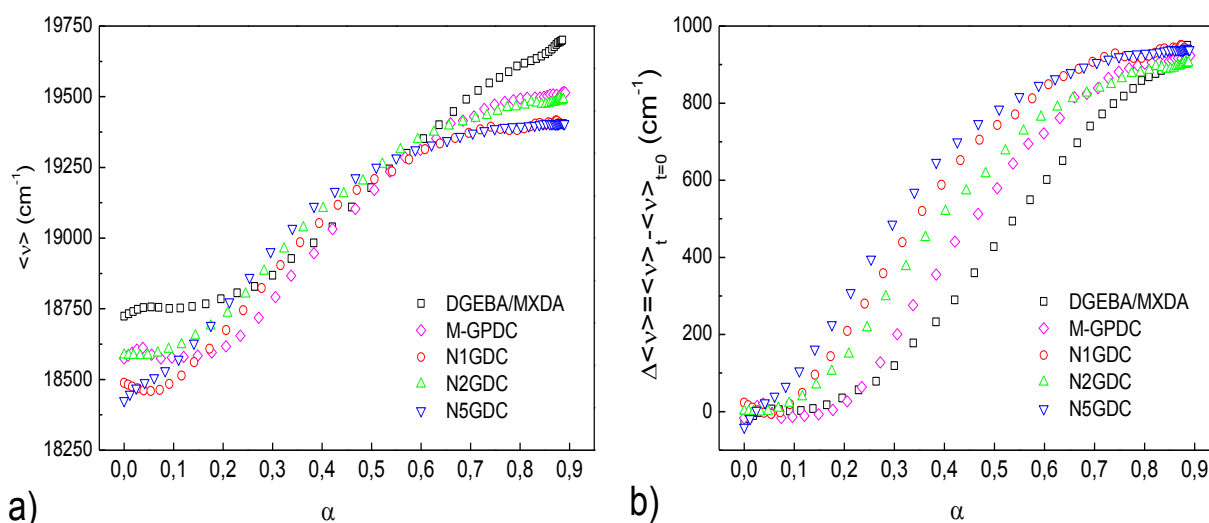
**Figura IV.35:** Evolución de  $\langle \nu \rangle$  durante el curado del sistema DGEBA/MXDA y de los nanocomposites basados en sílice modificada con GP-DNSC así como de la muestra M-GPDC.

**Tabla IV.14:** Valores de  $\langle \nu \rangle$  al inicio y final de la reacción de curado e intervalo  $\Delta \nu$  para los nanocomposites basados en sílice modificada con GP-DNSC y para la muestra M-GPDC.

Muestra	$\nu_i$	$\nu_f$	$\Delta \nu$
M-GPDC	$18591 \pm 19$	$19512 \pm 4$	$921 \pm 23$
N1GDC	$18465 \pm 8$	$19411 \pm 6$	$946 \pm 14$
N2GDC	$18585 \pm 1$	$19501 \pm 5$	$916 \pm 6$
N5GDC	$18466 \pm 19$	$19416 \pm 8$	$950 \pm 27$

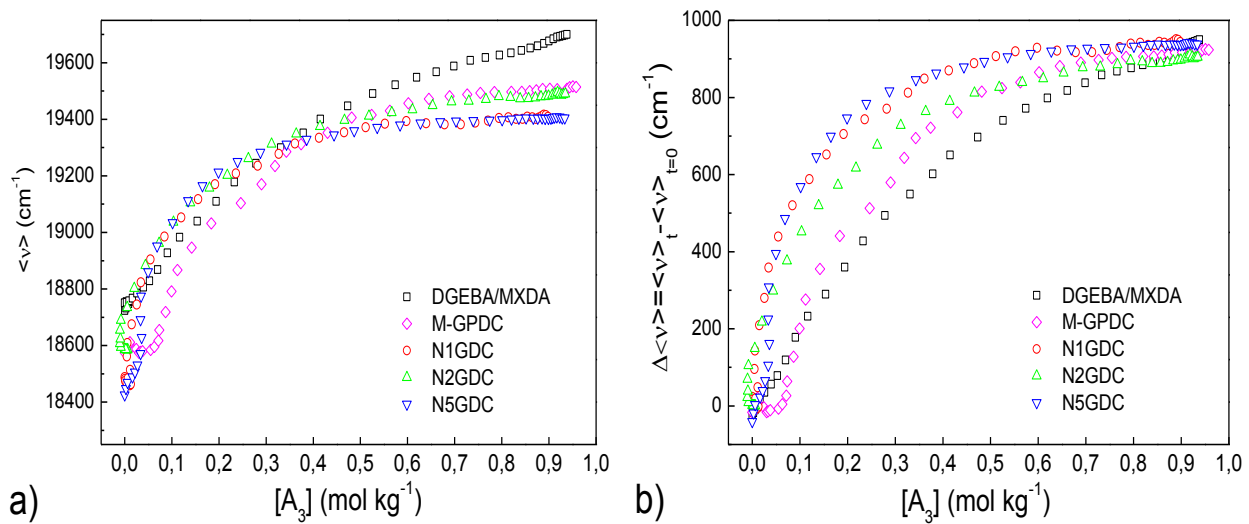
Al inicio de la reacción de curado, se puede observar que el valor de  $\langle \nu \rangle$  asociado a la emisión del dansilo unido a la MXDA es mayor que para el aducto GP-DNSC, con el cromóforo situado en la matriz epoxi. El aducto con el silano presenta una cadena más larga y flexible que el aducto MXDA-DNS y podría justificar la diferencia en la energía de emisión. Cuando la DNSC está anclada al nanorrefuerzo a través del aducto con GPDMES injertado, también se observa una emisión de menor energía, que podría deberse a un entorno más polar interfacial o a la mayor flexibilidad de cadena que le aporta la cadena a la que está anclado el cromóforo. En la tabla IV.14 se observa que la variación total durante el curado  $\Delta \langle \nu \rangle$  es muy parecida para todas las muestras, mostrando así que el cambio en la emisión del dansilo se debe fundamentalmente al aumento de rigidez en el sistema.

La variación de  $\langle \nu \rangle$  con la conversión se muestra en la figura IV.36. Cuando la dansilcadaverina se encuentra en la matriz, el comportamiento es parecido al observado cuando se monitorizaba el curado en la matriz con MXDA-DNS, con un período de inducción hasta conversiones próximas a 0,20. Sin embargo, cuando la dansilcadaverina se encuentra en la interfase como marcador,  $\langle \nu \rangle$  proporciona valores notablemente diferentes con un aumento claro a conversiones por debajo de 0,10, seguido de una estabilización a conversiones elevadas no observada cuando el marcador está en la matriz. Los argumentos dados para nanocomposites con sílice modificada con AP-DNS son totalmente válidos para estas muestras. Todo parece indicar una reacción más rápida en la interfase, en la que la reticulación comienza a aparecer antes y la red se fija también antes. Y esto sucede a pesar de que la cadena mediante la que se encuentra anclado el cromóforo a la nanopartícula es sensiblemente más grande, al pasar de 4 enlaces covalentes en el aducto AP-DNS a 13 en el aducto GP-DNSC, lo que en principio le permite estar considerablemente más apartado de la superficie. La comparación entre diferentes tratamientos se presenta en un apartado posterior.



**Figura IV.36:** a) Evolución de  $\langle \nu \rangle$  y b) incremento de  $\langle \nu \rangle$  en función de la conversión de grupos epoxi,  $\alpha$  del sistema DGEBA/MXDA y de los nanocomposites basados en sílice tratada con GP-DNSC así como de la muestra M-GPDC.

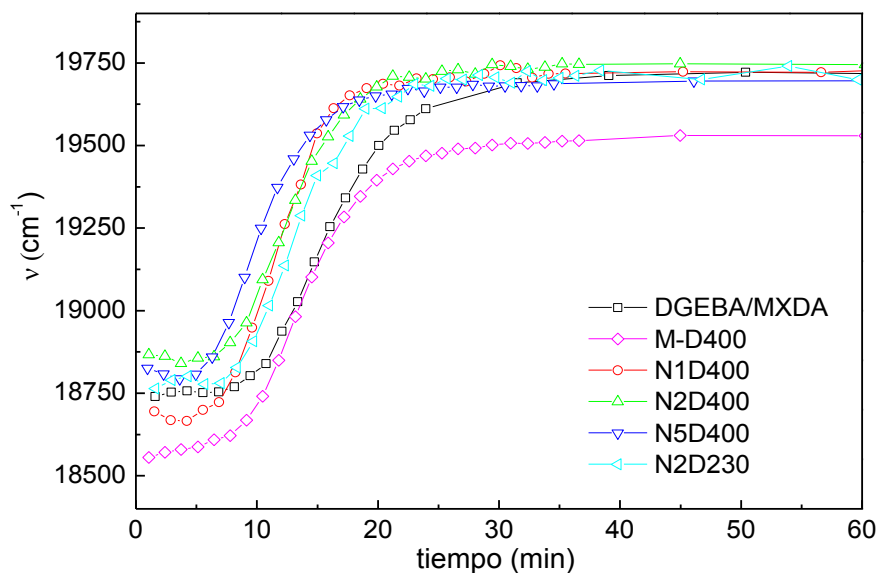
El incremento de  $\langle \nu \rangle$  con la concentración de amina terciaria presente en el medio (figura IV.37) muestra un hábito similar al observado en la serie de muestras con nanopartículas modificadas con AP-DNS, reflejando la aceleración de la formación de red en la interfase, su inicio más rápido y la finalización de la reacción de curado también más temprana en ese entorno. Es de destacar que el aducto GP-DNSC cuando está localizado en la matriz presenta una variación gradual de la energía de emisión a medida que se incrementa la concentración de amina terciaria porque está reflejando esta vez el aumento de rigidez debido a la conversión global.



**Figura IV.37:** a) Evolución de  $\langle v \rangle$  b) incremento de  $\langle v \rangle$  en función de la conversión de grupos epoxi,  $\alpha$  del sistema DGEBA/MXDA y de los nanocompositos basados en sílice tratada con GP-DNSC así como de la muestra M-GPDC.

### III.2.4. Nanocompositos basados en sílice modificada con jefaminas

La variación de  $\langle v \rangle$  durante la reacción de curado de los nanocompositos basados en sílice tratada con GPDMES-Jefamina se presenta en la figura IV.38 y los valores de  $\langle v \rangle$  relativos a estas curvas se muestran en la tabla IV.15. También en este caso se añaden los datos correspondientes al sistema M-D400, que corresponde a un aducto formado por la jefamina D400 marcada con DNS pero dispersado en el sistema DGEBA/MXDA sin nanopartículas.



**Figura IV.38:** Evolución de  $\langle v \rangle$  durante el tiempo de la reacción de curado del sistema DGEBA/MXDA y de los nanocompositos basados en sílice tratada con GPDMES y jefaminas-DNS así como de la muestra M-D400.

El aducto D400-DNS consiste en una cadena relativamente larga que es capaz de formar parte de la red mediante enlaces covalentes, injertando cadenas entre puntos de reticulación sensiblemente mayores a las presentes en la matriz DGEBA-MXDA. El valor de  $\langle v \rangle$  de este aducto, ya desde el inicio de la reacción de curado y a lo largo de todo el proceso, es menor que el que se observa cuando el dansilo es unido a la MXDA. La mayor flexibilidad de cadena de la jefamina respecto de la MXDA se refleja también en la  $T_g$

del material final, que pese a haberse empleado una cantidad muy reducida de aducto D400-DNS, es claramente inferior a la de la matriz DGEBA-MXDA. Debido a la mayor flexibilidad de cadena del aducto D400-DNS y al efecto que ejerce sobre el grado de reticulación, la estabilización del estado excitado del cromóforo está favorecida y la emisión fluorescente se observa a longitudes de ondas más altas.

Sin embargo, cuando este aducto se encuentra anclado a la superficie de la sílice, unido a GPDMES con el que previamente se funcionalizó el nanorrefuerzo, se observa desde el inicio un valor de  $\langle v \rangle$  más alto con valores inicial y final comparables a los que se encuentran para el DNS anclado a la MXDA. Dada la longitud de la cadena que separa la superficie de la sílice del dansilo, que le permite situarse en toda una gama de posiciones más o menos alejadas de la superficie, una disminución de movilidad debido a la sílice no parece ser el único motivo para este comportamiento.

Al encontrarse las nanopartículas modificadas en una red DGEBA-MXDA, el aducto detecta un medio de rigidez comparable a la que detecta el dansilo cuando está atado a la MXDA en la ausencia de sílice. Es decir, es como si el entorno que detecta el cromóforo (en rigidez y polaridad) fuese similar al observado en la matriz, lo que implica que, dentro de la distribución de distancias en las que éste puede estar localizado, la distancia promedio a la superficie del nanorrefuerzo parece ser suficiente para que el DNS no detecte la influencia de las nanopartículas sobre su relajación en el estado excitado. Al tener localizado el DNS más cerca, formando aductos con APDMES o GPDMES, el comportamiento era muy diferente al del dansilo en la matriz, por lo que resulta evidente que la jefamina utilizada permite al cromóforo su localización rodeado por la matriz epoxi. Para el aducto con la jefamina mas corta, analizado solo para un 2% de nanorrefuerzo, el comportamiento es el mismo que con la jefamina de cadena larga.

**Tabla IV.15:** Valores de  $\langle v \rangle$  al inicio y final de la reacción de curado e intervalo  $\Delta v$  para los nanocomposites con sílice tratada con GPDMES y jefaminas-DNS y para la muestra M-D400.

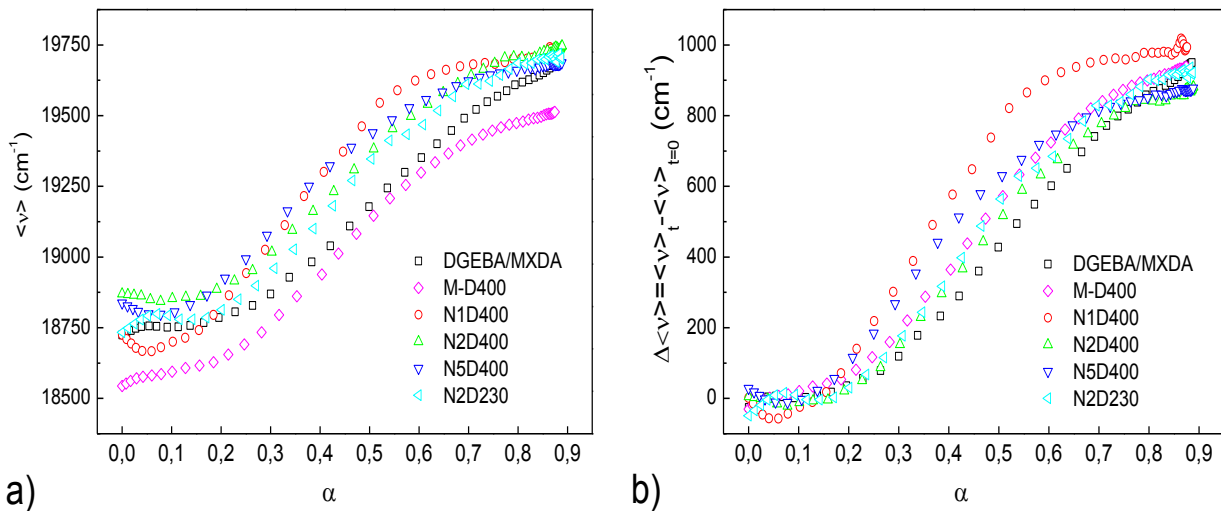
Muestra	$v_i$	$v_f$	$\Delta v$
N2D230	$18783 \pm 16$	$19718 \pm 15$	$935 \pm 31$
M-D400	$18574 \pm 13$	$19532 \pm 11$	$958 \pm 24$
N1D400	$18682 \pm 17$	$19715 \pm 4$	$1033 \pm 21$
N2D400	$18865 \pm 10$	$19724 \pm 9$	$859 \pm 19$
N5D400	$18809 \pm 13$	$19695 \pm 9$	$886 \pm 22$

No obstante, el que los valores de  $\langle v \rangle$  inicial y final sean similares y reflejen un mismo entorno no implica que el cromóforo detecte cambios al mismo ritmo que en la matriz. Cuando el dansilo se encuentra en la interfase de los nanocomposites la variación de  $\langle v \rangle$  ocurre a tiempos más cortos y de forma más brusca que cuando está localizado en la matriz, ahora sí de forma similar a como se observó al utilizar separadores más cortos. Como la conversión global también es mayor en los nanocomposites que en el sistema DGEBA-MXDA, es necesario como siempre comparar las variaciones con la conversión macroscópica.

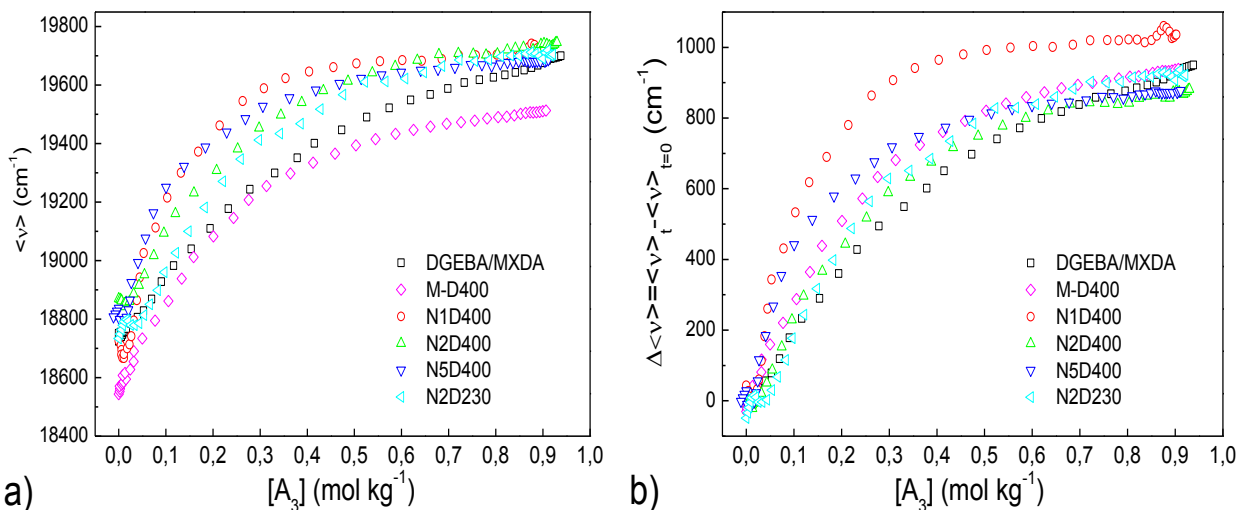
En la figura IV.39 se presenta el valor de  $\langle v \rangle$  y de  $\Delta \langle v \rangle$  en función de la conversión epoxi. Globalmente, se observan los mismos efectos que en muestras en las que el dansilo se localizaba más cerca de la superficie, pero el cambio es mucho menor. Aunque la respuesta fotofísica del marcador a la reacción de curado aparece antes, ya no se adelanta a conversiones tan tempranas. Igualmente, las variaciones en el parámetro  $\langle v \rangle$  frente a la conversión, comparadas con el dansilo en la matriz, son menores, y respecto del aducto D400-DNS en la matriz casi inexistentes. La formación de red cuando el dansilo está unido mediante un espaciador largo a la nanopartícula parece ser igual de rápida en su entorno inmediato que en

el conjunto de la matriz. Estaríamos por tanto ya en el límite de influencia de las nanopartículas sobre el proceso de curado, no tanto respecto a su progreso, sino a que la formación de red tenga un carácter diferencial respecto del conjunto de la matriz.

La evolución del incremento de  $\langle v \rangle$  en función de la concentración macroscópica de amina terciaria (figura IV.40) siempre muestra más variaciones que la evolución con la conversión epoxi. Todavía sigue siendo más abrupta al inicio de la reacción de curado en el caso de los nanocomposites con el cromóforo localizado en la interfase comparando con la muestra con el dansilo en la matriz, aunque de nuevo el aducto D400-DNS muestra comportamientos similares. No obstante cabe destacar, en comparación con las observaciones realizadas para la serie de nanocomposites con sílice tratada con APDMES o GPDMES, que el incremento de  $\langle v \rangle$  para esta serie de muestras sigue una evolución en función de la concentración de amina terciaria menos pronunciada (curvatura) que se aproxima más a la del DNS en la matriz, con o sin nanorrefuerzo. Eso confirma que la localización del dansilo para esta serie de muestras está globalmente más alejada de la superficie de la sílice y que el dansilo detecta la evolución de la reacción de curado de forma similar a cuando está localizado en la matriz.



**Figura IV.39:** a) Evolución de  $\langle v \rangle$  y b) incremento de  $\langle v \rangle$  en relación con el valor inicial en función de la conversión de grupo epoxi,  $\alpha$  del sistema DGEBA/MXDA, de los nanocomposites basados en sílice tratada con GPDMES y jefaminas-DNS y de la muestra M-D400.

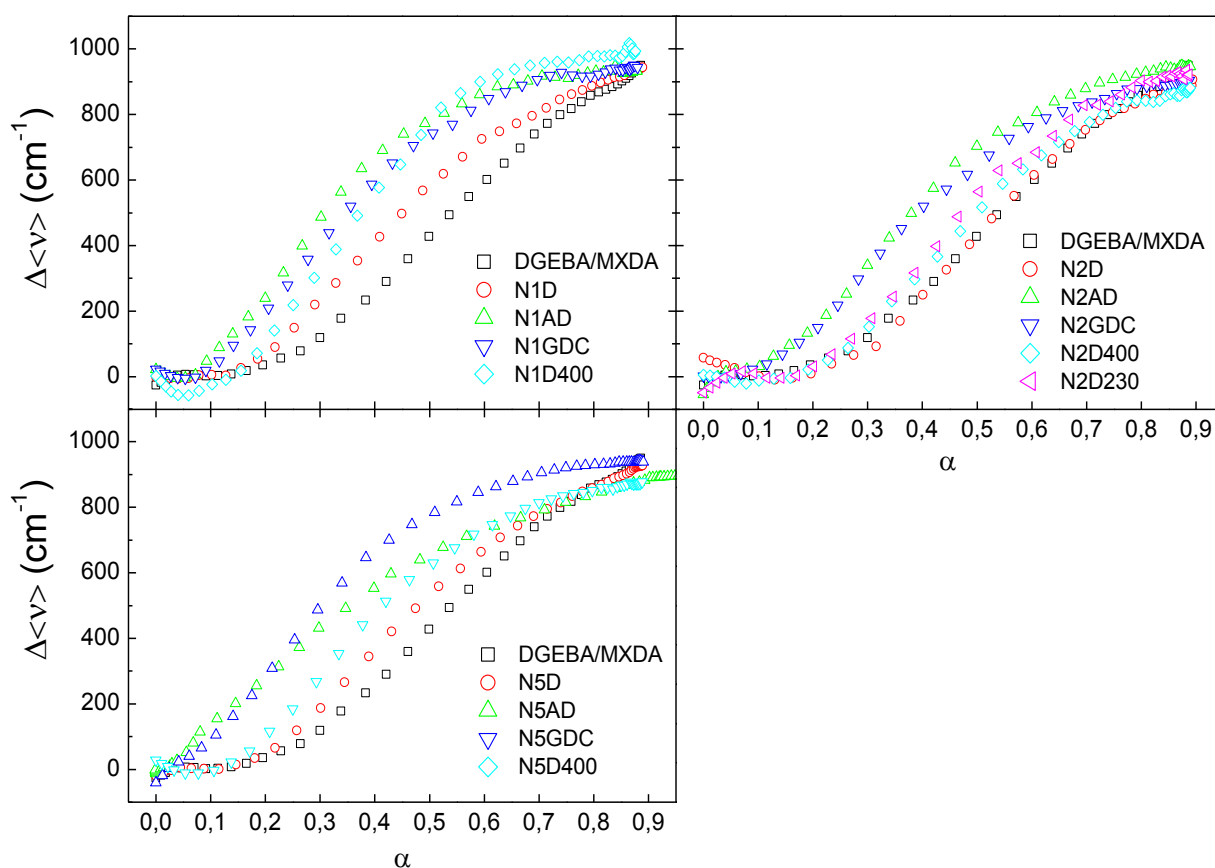


**Figura IV.40:** a) Evolución de  $\langle v \rangle$  b) incremento de  $\langle v \rangle$  en función de la conversión de grupos epoxi,  $\alpha$ , del sistema DGEBA/MXDA, de los nanocomposites basados en sílice tratada con GPDMES-jefaminas-DNS y de la muestra M-D400.

### III.3. Influencia del tipo de tratamiento y contenido de sílice: Discusión

Globalmente, se ha observado que independientemente de su localización (matriz o interfase) el dansilo muestra siempre una aceleración de la reacción de curado en presencia de nanopartículas de sílice mostrándose que el seguimiento de la reacción de entrecruzamiento con esta sonda es capaz también de detectar localmente la aceleración que ocurre a nivel macroscópico.

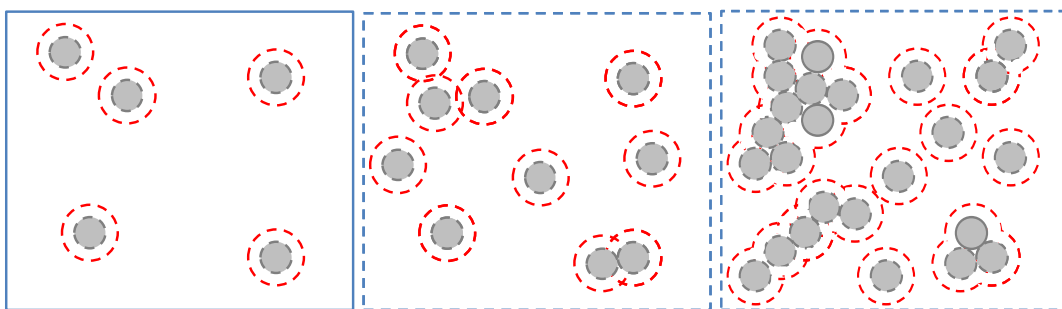
La comparación de los resultados para las diferentes localizaciones superficiales del dansilo se muestra en la figura IV.41. Según los diferentes tratamientos superficiales realizados a la sílice, o más bien, según las diferentes ubicaciones del cromóforo, se observa que la reacción de entrecruzamiento no se desarrolla a una misma velocidad. Cuando el dansilo está localizado cerca de la superficie de la sílice formando aductos con APDMES o GPDMES anclados al nanorrefuerzo, se observa que las variaciones del incremento de  $\langle v \rangle$  son más rápidas y comienzan para una conversión macroscópica inferior al resto de las muestras. Al localizar el cromóforo en un entorno más lejano de la superficie de la sílice con jefaminas, estas variaciones siguen siendo mayores que cuando el dansilo está localizado en la matriz, pero se aproximan más a la respuesta del dansilo en la matriz para estos materiales. Por último, la presencia de sílice cuando el dansilo está en la matriz se manifiesta como una cierta aceleración en la respuesta del cromóforo aunque de menor intensidad. Para estos nanocomposites, el dansilo está distribuido en todo el material, se puede encontrar tanto en la vecindad de la sílice como muy alejado por lo que la interpretación de su comportamiento es más compleja. Debido al fuerte efecto catalítico de la sílice sin tratar sobre el curado, si hubiera sido posible localizar el cromóforo en la interfase sin alterar su química superficial, la respuesta del cromóforo probablemente habría sido más pronunciada incluso que la observada para los nanocomposites con sílice tratada con APDMES o GPDMES.



**Figura IV.41:** Evolución del incremento de  $\langle v \rangle$  en función de la conversión de grupo epoxi,  $\alpha$ , del sistema DGEBA/MXDA y de los diferentes nanocomposites preparados en este trabajo para el 1% (a), 2% (b) y 5% (c) de sílice en peso.



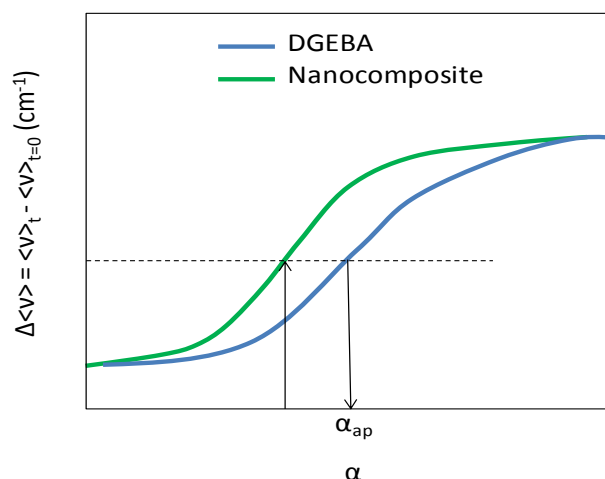
Si se analiza la dependencia de la respuesta del dansilo según el contenido en sílice, la diferencia entre los diferentes nanocomposites y de éstos con el DGEBA es mayor para un 1% de nanorrefuerzo que para 2%, aunque parece aumentar de nuevo para un 5%. Una posible explicación puede ser debido al estado de dispersión que define la accesibilidad de los OH además de a la distribución del dansilo cuando está situado en la interfase, y que se intenta representar en la figura IV.42. Podemos considerar que durante el proceso de curado existirá una región interfacial afectada por la presencia de las nanopartículas (línea punteada) que representa una cierta fracción en volumen. La frontera es evidentemente permeable, especialmente antes de la gelificación, de modo que todo lo que suceda en la interfase puede afectar a la matriz y viceversa. Si, como todo parece indicar, la reacción es más rápida en la interfase debido al efecto catalítico de los silanoles, en cualquier instante la concentración de especies ramificadas y de mayor peso molecular será más elevada en la región interfacial que en el seno de la matriz. Por tanto, en el régimen interdifusional que se crea habrá una entrada en la región interfacial de especies menos ramificadas y de menor peso molecular y una salida neta de especies más ramificadas y de mayor peso molecular. Es decir, la reacción en la interfase influirá en la composición de especies en la matriz, tanto más cuanto mayor sea la fracción de volumen ocupada por la región interfacial. Al 1%, se puede presuponer que el estado de agregación del nanorrefuerzo es bajo todos los casos, a pesar de lo cual la fracción de área interfacial es reducida y la influencia de la reacción interfacial sobre la composición de la matriz es limitada. La respuesta del dansilo es más sensible a su ubicación porque el área de contacto efectiva sílice-matriz es superior (partículas discretas) y el dansilo identifica mejor el comportamiento diferencial respecto a la matriz, poco alterada por la reacción interfacial. Al añadir sílice al 2% el número de partículas se incrementa, la fracción de volumen y área interfacial aumenta y cambia la distribución de especies en la matriz más rápidamente, acercándola a la de la interfase. La respuesta del dansilo se aproxima más a la de la matriz. Aumentar el contenido de nanorrefuerzo a un 5% probablemente aumenta la agregación de las nanopartículas por lo que aunque el contenido de nanorrefuerzo es mayor, el área interfacial no aumenta en el mismo grado o incluso puede disminuir, reduciendo la influencia sobre la composición de la matriz, y por tanto el dansilo observa mayores cambios en función de su posición en la interfase o en la matriz. Esto explicaría que se observe un comportamiento para un 5% de sílice más próximo al del 1%, y también algunos otros fenómenos relacionados con el comportamiento mecánico o la temperatura de transición vítrea en estos nanocomposites, que se presentarán más adelante.



**Figura IV.42:** Ilustración esquemática del área efectiva de contacto sílice-matriz al incrementar el contenido de sílice.

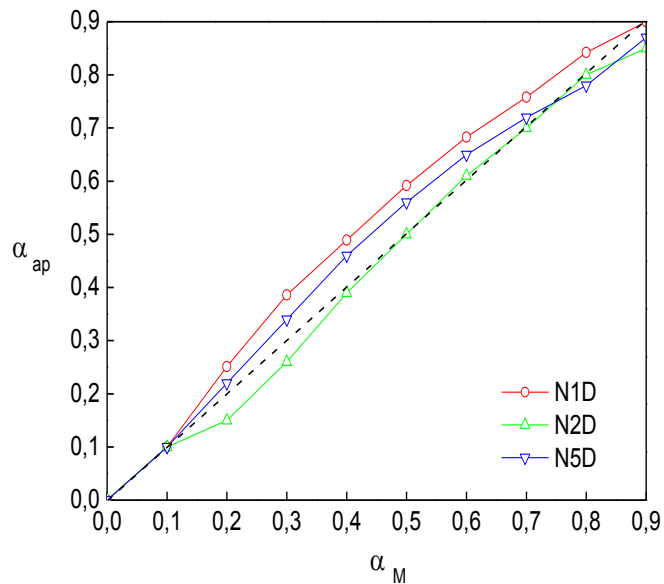
Este comportamiento con el contenido en sílice no se observa macroscópicamente, pues a medida que se añade sílice la reacción de curado es más rápida. Los mecanismos de reacción donde interviene la superficie química de la sílice parecen complejos y atestiguan, algo ya intuido con los resultados del análisis cinético sobre la conversión global obtenida por FTIR, que una simple relación lineal entre las constantes de velocidades asociadas a los diferentes mecanismos de reacción, con un parámetro caracterizando a la superficie de la sílice, como por ejemplo la concentración de grupos hidroxilos, es limitada ya que los parámetros característicos de la superficie de la sílice son difíciles de evaluar debido a la fuerte dependencia con el estado de dispersión y por lo tanto la accesibilidad y distribución en el medio de reacción.

Por otra parte, aunque cada muestra expresa un valor inicial de  $\langle v \rangle$  que depende del aducto que forma el dansilo y fundamentalmente del entorno en el cual se encuentra, para casi todas las muestras se puede observar un mismo incremento durante el curado desde el estado inicial hasta el final (que corresponde con una conversión macroscópica prácticamente igual para todos los nanocomposites, alrededor de 0,90), independientemente del estado energético inicial de partida, por lo que el incremento de  $\langle v \rangle$  a nivel local parece reflejar de forma muy específica el aumento de rigidez del medio que detecta el dansilo. Por lo tanto, si se supone que la conversión global  $\alpha$  es la suma de una conversión en la región interfacial ( $\alpha_i$ ) con una conversión en el seno de la matriz ( $\alpha_m$ ) según dos contribuciones propias al tipo de nanocomposite ( $\varphi_i$  y  $\varphi_m$ ) de tal forma que  $\alpha = \varphi_i \alpha_i + \varphi_m \alpha_m$ , se puede estimar, a partir de los datos de  $\langle v \rangle$  en función de la conversión global de los nanocomposites, una conversión aparente  $\alpha_{ap}$  definida a partir del comportamiento fotofísico del dansilo en la interfase, como aquella conversión que debería tener la matriz para que el dansilo situado en su seno presentase el mismo comportamiento, de tal forma que para un mismo incremento en el nivel energético de emisión  $\alpha_{ap} \approx \alpha_i \approx \alpha$  global de la matriz DGEBA/MXDA. En el caso de la matriz,  $\varphi_i$  es nulo y el incremento de  $\langle v \rangle$  corresponde directamente al incremento de rigidez del medio, es decir  $\alpha_{ap} = \alpha_m = \alpha$ . Para los nanocomposites con sílice no tratada, existe una distribución de dansilo en la matriz por lo que el incremento de  $\langle v \rangle$  corresponde a la vez al aumento de rigidez en la interfase y en el seno de la matriz es decir a  $\alpha_i$  y  $\alpha_m$ . Para los nanocomposites con el dansilo ubicado en la interfase, el cromóforo no puede situarse en el seno de la matriz, y el incremento en  $\langle v \rangle$  corresponde al aumento de rigidez en la interfase es decir a  $\alpha_i$ . En este caso no se tiene directamente acceso a  $\alpha_i$  pero se conoce el incremento del valor de la energía de emisión del dansilo en la interfase para una conversión global  $\alpha_{NCP}$  del nanocomposite por lo que para un mismo incremento de energía de emisión del dansilo se puede evaluar el valor de conversión aparente en la interfase ( $\alpha_{ap,NCP}$  aproximándolo al valor de  $\alpha$  del material sin nanopartículas y con el cromóforo en la matriz ( $\alpha_{Matriz}$ ) que presenta la misma respuesta para el dansilo (figura IV.43).



**Figura IV.43:** Determinación gráfica de  $\alpha_{ap}$  para los nanocomposites.

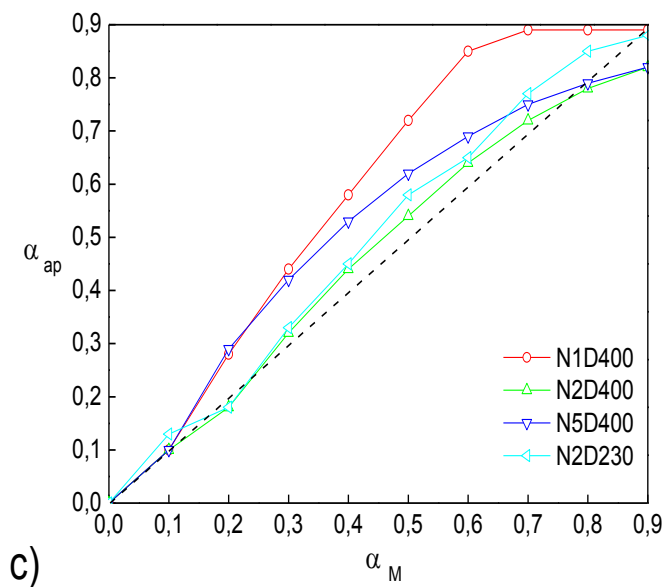
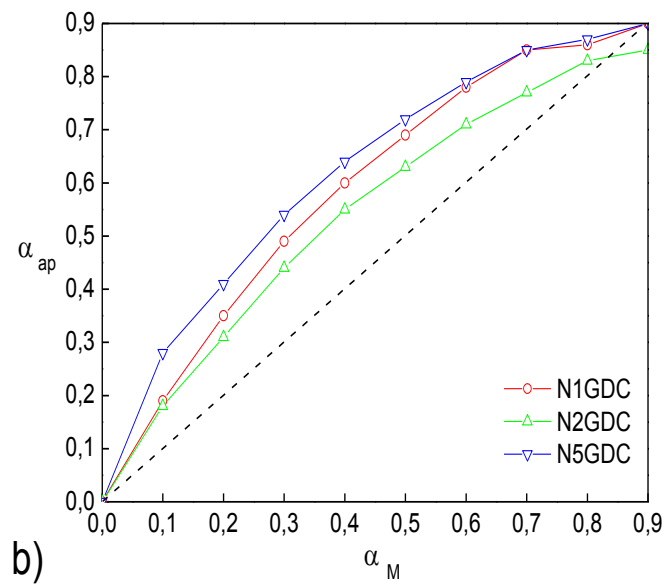
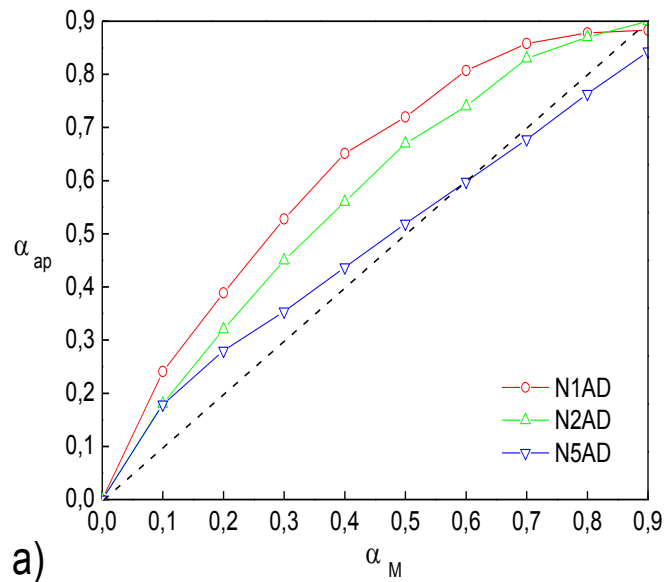
A partir de esta aproximación, se ha representado (figura IV.44) la evolución de la conversión aparente de la interfase frente a la conversión macroscópica para los nanocomposites con sílice no tratada aunque en este caso la conversión aparente no es rigurosamente la de la interfase sino más bien una combinación de la de la matriz con la de la interfase, que no pueden diferenciarse al desconocer la fracción de dansilo en cada localización. Se observan escasas diferencias. La conversión aparente coincide bastante con la de la matriz sin nanorrefuerzo mostrado que no hay a priori una gran diferencia entre la conversión detectada por el cromóforo en estos sistemas. La desviación es mayor para nanocomposites reforzado al 1% y al 5% y menor para un contenido del 2%. Las ligeras diferencias solo pueden estar justificadas como ya se ha comentado por la presencia parcial del cromóforo en la interfase, que no es menor en la muestra con un 2%, sino que la mayor superficie interfacial en este caso permite un mejor intercambio de especies interfase-matriz y por tanto que las diferencias de composición durante el curado entre ambas regiones sean menores.



**Figura IV.44:** Variaciones de  $\alpha_{ap}$  frente a la conversión macroscópica  $\alpha$  para los nanocomposites con sílice no tratada.

En la figura IV.45 se puede observar esta representación por los nanocomposites con sílice modificada superficialmente y por tanto con el dansilo próximo a la superficie de la sílice. Se puede apreciar que el valor de  $\alpha_{ap}$  se desvía de la conversión macroscópica, llegando a divergir en más de un 20% respecto a la conversión global pese al intercambio de especies entre la matriz y la interfase/superficie de la sílice, es decir, la reacción en la interfase debe ser mucho más rápida. El avance de la reacción en la interfase se empieza a ralentizar claramente para conversiones  $\alpha_{ap}$  por encima de 0,60-0,70. En el tratamiento con GPDMEs los cambios son más acusados que con APDMEs, en el que el grado de recubrimiento es más elevado y por tanto la densidad de silanoles superficiales es menor.

En el caso del tratamiento con jefaminas, la eficacia del recubrimiento es comparable al de los nanocomposites basados en GPDMEs. Debido a la longitud de las jefaminas es razonable pensar, comparando con el tratamiento por GPDMEs, que los OH superficiales pueden ser menos accesibles pero que además el cromóforo en estos nanocomposites se puede encontrar en un entorno más alejado de la superficie de la sílice por lo que es razonable que los valores de  $\alpha_{ap}$  se aproximen al de los nanocomposites con sílice no tratada.



**Figura IV.45:** Variaciones de  $\alpha_{ap}$  frente a la conversión macroscópica  $\alpha$  para los nanocomposites preparados con sílice tratada con a) AP-DNS, b) GP-DNSC y c) jefaminas.

#### IV. Bibliografía

- [1] Ryan, M. E.; Dutta, A. *Kinetics of Epoxy Cure: a Rapid Technique for Kinetic Parameter Estimation*. Polymer, **1979**, vol. 20, p. 203–206.
- [2] Kamal, M. R.; Sourour, S. *Kinetic and Thermal Characterization of Thermoset Cure*. Polymer Engineering and Science, **1973**, vol. 13, p. 59–64.
- [3] Sourour, S.; Kamal, M. R. *Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics*. Thermochemica Acta, **1976**, vol. 14, p. 41–59.
- [4] Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H. *Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions.III. Curing Reaction of Epoxides with Amines*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **1970**, vol. 8, p. 1357–1372.
- [5] Smith, I. T. *The Mechanism of the Crosslinking of Epoxide Resins by Amines*. Polymer, **1961**, vol. 2, p. 95–108.
- [6] Yousefi, A.; Lafleur, P. G. *Kinetic Studies of Thermoset Cure Reactions: A Review*. Polymer Composites, **1997**, vol. 18, p. 157–168.
- [7] Dutta, A.; Ryan, M. E. *Effect of Fillers on Kinetic of Epoxy Cure*. Journal of Applied Polymer Science, **1979**, vol. 24, p. 635–649.
- [8] Mangeng, L.; Mija, S.; Sangwook, K. *Effect of Filler on Cure Behavior of an Epoxy System: Cure Modeling*. Polymer Engineering and Science, **1999**, vol. 39, p. 274.
- [9] Rabinowitch, E. *Collision, Co-ordination, Diffusion and Reaction Velocity in Condensed Systems*. Trans. Faraday Soc., **1937**, vol. 33, p. 1225–1233.
- [10] Wisanrakkit, G.; Gillham, J. K. *The Glass Transition Temperature (T<sub>g</sub>) as an Index of Chemical Conversion for a High-T<sub>g</sub> Amine / Epoxy System: Chemical and Diffusion-Controlled Reaction Kinetics*. Journal of Applied Polymer Science, **1990**, vol. 41, p. 2885–2929.
- [11] Chern, C. S.; Poehlein, G. W. *A Kinetic Model for Curing Reactions of Epoxides with Amines*. Polymer Engineering and Science, **1987**, vol. 27, p. 788–795.
- [12] Paz-Abuín, S.; Lopez-Quintelat, A.; Montse, V.; Pazos-Pellint, M. *Method for Determination of the Ratio of Rate Constants, Secondary to Primary Amine, in Epoxy-amine Systems*. Polymer, **1997**, vol. 38, p. 3117–3120.
- [13] González, M.; Cabanelas, J. C.; Baselga, J. *Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification , Monitoring the Curing Process , Phase Separation and Water Uptake*. In *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*; Theophile Theophanides Ed.; **2012**; Chap. 13.
- [14] Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Williams, R. J. J. *Comparison of Morphologies and Mechanical Properties of Crosslinked Epoxies Modified by Polystyrene and Poly(methyl Methacrylate)) or by the Corresponding Block Copolymer Polystyrene-b-poly(methyl Methacrylate)*. Polymer, **2005**, vol. 46, p. 2603–2609.
- [15] González, M.; Kindelan, M.; Cabanelas, J. C.; Baselga, J. *Modelling Auto-Acceleration in DGEBA/Diamine Systems*. Macromol. Symp., **2003**, vol. 200, p. 111–120.
- [16] Palmese, G. R.; McCullough, R. L. *Kinetic and Thermodynamic Considerations Regarding Interphase Formtion in Thermosetting Composite Systems*. J. Adhesion, **1994**, vol. 44, p. 29–49.

- [17] Drzal, L. T. *The Interphase in Epoxy Composites*. Advances in Polymer Science, **1986**, vol. 75, p. 1–32.
- [18] Ma, P. C.; Mo, S. Y.; Tang, B. Z.; Kim, J. K. *Dispersion, Interfacial Interaction and Re-agglomeration of Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy Composites*. Carbon, **2010**, vol. 48, p. 1824–1834.
- [19] Paz-Abuín, S.; Lopez-Quintela, A.; Pazos Pellin, M.; Montserrat, V.; Prendes, P. *Autoacceleration and Inhibition: Free Volume. Epoxy-Amine Kinetics*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **1998**, vol. 36, p. 1001–1016.
- [20] Cabanelas Valcárcel, J. C. *Polisiloxanos Reactivos. Agentes de Compatibilización y Curado*. Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid, **2000**, 251 p.
- [21] Sanctuary, R.; Baller, J.; Zielinski, B.; Becker, N.; Krüger, J. K.; Philipp, M.; Müller, U.; Ziehmer, M. *Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on the Isothermal Cure of an Epoxy Resin*. Journal of Physics: Condensed Matter, **2009**, vol. 21, p. 035118.
- [22] Abdalla, M.; Dean, D.; Robinson, P.; Nyairo, E. *Cure Behavior of epoxy/MWCNT Nanocomposites: The Effect of Nanotube Surface Modification*. Polymer, **2008**, vol. 49, p. 3310–3317.
- [23] Loutfy, R. O. *High-Conversion Polymerization Fluorescence Probes. 1. Polymerization of Methyl Methacrylate*. Macromolecules, **1981**, vol. 14, p. 270–275.
- [24] Loutfy, R. O. *Fluorescence Probes for Polymer Free-volume*. Pure & Appl. Chem., **1986**, vol. 58, p. 1239–1248.
- [25] Pekcan, O.; Yilmaz, Y.; Okay, O. *Real Time Monitoring of Polymerization of Methyl Methacrylate Using Fluorescence Probe*. Polymer, **1997**, vol. 38, p. 1693–1698.
- [26] Paczkowski, J.; Neckers, D. C. *Following Polymerization Kinetics of Multifunctional Acrylates in Real Time by Fluorescence Probe Methodology*. Macromolecules, **1992**, vol. 25, p. 548–553.
- [27] Jager, W. F.; Volkers, A. A.; Neckers, D. C. *Solvatochromic Fluorescent Probes for Monitoring the Photopolymerization of Dimethacrylates*. Macromolecules, **1995**, vol. 28, p. 8153–8158.
- [28] Kim, Y. S.; Sung, C. S. P. *UV and Fluorescence Characterization of Styrene and Methyl Methacrylate Polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, **1995**, vol. 57, p. 363–370.
- [29] Vatanparast, R.; Li, S.; Hakala, K.; Lemmetyinen, H. *Monitoring of Curing of Polyurethane Polymers with Fluorescence Method*. Macromolecules, **2000**, vol. 33, p. 438–443.
- [30] Baselga, J.; Piérola, I.; Serrano, B.; Pozuelo, J.; Cabanelas, J. C.; Martín, O. *Fluorescence of Polymers at Interfaces: Polymerization, Relaxations and Imaging*. Reviews in Fluorescence, **2012**, vol. 2010, p. 311–347.
- [31] Jager, W. F.; Norder, B. *Reactive and Nonreactive Fluorescent Probes for Monitoring the Photoinitiated Polymerization of Dimethacrylates: The Role of Luminophore Distribution in Heterogeneous Environments*. Macromolecules, **2000**, vol. 33, p. 8576–8582.
- [32] Song, J. C.; Sung, C. S. P. *Fluorescence Studies of Diaminodiphenyl Sulfone Curing Agent for Epoxy Cure Characterization*. Macromolecules, **1993**, vol. 26, p. 4818–4824.
- [33] Paik, H. J.; Sung, N. H. *Fiberoptic Intrinsic Fluorescence For-in-situ Cure Monitoring of Amine Cured Epoxy and Composites*. Polymer Engineering and Science, **1994**, vol. 34, p. 1025–1032.

- [34] Rigail Cedeño, A.; Sung, C. S. P. *Fluorescence and IR Characterization of Epoxy Cured with Aliphatic Amines*. *Polymer*, **2005**, vol. 46, p. 9378–9384.
- [35] Wang, F. W.; Lowry, R. E.; Fanconi, B. M. *Novel Fluorescence Method for Cure Monitoring of Epoxy Resins*. *Polymer*, **1986**, vol. 27, p. 1529–1532.
- [36] Stroeks, A.; Shmorhun, M.; Jamieson, A. M.; Simha, R. *Cure Monitoring of Epoxy Resins by Excimer Fluorescence*. *Polymer*, **1988**, vol. 29, p. 467–470.
- [37] Lin, K. F.; Wang, F. W. *Fluorescence Monitoring of Polarity Change and Gelation During Epoxy Cure*. *Polymer*, **1994**, vol. 35, p. 687–691.
- [38] Quirin, J. C.; Torkelson, J. M. *Self-referencing Fluorescence Sensor for Monitoring Conversion of Nonisothermal Polymerization and Nanoscale Mixing of Resin Components*. *Polymer*, **2003**, vol. 44, p. 423–432.
- [39] Hakala, K.; Vatanparast, R.; Li, S.; Peinado, C.; Bosch, P.; Catalina, F.; Lemmetyinen, H. *Monitoring of Curing Process and Shelf Life of the Epoxy–Anhydride System with TICT Compounds by the Fluorescence Technique*. *Macromolecules*, **2000**, vol. 33, p. 5954–5959.
- [40] Strehmel, B.; Strehmel, V.; Timpe, H. J.; Urban, K. *Time-Resolved Fluorescence Measurements for Characterization of Epoxy Systems*. *Eur. Polym. J.*, **1992**, vol. 28, p. 525–533.
- [41] Strehmel, B.; Strehmel, V.; Younes, M. *Fluorescence Probes for Investigation of Epoxy Systems and Monitoring of Crosslinking Processes*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1999**, vol. 37, p. 1367–1386.
- [42] Wang Jeffrey, Z.; Song, J. C.; Bao, R.; Neckert, D. C. *Fluorescence Probes for Monitoring Polymerization Processes*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1996**, vol. 34, p. 325–333.
- [43] Vatanparast, R.; Li, S.; Hakala, K.; Lemmetyinen, H. *Thermal Cure Monitoring of Phenolic Resole Resins Based on In Situ Fluorescence Technique*. *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, vol. 83, p. 1773–1780.
- [44] Dousa, P.; Konák, C.; Fidler, V.; Dusek, K. *Cure Monitoring of Epoxy Resins by Fluorescence Quenching*. *Polymer Bulletin*, **1989**, vol. 22, p. 585–592.
- [45] Pearson, A. J.; Xiao, W. *Fluorescent Photoinduced Electron Transfer (PET) Sensing Molecules with P-phenylenediamine as Electron Donor*. *The Journal of Organic Chemistry*, **2003**, vol. 68, p. 5361–5368.
- [46] Nad, S.; Pal, H. *Electron Transfer from Aromatic Amines to Excited Coumarin Dyes: Fluorescence Quenching and Picosecond Transient Absorption Studies*. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, vol. 104, p. 673–680.
- [47] Nad, S.; Pal, H. *Electron Transfer from Diphenyl and Triphenyl Amines to Excited Coumarin Dyes*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**, vol. 134, p. 9–15.
- [48] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer Verlag, Ed.; 3rd ed.; New York, **2006**; 954 p.
- [49] Li, X.; McGuffin, V. L. *Selective Fluorescence Quenching of Nitrogen-containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Aliphatic Amines*. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, vol. 526, p. 155–162.

## CAPÍTULO V

---

# CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES

---





En este capítulo se presenta la caracterización calorimétrica (DSC), termomecánica (DMTA) y morfológica (FESEM) de los nanocomposites. En primer lugar se presentan los valores de la temperatura de transición vítrea y cómo está influenciada por la presencia de las nanopartículas modificadas con los diferentes tratamientos. A continuación se presenta el análisis por DMTA para los nanocomposites con un 2% de sílice y finalmente se muestra el estudio morfológico de las superficies de fractura de los nanocomposites.

## I. Temperatura de transición vítrea

Como se ha mencionado en el capítulo de revisión bibliográfica, debido a los numerosos factores involucrados, como el grado de entrecruzamiento, el contenido de nanopartículas y sus interacciones con la matriz, todavía no se ha establecido con seguridad como influye la presencia de nanorrefuerzos en matrices epoxi en los valores de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . A continuación se presenta y discute los valores de la  $T_g$  para los principales nanocomposites estudiados en esta tesis doctoral y los diferentes materiales de referencia.

### I.1. Transición vítrea de los nanocomposites

En la tabla V.1 se presentan los valores de  $T_g$  y del incremento en la capacidad calorífica en la transición,  $\Delta C_p$ , de los nanocomposites, determinados por DSC en calentamiento a  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La introducción de nanopartículas de sílice sin modificar contribuye a incrementar la temperatura de transición vítrea en aproximadamente  $3\text{ }^\circ\text{C}$  para un 1% de sílice, disminuyendo progresivamente al incrementar el contenido en sílice, siendo incluso menor para un 5% que la  $T_g$  de la matriz. El incremento inicial de la  $T_g$  en estos nanocomposites solo puede deberse a la presencia de interacciones favorables entre la superficie hidrofílica de la sílice y la matriz epoxi, que contribuyen a alterar la dinámica de la red. Para contenidos mayores de sílice, la disminución de la  $T_g$  puede deberse a la formación de agregados de nanopartículas primarias. Además, las nanopartículas pueden por un lado interrumpir la red termoestable y por otro provocar la segregación diferencial de alguno de los componentes de la resina sobre su superficie.

Los nanocomposites con sílice modificada con organosiloxanos, ofrecen una  $T_g$  superior a la de la matriz sin nanorrefuerzo, pero no siempre superior a la de los nanocomposites con sílice sin modificar. Con APDMES, el mayor incremento en la  $T_g$  se observa para un 2% de sílice mientras que para el tratamiento con GPDMES el máximo aparece para un 1% de nanopartículas, pero en ambos casos la  $T_g$  parece disminuir al aumentar el contenido en sílice tras un incremento inicial, comportamiento similar al de los nanocomposites con sílice sin tratar. El incremento máximo en la  $T_g$  se obtiene para las nanopartículas funcionalizadas con APDMES y GPDMES, alcanzando valores máximos de  $\Delta T_g = 4\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, en el tratamiento con APDMES (que presenta dos hidrógenos reactivos de la amina primaria de la molécula de silano) la disminución de la  $T_g$  es bastante menor, reflejando que la red se ve menos interrumpida al establecer enlaces covalentes con la sílice mientras el tratamiento superficial con GPDMES añade un solo grupo funcional reactivo y el efecto no es tan evidente.

Cuando el tratamiento superficial incluye el injerto de jefaminas a través del GPDMES, la  $T_g$  aumenta de forma más moderada y presenta menores variaciones con el porcentaje de nanopartículas. Con ambas jefaminas el máximo en la  $T_g$  se alcanza para un 2% de nanopartículas y después disminuye pero más despacio.

**Tabla V.1:** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ , °C) de los nanocomposites. Entre paréntesis figura la variación en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ,  $J.g^{-1}.K^{-1}$ ).

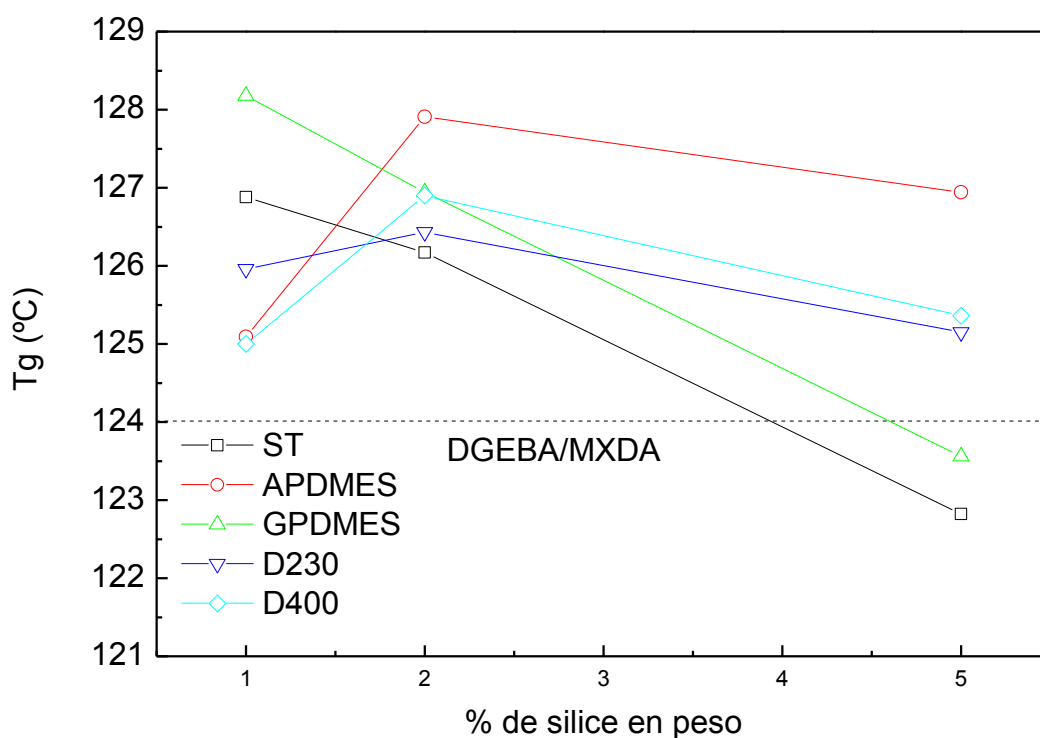
	Tratamiento superficial				
	Sin tratar	AP-DNS	GP-DNS	GP-D230-DNS	GP-D400-DNS
DGEBA/ MXDA	124,0 (0,17)				
1	126,9 (0,15)	125,4 (0,24)	128,2 (0,15)	126,0 (0,19)	125,0 (0,16)
2	126,2 (0,18)	128,0 (0,21)	126,9 (0,18)	126,4 (0,17)	126,9 (0,16)
5	122,8 (0,26)	126,8 (0,23)	123,6 (0,22)	125,2 (0,23)	125,4 (0,23)
10	123,0 (0,23)	-	-	-	-

En la figura V.1 se ha representado los valores de la  $T_g$  en función del contenido de sílice. A la excepción de las muestras N5D y N5GDC, todos los nanocomposites presentan una  $T_g$  superior a la de la matriz pero, independientemente de la química superficial de la sílice, la  $T_g$  siempre disminuye para un contenido de sílice del 5% en peso. Putz y col. [1] observaron que en redes termoestables, la presencia de nanorrefuerzos contribuye a aumentar la  $T_g$  de la matriz cuando las interacciones interfaciales son favorables o a disminuir cuando son débiles o desfavorables provocando a la vez la rotura de la red tridimensional. Cuando las interacciones interfaciales son fuertes, la reducción de movilidad interfacial puede verse compensada por la rotura de la red termoestable. En este trabajo, el conjunto de nanocomposites preparados muestra interacciones favorables carga/matriz, y en el caso de las modificaciones realizadas a la sílice, todos los tratamientos superficiales, APDMES, GPDMEs y las dos jefaminas D230 y D400, poseen grupos funcionales capaces de reaccionar y formar enlaces covalentes con la red. Por tanto, la disminución de la  $T_g$  observada al incrementar el contenido en nanopartículas solo puede deberse a una peor dispersión ya que no parecen reflejar un aumento de superficie interfacial. Todo parece indicar que para estos nanorrefuerzos y con el método de preparación seleccionado, la dispersabilidad disminuye con claridad para composiciones por encima del 2% de sílice aunque estén presentes interacciones fuertes entre las nanopartículas y la matriz.

Más precisamente, cuando la sílice posee grupos superficiales hidroxilo o epoxi se aprecia una disminución gradual de la  $T_g$  al aumentar el contenido de sílice, a partir del máximo observado para el 1% de nanorrefuerzo, mientras los tratamientos superficiales que contienen grupos amino presentan un aumento de la  $T_g$  hasta el 2% de sílice y una disminución más leve al 5%. Las interacciones entre la matriz y los nanorrefuerzos son siempre fuertes como testimonia el incremento en la  $T_g$  respecto a la de la matriz, pero falta explicar con claridad la diferente variación con el porcentaje de nanorrefuerzo para los diferentes tratamientos. En el caso de las nanopartículas no tratadas o tratadas con GPDMEs, la naturaleza superficial de estos nanorrefuerzos puede facilitar la segregación del agente de curado en la superficie de la sílice, por lo tanto, es de esperar una mayor presencia de heterogeneidad en la red tridimensional a la cual se suma un posible fenómeno de agregación de la sílice, efectos que contribuyen ambos a disminuir el valor de la  $T_g$  al aumentar el contenido de sílice.

En tratamientos con APDMES o jefaminas, se introducen grupos amino en la superficie del nanorrefuerzo, que además de una funcionalidad duplicada respecto de la del grupo oxirano del GPDMEs, disminuirán la capacidad de adsorción del endurecedor en la superficie y puede explicar en parte las diferencias observadas respecto al tratamiento con GPDMEs. Aunque en el caso de las jefaminas la mayor longitud y flexibilidad de cadena disminuye la  $T_g$  final del material respecto a la sílice tratada con APDMES.

Globalmente, el valor de la  $T_g$  no sigue una tendencia monótonica al aumentar el porcentaje de sílice ilustrando claramente la competición entre las interacciones interfaciales que contribuyen a disminuir la movilidad local de la red, la creación de heterogeneidades por una peor distribución del nanorrefuerzo debido a su agregación y la interrupción de la red que provocan las nanopartículas cuando el área interfacial es grande. Estos efectos son obviamente dependientes de la naturaleza del tratamiento superficial.



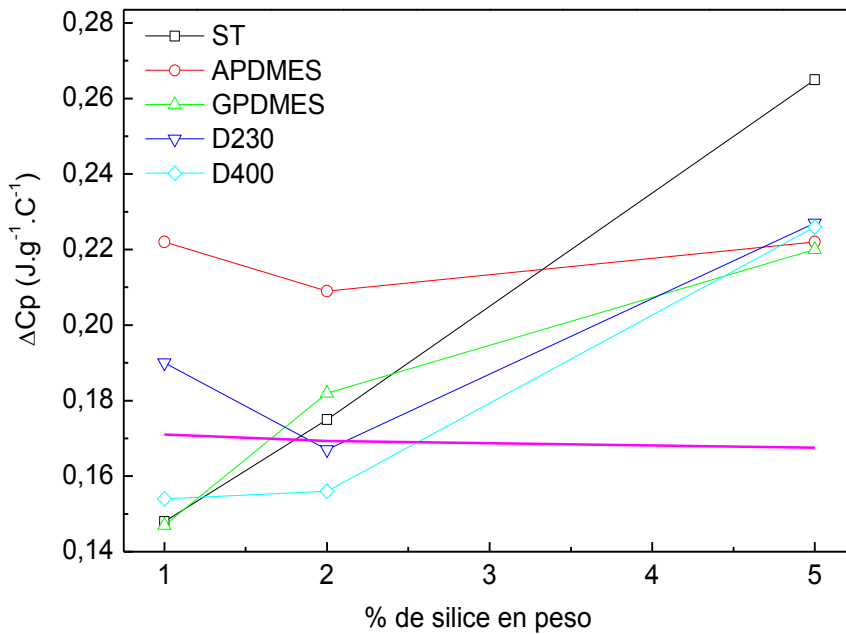
**Figura V.1:** Valores de la  $T_g$  de la matriz en función del contenido de nanopartículas con diferentes tratamientos superficiales de la sílice: sin tratamiento: ST; con APDMES, GPDMEs y las jefaminas D230 y D400. La línea puntuada es el valor de la  $T_g$  de la matriz sin nanopartículas.

En la figura V.2 se ha representado las variaciones de  $\Delta C_p$  en función del contenido de sílice para los nanocomposites con sílice modificada, y se indica también la variación de  $\Delta C_p$  calculada en función del contenido de matriz suponiendo ninguna contribución de las nanopartículas según la fórmula <sup>[2]</sup>:

$$\Delta C_p(\phi) = \Delta C_p(0)[(1-\phi)\rho_M] / [\phi\rho_{NP} + (1-\phi)\rho_M] \quad (5.1)$$

donde  $\phi$  es la fracción volumétrica de sílice,  $\rho_M$  y  $\rho_{NP}$  son respectivamente la densidad de la matriz y de la sílice. La representación de la capacidad calorífica frente al contenido de sílice no muestra una tendencia tan clara. Generalmente, el valor de  $\Delta C_p$  es un dato que no siempre es mencionado en la literatura cuando se presenta el valor de la  $T_g$  de un nanocomposite, dada la mayor dificultad para obtener valores fiables y su poca sensibilidad a cambios en la configuración de la red. En termoestables, una

variación menor de la capacidad calorífica durante la transición vítrea está asociada normalmente a una red más densamente entrecruzada [3]-[5]. La variación de la capacidad calorífica al introducir nanorrefuerzos suele estar asociada a la eventual presencia de una fracción de cadenas poliméricas de movilidad restringida alrededor de los nanorrefuerzos [6]-[8]. En esta figura se observa que los valores de  $\Delta C_p$  presentan una gran dispersión, y lo único constatable con cierta claridad es una tendencia a aumentar con el contenido de nanopartículas (independientemente del valor de la  $T_g$  debido probablemente a la interrupción de red que provoca la sílice, mostrando en cualquier caso que la sílice afecta a la estructura de la red polimérica.

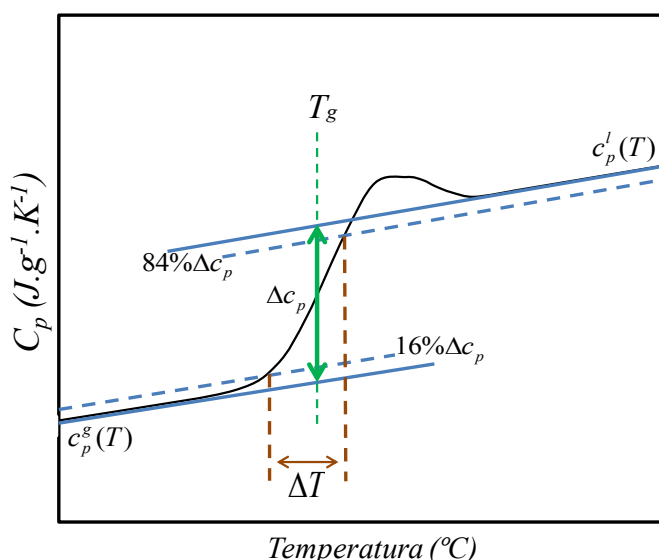


**Figura V.2:** Valores de  $\Delta C_p$  en función del contenido de sílice para los diferentes tratamientos. La línea sólida sin puntos representa el valor de  $\Delta C_p$  para la matriz calculado según la ecuación (5.1).

Para todas las muestras se ha calculado la longitud característica,  $\xi$ , relacionada con el volumen promedio de la región de reordenamiento cooperativo (*cooperative rearranging region*, CRR) introducido por Adam y Gibbs [9] de tal forma que una CRR está definida como un subsistema capaz de reajustarse en otra configuración, independientemente del medio que le rodea, cuando está sometido a una fluctuación térmica suficiente. Esta longitud puede ser calculada a partir de datos calorimétricos mediante la fórmula introducida por Donth [10],[11]:

$$\xi^3 = \frac{k_B T_g^2 \Delta(1/C_v)}{\rho \delta T^2} \approx \frac{k_B T_g^2 \Delta C_p}{\rho \bar{c}_p^2 \delta T^2} \quad (5.2)$$

En esta fórmula  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $\rho$  y  $T_g$  son respectivamente la densidad y la temperatura de transición vítrea del material,  $\Delta(1/C_v)$  es la inversa de la altura del salto de la capacidad calorífica a volumen constante que es aproximadamente equivalente a  $\Delta C_p / \bar{c}_p^2$  donde  $\Delta C_p$  es el valor de la capacidad calorífica a presión constante y  $\bar{c}_p$  es el valor promedio de la capacidad calorífica entre el estado líquido y vítreo a la temperatura de transición vítrea tal que  $\bar{c}_p = (c_p^l + c_p^g) / 2$  y por último,  $\delta T$  corresponde a la fluctuación de temperatura promedio de una CRR y es definida como  $\delta T \approx \Delta T / 2,5$  en el caso de calcular  $\xi$  a partir de un barrido de DSC en calentamiento donde  $\Delta T$  se ha calculado mediante el procedimiento descrito por Donth según se muestra esquemáticamente en la figura V.3.



**Figura V.3:** Determinación gráfica de los parámetros necesarios para el cálculo de  $\xi$  a partir de un barrido de calentamiento realizado por DSC.

En la tabla V.2 se resumen los valores de  $\xi$  obtenidos para los nanocomposites. A pesar de las incertidumbres sobre la determinación del valor de  $\xi$  <sup>[12]</sup> los valores obtenidos son concordantes con los que se pueden encontrar en la bibliografía sobre sistemas epoxi nanorreforzados <sup>[1],[13],[14]</sup>. Globalmente, se observa que la adición de nanopartículas de sílice contribuye a aumentar el tamaño de la CRR y por lo tanto, si la interfase es del orden del nanómetro, es posible que interfiera en la dinámica del sistema. Además, se observó que  $\delta T$  presenta valores más pequeños para los nanocomposites que para la matriz sin nanorrefuerzo. El valor de  $\delta T$  está generalmente asociada a la anchura de la distribución de los tiempos de relajación <sup>[15]</sup> de tal forma que los nanocomposites presentan una distribución de tiempos de relajación más estrecha asociada a un aumento de la CRR. Los motivos de este comportamiento no son muy claros debido a que el concepto de CRR es complejo y que no existe aún una extensa literatura sobre su evolución en nanocomposites, y de hecho los pocos estudios realizados en matriz epoxi que evalúan este parámetro muestran comportamientos opuestos. Podría esperarse que un sistema con fuertes interacciones en la interfase presentase un aumento de la CRR debido a la restricción de movilidad, pero también ha sido observado que al incrementarse la reticulación, la CRR disminuye, debido a que los movimientos cooperativos de segmentos de cadena amplios se hacen muy improbables en beneficio de los de cadena corta. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que la introducción de las nanopartículas permite mayor cooperatividad en los movimientos, y es debido a la interrupción de la red y por tanto menor restricción topológica al movimiento.

**Tabla V.2:** Valor de la longitud característica  $\xi$  (nm) de una CRR para los nanocomposites con diferentes tratamientos en la sílice.

	Modificación superficial				
	Sin tratar	APDMES	GPDMEs	D230	D400
DGEBA/ MXDA	2,2				
1	2,0	4,0	3,5	3,0	2,6
2	3,1	3,2	3,2	2,8	2,5
5	5,0	3,1	4,0	3,8	3,5

## I. 2. Transición vítrea de los materiales modelos

En este apartado se presenta la caracterización calorimétrica de matrices epoxi y nanocomposites preparados con endurecedores diferentes de la MXDA o con otros tratamientos superficiales de la sílice, con el objetivo de tener sistemas modelo que ayuden a comprender el comportamiento de los nanocomposites objeto de este estudio y los fenómenos fotofísicos del dansilo que se detallaran en el capítulo siguiente.

### I.2.1. Transición vítrea de los nanocomposites con sílice modificada con ODMCS

Se ha modificado la sílice con octildimetilclorosilano (ODMCS) para crear una interfase débil o inexistente con la matriz, puesto que no posee grupos funcionales para reaccionar con la matriz, y además, la cadena hidrocarbonada no es compatible con la matriz convirtiendo la superficie de la sílice altamente hidrofóbica. La  $T_g$  de los nanocomposites con un 2% de sílice tratadas con ODMCS son inferiores a la del DGEBA/MXDA (muestra N2O, tabla V.3) confirmando que unas interacciones desfavorables entre las nanopartículas y la matriz contribuyen a aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas, y por lo tanto, conlleva a una disminución de la  $T_g$ . Sin embargo, cuando la sílice es funcionalizada con ambos silanos, ODMCS y APDMES (muestra N2OAD) la  $T_g$  aumenta 2°C. Este ligero aumento podría deberse a las interacciones del APDMES con la matriz, pero probablemente se debe más bien a que el grado de recubrimiento superficial de esta muestra es menor (capítulo III, tabla III.8).

### I.2.2. Transición vítrea de matrices con otros endurecedores

Esta serie de muestras incluye matrices basados en DGEBA sin sílice y con un 2% de sílice tratada con AP-DNS pero curadas con aminas diferentes a la MXDA, con el fin de formar matrices con distinta densidad de entrecruzamiento. Los agentes de curado adicionales son la benzilamina (BA) y la jefamina D400. Comparando las redes formadas con las aminas utilizadas, MXDA, D400 y BA la primera forma una red densamente entrecruzada, la segunda intermedia y un homopolímero con la monoamina BA.

En la tabla V.4 se presenta los valores de la  $T_g$  y  $\Delta C_p$  para estos diferentes materiales y se puede apreciar que los valores de  $\Delta C_p$  en el caso de las matrices no reforzadas disminuyen a medida que aumenta la  $T_g$  y conforme al grado de entrecruzamiento, como era de esperar. Aparece con claridad que el impacto de la sílice sobre las transiciones térmicas depende fuertemente de la naturaleza de la red epoxi así como de la densidad de entrecruzamiento y la naturaleza del endurecedor. Efectivamente, utilizando la jefamina D400 como endurecedor, la  $T_g$  no presenta un cambio significativo al introducir un 2% de sílice tratada con APDMES contrariamente al empleo de la MXDA. Una observación similar ha sido realizado por Bugnicourt <sup>[16]</sup> y McGrath <sup>[17]</sup> que emplearon también jefaminas de diferente peso molecular como endurecedores (D230, D400 y D2000) y se propuso que la  $T_g$  no aumentaba debido a la ausencia de interacciones entre la jefamina y la sílice.

### I.2.3. Transición vítrea de matrices sin sílice y con aductos marcados

En la tabla V.5 se presenta la  $T_g$  de las muestras de referencias que son matrices de DGBEA/MXDA conteniendo aductos análogos a los tratamientos superficiales de las nanopartículas de sílice. Todos los aductos están formados por la molécula espaciadora utilizada para localizar el cromóforo en una región de la interfase con el fin de conocer el comportamiento fotofísico del dansilo unido al espaciador y en el seno de la matriz de DGEBA/MXDA. Independientemente de la naturaleza del aducto introducido en la matriz (GP-DNSC ó D400-DNS), se observa una disminución de la  $T_g$  entorno a 5 °C ilustrando un efecto plastificante de estos aductos cuando se encuentran sueltos en la matriz polimérica. Esta disminución resulta ser sorprendentemente importante por la cantidad de aducto añadida aunque en el caso del aducto basado en jefamina es más comprensible debido a su capacidad de actuar como endurecedor.

**Tabla V.3:** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y variación de la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) de los nanocomposites basados en nanopartículas de sílice tratadas con ODMCS.

Muestra	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J.g <sup>-1</sup> .C <sup>-1</sup> )
N2O	120,2	0,19
N2OAD	122,1	0,14

**Tabla V.4:** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y variación de la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) del DGEBA curado con diferentes aminas y de los nanocomposite N2AD y N2A-D400.

Muestra	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J.g <sup>-1</sup> .C <sup>-1</sup> )
DGEBA/MXDA	123,9	0,17
N2AD	128,0	0,21
DG-D400	46,6	0,35
N2A-D400	45,9	0,34
DG-BA	12,4	0,38

**Tabla V.5:** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y variación de la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) de las muestras de referencias.

Muestra	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J.g <sup>-1</sup> .C <sup>-1</sup> )
M-GPDC	118,8	0,18
M-D400	114,9	0,24

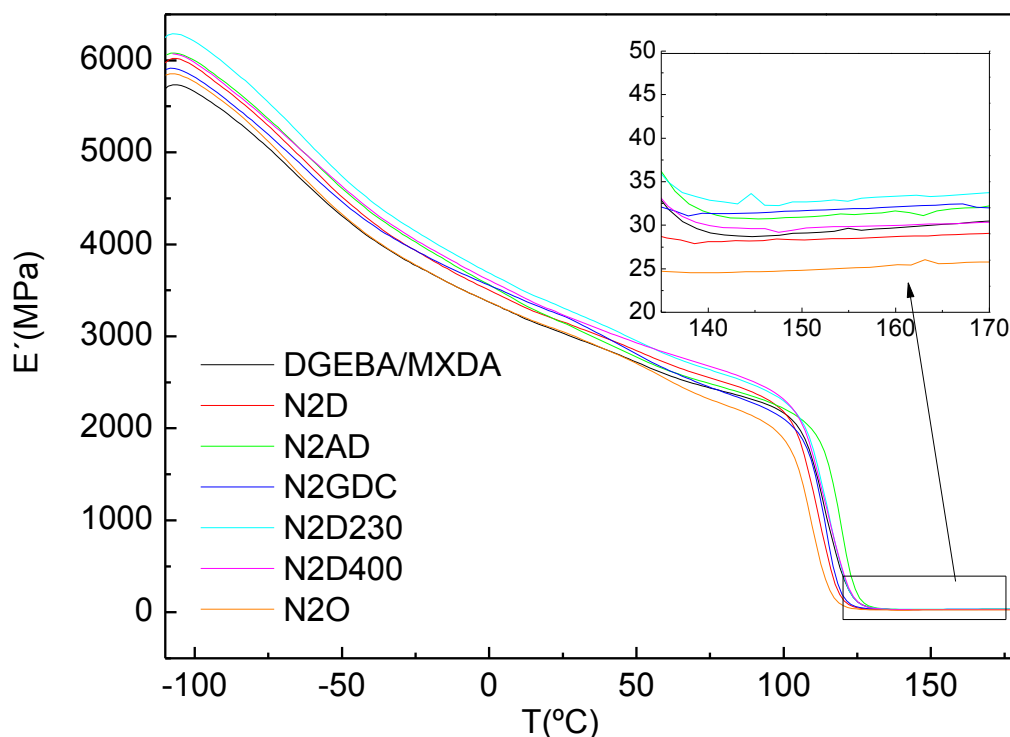


## II. Análisis térmico mecanodinámica

Para los nanocomposites con un 2% de sílice en peso se realizó una caracterización de las propiedades termo-mecanodinámicas mediante DMTA. Se discute los valores del módulo de almacenamiento y el máximo en la  $\tan \delta$  en función del tratamiento superficial realizado en la sílice, y el impacto de la sílice en las propiedades de la matriz epoxi.

### II.1. Modulo de almacenamiento

En la figura V.4 se muestra la variación del módulo de almacenamiento,  $E'$ , en función de la temperatura a una frecuencia de 1Hz, para los nanocomposites.



**Figura V.4:** Modulo de almacenamiento en función de la temperatura a 1 Hz para los nanocomposites con la sílice modificada con diferentes tratamientos.

Existen varios modelos que permiten predecir el modulo de un material compuesto a partir del modulo de ambas fases, siendo *la regla de mezcla* el más sencillo, aunque suele dar malas predicciones. El modelo más ampliamente utilizado, y por el cual se ha optado en un principio es la relación semi-empírica de Halpin-Tsai<sup>[18]</sup> que relaciona el modulo del material compuesto  $E_c$  con el de la matriz,  $E_m$ , según:

$$E_c = \frac{1 + \zeta \eta V_f}{1 - \eta V_f} E_m \quad (5.3)$$

donde  $\zeta$  es el factor de forma e igual a 2 en el caso de partículas esféricas,  $V_f$  la fracción en volumen del refuerzo y  $\eta$  es definido como:

$$\eta = \left( \frac{E_f}{E_m} - 1 \right) / \left( \frac{E_f}{E_m} + \zeta \right) \quad (5.4)$$

donde  $E_f$  es el módulo del refuerzo, en este caso de las nanopartículas de sílice. El modelo de Halpin-Tsai es aplicable a matrices y refuerzos isotrópicos, con una perfecta unión entre ellos y no incluye los efectos

de aglomeración. Por lo tanto se ha aplicado también el modelo de Lewis-Nielsen que introduce un término de concentración  $\psi$  a la ecuación de Kerner <sup>[18]</sup> que permite tener en cuenta el empaquetamiento de los refuerzos en la matriz. El modulo del material compuesto viene entonces dado por:

$$E_c = \frac{1 + ABV_f}{1 - B\psi V_f} E_m \quad (5.5)$$

donde  $\psi = 1 + \frac{(1 - V_f)}{V_{max}} (V_{max} V_f + (1 - V_{max})(1 - V_f))$  con  $V_{max}$ , la fracción máxima en volumen de

nanopartículas y  $B = \left( \frac{E_f}{E_m} - 1 \right) / \left( \frac{E_f}{E_m} + A \right)$ , con A, una constante que para el caso de una geometría

esférica adopta el valor:  $A = \frac{7 - 5\nu}{8 - 10\nu}$  donde  $\nu$  es el coeficiente de Poisson de la matriz polimérica.

Los valores de  $V_{max}$  han sido tabulados por Nielsen y Landel <sup>[18]</sup> para cada tipo de partículas y empaquetamiento. Para partículas esféricas,  $V_{max} = 0,632$  corresponde a un empaquetamiento aleatorio compacto sin aglomeración,  $V_{max} = 0,601$  a un empaquetamiento aleatorio no compacto sin aglomeración, y  $V_{max} = 0,370$  a un empaquetamiento aleatorio compacto con aglomeración.

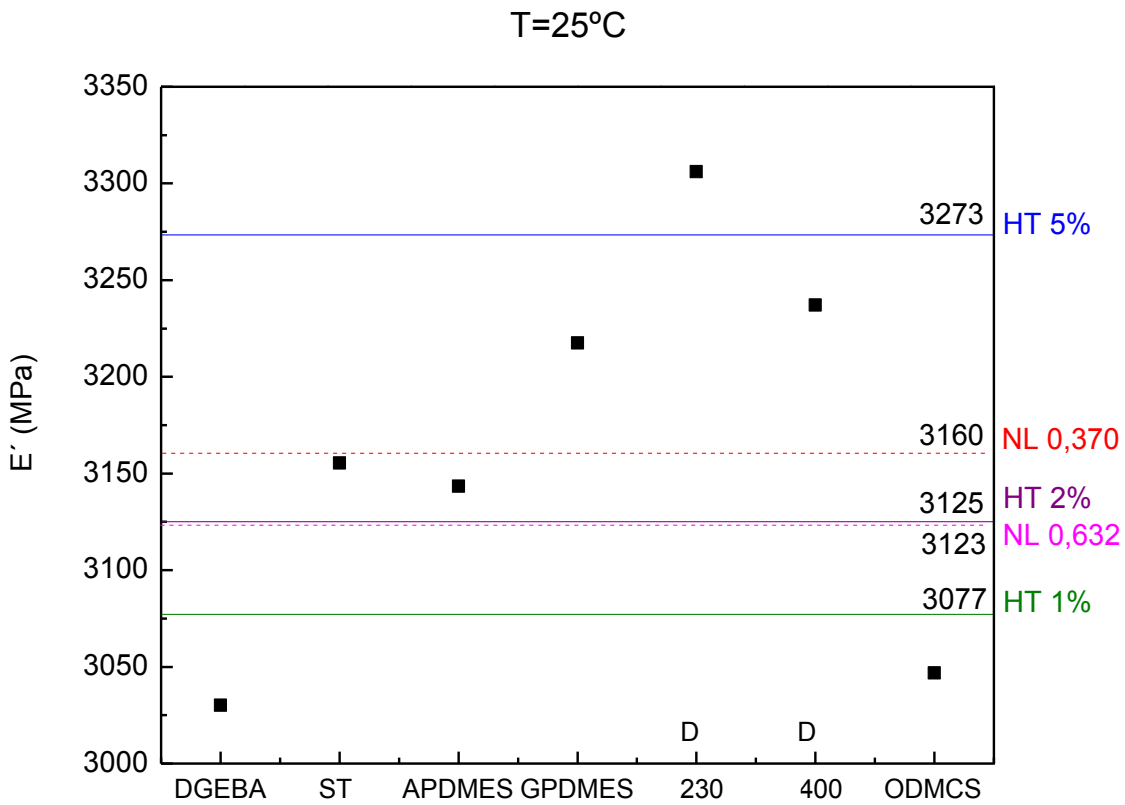
Se ha aplicado el modelo de Halpin-Tsai para obtener una predicción del módulo de almacenamiento a una fracción volumétrica equivalente al 1, 2 y 5 % de nanopartículas en peso en la matriz.

El modelo de Nielsen-Lewis se ha aplicado solo al 2 % de nanopartículas en peso con  $V_{max} = 0,632$  ó  $V_{max} = 0,370$  y con un coeficiente de Poisson de 0,40, habitual en resinas epoxi <sup>[16],[19]</sup>.

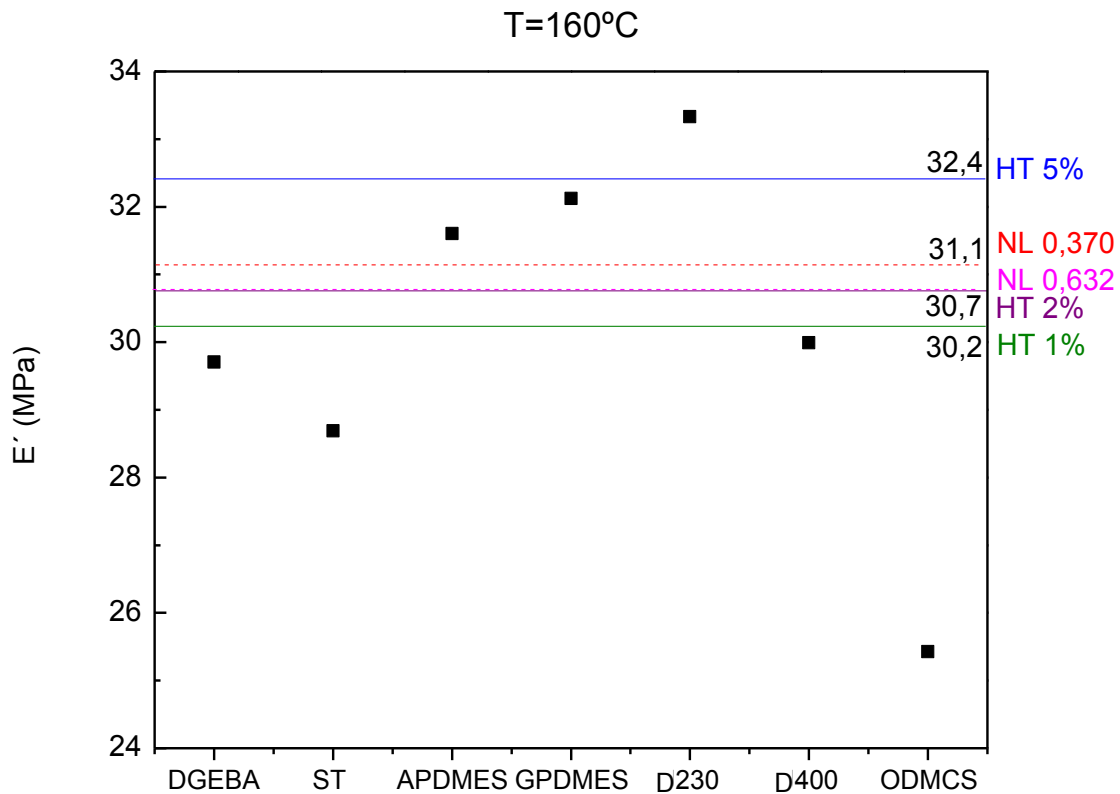
En todos los casos el valor del modulo asociado a las nanopartículas de sílice es de 70GPa <sup>[20]</sup>.

En la figura V.5 se presenta el módulo de almacenamiento a dos temperaturas diferentes, 25 °C y 160 °C, claramente por debajo y por encima de la temperatura de transición vítrea del material, para diferentes modificaciones superficiales de las nanopartículas de sílice y se muestran también con una línea horizontal los valores calculados a partir de los dos modelos seleccionados.

Se puede observar que de forma general la adición de nanopartículas provoca un incremento del modulo en comparación con el DGEBA/MXDA, entre el 4 y el 8 %, tanto en la región vítrea como en la elastomérica. En algunos sistemas poliméricos reforzados por micro <sup>[21]</sup> y nano cargas <sup>[22]-[25]</sup> se ha observado un incremento del módulo más importante en la región elastomérica, ya que a temperaturas inferiores a la  $T_g$ , tanto la matriz como los aglomerados de nanopartículas, si los hay, son rígidos, y las fuerzas ejercidas por la matriz pueden provocar el desplazamiento y movimiento en los agregados disminuyendo el módulo, pero a temperaturas superiores a la  $T_g$ , la matriz se reblandece y los agregados pueden mantener su integridad, aportando mayor rigidez a la matriz. En general, para los nanocomposites preparados en este trabajo, la sílice mejora el módulo tanto en el estado elastomérico como en el estado vítreo, y eso en un porcentaje similar, reflejando una buena unión entre la matriz y la sílice, y al no observarse diferencias significativas en el incremento del módulo entre ambos estados, la presencia de agregados no debe ser crítica.



a)



b)

**Figura V.5:** Modulo de almacenamiento a1Hz para los nanocomposites: a) estado vítreo a  $T=25^{\circ}\text{C}$  y b) estado elastomérico a  $T=165^{\circ}\text{C}$ . Las líneas continuas y punteadas representan respectivamente los valores obtenidos a partir del modelo de Halpin-Tsai y del modelo de Nielsen-Lewis. Los valores están indicados como HT junto con el porcentaje de sílice considerado para el modelo de Halpin-Tsai, y los valores calculados con el modelo de Nielsen-Lewis están indicados como NL junto con el empaquetamiento considerado para un 2% de sílice en peso.

Si se observan los resultados con detalle, el modelo de Halpin-Tsai para un 2 % de nanorrefuerzos predice en general valores inferiores a los valores experimentales observados en los nanocomposites. De hecho, el incremento del módulo se corresponde en muchos casos mejor con la predicción del modelo para un 5 % de nanopartículas, especialmente en el caso de modificar la sílice con moléculas que presenten grupos funcionales reactivos con la matriz, lo que refleja de nuevo que las interacciones partícula-matriz deben ser fuertes. Solamente la sílice modificada con ODMCS, que le confiere una naturaleza apolar y sin grupos funcionales reactivos, muestra un módulo sensiblemente menor a los demás y al predicho por el modelo, lo que corrobora la importancia de la interacción interfacial. Cuando las nanopartículas de sílice están tratadas superficialmente mediante agentes de acoplamiento que contienen grupos funcionales capaces de establecer enlaces covalentes con la matriz, esto asegura una cierta cohesión y propagación de las líneas de fuerzas entre las dos fases. Llama la atención que, salvo en el estado elastomérico, el módulo de los nanocomposites modificados con GPDMEs-Jefaminas muestran los módulos más altos, aunque a partir de los datos obtenidos no pueden sacarse conclusiones claras.

Se puede concluir que la modificación superficial de la sílice provoca un impacto comparable al que tendría un contenido superior de sílice sin modificar. Los ajustes del módulo de almacenamiento al modelo de Nielsen-Lewis son similares a los del modelo de Halpin-Tsai, y no muestran grandes diferencias entre suponer un empaquetamiento aleatorio compacto con aglomeración o sin aglomeración. En todo caso, los nanocomposites con nanopartículas tratadas parecen simularse mejor considerando aglomeración tanto a 25 °C como a 160 °C, aunque las variaciones tampoco son muy acusadas.

El valor del módulo de almacenamiento en el *plateau* elastomérico es de especial interés debido al hecho que en termostables es aceptado que está relacionado con la masa molecular promedio entre nudos designada como  $M_c$  según la relación <sup>[26]</sup>:

$$M_c = 3\rho RT / E' \quad (5.6)$$

donde  $\rho$  es la densidad y  $R$  la constante universal de los gases perfectos.  $E'$  es el valor del módulo de almacenamiento a la temperatura  $T$  en el *plateau* elastomérico generalmente tomado a  $T = T_g + 30^\circ\text{C}$ .

El valor teórico para  $M_c$  puede ser calculado a partir de la funcionalidad de la resina y de la amina, asumiendo que las aminas terciarias suponen dos puntos de reticulación por amina, en este caso <sup>[26]</sup>:  $M_c = (m_a + 2 m_e) / 3$ , o bien suponiendo que el esqueleto rígido de la amina actúa como un solo nudo de red, y  $M_c = m_a + m_e$ , donde  $m_a$  y  $m_e$  son respectivamente la masa molecular de la MXDA y del DGEBA y se obtiene un valor de 277,40 g.mol<sup>-1</sup> para el primer caso y de hasta 484 g.mol<sup>-1</sup> en el segundo.

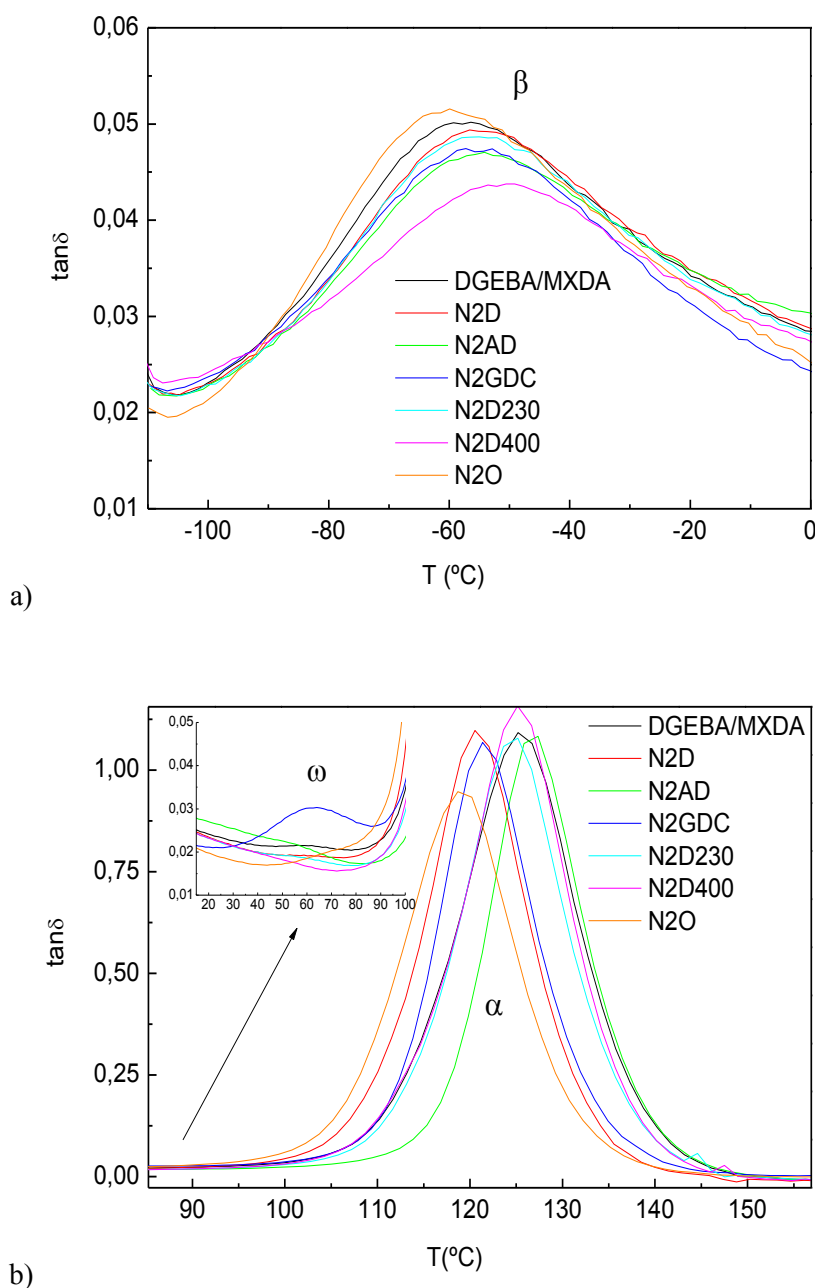
En la tabla V.6 se presentan los valores de  $M_c$  estimados a partir del módulo en estado elastomérico. Se observa que todas las muestras dan valores más próximos al valor superior, pero lo más destacable es que la introducción de nanopartículas sin tratar o modificadas con el silano ODMCS parece aumentar el valor de  $M_c$  respecto a la matriz, reflejando la interrupción de la red que provocan, mientras que los tratamientos con silanos funcionalizados dan por el contrario valores inferiores a la matriz. No obstante, estos valores hay que considerarlos con precaución pues no está bien definido el efecto que la presencia de nanopartículas puede tener en  $M_c$ .

**Tabla V.6:** Valores promedio de la masa molecular entre nudos,  $M_c$ , para los diferentes materiales.

Muestra	DGEBA	N2D	N2AD	N2GDC	N2D230	N2D400	N2O
$M_c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	430	446	411	400	402	441	508

## II.2. Factor de pérdida

A continuación se muestra el factor de pérdida en función de la temperatura (figura V.6) donde aparecen las diferentes relajaciones, más o menos intensas, que corresponden a diferentes reorganizaciones moleculares y que son denominadas respectivamente  $\beta$  y  $\alpha$  desde bajas a altas temperaturas.



**Figura V.6:** Variaciones de  $\tan\delta$  a 1 Hz en función de la temperatura para los diferentes materiales: a) relajación  $\beta$  y b) relajación  $\alpha$  y  $\omega$ .

La relajación  $\alpha$  es la más intensa y está asociada a una movilidad generalizada y cooperativa de segmentos de cadena. La temperatura correspondiente a su máximo corresponde a la temperatura de transición vítrea dinámica  $T_a$  aunque existen otros criterios para su determinación como el *onset* de la curva del módulo de almacenamiento o mediante el máximo del pico del módulo de pérdida.

Las relajaciones sub-vítreas o secundarias ( $\beta$  y  $\omega$ ) están generalmente asociadas a movimientos locales que pueden ser internos a grupos laterales, ocurrir entre la cadena principal y grupos laterales o representar un

cambio de conformación de una parte de la cadena principal. Así, la transición secundaria  $\omega$  proviene generalmente del movimiento local de unidades constitutivas de la cadena principal y más concretamente, en las matrices epoxi está asociada a movimientos de cadenas en zonas de bajo nivel de entrecruzamiento o a monómeros que no hayan reaccionado <sup>[27]</sup>. La transición secundaria  $\beta$  corresponde a los movimientos intramoleculares de los grupos laterales y en el caso de matrices epoxi han sido atribuidos a las unidades hidroxypropileter y a la inversión de conformación de los anillos fenilicos del DGEBA <sup>[26],[28],[29]</sup>.

En la tabla V.7 se resume los principales parámetros asociados a las transiciones  $\alpha$  y  $\beta$  así como la temperatura del máximo y su intensidad y en el caso de la transición  $\alpha$  la anchura de la transición a media altura notado  $\Delta \tan \delta$ .

**Tabla V.7:** Principales parámetros de las transiciones  $\beta$  y  $\alpha$  de los diferentes materiales hallados a partir de la señal  $\tan \delta$  a 1Hz.

Muestra	transición $\beta$		transición $\alpha$		
	$T_{\beta}$ (°C)	altura	$T_{\alpha}$ (°C)	Altura	$\Delta \tan \delta$ (°C)
DGEBA/MXDA	-57	0,050	125,0	1,09	15
N2D	-55	0,049	120,5	1,10	13
N2AD	-55	0,047	126,6	1,09	12
N2GDC	-55	0,047	121,5	1,07	12
N2D230	-55	0,048	124,7	1,08	13
N2D400	-52	0,044	125,2	1,16	13
N2O	-60	0,051	119,0	0,95	14

Comparando con la matriz sin reforzar, se observa que la temperatura del máximo de la transición  $\beta$  disminuye 5°C y es más intensa cuando la sílice es tratada con ODMCS y aumenta en unos 2°C y es de menor intensidad en todos los demás casos, incluyendo la muestra con sílice no tratada. Como ya se ha señalado, solo el tratamiento con ODMCS introduce interacciones desfavorables en la interfase con la matriz, mientras que los tratamientos que permiten enlaces covalentes con la matriz e incluso la propia naturaleza polar de la superficie de la sílice aportan interacciones favorables. Además, se puede observar que la forma y el ancho del pico asociada a esta transición es diferente para cada tratamiento superficial mostrando que el proceso de relajación involucra un número de especies diferentes cuya movilidad también se ve afectada por la estructura interfacial. Generalmente, esta transición está poco estudiada en nanocomposites de matriz epoxi, pero se han observado comportamientos distintos tanto en la temperatura del máximo como en la intensidad de la transición según el sistema estudiado <sup>[30]-[32]</sup>. En el caso de la sílice no tratada o tratada con los modificadores que aportan interacciones favorables, el aumento de la temperatura de transición y disminución de la intensidad, es similar al observado en nanocomposites alúmina/epoxi y se ha determinado que las nanopartículas pueden actuar como antiplastificantes <sup>[28],[29]</sup>. Este efecto antiplastificante aparece en todos los nanocomposites epoxi-sílice aquí estudiados, excepto para el tratamiento con ODMCS que tiene un efecto plastificante.

En el caso de la transición  $\alpha$  se observan diferencias más pronunciadas entre las diferentes muestras. Las muestras N2AD, N2D230 y N2D400 poseen una temperatura  $T_{\alpha}$  superior o igual a la matriz sin reforzar, mientras en los demás sistemas, tiene un valor inferior, llegando a ser unos 6 °C menor en el caso de las

nanopartículas tratadas con ODMCS, y además se puede observar en la muestra N2GDC la presencia de una sub-transición  $\omega$  que indica una cierta heterogeneidad de la red.

Los valores de  $T_{\alpha}$  obtenidos son todos inferiores a los valores de  $T_g$  obtenidos por DSC excepto en el caso de la matriz sin nanopartículas donde se observa un leve incremento. Esta discrepancia es probablemente debida a las condiciones de preparación de las muestras que difieren entre los dos ensayos. Para preparar las probetas de DMTA, los curados se desarrollan en un molde de acero y la cantidad es muy superior a la empleada para los ensayos de DSC lo que puede alterar el ciclo de calentamiento y la dinámica de formación de la red y por tanto modificar su estructura. Se comprobó analizando un extracto de estas probetas por DSC la ausencia de calor residual, confirmando que la reacción de curado es completa en estas condiciones dentro del umbral de detección que tiene la técnica calorimétrica, aunque los valores de  $T_g$  de estas porciones de las probetas si se aproximan más a los valores obtenidos para  $T_{\alpha}$ . El análisis de superficies de fractura por SEM no mostró diferencias apreciables en la morfología de nanocomposites obtenidos en molde de acero o en el horno del DSC, y la probabilidad de sedimentación o segregación en gradiente de las nanopartículas puede descartarse con seguridad. Por tanto, lo más probable es que las diferencias observadas provengan de las sutiles diferencias estructurales de la red que al formarse en un molde de acero con un cierto gradiente de temperatura pueden acentuar la presencia de microheterogeneidades y esto es más pronunciado en presencia de nanopartículas. De este modo, los resultados no pueden ser confrontados con seguridad con los obtenidos mediante DSC o a través de la espectroscopia de fluorescencia.

La intensidad de la transición  $\alpha$  está generalmente asociada al grado de entrecruzamiento en resinas epoxi, de tal forma que una menor intensidad corresponde generalmente una transición más ancha y un grado de entrecruzamiento más elevado y por lo tanto a una mayor  $T_g$  [33]-[35]. En nanocomposites de matrices epoxi se suele observar que al aumentar el contenido de nanorrefuerzos o las interacciones entre carga y matriz, esta intensidad también va disminuyendo [16],[22],[25],[31],[36]. En los nanocomposites estudiados, no aparece una correlación clara entre los valores de  $T_{\alpha}$  obtenidos y la magnitud de las transiciones, tanto en la intensidad como en la anchura. Estos dos parámetros parecen poco sensibles a los tratamientos superficiales realizados a las nanopartículas de sílice. Solo puede destacarse que, al introducir nanopartículas de sílice, la anchura de la transición se hace algo más estrecha pudiendo indicar que las nanopartículas modifican la dinámica de la transición sin poder concluirse sobre el hipotético grado de entrecruzamiento de estas redes.

### II.3. Ensayos multifrecuencia

Mediante ensayos multifrecuencia se determinó la energía de activación asociada a la transición  $\beta$  y se aplicó el principio de superposición tiempo-temperatura para construir curvas maestras y determinar el factor de desplazamiento. La energía de activación de la transición  $\beta$  es determinada a partir la ecuación de Arrhenius que ilustra la dependencia frecuencia-temperatura de la relajación. Para determinarla, se ha representando la variación del logaritmo neperiano de la frecuencia frente a la inversa de la  $T_{\beta}$  y la pendiente de esta recta es proporcional a la energía de activación.

Como se puede observar en la tabla V.8, la energía de activación de esta transición es mayor en presencia de nanopartículas de sílice que contribuyen a inhibir los movimientos específicos de esta relajación conforme a los resultados encontrados por Vassileva [22]. No se puede apreciar diferencias notables entre los distintos tratamientos excepto en el caso del ODMCS donde no se aprecia un cambio de valor en comparación al de la matriz. El interés de evaluar esta energía de activación es que se ha relacionado su valor con el peso molecular entre nudos de la red formada [26],[37] de tal forma que a mayor  $M_c$ , la energía de activación,  $E_{a\beta}$  disminuye debido a la disminución del impedimento estérico. Según la ecuación (5.6), que relaciona  $M_c$  y el módulo de almacenamiento en el estado elastomérico en termoestables, para todas

las muestras ensayadas, se observa que aquellas con mayores valores de  $E'$  (por tanto menores  $M_c$ ) concuerdan bien con las que han dado mayores valores de  $E_{a\beta}$ .

**Tabla V.8:** Energía de activación asociada a la transición  $\beta$ ,  $E_{a\beta}$ , para los diferentes materiales.

Muestra	$E_{a\beta}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
DGEBA/MXDA	58,2 ± 1,3
N2D	61,6 ± 1,4
N2AD	60,8 ± 0,6
N2GDC	65,2 ± 1,3
N2D230	61,6 ± 1,3
N2D400	64,9 ± 1,9
N2O	57,8 ± 0,4

El principio de superposición tiempo-temperatura se basa en el hecho de que una variable viscoelástica a temperatura elevada y para un tiempo de exposición pequeño es comparable a la obtenida para una temperatura baja y para tiempo de exposición más largo desde un punto de vista fenomenológico. Esta característica es una propiedad general, válida para un gran número de polímeros y sobre una larga gama de temperaturas y frecuencias. Por lo tanto, el principio de superposición permite considerar que un cambio de temperatura tiene el mismo efecto sobre las propiedades del material que si se aplicase un factor multiplicativo,  $a_T$ , en la escala de tiempo y tiene como formulación analítica las ecuaciones siguientes:

$$E(f, T_0) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} E(a_T f, T) \quad (5.7)$$

$$\tan \delta(f, T_0) = \tan \delta(a_T f, T) \quad (5.8)$$

donde  $\rho$  y  $\rho_0$  son respectivamente las densidades del material a las temperaturas  $T$  y  $T_0$ , y el cociente  $\rho_0 T_0 / \rho T$ , introducido debido a la variación de volumen del polímero en función de la temperatura, es generalmente despreciable y no se realiza un desplazamiento vertical. El factor multiplicativo  $a_T$  es función de la temperatura y comúnmente conocido como factor de desplazamiento, y la cantidad  $f \times a_T$  representa la frecuencia reducida. Estas ecuaciones se aplican tanto al módulo de almacenamiento y de pérdida como al factor de pérdida y tienen en común el mismo factor de desplazamiento.

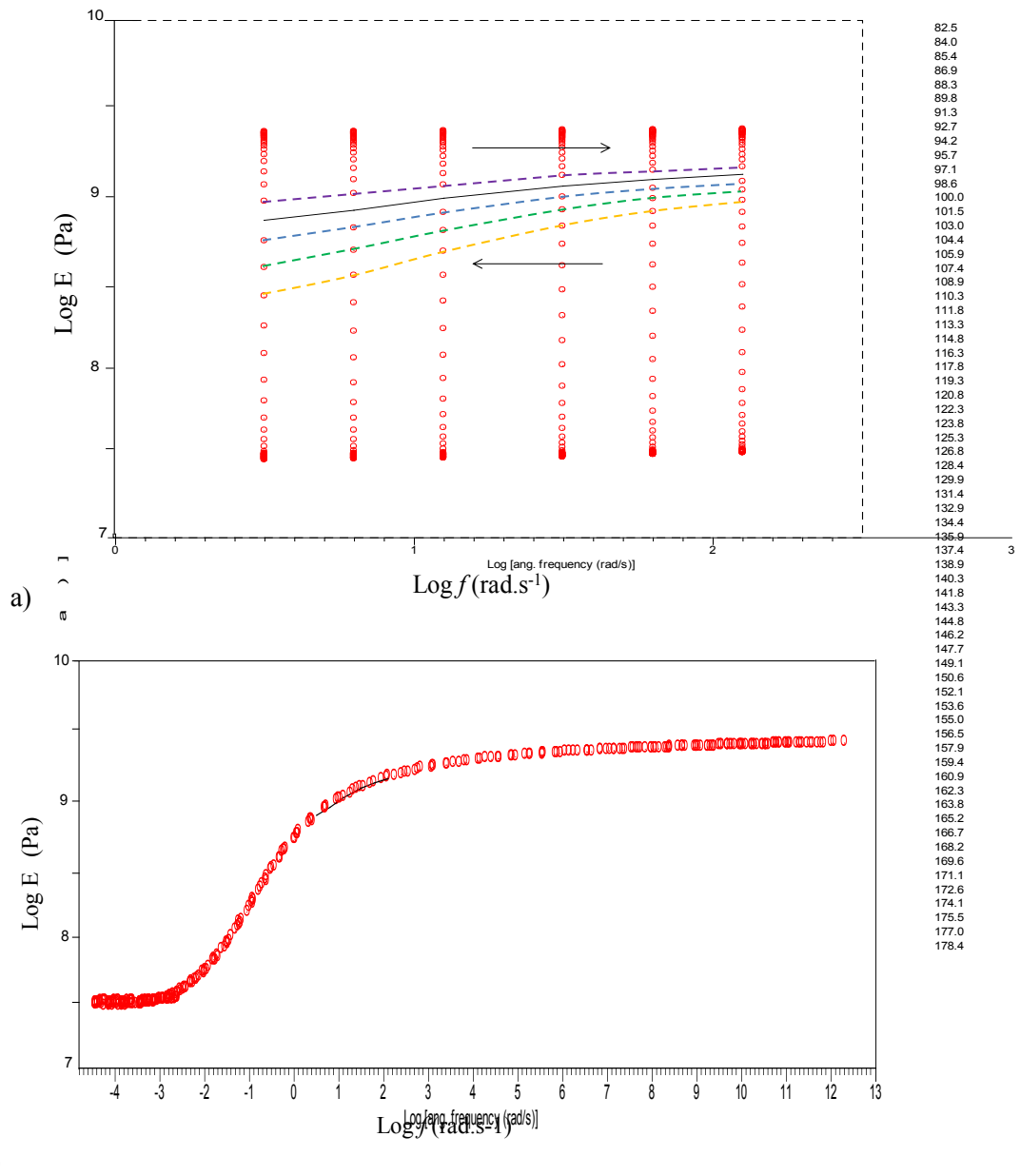
La determinación del factor de desplazamiento permite establecer una curva maestra que depende de la temperatura de referencia elegida, y da entonces acceso a los valores de las variables viscoelásticas en una gama de frecuencia mucho más amplia que las ensayadas.

Para cada nanocomposite se construyó gráficamente la curva maestra para el módulo de almacenamiento eligiendo como temperatura de referencia la temperatura  $T_{ref}$  que corresponde a la temperatura del máximo del modulo de perdida a 1Hz<sup>[33]</sup> y se determino el valor del factor de desplazamiento mediante una rutina del propio equipo.

En la figura V.7 se presenta como ejemplo, la construcción y la obtención de la curva maestra para la matriz epoxi sin nanorrefuerzos. Para el isoterma de referencia, el factor de desplazamiento es igual a cero mientras para isotermos cuya temperatura es superior a la de referencia o inferior, el valor del factor de



desplazamiento obtenido es respectivamente positivo o negativo debido a que el isoterma del modulo de almacenamiento se traslada hacia mayores o menores frecuencias respectivamente para superponerse al de referencia.



**Figura V.7:** Construcción de la curva maestra para la matriz DGEBA/MXDA: a) isoterms del modulo de almacenamiento (líneas horizontales punteadas) formado por los valores de  $E'$  a diferentes frecuencias; b) curva maestra obtenida después del traslado horizontal de los diferentes isoterms a partir del isoterma de referencia (línea negra). El valor de la translación define el factor de  $a_T$ .

Para temperaturas  $T_{ref} + 30 \text{ °C} > T > T_{ref}$ , la dependencia del factor de desplazamiento con la temperatura se describe mediante la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF) [38]:

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (5.9)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son los coeficientes de WLF a la temperatura de referencia  $T_{ref}$  elegida para la construcción de la curva maestra. Suponiendo que la fracción de volumen libre varía linealmente con la temperatura y utilizando la ecuación de Doolittle se puede determinar a la temperatura de referencia la fracción de

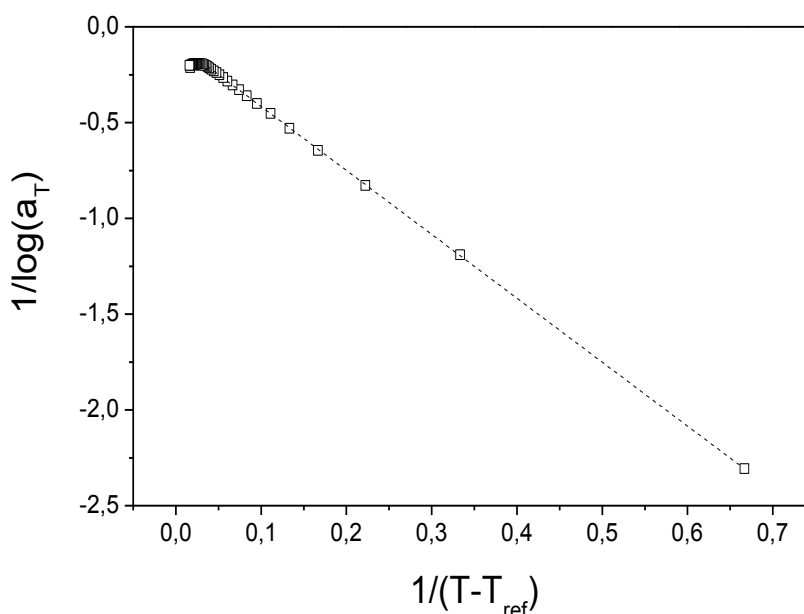
volumen libre  $f_g$  y el coeficiente de expansión térmica  $\alpha_f$  según la relación siguiente:

$$C_1 = \frac{B}{2,3f_g} \quad (5.10)$$

$$C_2 = \frac{f_g}{\alpha_f} \quad (5.11)$$

La constante empírica B, procedente de la ecuación de Doolittle es generalmente asumida como igual a 1 aunque hayan sido reportado otros valores, y en el caso de resinas epoxi parece disminuir cuando aumenta el grado de reticulación de la red, con valores cercanos a 0,5 e incluso menores <sup>[33],[39]</sup>.

Así, para cada muestra y a partir de la representación gráfica de  $1/\log a_T$  frente a  $1/(T-T_{ref})$  se evaluó  $C_1$  y  $C_2$  mediante la obtención de una recta ( $r^2 > 0,99$ ) y se calculó  $f_g$  y  $\alpha_f$  (ecuaciones (5.10) y (5.11)). En la tabla V.9 se muestran los resultados de este análisis. En la figura V.8 se muestra a modo de ejemplo para la muestra N2D230 la representación gráfica de la ecuación (5.9) de WLF.



**Figura V.8:** Representación gráfica de la ecuación de WLF para la muestra N2D230. De la ordenada en el origen se obtiene  $1/C_1$  y de la pendiente se calcula  $C_2$ .

**Tabla V.9:** Parámetros de la ecuación de WLF ( $C_1$  y  $C_2$ ), fracción de volumen libre ( $f_g$ ) y coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_f$ ) para los diferentes materiales.

Muestra	$C_1$	$C_2$ (°C)	$10^{-2} \cdot f_g/B$	$10^{-4} \cdot \alpha_f/B$ (°C <sup>-1</sup> )
DGEBA/MXDA	14,62	58,27	2,97	5,10
N2D	14,35	47,63	3,03	6,36
N2AD	9,12	22,12	4,77	21,5
N2GDC	8,22	20,82	5,29	25,4
N2D230	12,14	40,50	3,58	8,84
N2D400	14,88	60,98	2,92	4,79
N2O	12,46	31,84	3,49	11,0

Los valores de  $C_1$  y  $C_2$  obtenidos están de acuerdo a los que se suelen obtener en matrices epoxi [33],[39] pero en matrices epoxi reforzadas la literatura es bastante escasa para este tipo de análisis, y se encuentran resultados contradictorios [21],[40]. No obstante, se ha reportado en matrices epoxi que cuando la densidad de entrecruzamiento aumenta, la fracción de volumen libre y el coeficiente de expansión térmica disminuyen [33]. Dada la incertidumbre sobre B, los valores de la fracción de volumen libre y del coeficiente de dilatación lineal los resultados se han dejado en función del valor de B.

En comparación con la matriz sin nanopartículas, se observa que todos los nanocomposites presentan valores de  $f_g$  y  $\alpha_f$  superiores. Más concretamente, se puede distinguir que en las muestras N2D (sin enlaces con la matriz) y N2O (además con pobre interacción interfacial) el aumento de  $f_g$  y  $\alpha_f$  es razonable relacionarlo con un supuesto grado de entrecruzamiento inferior al de la matriz ya que se observan valores de  $T_a$  y valores de  $E'$  en el estado gomoso (que recordemos se puede relacionar con el peso molecular entre nudos  $M_c$ ) también inferiores. Cuando la sílice está modificada con jefaminas resultan valores para  $f_g$  y  $\alpha_f$  similares a los de la matriz. Lo que resulta más llamativo es el importante incremento en  $f_g$  y  $\alpha_f$  observado en el caso de los nanocomposites modificados con los silanos APMES y GPDMEs. La introducción de nanopartículas de sílice funcionalizadas con silanos de cadena corta que establecen enlaces covalentes con la matriz parecen incrementar la fracción de volumen libre y el coeficiente de expansión térmica. Sin embargo, no es descartable que el valor de la constante B sea claramente inferior en estos materiales y diferente del de la matriz, y que las diferencias no sean tan grandes o incluso sean poco importantes, pero este resultado refleja que los procesos de relajación en la red, pese a los valores de  $T_a$  similares en todas las muestras, están fuertemente influenciados por la naturaleza de la interfase con la sílice.

### III. Morfología

Estudiar la morfología de un nanocomposite mediante una técnica microscópica no es sencillo debido no solo a la dimensión nanométrica del refuerzo sino también a la dificultad de definir un volumen representativo del material donde se puede apreciar el estado de dispersión y a la vez el de distribución de las nanopartículas. En la literatura, es común observar imágenes con grandes aumentos, inferiores a una micra, donde se muestra bien el estado de dispersión. Sin embargo, no se garantiza de forma automática que estas imágenes representen la distribución en todo el nanocomposite. Además, el análisis es tanto más difícil cuanto que, a partir de un cierto contenido de nanopartículas, y suponiendo que el estado de dispersión fuese el ideal, la distancia interpartículas puede ser del orden del diámetro del refuerzo.

Esta distancia inter partículas, denotada  $l$ , se puede hallar a partir del modelo matemático desarrollado por Bansal [41] donde se explicita la relación entre la fracción volumétrica de nanorrefuerzos,  $V_f$ , y el diámetro de las nanopartículas,  $d_{np}$ . Este modelo matemático es complejo y en la literatura se suele utilizar su formulación simplificada expresada con la siguiente fórmula:

$$l = \left( \sqrt[3]{\frac{4}{3} \frac{\pi}{V_f}} - 2 \right) \frac{d_{np}}{2} \quad (5.12)$$

donde  $V_f$  es la fracción en volumen de sílice y  $d_{np}$  el diámetro de las nanopartículas. Para cada contenido de sílice en los nanocomposites se determinó previamente la fracción en volumen de sílice,  $V_f$ , según la fórmula:

$$V_f = \frac{W_f \rho_m}{W_f \rho_m + (1 - W_f) \rho_{SiO_2}} \quad (5.13)$$

donde  $W_f$  es la fracción en peso de sílice,  $\rho_m$  y  $\rho_{SiO_2}$  son respectivamente la densidad de la matriz y de la

sílice. La densidad de la matriz DGEBA/MXDA fue determinada como  $1,190 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$  con un picnómetro de helio y la de la sílice es de  $2,055 \pm 0,006 \text{ g.cm}^{-3}$ . De este modo, se han podido determinar las distancias promedio teóricas entre nanopartículas que se muestran en la tabla V.10, y se puede observar que ya para un 5% de sílice en peso el valor obtenido de  $l$  es del orden de solo dos diámetros.

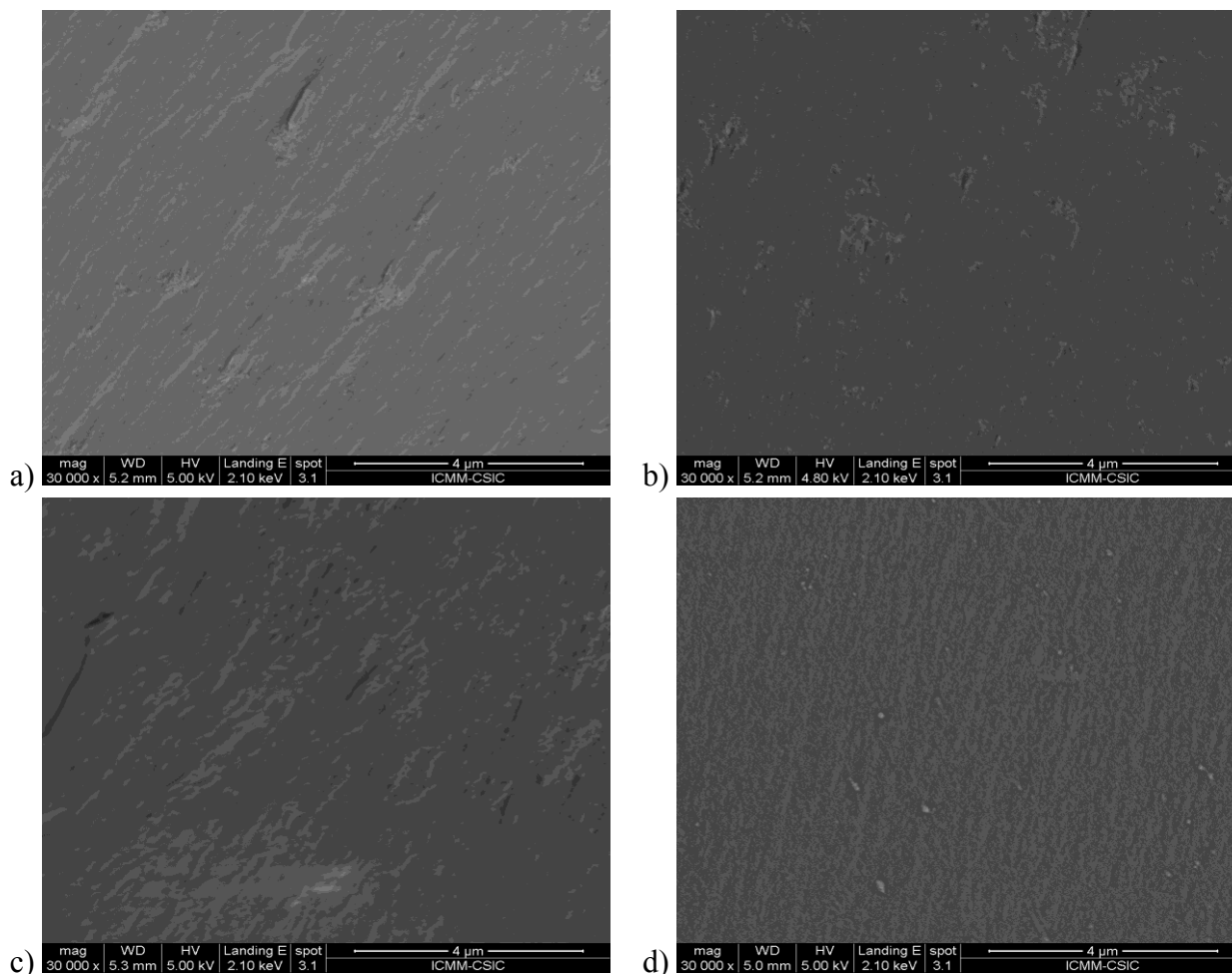
**Tabla V.10:** Distancia promedio teórica entre nanopartículas,  $l$ , para los diferentes contenido de sílice, en peso,  $W_f$ , y en volumen,  $V_f$ .

$\%W_f$	$\%V_f$	$l$ (nm)
1	0,58	92,7
2	1,17	67,8
5	2,96	42,7

A continuación se presentan las imágenes de superficies de fractura obtenidas por SEM de los diferentes nanocomposites. En una primera serie de imágenes (figura V.9 a),b) y c)), se muestra la superficie de fractura de nanocomposites con sílice sin modificar. Se puede observar la presencia de agregados abiertos de forma y tamaño variable que se comprobó que correspondían a zonas de acumulación de nanopartículas mediante un análisis cualitativo por EDAX que confirmaba una mayor presencia de silicio. No obstante, debe remarcar que el análisis de las zonas homogéneas también revela una presencia importante de silicio en toda la superficie y para todo el conjunto de las muestras. Se puede observar que el aumento del contenido de sílice no tratada superficialmente contribuye a la formación de agregados en mayor número y de mayor tamaño.

La tendencia de las nanopartículas de sílice a formar agregados puede ser minimizada tratando superficialmente las nanopartículas. De hecho, en nanocomposites preparados con un 1% de sílice modificada con APDMES no es posible observar presencia de agregados con el mismo número de aumentos empleado en las imágenes anteriores (figura V.9, d)). Por tanto, las nanopartículas están más homogéneamente dispersadas en toda la matriz, aunque al incrementar el contenido en nanorrefuerzo ya empieza a observarse agregación.

En otras ocasiones, por ejemplo cuando el tratamiento superficial es con GPDMS-jefaminas, el estado de dispersión no presenta mejoras tan evidentes respecto al de las nanopartículas sin tratar (figura V.10, b) y c)). Los agregados siguen presentes, si bien el número y tamaño de los mismos varía, aumentando su número y disminuyendo de tamaño con la jefamina corta y por el contrario aumentando la aglomeración con la jefamina larga. En todo caso, estos tratamientos superficiales no evitan el fenómeno de agregación. Para tratamientos superficiales solo con GPDMS, la calidad del estado de dispersión obtenida es comparable a la encontrada para el tratamiento con GPDMS-D230.



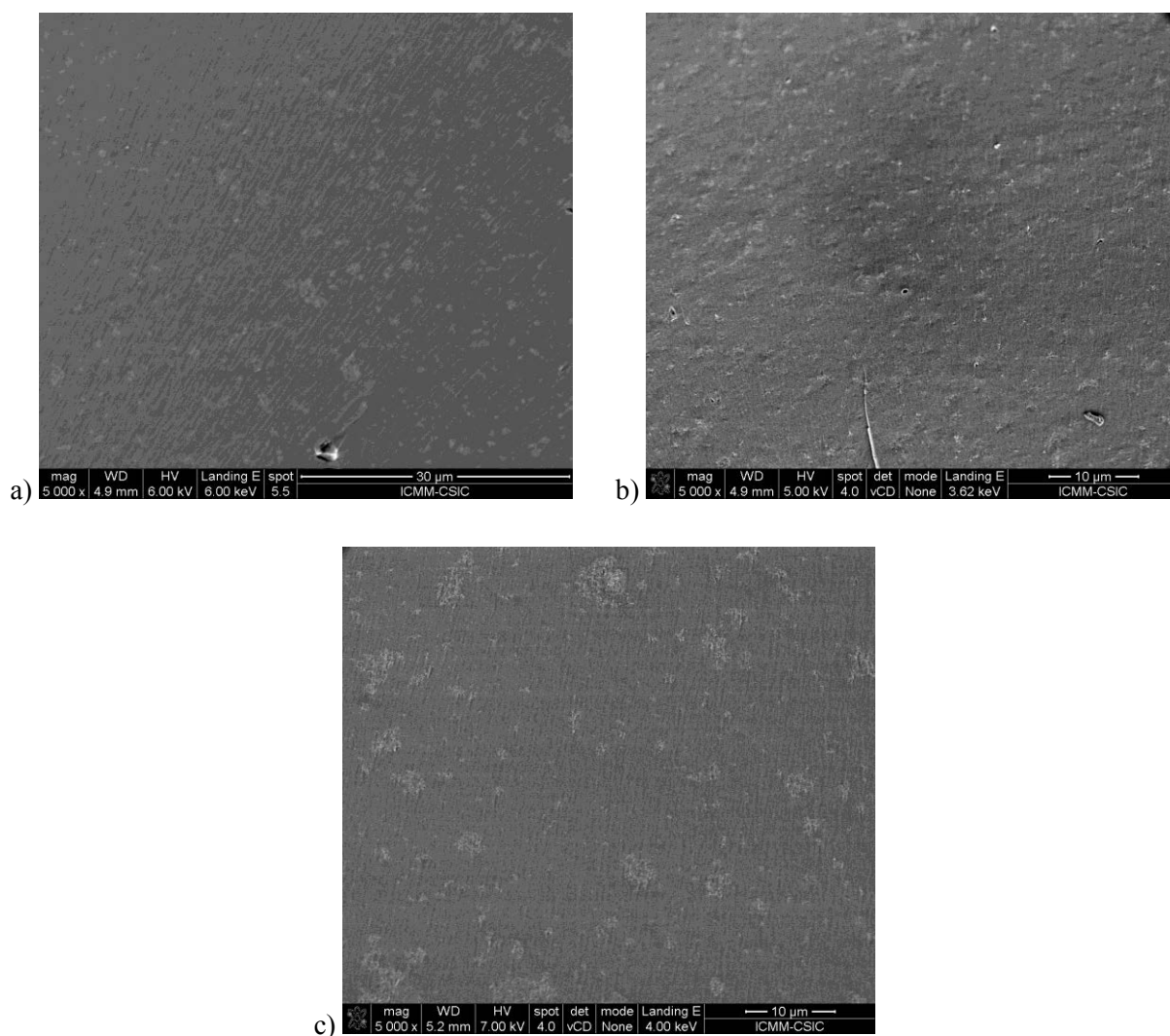
**Figura V.9:** Superficie de fractura (aumento 30000) de los nanocomposites a) N1D, b) N2D, c) N5D y d) NIAD.

Para las imágenes cuya calidad era suficiente se realizó un estudio de la superficie, intentando determinar el porcentaje del área ocupado por los agregados, mediante el *software* de análisis de imagen *Image-J*. Para cuantificar el grado de agregación de la sílice, se analizaron todos los agregados de tamaño superior a un radio de 60 nm pudiendo ser asociados tanto a formas circulares como elípticas (figura V.11). A continuación, con la distribución de agregados obtenida se ha determinado el porcentaje de área ocupado por todos los agregados detectados (con un radio superior o igual a 60 nm) y de los agregados de mayor tamaño, poniendo el umbral de corte en 100 nm y 200 nm. Estos porcentajes serán en adelante indicados como A60, A100 y A200.

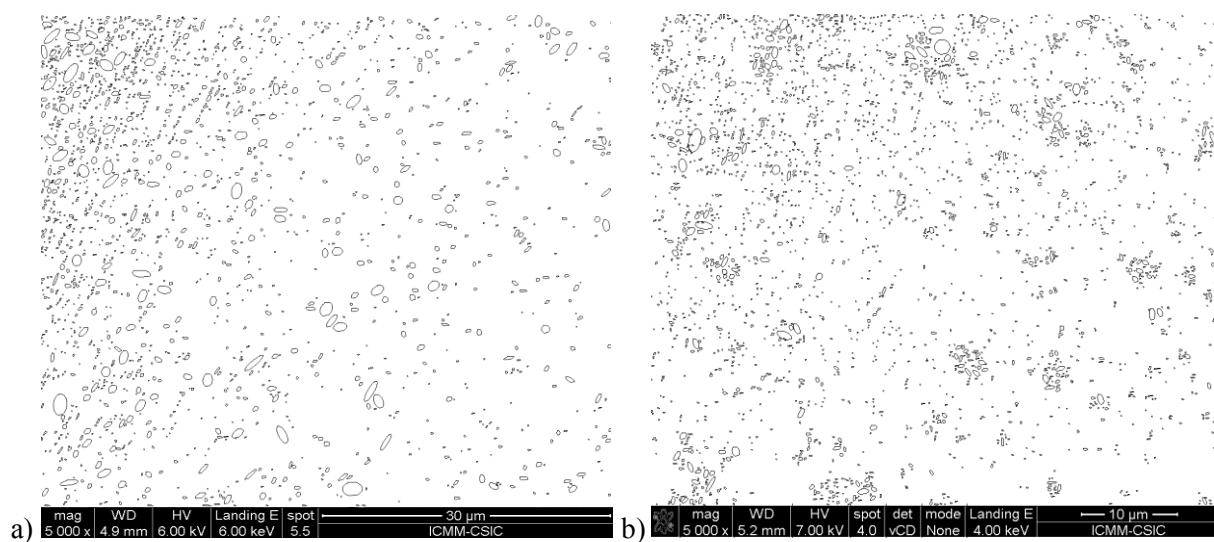
Para los nanocomposites al 1% se muestran en la tabla V.11 los resultados obtenidos del análisis sobre las muestras que permitían discriminar los agregados, por lo que no todas tienen los mismos aumentos, aunque se ha tenido en cuenta en cada caso para el cálculo. Los nanocomposites con APDMES y GPDME apenas presentan agregados visibles a 30000 aumentos.

**Tabla V.11:** Análisis de porcentaje de área superficial ocupado por los agregados de nanocomposites al 1%.

Muestra	Aumento	%A60	%A100	%A200
N1D	30000	4,2	4,0	3,3
N1D230	40000	1,6	0,8	0,0
N1D400	15000	2,6	1,5	0,4



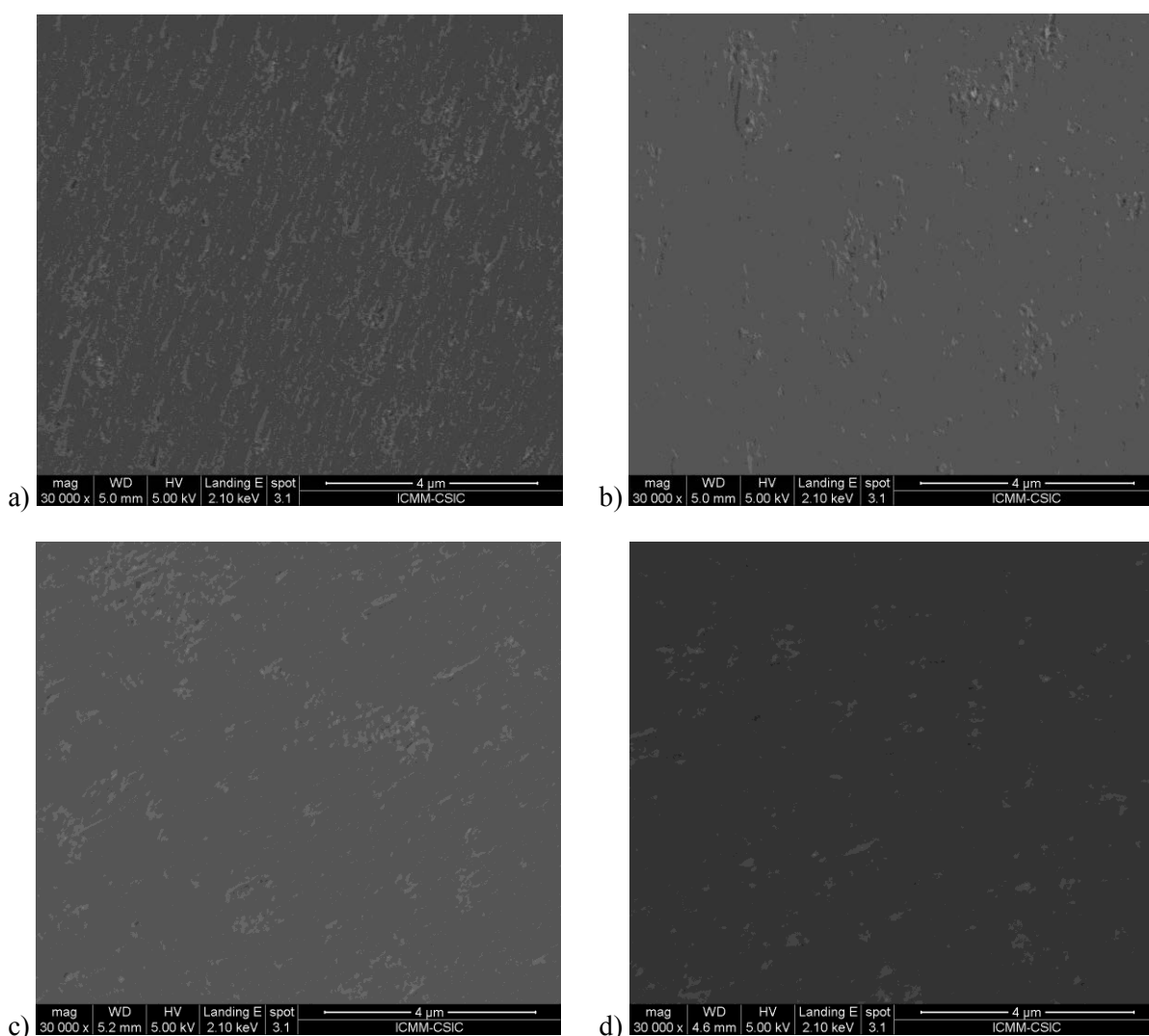
**Figura V.10:** Superficie de fractura (aumento 5000) de los nanocomposites a) N1D, b) N1G2D y c) N1G4D.



**Figura V.11:** Imágenes utilizadas para determinar la distribución de agregados de las muestras a) N1D y b) N1D400 (a partir del análisis de microfografías a) y c) de la figura V.10).

Aunque no se correspondan los aumentos, el análisis es concordante con las observaciones realizadas anteriormente. El tratamiento con la jefamina D230 mejora el estado de dispersión aunque también parecen observarse buenos resultados con la jefamina D400, donde los agregados son más grandes pero a la vez parecen menos compactos (figura V.11).

Aumentando el porcentaje de nanopartículas al 2% se observa un incremento general en el tamaño y cantidad de agregados (figura V.12 y tabla V.12), pero los tratamientos con APDMES y GPDMES siguen siendo los que menor cantidad de agregados y de menor tamaño presentan (aunque ahora si están visibles). Los nanocomposites con sílice tratada con jefaminas muestran una peor distribución de las nanopartículas que los nanocomposites con sílice sin modificar. Como la compatibilidad de las jefaminas con el DGEBA/MXDA es buena, esto solo puede significar que en la etapa de tratamiento superficial en DMAC, la estabilidad de la dispersión resultó levemente afectada (aunque ópticamente seguía siendo transparente). No obstante, el refuerzo se encuentra disperso en todas la matriz en forma de agregados abiertos y no compactos con aparentemente buena adhesión al sustrato, pues no se observan efectos de pelado o descohesión.



**Figura V.12:** Superficie de fractura (aumento 30000) de los nanocomposites a) N2AD, b) N2GDC, c) N2G2D y d) N2G4D.

Para los nanocomposites al 5%, la formación de agregados es mayor y llegan a cubrir una parte importante de la superficie de fractura. Las diferencias entre tratamientos se hacen menores y parece haber agregación generalizada, aunque todavía el nanocomposite preparado con sílice modificada con APDMES muestra el mejor comportamiento y la tendencia es igual a la observada para el 2% (tabla V.13). El microanálisis de silicio en las regiones de la matriz sin aparentes agregados sigue arrojando presencia de silicio, incluso con la señal incrementada respecto a nanocomposites con el 1% de refuerzo, por lo que se puede concluir que el mayor estado de agregación es más consecuencia del aumento de nanopartículas que de un empeoramiento generalizado de la dispersión.

**Tabla V.12:** Análisis de porcentaje de área superficial ocupado por los agregados de nanocomposites al 2%.

Muestra	Aumento	%A60	%A100	%A200
N2D	30000	5,6	3,5	1,1
N2AD	30000	1,7	0,5	0,0
N2GDC	30000	2,9	1,5	0,2
N2D230	30000	7,9	5,3	2,0
N2D400	30000	16,0	14,9	12,6

Resulta destacable que la rotura sigue siendo bastante cohesiva, lo que refleja que los agregados abiertos deben estar perfectamente embebidos en la matriz termoestable y que ésta debe curar también entre los agregados. Respecto a la fractura en sí, el método empleado para la generación de superficies de observación (fractura criogénica) no permite evaluar el efecto posible de los tratamientos superficiales sobre los mecanismos de fractura, solamente apreciar el efecto resistivo de las nanopartículas de sílice.

**Tabla V.13:** Análisis de porcentaje de área superficial ocupado por los agregados de nanocomposites al 5%.

Muestra	Aumento	%A60	%A100	%A200
N5D	30000	7,6	6,1	2,0
N5AD	30000	4,4	1,8	0,6
N5GDC	30000	7,4	4,9	2,3
N5D400	30000	11,4	10,2	7,5



#### IV. Bibliografía

- [1] Putz, K. W.; Palmeri, M. J.; Cohn, R. B.; Andrews, R.; Brinson, L. C. *Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites*. *Macromolecules*, **2008**, vol. 41, p. 6752–6756.
- [2] Bogoslovov, R. B.; Roland, C. M.; Ellis, A. R.; Randall, A. M.; Robertson, C. G. *Effect of Silica Nanoparticles on the Local Segmental Dynamics in Poly ( Vinyl Acetate )*. *Macromolecules*, **2008**, vol. 41, p. 1289–1296.
- [3] Montserrat, S. *Effect of Crosslinking Density on  $\Delta C_p(T_g)$  in an Epoxy Network*. *Polymer*, **1995**, vol. 36, p. 435–436.
- [4] Venditti, R. A.; Gillham, J. K. *A Relationship Between the Glass Transition Temperature (  $T_g$  ) and Fractional Conversion for Thermosetting Systems*. *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, vol. 64, p. 3–14.
- [5] Cook, W. D.; Mehrabi, M.; Edward, G. H. *Ageing and Yielding in Model Epoxy Thermosets*. *Polymer*, **1999**, vol. 40, p. 1209–1218.
- [6] Sargsyan, A.; Tonoyan, A.; Davtyan, S.; Schick, C. *The Amount of Immobilized Polymer in PMMA  $SiO_2$  Nanocomposites Determined from Calorimetric Data*. *European Polymer Journal*, **2007**, vol. 43, p. 3113–3127.
- [7] Fragiadakis, D.; Bokobza, L.; Pissis, P. *Dynamics Near the Filler Surface in Natural Rubber-silica Nanocomposites*. *Polymer*, **2011**, vol. 52, p. 3175–3182.
- [8] Klonos, P.; Panagopoulou, A.; Bokobza, L.; Kyritsis, A.; Peoglos, V.; Pissis, P. *Comparative Studies on Effects of Silica and Titania Nanoparticles on Crystallization and Complex Segmental Dynamics in Poly(dimethylsiloxane)*. *Polymer*, **2010**, vol. 51, p. 5490–5499.
- [9] Adam, G.; Gibbs, J. H. *On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids*. *Journal of Chemical Physics*, **1965**, vol. 43, p. 139–146.
- [10] Donth, E. *The Size of Cooperative Rearranging Regions at the Glass Transition*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1982**, vol. 53, p. 325–330.
- [11] Donth, E. *Characteristic Length of the Glass Transition*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1996**, vol. 34, p. 2881–2892.
- [12] E. Hempel, G. Hempel, A. Hensel, C. Schick, E. D. *Characteristic Length of Dynamic Glass Transition Near  $T_g$  for a Wide Assortment Of Glass-Forming Substances*. *Journal Phys. Chem. B*, **2000**, vol. 104, p. 2460–2466.
- [13] Fang, M.; Zhang, Z.; Li, J.; Zhang, H.; Lu, H.; Yang, Y. *Constructing Hierarchically Structured Interphases for Strong and Tough Epoxy Nanocomposites by Amine-rich Graphene Surfaces*. *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, vol. 20, p. 9635.
- [14] Pistor, V.; Ornaghi, F. G.; Ornaghi, H. L.; Zattera, A. J. *Dynamic Mechanical Characterization of epoxy/epoxycyclohexyl–POSS Nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*, **2012**, vol. 532, p. 339–345.
- [15] Sillescu, H. *Heterogeneity at the Glass Transition: a Review*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1999**, vol. 243, p. 81–108.

- [16] Bugnicourt, E.; Galy, J.; Gérard, J. F.; Barthel, H. *Effect of Sub-micron Silica Fillers on the Mechanical Performances of Epoxy-based Composites*. *Polymer*, **2007**, vol. 48, p. 1596–1605.
- [17] McGrath, L. M.; Parnas, R. S.; King, S. H.; Schroeder, J. L.; Fischer, D. a.; Lenhart, J. L. *Investigation of the Thermal, Mechanical, and Fracture Properties of Alumina–epoxy Composites*. *Polymer*, **2008**, vol. 49, p. 999–1014.
- [18] Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Marcel Dekker Ed.; 1st ed.; New York, **1994**; 580 p.
- [19] Kwon, S. C.; Adachi, T.; Araki, W. *Temperature Dependence of Fracture Toughness of Silica/epoxy Composites: Related to Microstructure of Nano- and Micro-particles Packing*. *Composites Part B: Engineering*, **2008**, vol. 39, p. 773–781.
- [20] Zou, M.; D. Yang. *Nanoindentation of Silica Nanoparticles Attached to a Silicon Substrate*. *Tribology Letters*, **2006**, vol. 22, p. 189–196.
- [21] Goyanes, S. N.; König, P. G.; Marconi, J. D. *Dynamic Mechanical Analysis of Particulate-Filled Epoxy Resin*. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, vol. 88, p. 883–892.
- [22] Vassileva, E.; Friedrich, K. *Epoxy / Alumina Nanoparticle Composites . I . Dynamic Mechanical Behavior*. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, vol. 89, p. 3774–3785.
- [23] Liu, H.; Zheng, S.; Nie, K. *Morphology and Thermomechanical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Composites Involving Epoxy Resin and an Incompletely Condensed Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*. *Macromolecules*, **2005**, vol. 38, p. 5088–5097.
- [24] Sun, L.; Warren, G. L.; O'Reilly, J. Y.; Everett, W. N.; Lee, S. M.; Davis, D.; Lagoudas, D.; Sue, H. J. *Mechanical Properties of Surface-functionalized SWCNT/epoxy Composites*. *Carbon*, **2008**, vol. 46, p. 320–328.
- [25] Goertzen, W. K.; Kessler, M. R. *Dynamic Mechanical Analysis of Fumed Silica/cyanate Ester Nanocomposites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2008**, vol. 39, p. 761–768.
- [26] Grillet, A. C.; Galy, J.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P. *Mechanical and Viscoelastic Properties of Epoxy Networks Cured with Aromatic Diamines*. *Polymer*, **1991**, vol. 32, p. 1885–1891.
- [27] Keenan, J. D.; Seferis, J. C.; Quinlivan, J. T. *Effects of Moisture and Stoichiometry on the Dynamic Mechanical Properties of a High-Performance Structural Epoxy*. *Journal of Applied Polymer Science*, **1979**, vol. 24, p. 2375–2387.
- [28] Heux, L.; Halar, J. L.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L. *Dynamic Mechanical and  $^{13}\text{C}$  N . M . R . Investigations of Molecular Motions Involved in the  $\beta$  Relaxation of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines*. *Polymer*, **1997**, vol. 38, p. 1767–1778.
- [29] Heux, L.; Halar, J. L.; Monnerie, L. *Dynamic Mechanical and  $^{13}\text{C}$  N . M . R . Analyses of the Effects of Antiplasticization on the Beta Secondary Relaxation of Aryl-aliphatic Epoxy Resins*. *Polymer*, **1998**, vol. 39, p. 1269–1278.
- [30] Becker, O.; Varley, R.; Simon, G. *Morphology , Thermal Relaxations and Mechanical Properties of Layered Silicate Nanocomposites Based Upon High-functionality Epoxy Resins*. *Polymer*, **2002**, vol. 43, p. 4365–4373.

- [31] Ragosta, G.; Abbate, M.; Musto, P.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *Epoxy-silica Particulate Nanocomposites: Chemical Interactions, Reinforcement and Fracture Toughness*. *Polymer*, **2005**, vol. 46, p. 10506–10516.
- [32] Zhang, H.; Zhang, Z.; Friedrich, K.; Eger, C. *Property Improvements of in Situ Epoxy Nanocomposites with Reduced Interparticle Distance at High Nanosilica Content*. *Acta Materialia*, **2006**, vol. 54, p. 1833–1842.
- [33] Gerard, J. F.; Pascault, J. P. *Viscoelastic Response of Model Epoxy Networks in the Glass Transition Region*. *Polymer Engineering & Science*, **1991**, vol. 31, p. 615–621.
- [34] Ishida, H.; Allen, D. J. *Mechanical Characterization of Copolymers Based on Benzoxazine and Epoxy*. *Polymer*, **1996**, vol. 37, p. 4487–4495.
- [35] Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker Ed.; 1st ed.; New York, **2002**; 496 p.
- [36] Kotsilkova, R.; Fragiadakis, D.; Pissis, P. *Reinforcement Effect of Carbon Nanofillers in an Epoxy Resin System: Rheology, Molecular Dynamics, and Mechanical Studies*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2005**, vol. 43, p. 522–533.
- [37] Charlesworth, J. M. *Effect of Crosslink Density on the Molecular Relaxations in Diepoxide-diamine Network polymer: I- The Glassy Region*. *Polymer Engineering & Science*, **1988**, vol. 28, p. 221–229.
- [38] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, D. J. *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*. *Journal American Chemical Society*, **1955**, vol. 679, p. 3701–3707.
- [39] Cao, Z.; Galy, J.; Gerard, J. F.; Sautereau, H. *Crosslink Density of Epoxy-amine networks: Kinetics of Network Formation and DMTA in Tg*. *Polym. Networks Blends*, **1993**, vol. 4, p. 15–24.
- [40] Montazeri, A.; Pourshamsian, K.; Riazian, M. *Viscoelastic Properties and Determination of Free Volume Fraction of Multi-walled Carbon Nanotube/epoxy Composite Using Dynamic Mechanical Thermal Analysis*. *Materials & Design*, **2012**, vol. 36, p. 408–414.
- [41] Bansal, P. P.; Ardell, A. J. *Average Nearest-Neighbor Distances Between Uniformly Distributed Finite Particles*. *Metallography*, **1972**, vol. 5, p. 97–111.

## CAPÍTULO VI

---

# CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES POR FLUORESCENCIA

---



Este capítulo es dedicado a la caracterización por espectroscopia de fluorescencia de los nanocomposites y de las diferentes matrices sin nanopartículas preparados en este trabajo. Se presenta primero la emisión del dansilo a temperatura ambiente según sus diferentes ubicaciones y entornos en los nanocomposites mediante medidas en estado estacionario y con resolución temporal. Después, se presenta la variación de la emisión de fluorescencia en función de la temperatura realizando un estudio comparativo de la emisión de fluorescencia en el seno de la matriz (información promedio de la matriz) y en la interfase. Por último, esta caracterización por fluorescencia (información local) será discutida en relación con la temperatura de transición vítrea macroscópica.

## I. Comportamiento de la emisión del dansilo

### I.1. Introducción

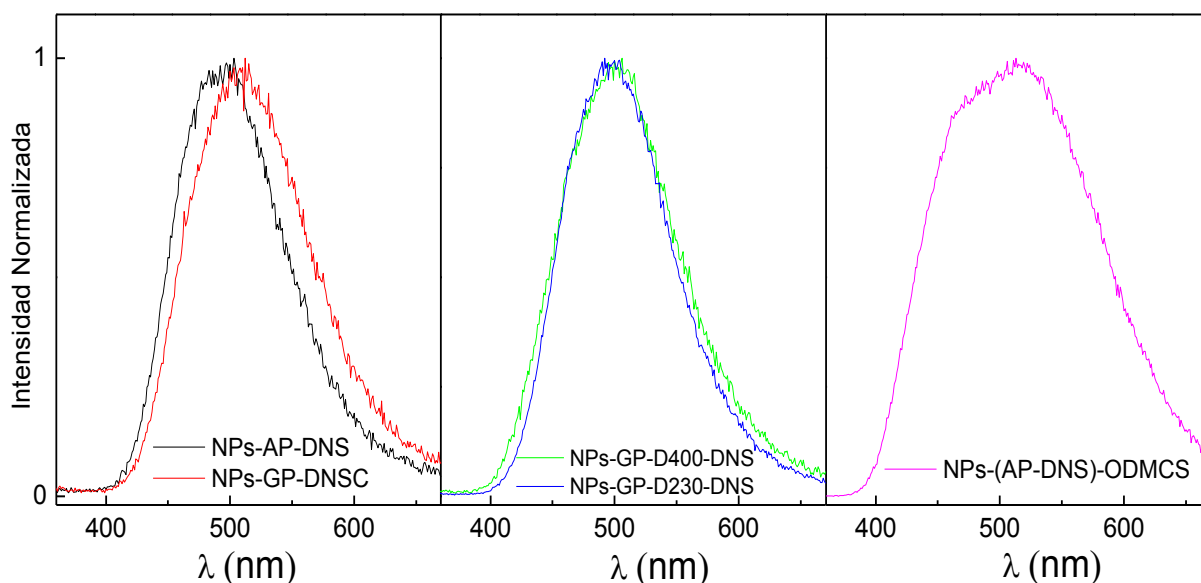
El dansilo es un cromóforo solvatocrómico cuyas propiedades fotofísicas dependen fuertemente del medio en el cual está localizado y por lo tanto ha sido utilizado para investigar efectos de interacciones hidrofóbicas, polaridad, viscosidad y volumen libre<sup>[1]-[5]</sup>. En un medio apolar o fuertemente hidrofóbico, la emisión del dansilo se realiza desde un estado no relajado, presenta una conformación coplanar entre el grupo dimetilamino y naftol lo que provoca una emisión de alta energía alrededor de 430 nm. Al contrario, en un medio polar o fuertemente hidrofílico, el grupo amino y naftol son capaces de formar un estado TICT cuya banda de emisión se encuentra alrededor de 580 nm<sup>[3],[4],[6]</sup>. El cambio entre estos dos estados es inducido por el ángulo de rotación del grupo dimetilamino y la frecuencia de rotación. En el caso de este tipo de cromóforo, la banda de emisión a alta energía es llamada *anormal* y es denotada como A. Su emisión proviene desde el segundo estado singlete excitado,  $^1L_a$ , que es más polar y por lo tanto es preferencialmente estabilizado por solvatación. La banda de baja energía es notada como B y se asemeja a la emisión de fluorescencia *normal* que proviene del estado localmente excitado (LE) cuyo estado singlete excitado es denotado como  $^1L_b$ . Para el dansilo ha sido reportado<sup>[1]</sup> que el aumento de la polaridad del medio contribuye a una inversión de los estado excitados  $^1L_a$  y  $^1L_b$  y que la emisión proviene entonces desde un estado más relajado. Una transferencia de carga ocurre desde el par de electrones libres del grupo amino al orbital antienlazante  $\pi$  del anillo aromático reduciendo la energía del estado excitado de una magnitud comparable a la energía del potencial de ionización del grupo amino. Además, según las propiedades del medio (viscosidad, polaridad, enlaces hidrógenos...) esta transferencia de carga puede acompañarse de una rotación del grupo dimetilamino relativo al anillo benzenico llevando a la formación de un estado TICT<sup>[1],[4],[7]</sup>.

A continuación, se presentarán los espectros de emisión en estado estacionario del dansilo cuando está anclado a las nanopartículas secas, y después cuando estas mismas nanopartículas son introducidas en la matriz epoxi. Cuando las nanopartículas están introducidas en la matriz epoxi, se completo esta caracterización midiendo los tiempos de vida de fluorescencia del estado excitado del dansilo.

### I.2. Fluorescencia en estado estacionario

#### I.2.1. Emisión del dansilo unido a las nanopartículas aisladas

En la figura VI.1 se muestra los espectros de emisión del dansilo unido a la superficie de la nanopartícula mediante los diferentes espaciadores moleculares, identificados con sus correspondientes acrónimos definidos en el capítulo III (tabla III.4 y III.5). En esta configuración, las nanopartículas están secas y ningún medio particular rodea el cromóforo, su entorno será pues el correspondiente a la superficie de la partícula y a la propia naturaleza del espaciador.



**Figura VI.1:** Espectro de emisión ( $\lambda_{exc}=350nm$ ) del dansilo unido a las nanopartículas mediante los diferentes espaciadores moleculares.

El espectro de emisión del dansilo unido al APDMES (AP-DNS) está centrado en torno a 495 nm, de acuerdo con los resultados de Lochmüller <sup>[8]</sup> para recubrimientos en sílice y cuando está unido al GPDMES (GP-DNSC) está centrado a 510 nm. Para el dansilo unido a los espaciadores GPDMES-jefamina se puede observar que no existen grandes diferencias entre las dos jefaminas empleadas. Los máximos de emisión se centran alrededor de 502 nm y 499 nm para la jefamina D230 y D400 respectivamente, valores que son intermedios entre los valores de GP-DNSC y AP-DNS. Es de esperar una disminución gradual de la longitud de onda del máximo de emisión a medida que la longitud del espaciador molecular aumenta, debido por una parte a la disminución global de la rigidez del espaciador y por otra, al distanciamiento del dansilo de la superficie de la sílice altamente polar. Esta tendencia puede observarse al comparar los aductos GP-DNSC, GP-D230-DNS y GP-D400-DNS (se puede observar en la figura VI.3, a). La emisión del cromóforo se desplaza al azul para un grado de recubrimiento equivalente a medida que el espaciador es de cadena más larga. Como las cadenas de las polieter aminas son flexibles, esto solo puede reflejar que el cromóforo se sitúa cada vez más alejado, en promedio, de la superficie, confirmando que se ha logrado situar el dansilo a distancias efectivas crecientes de la superficie de la sílice. Sin embargo, el valor observado en el caso del AP-DNS refleja probablemente una severa restricción de movimiento del dansilo al encontrarse muy próximo a la superficie de la sílice debido a la corta longitud de la cadena del espaciador, y de hecho no se descarta que el grupo amino del silano forme un puente hidrógeno con los grupos hidroxilos de la superficie que no han reaccionado.

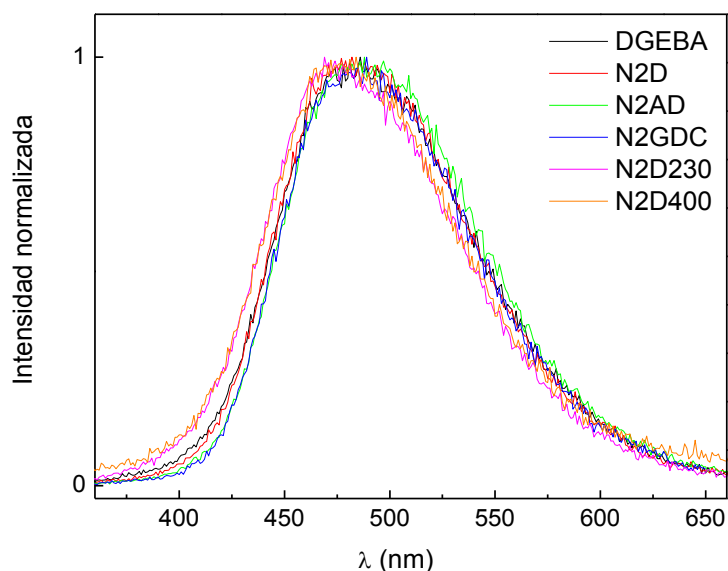
Para conseguir un entorno menos polar y a la vez anclar el dansilo a la superficie de la sílice, se hizo reaccionar los OH superficiales con el aducto AP-DNS (7% de OH total) y posteriormente se silanizó la sílice con ODMCS (n-Octildimetilclorosilano). La diferencia más notable en el espectro de emisión obtenido es la presencia de un hombro alrededor de 450 nm con un máximo entorno de 515 nm. Se ha reportado un estado no-TICT o sin transferencia de carga en el estado excitado para el DNS en entornos poco polares, y una explicación posible a la presencia de este hombro sería que el cromóforo se encuentre en parte en un entorno apolar, dada la naturaleza poco polar del ODMCS (cadena hidrocarbonada de 8 átomos de carbono) y el alto recubrimiento alcanzado para esta silanización.

### 1.2.2 Emisión del dansilo unido a las nanopartículas incluidas en la matriz epoxi

En este apartado se presentan los espectros de emisión del dansilo cuando las nanopartículas (2% en peso) se encuentran en el DGEBA curado con MXDA (figura VI.2) formando así los diferentes nanocomposites objetos de este estudio. Cada nanocomposite se identifica con un acrónimo definido en la tabla III.11 del capítulo III.

En primer lugar, destaca observar que los espectros de emisión del dansilo en estado estacionario de todas las muestras analizadas corresponden a una banda monomodal, de hecho, son muy similares (forma y anchura a media altura) a los obtenidos en disolución. Además se realizaron espectros de excitación (no mostrados) a varias longitudes de onda comprobando la ausencia de formación de un complejo en el estado fundamental. El espectro de emisión del dansilo en las matrices y entornos estudiados muestra solamente pequeñas diferencias entre sí, debido a que la polaridad y rigidez en todos los casos es muy similar al encontrarse embebido en la matriz ya curada.

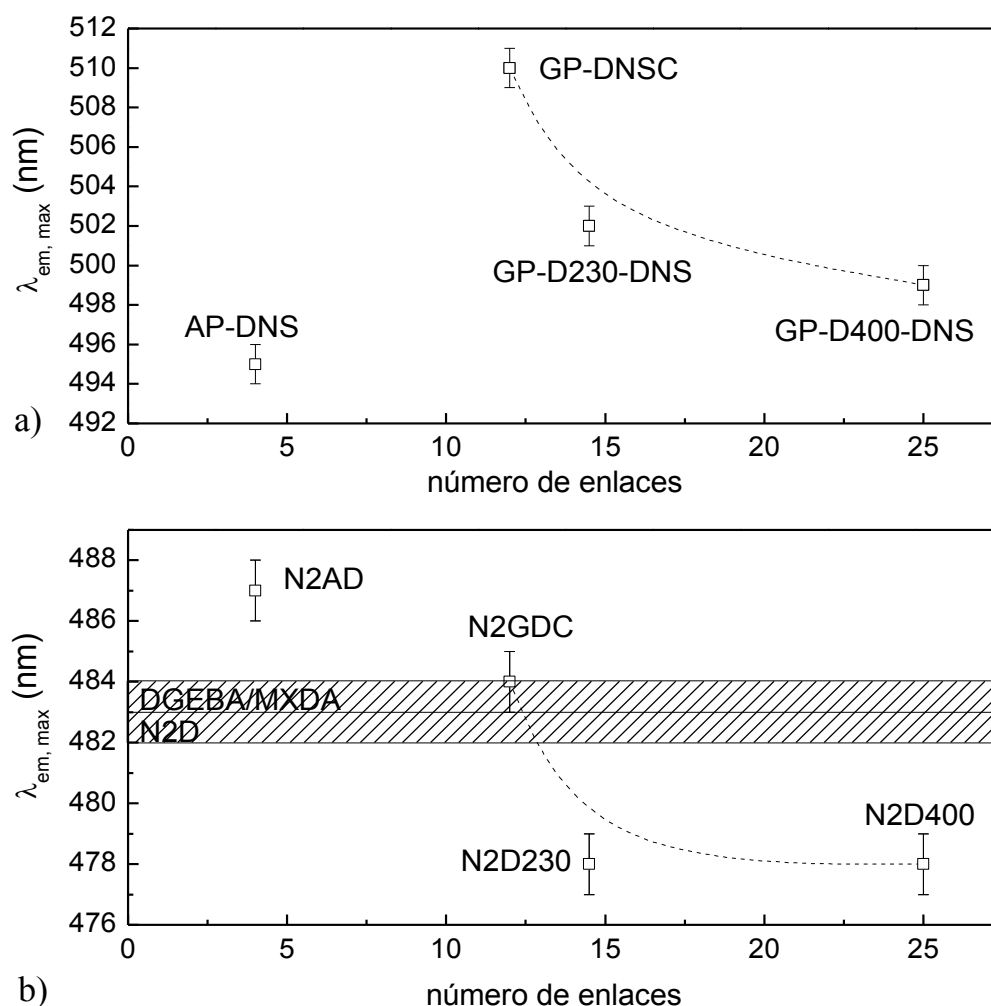
Cuando el dansilo se encuentra en la matriz (muestra DGEBA/MXDA y N2D) sus espectros de emisión coinciden, alcanzando un máximo a 483 nm, independientemente de la presencia de nanopartículas, lo que sugiere que el dansilo no ha migrado a la superficie de la sílice. Cuando el dansilo se encuentra en la interfase, existen pequeñas desviaciones en el espectro de emisión dependiendo de la distancia a la superficie de la nanopartícula. Cuando el dansilo está unido a los espaciadores cortos (organosiloxanos), el máximo de emisión está levemente desplazado a mayores longitudes de onda, 487 nm para N2AD y 484 nm para N2GDC. Este desplazamiento puede ser explicado por la proximidad del dansilo a la superficie hidrofílica de la nanopartículas. La presencia de los grupos hidroxilos superficiales de la sílice contribuye a formar un entorno más polar que favorece una emisión desde un estado más relajado. Para las muestras implicando una localización más lejana de la superficie (utilizando como espaciador las jefaminas), el máximo se desplaza al azul, a 478 nm. A priori, la localización del dansilo en un entorno más alejado de la superficie de la sílice provoca efectivamente un desplazamiento hacia longitudes de onda menores ya que se encuentra en un entorno más hidrofóbico y menos polar. Sin embargo, el máximo de emisión encontrado para los aductos con jefaminas es inferior al observado cuando el dansilo se encuentra en la matriz (muestra DGEBA/MXDA y N2D). El desplazamiento hacia el azul observado para estos espaciadores se justifica por el entorno algo más hidrofóbico que rodea al dansilo que con estos tratamientos proviene de la propia cadena hidrocarbonada de las jefaminas disminuyendo el acoplamiento del estado excitado con el medio.



**Figura VI.2:** Espectros de emisión de fluorescencia del dansilo en los diferentes nanocomposites y entornos, con  $\lambda_{exc}=350nm$ .



En resumen, cuando el dansilo se encuentra en los nanocomposites, bien en la interfase o en la matriz, la emisión fluorescente proviene siempre desde un nivel energético más alto ( $\lambda_{em, max}$  menores) que cuando las nanopartículas de sílice están aisladas, sin matriz (figura VI.3). Para esta configuración, la esfera de solvatación de la matriz se acopla lentamente y por lo tanto la emisión fluorescente ocurre desde un estado poco relajado, mientras que en el caso de las nanopartículas aisladas, se observaba únicamente el efecto de los espaciadores moleculares y de la superficie de la sílice. Comparando los máximos de emisión con los obtenidos para las nanopartículas aisladas, poca diferencia se encontró cuando el dansilo está unido al APDMES (8nm), ya que en cualquiera de las dos configuraciones el dansilo se encuentra en un entorno rígido y cercano a la superficie polar de la sílice. Sin embargo, para GPDMES, D230 y D400, se aprecia diferencias que oscilan entre 25-21 nm, indicando que al aumentar la longitud del espaciador, la movilidad se ve incrementada y la solvatación con la matriz es facilitada mostrando de forma más marcada el efecto de la matriz.

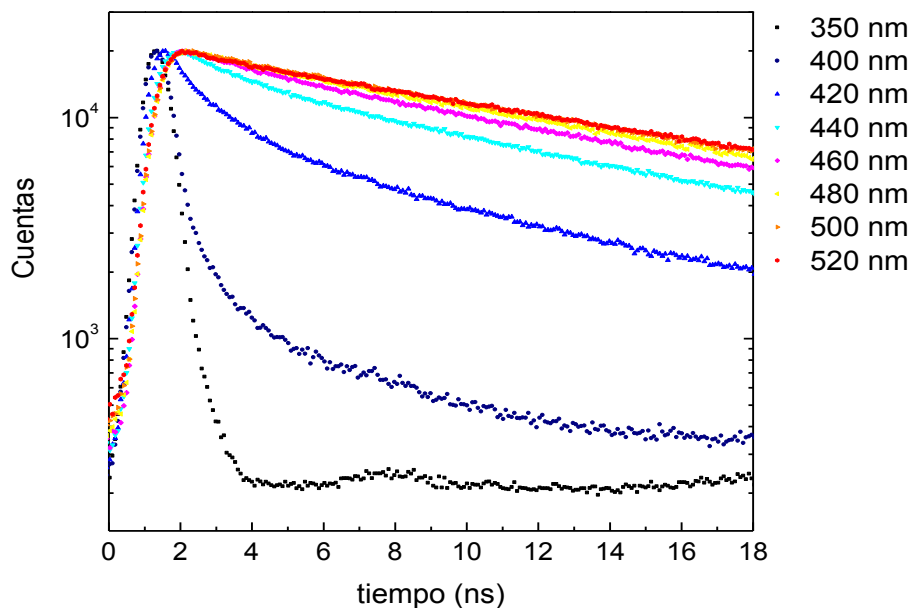


**Figura VI.3:** Longitud de onda del máximo de emisión en función de la distancia entre la superficie de la sílice y el dansilo para a) las nanopartículas aisladas y b) las nanopartículas en la matriz epoxi. La zona sombreada representan el valor sin nanopartículas (DGEBA/MXDA) y con nanopartículas (N2D).

### I.3. Tiempo de vida de fluorescencia del dansilo en los nanocomposites (interfase y matriz)

Para el conjunto de nanocomposites con un 2% de sílice y para DGEBA/MXDA sin nanopartículas, se ha medido el tiempo de vida de fluorescencia del dansilo. A título de ejemplo, la figura VI.4 ilustra los decaimientos de fluorescencia del dansilo en la muestra N2AD a diferentes longitudes de onda de emisión. Se puede observar claramente que a partir de 440-460 nm la mayoría de los decaimientos de

fluorescencia son esencialmente monoexponenciales, lo que refleja que el dansilo se encuentra en un entorno homogéneo. Efectivamente, si el dansilo estuviese distribuido en diferentes microentornos se obtendría una distribución de tiempos de vida. A pesar de ello, todos los decaimientos de fluorescencia, independientemente de la muestra o de la longitud de onda de emisión, han necesitado dos exponencial para obtener ajustes de buenas calidad ( $\chi^2 < 1,3$ ).



**Figura VI.4:** Decaimientos de fluorescencia para el dansilo localizado en la muestra N2AD a diferentes longitudes de onda de emisión.

Los decaimientos de fluorescencia han sido analizados por un ajuste biexponencial según la fórmula siguiente:

$$i(t) = \sum_i A_i \exp(-t / \tau_i) \quad (6.1)$$

donde  $i(t)$  es la intensidad de emisión al instante  $t$ , tiempo ocurrido después del pulso,  $A_i$  y  $\tau_i$  son respectivamente la amplitud y el tiempo de vida de la exponencial del decaimiento  $i$ .

En la tabla VI.1 se muestra los datos obtenidos a partir de los ajustes de los decaimientos de fluorescencia para las diferentes muestras a dos longitudes ondas. La amplitud normalizada  $\alpha_i$ , la intensidad relativa  $f_i$  y el tiempo de vida medio (promediado en intensidad)  $\bar{\tau}$  han sido hallados a partir de las formulas siguientes <sup>[9]</sup>:

$$\alpha_i(t) = \frac{A_i}{\sum_j A_j} \quad (6.2)$$

$$f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_j \alpha_j \tau_j} \quad (6.3)$$

$$\bar{\tau} = \sum_{i=1}^{i=2} f_i \tau_i \quad (6.4)$$

**Tabla VI.1:** Ajuste biexponencial de los decaimientos de fluorescencia del dansilo localizado en diferentes entornos para cada nanocomposites a dos longitudes de onda de emisión: 440nm y 480nm, para ilustrar respectivamente la región azul y rojo del espectro de emisión.

Muestra	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\alpha_1^{(1)}$	$f_1^{(2)}$	$\chi^2$
DGEBA/ MXDA	440	11,39 ± 0,03	1,68 ± 0,02	57,8	90,2	1,24
	480	12,95 ± 0,03	1,62 ± 0,04	75,1	96,0	1,08
N2D	440	11,24 ± 0,03	1,76 ± 0,03	62,1	91,3	1,17
	480	13,12 ± 0,04	1,75 ± 0,03	75,0	95,6	1,17
N2AD	440	12,47 ± 0,03	1,71 ± 0,03	64,4	92,9	1,06
	480	13,91 ± 0,04	1,83 ± 0,10	87,2	98,1	1,19
N2GDC	440	12,94 ± 0,04	1,76 ± 0,03	64,2	92,9	1,13
	480	14,37 ± 0,04	1,50 ± 0,08	85,5	98,2	1,27
N2D230	440	11,56 ± 0,04	1,66 ± 0,02	47,4	86,3	1,16
	480	12,83 ± 0,04	1,55 ± 0,04	72,0	95,5	1,18
N2D400	440	11,12 ± 0,04	1,65 ± 0,03	49,3	86,8	1,30
	480	12,80 ± 0,04	1,60 ± 0,03	71,4	95,2	1,14

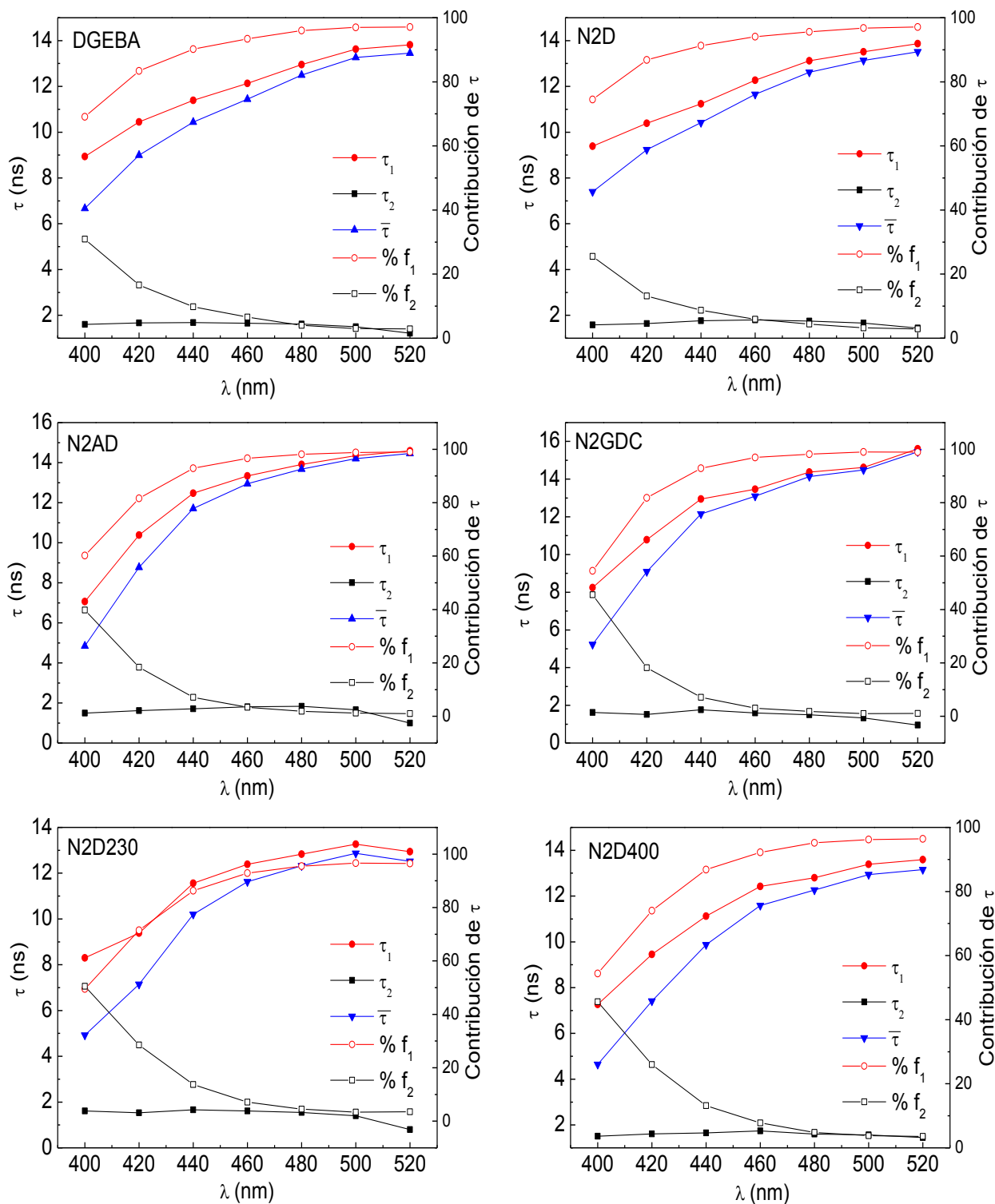
<sup>(1)</sup> amplitud normalizada

<sup>(2)</sup> intensidad relativa

Los valores obtenidos son del mismo orden a los encontrados para el dansilo anclado a un polisiloxano <sup>[10]</sup>. A partir de estos datos, se puede notar que la contribución del *tiempo largo*  $\tau_1$ , (13-14 ns) es siempre mayoritaria y que para altas longitudes de onda ( $\geq 480$  nm) es casi exclusiva. Este tiempo de vida es similar al obtenido para el dansilo en otros medios de polaridad y rigidez similar <sup>[4],[11]</sup>, donde se ha observado también que su contribución, siempre mayoritaria, aumenta con la longitud de onda de emisión. Su origen es probablemente debida a la formación de un complejo de transferencia de carga que es estabilizado por el medio polar de la matriz epoxi y las nanopartículas de sílice. En cuanto al *tiempo de vida corto*  $\tau_2$ , que aparece en todas las muestras, independientemente de la localización del dansilo, tiene un valor constante comprendido entre 1,50-1,80 ns independiente de la longitud de onda de emisión. Este tiempo posee una contribución importante solamente para longitudes de ondas pequeñas. Es difícil de atribuir su origen debido a la emisión fluorescente intrínseca de la propia matriz epoxi, que está centrada en 370 nm para una excitación a 340 nm, aunque su intensidad sea muy débil. En la bibliografía, ha sido reportado para el dansilo *tiempos de vida cortos* en disolución que son generalmente atribuidos a un estado excitado menos estabilizado y que suelen ser del orden de decenas o centenares de ps <sup>[12],[13]</sup>. En disolución el fenómeno de solvatación del estado excitado es casi inmediato y favorece la transferencia de carga, sin embargo en un sistema rígido como el estudiado aquí, cabe esperar en vista a la dinámica restringida del medio, que este tiempo sea mayor. Por lo tanto, la contribución del *tiempo de vida corto* no debería ser despreciable. Las muestras N2AD y N2GDC son las que presentan menores contribuciones, mientras que para las muestras con el dansilo anclado a las jefaminas (N2D230 y N2D400) la contribución del *tiempo de vida corto* es más elevada, y para el dansilo distribuido por toda la matriz (DGEBA/MXDA y N2D) son contribuciones intermedias. Este comportamiento confirma que las muestras con jefaminas (espaciadores largos) proporcionan al dansilo un entorno menos polar y por tanto menor capacidad a relajar su estado excitado, mientras que para las muestras basadas en organosiloxanos (espaciadores cortos), el dansilo tiene más facilidad a emitir desde un estado relajado, por estar localizado en un entorno más polar.

En las figuras VI.5 se muestra la variación de los dos *tiempos de vida* (*corto y largo*) y sus contribuciones, así como el tiempo de vida promedio,  $\bar{\tau}$  para las diferentes muestras en función de las longitudes de

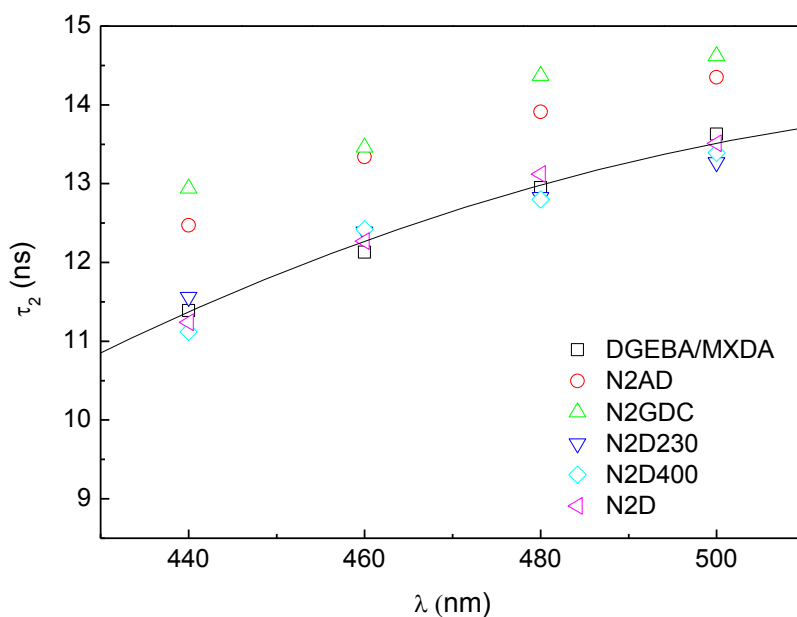
ondas analizadas. En todos los casos, aunque los valores sean distintos, se observa la misma tendencia: a medida que la longitud de onda de emisión aumenta, el *tiempo de vida largo* aumenta así como su contribución, mientras el *tiempo de vida corto* apenas varía y su contribución disminuye. Por lo tanto, en un medio viscoso y polar los decaimientos de fluorescencia del dansilo dependen claramente de la longitud de onda, siendo 480 nm la longitud de onda a partir de la cual el decaimiento no muestra cambios, evidenciando que la emisión ocurre desde un estado totalmente relajado.



**Figura VI.5:** Tiempos de vida de fluorescencia del dansilo,  $\tau_1$  y  $\tau_2$ , sus respectivas intensidades relativas, y tiempo de vida promedio  $\bar{\tau}$  en función de las longitudes de onda de emisión para las diferentes localizaciones del dansilo en los nanocomposites.

La emisión desde estados relajados (altas longitudes de ondas) debe probablemente provenir de moléculas de dansilo cuyo tiempo de vida es superior al tiempo de relajación del medio por lo que se facilita el acoplamiento del estado excitado con el entorno local del cromóforo, mientras la emisión de alta energía proviene de la presencia de moléculas que no son capaces de acoplarse en el estado excitado con el medio. Este fenómeno, observado para todas las muestras, está de acuerdo con las observaciones reportadas por Ghiggino<sup>[14]</sup>, que estudio la emisión del dansilo y derivados en un conjunto de disolventes.

En la figura VI.6 se comparan los valores de los *tiempos de vida largos* en función de la longitud de onda, para las diferentes localizaciones del cromóforo. Destaca claramente un mayor valor para los tiempos de vida de las muestras N2GDC y N2AD reflejando que los decaimientos no radiativos son menos probables en este caso, probablemente debido al hecho de que el dansilo se encuentra en un entorno más rígido. Todas las demás muestras dan resultados muy similares con un valor ligeramente menor para las muestras con jeffaminas. Sin embargo, no es muy significativo y puede no reflejar un entorno menos rígido, sino simplemente la mayor flexibilidad de la cadena a la que está unido el dansilo. Se puede apreciar también que cuando el dansilo está localizado en la matriz no se observa diferencia por la presencia de la sílice.



**Figura VI.6:** Tiempo de vida del dansilo  $\tau_1$  en función de la longitud de onda de emisión para los nanocomposites. La línea continua sigue la tendencia del  $\tau_1$  del dansilo en la matriz

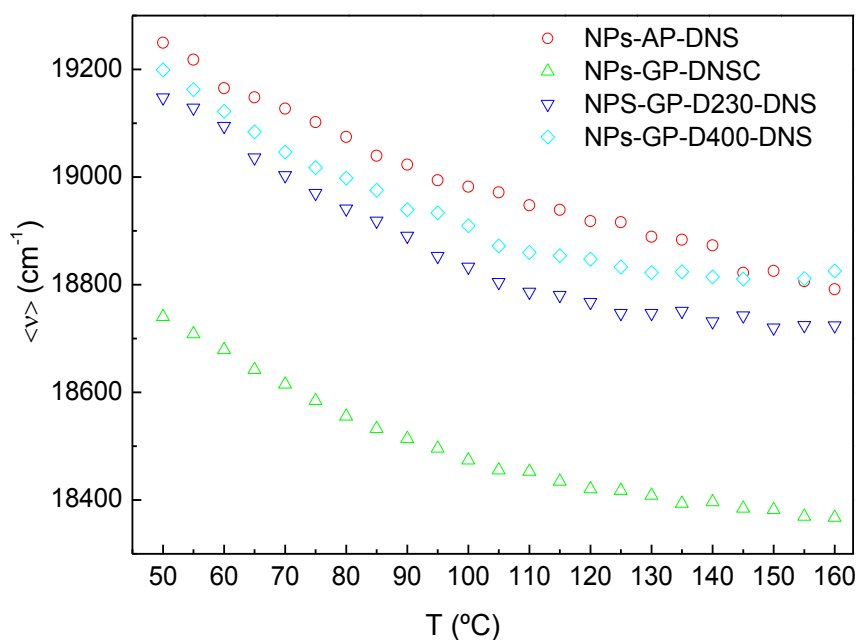
## II. Transición vítrea por Fluorescencia

Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar y comparar el estado estructural de la resina epoxi en la interfase y en la matriz utilizando la técnica de fluorescencia. Para ello, se evaluó la evolución de la emisión del dansilo en función de la temperatura pudiendo así determinar una temperatura de transición vítrea medida por fluorescencia. Así, localizando el dansilo a diferentes distancias de la superficie de la nanopartícula a través de los espaciadores moleculares, se puede caracterizar diferentes regiones de la interfase. La influencia de la adición de sílice en la matriz epoxi se discutirá en términos del valor de la  $T_g$  local en la zona interfacial y en la matriz. Previamente, se presenta un breve análisis realizado a las nanopartículas aisladas, sin matriz, para certificar que la respuesta del dansilo no depende del tipo de aducto formado.

### II.1. Fluorescencia de las nanopartículas aisladas en función de la temperatura

El comportamiento fotofísico del dansilo unido a las nanopartículas secas mediante los espaciadores fue evaluado en el mismo intervalo de temperaturas que el utilizado para la determinación de la transición térmica de los nanocomposites (de 50 °C a 160 °C), tomando un espectro cada 5 °C, y dejando estabilizar la temperatura durante 1 min en cada paso.

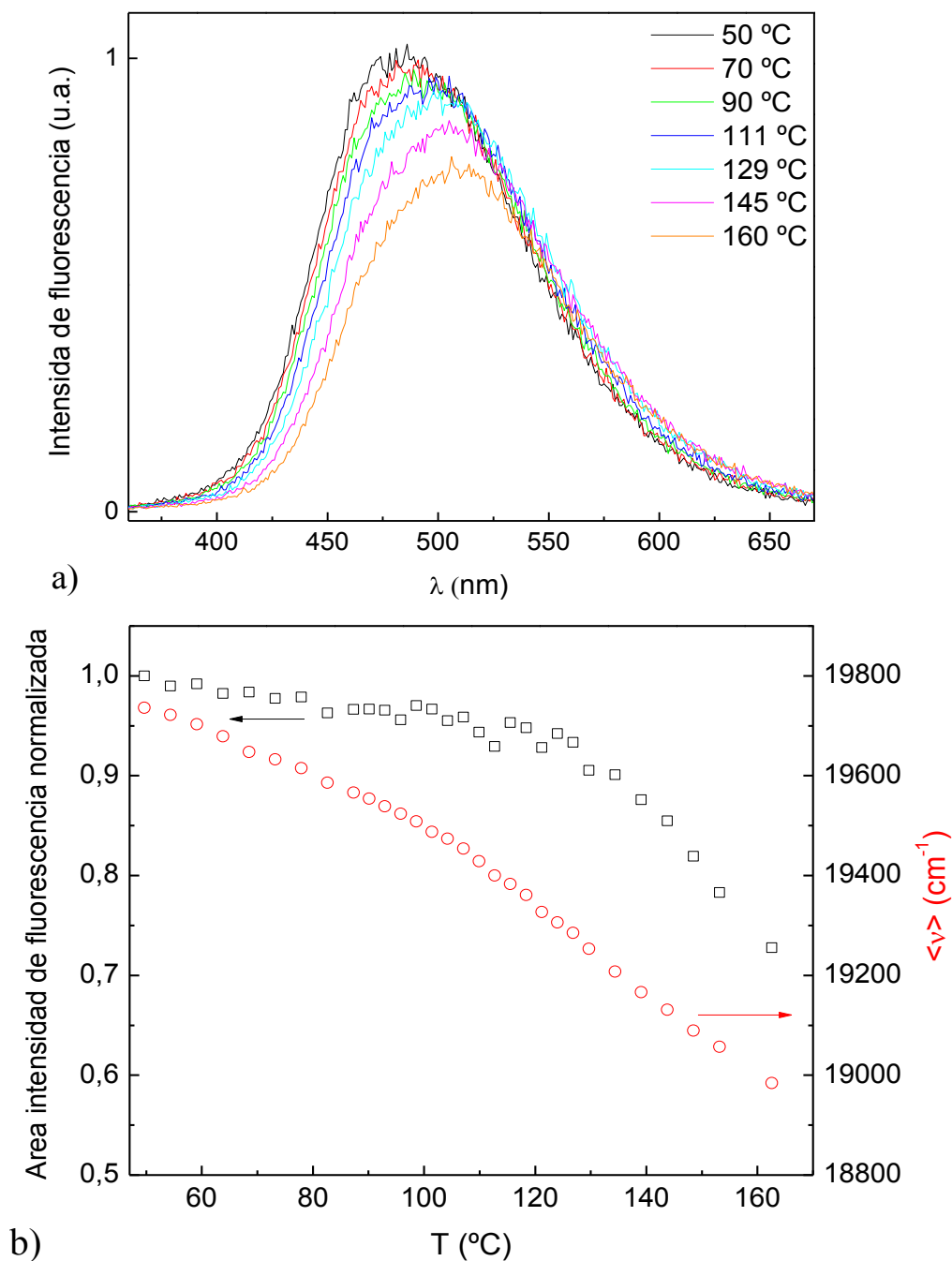
Al aumentar la temperatura, el espectro de emisión muestra un desplazamiento a longitudes de ondas mayores (rojo) independientemente de la naturaleza del espaciador molecular. De la misma forma, la intensidad de fluorescencia (no mostrada) disminuye cualquiera que sea el espaciador empleado. La disminución en la intensidad de fluorescencia es sin duda debido al aumento de los procesos no-radiativos ( $k_{nr}$ ) relativos a la desactivación por fluorescencia (ver capítulo I). El desplazamiento observado, sin embargo obedece a la relajación del estado excitado que en disolución es muy rápida, pero que en estado sólido puede ser del orden del tiempo de vida del cromóforo. Ambos efectos pueden ser observados con las variaciones de la energía promedio de la emisión,  $\langle \nu \rangle$  en función de la temperatura (figura VI.7). Independientemente de la naturaleza del espaciador molecular, se puede observar que el valor de  $\langle \nu \rangle$  disminuye de forma gradual sin experimentar ninguna discontinuidad. La disminución en el  $\langle \nu \rangle$ , muestra únicamente el efecto de la temperatura sobre la emisión del dansilo en la ausencia de un medio rígido.



**Figura VI.7:** Variaciones de  $\langle \nu \rangle$  en función de la temperatura para el dansilo unido a las nanopartículas (aisladas) según los diferentes espaciadores moleculares.

### II.2 Emisión del dansilo en función de la temperatura y determinación de la transición vítrea

Para el conjunto de muestras se ha analizado la emisión de fluorescencia del dansilo durante un calentamiento en escalón en un intervalo de temperatura desde 50 °C hasta 160 °C con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea local. Típicamente, y para todos los sistemas estudiados en este trabajo, al aumentar la temperatura la intensidad fluorescente disminuye, y un desplazamiento espectral hacia longitudes de onda mayores, o en términos de  $\langle \nu \rangle$  una disminución (figura VI.8) es observado. La disminución en la intensidad de fluorescencia durante un calentamiento es debida al aumento de los procesos no-radiativos ( $k_{nr}$ ) relativos a la desactivación por fluorescencia y ha sido observada en otros sistemas cromóforo-matriz <sup>[15]-[17]</sup>. El desplazamiento espectral, específico al uso de sondas solvatocrómicas, muestra que el dansilo emite desde un estado más relajado al aumentar la temperatura.



**Figura VI.8:** Emisión fluorescente del dansilo en la muestra DGEBA/MXDA en función de la temperatura: a) espectros de emisión para algunas temperaturas seleccionadas, b) área integrada de la emisión de fluorescencia normalizada (cuadrados) y  $\langle \nu \rangle$  (círculos) para  $\lambda_{exc}=350$  nm.

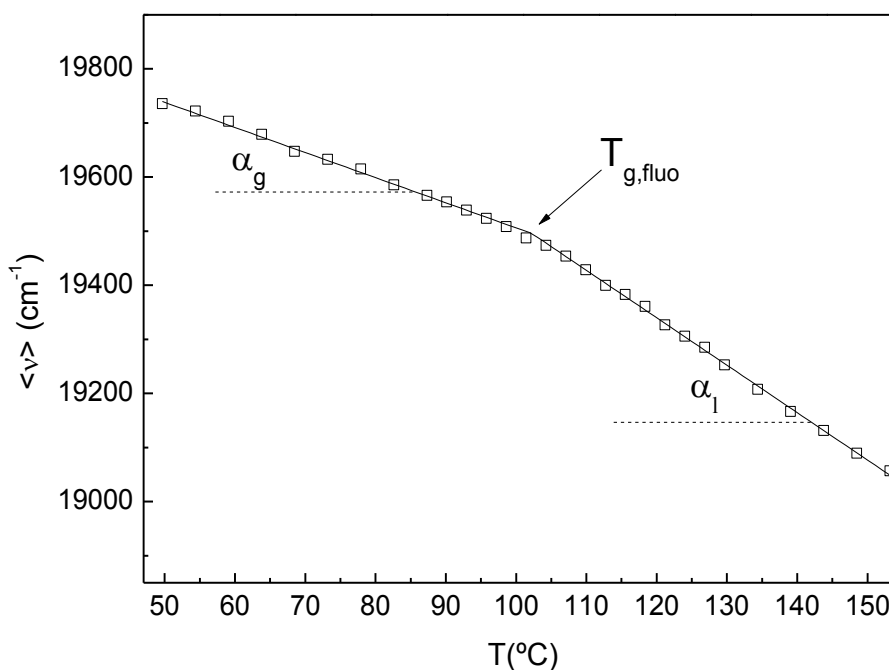
Cuando el dansilo se encuentra incluido en la matriz epoxi, medio rígido, el aumento de los procesos de desactivación no radiativos y la disminución de  $\langle \nu \rangle$ , son más importantes en el rango de temperatura correspondiente al estado elastomérico (altas temperaturas) que el correspondiente estado vítreo (bajas temperaturas). La discontinuidad en la disminución de intensidad, o disminución de  $\langle \nu \rangle$ , es identificada como la temperatura de transición vítrea del sistema que detecta el dansilo, y será denotada a continuación  $T_{g,fluo}$ . Las razones por las cuales se observa un comportamiento lineal diferente por debajo y por encima de la  $T_{g,fluo}$  no son bien conocidas, aunque se puede mencionar el trabajo de Loufty<sup>[18]</sup> que relaciona las variaciones de la emisión de fluorescencia de un rotor molecular con las variaciones del volumen libre de una matriz de PMMA. Además, según la combinación cromóforo-matriz se puede encontrar que la dependencia con la temperatura en el estado vítreo ( $T < T_{g,fluo}$ ) puede ser mayor o menor en el estado

líquido ( $T > T_{g,fluo}$ ) [15]-[17]. En los sistemas estudiados aquí, y utilizando dansilo como cromóforo, la dependencia de la intensidad de fluorescencia y  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura sigue la misma tendencia que los cambios en la densidad de la matriz, es decir menor por debajo de la transición y más fuerte por encima de la transición.

La determinación de la  $T_{g,fluo}$  para todos los sistemas estudiados se ha realizado a partir de las variaciones de  $\langle \nu \rangle$  frente a la temperatura porque sobre el conjunto de muestras analizadas este parámetro presenta menos fluctuaciones (ruido) y un cambio de pendiente más acusado que los valores de intensidad integrada de fluorescencia. La evaluación de la  $T_{g,fluo}$  se realizó mediante un ajuste bilineal continuo de los valores de  $\langle \nu \rangle$  frente a la temperatura. Es una función matemática que permite ajustar los valores de  $\langle \nu \rangle$  a una recta, tanto en el estado líquido como en el estado vítreo y cuya pendiente son  $\alpha_l$  y  $\alpha_g$  respectivamente. El valor de  $T_{g,fluo}$  corresponde entonces a la intersección de estas dos rectas. Este proceso tiene la ventaja de determinar simultáneamente los parámetros relevantes de las variaciones de  $\langle \nu \rangle$  ( $T_{g,fluo}$ ,  $\alpha_l$  y  $\alpha_g$ ). La función matemática empleada para la determinación de las pendientes  $\alpha_l$  y  $\alpha_g$  y de la  $T_{g,fluo}$  se escribe [19]:

$$\langle \nu \rangle (T) = \langle \nu \rangle (T_{g,fluo}) + \frac{\alpha_g + \alpha_l}{2} (T - T_{g,fluo}) + \frac{\alpha_l - \alpha_g}{2} |T - T_{g,fluo}| \quad (6.5)$$

La figura VI.9. muestra un ejemplo de ajuste bilineal obtenido y se ilustra los diferentes parámetros hallados a partir de este método.



**Figura VI.9:** Representación gráfica del ajuste bilineal (línea continua) para el cálculo de la  $T_{g,fluo}$  y de las pendientes ( $\alpha_g$ ) en el estado vítreo y ( $\alpha_l$ ) en el estado líquido (ecuación (6.5)).

### II.3. Transición térmica medida por fluorescencia de matrices epoxi

Previo a la caracterización interfacial en los nanocomposites, se presenta el análisis y cálculo de la  $T_{g,fluo}$  para matrices epoxi de diferentes grados de entrecruzamiento. Se ha empleado tres aminas bien diferenciadas para este propósito: la utilizada como endurecedor en este trabajo MXDA y dos más, la benzilamina, BA y la jefamina D400.



La benzilamina tiene un funcionalidad igual a 2 por lo que no forma una red entrecruzada sino más bien un polímero lineal (muestra DG-BA). La jefamina D400 forma una red entrecruzada (muestra DG-D400) pero que es mucho más flexible y de densidad más baja que la formada con MXDA. Estas matrices tienen un valor de  $T_g$  calculado por DSC de 124 °C, 46,6 °C, y 12,5 °C cuando el curado es con MXDA, D400 y BA respectivamente (capítulo V).

En la figura VI.10 se ha representado las variaciones de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura para las tres matrices, con el dansilo unido a cada uno de los endurecedores, y por tanto disperso en toda la matriz y en la tabla VI.2 se muestran los datos obtenidos a partir de los ajustes bilineales de la  $T_{g,fluo}$  para estas matrices epoxi. Lo más destacable es que el dansilo en las tres matrices con diferente grado de entrecruzamiento es capaz de detectar las diferencias estructurales entre ellas.

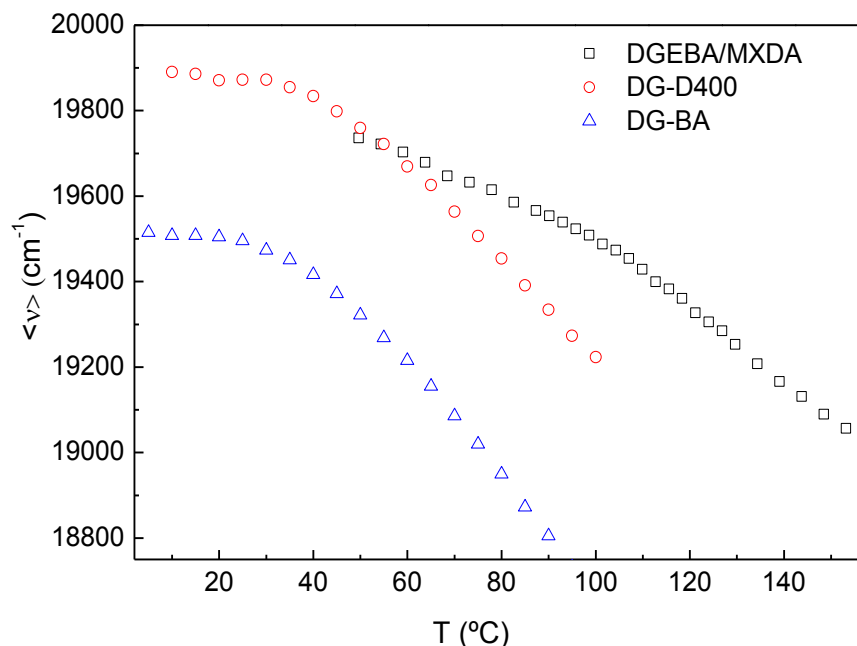
Para la matriz no entrecruzada (DG-BA), la emisión del dansilo ocurre siempre desde más bajas energías, tanto en el estado vítreo como en el estado líquido. El dansilo emite desde un estado más relajado porque su entorno es menos rígido y probablemente más polar si se compara con la muestra DGEBA. Comparando las dos matrices entrecruzadas, se puede observar que en el estado vítreo la emisión del dansilo ocurre desde energías más altas cuando está unido a la amina D400. La red formada con D400 es bastante más flexible, y a priori debería facilitar la estabilización del estado excitado por ser un entorno menos rígido. Por lo tanto, el mayor valor de  $\langle \nu \rangle$  observado para esta matriz en el estado vítreo es debido probablemente al carácter menos polar del entorno del dansilo unido a D400. Esta suposición es además concordante con las observaciones anteriores a saber que el empleo de la D400 como espaciador conlleva a una mayor contribución del tiempo de vida corto en las medidas de tiempo de vida y que se asocia a un desplazamiento hacia el azul del espectro de emisión en comparación con la muestra DGEBA/MXDA. Por otro lado, en el estado elastomérico el dansilo emite siempre desde un estado menos relajado para la matriz más entrecruzada (DGEBA) mostrando una estructura mucho más restringida topológicamente.

Para los sistemas estudiados, se observa siempre una pendiente menor en el estado vítreo que en el estado elastomérico (tabla VI.2). A medida que aumenta la temperatura el volumen libre aumenta y la movilidad de las cadenas se hace más importante, lo que globalmente facilita el acoplamiento del estado excitado de la sonda con los grupos polares locales de la matriz. El tiempo de relajación del medio va disminuyendo. Por encima de la  $T_g$  el volumen libre de la matriz cambia más rápido y la dependencia de la emisión de fluorescencia del dansilo con la temperatura se hace mayor.

Por lo tanto, los cambios de valores de las pendientes  $\alpha_1$  y  $\alpha_g$  para las diferentes muestras se pueden explicar en términos de volumen libre. En primer lugar destaca observar que a medida que aumenta el valor de la  $T_{g,fluo}$  menor es el valor de  $\alpha_1$  y mayor es el de  $\alpha_g$ . Gupta <sup>[20]</sup> observó que a medida que aumentaba el grado de entrecruzamiento, y por tanto la  $T_g$  de una matriz epoxi, las variaciones del volumen libre con la temperatura eran menores en el estado elastomérico, mientras que en el estado vítreo fueron mayores. El mismo comportamiento se ha observado para estas tres matrices, donde la dependencia con la temperatura de  $\langle \nu \rangle$  a altas temperaturas es claramente mayor para el polímero lineal (DGEBA curado con BA) con un mayor volumen libre que favorece la relajación del estado excitado, y por tanto mayores valores de  $\alpha_1$ .

El valor de  $T_{g,fluo}$  no tiene por qué coincidir con la temperatura de transición vítrea medida por DSC, siendo dos técnicas de medidas distintas, con escalas de tiempo diferentes. De hecho, en la literatura se encuentra a menudo esta coincidencia como una justificación de calidad de las medidas y se puede encontrar criterios de determinación dudosos <sup>[15]</sup>. La diferencia de temperatura  $\Delta T_g$  entre los valores de  $T_g$  determinados por DSC y por fluorescencia definida como  $\Delta T_g = T_{g,DSC} - T_{g,fluo}$  es de 22 °C, 0,5 °C y -24 °C para el DGEBA curada con MXDA, D400 y BA respectivamente. Cuando la matriz está fuertemente entrecruzada, la  $T_g$  por fluorescencia está bien por debajo de la detectada por DSC, mientras que la fluorescencia del dansilo en la matriz no entrecruzada, detecta la transición 24 °C después que el DSC y para la matriz D400, apenas hay diferencia. Las razones de esta diferencia de detección son complejas

debido a las diferentes naturalezas de la matriz y por lo tanto a las diferencias en el comportamiento fotofísico del dansilo.



**Figura VI.10:** Variación de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura para la emisión del dansilo en DGEBA cuando está unido al endurecedor MXDA (cuadrado negro), D400 (círculo rojo) y BA (triángulo azul).

**Tabla VI.2:** Valores obtenidos a partir del ajuste bilineal de  $\langle \nu \rangle$  en función de la temperatura para el DNS localizado en la matriz curada con MXDA, BA y D400.

Muestra	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha_g$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$\alpha_1$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$T_{g,\text{fluo}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\nu(T_{g,\text{fluo}})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$r^2$	$\chi^2$
DGEBA/MXDA	124	$-4,6 \pm 0,1$	$-8,8 \pm 0,1$	$102,2 \pm 0,2$	$19496 \pm 3$	0,9994	23
DG-D400	46,6	$-1,6 \pm 0,4$	$-11,3 \pm 0,1$	$45,9 \pm 0,6$	$19829 \pm 5$	0,9973	142
DG-BA	12,5	$-0,3 \pm 0,3$	$-12,4 \pm 0,2$	$36,7 \pm 0,6$	$19489 \pm 5$	0,9927	243

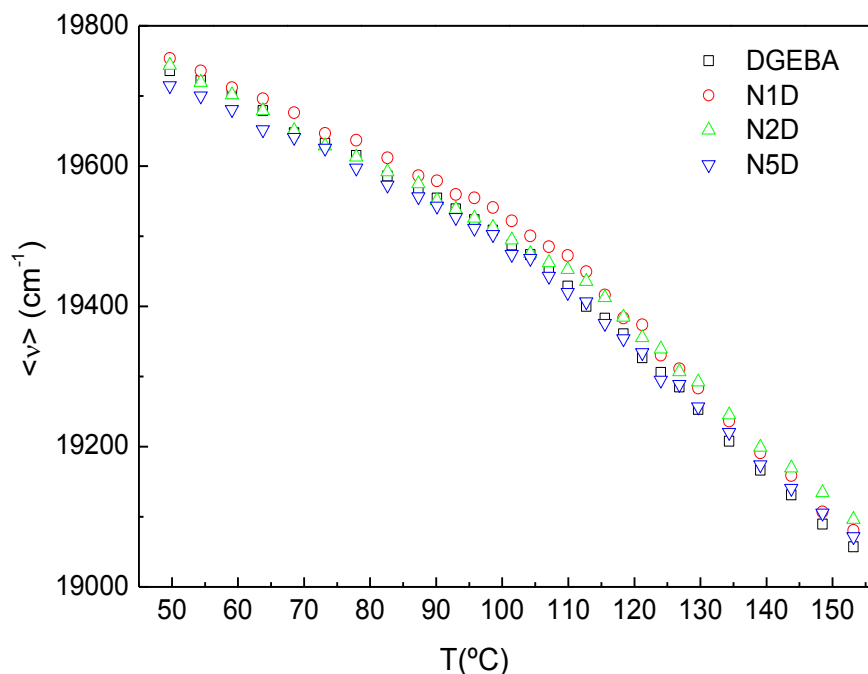
#### II.4. Transición térmica medida por fluorescencia de los nanocomposites

En este apartado se presentan primero los valores obtenidos para los ajustes bilineales de las transiciones térmicas de los nanocomposites según localización del dansilo para 1, 2 y 5% de sílice. Finalmente, se discutirá los valores obtenidos de  $T_g$  por fluorescencia a lo largo de la interfase, a través de las diferentes localizaciones del dansilo, y por último, en función de los valores de la  $T_g$  obtenidos por DSC.

##### II.4.1. Evaluación de $T_{g,\text{fluo}}$ en los nanocomposites

En la figura VI.11 se muestra la dependencia de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura cuando el dansilo está localizado en la matriz en presencia de sílice (identificado como NXD, donde X es el porcentaje de sílice 1, 2 y 5%), junto con el resultado para la matriz sin nanorrefuerzo.

En la tabla VI.3 se muestran los datos obtenidos a partir de los ajustes bilineales de la  $T_{g,fluo}$  para estos nanocomposites. Para este grupo de muestras el dansilo se encuentra en la matriz y se observa que las pendientes  $\alpha_l$  y  $\alpha_g$  no presentan diferencias significativas entre ellos con el contenida en nanopartículas. Además, el máximo de emisión del dansilo a temperatura ambiente para estas muestras está en torno a 483nm independientemente del contenido de sílice presente. Esto significa que la emisión del dansilo se realiza desde un nivel energético similar. No obstante, los valores obtenidos de  $T_{g,fluo}$  para las muestras N1D y N2D son superiores al del dansilo en la matriz sin nanorrefuerzo mientras que el valor para N5D es similar. La introducción de la sílice no altera significativamente la emisión fluorescente del dansilo, sin embargo la presencia de la sílice contribuye a alterar la dinámica del sistema reflejándose en valores de  $T_{g,fluo}$  más altos para N1D y N2D y por tanto un medio de movilidad más restringida.

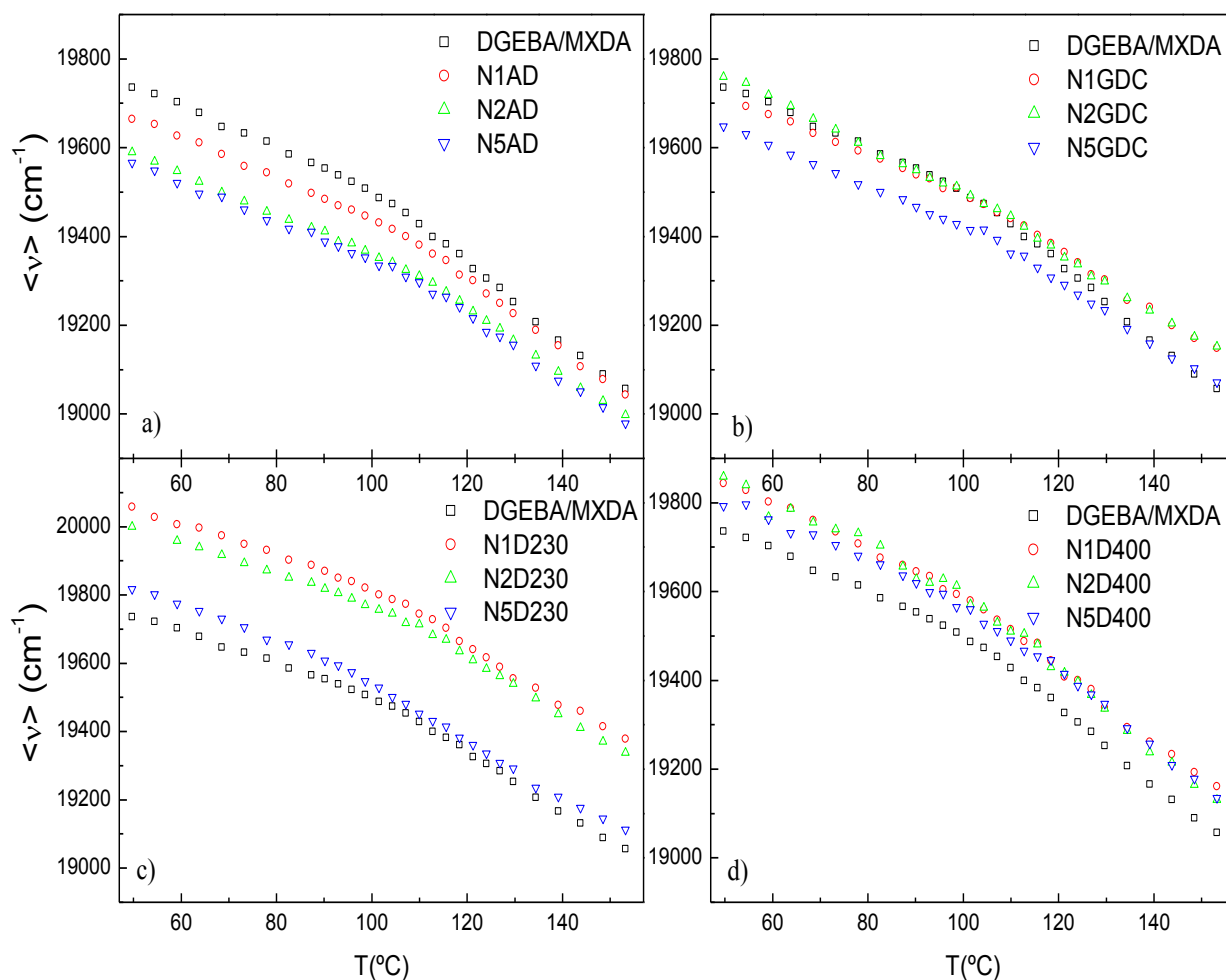


**Figura VI.11:** Dependencia de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura con el dansilo localizado en la matriz en ausencia y en presencia de sílice sin modificar.

**Tabla VI.3:** Valores obtenidos de los ajustes bilineales de  $\langle \nu \rangle$  frente a la temperatura para el dansilo localizado en la matriz de los nanocomposites con sílice no tratada.

Muestra	$\alpha_g$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$\alpha_l$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$T_{g,fluo}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\nu(T_{g,fluo})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$r^2$	$\chi^2$
DGEBA	$-4,6 \pm 0,1$	$-8,8 \pm 0,1$	$102,2 \pm 0,2$	$19496 \pm 3$	0,9994	23
N1D	$-4,4 \pm 0,1$	$-9,3 \pm 0,2$	$105,6 \pm 0,4$	$19508 \pm 3$	0,9991	31
N2D	$-4,6 \pm 0,1$	$-8,2 \pm 0,2$	$107,4 \pm 0,6$	$19472 \pm 4$	0,9992	32
N5D	$-4,4 \pm 0,1$	$-8,3 \pm 0,2$	$102,8 \pm 1,0$	$19481 \pm 7$	0,9990	32

La dependencia de la emisión de fluorescencia del dansilo con la temperatura (según las variaciones de  $\langle \nu \rangle$ ) cuando está localizado en diferentes regiones de la interfase, a través de los espaciadores, se muestra en la figura VI.12. El comportamiento de la energía promedio de la emisión del dansilo,  $\langle \nu \rangle$ , para estas diferentes localizaciones es analizado a partir de los parámetros obtenidos por el ajuste bilineal.



**Figura VI.12:** Dependencia de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura para el dansilo localizado en la interfase según los diferentes espaciadores moleculares: a) AP-DNS, b) GP-DNSC, c) GP-D230-DNS y d) GP-D400-DNS.

Cuando el dansilo se localiza a mayor distancia de la superficie con el espaciador GP-DNSC, la variación de  $\langle \nu \rangle$  frente a la temperatura son parecidas a las de los nanocomposites con sílice tratada con AP-DNS, excepto en términos de valores absolutos (figura VI.12). En la tabla VI.4 se muestran los datos obtenidos para los nanocomposites con espaciadores cortos basados en organosiloxanos. Cuando el dansilo está unido a ambos espaciadores (AP-DNS y GP-DNSC) no se aprecian diferencias significativas en el valor de  $\alpha_g$  comparado con los valores obtenidos para el dansilo en la matriz, bien sola o bien en los nanocomposites con sílice no tratada, aunque los valores obtenidos para  $\alpha_l$  son inferiores. Se observa también que al localizar el dansilo en la interfase, el valor de  $T_{g,flu0}$  aumenta, mientras el de  $\nu(T_{g,flu0})$  disminuye, especialmente con el espaciador más corto. El aumento de  $T_{g,flu0}$  cuando el dansilo se encuentra en la interfase se debe probablemente a una dinámica más restringida que la de la matriz, mientras que la disminución de  $\nu(T_{g,flu0})$  puede ser debido a un incremento de la polaridad local debido a la proximidad del dansilo a la superficie de la sílice, teniendo en cuenta además que esta disminución es mayor al aumentar el contenido de sílice.

**Tabla VI.4:** Valores obtenidos de los ajustes bilineales de  $\langle v \rangle$  frente a la temperatura para el dansilo localizado en la interfase con los espaciadores AP-DNS y GP-DNSC.

Muestra	$\alpha_g$ (cm <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_l$ (cm <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	T <sub>g,fluo</sub> (°C)	$\nu(T_{g,fluo})$ (cm <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	$\chi^2$
N1AD	-4,6 ± 0,1	-7,9 ± 0,1	106,9 ± 0,4	19408 ± 3	0,9996	14
N2AD	-4,5 ± 0,1	-7,4 ± 0,1	110,6 ± 0,8	19311 ± 4	0,9996	10
N5AD	-4,3 ± 0,1	-7,5 ± 0,1	108,8 ± 0,6	19308 ± 4	0,999	27
N1GDC	-5,4 ± 0,1	-7,0 ± 0,1	106,8 ± 1,2	19459 ± 8	0,999	24
N2GDC	-4,4 ± 0,1	-7,2 ± 0,2	106,3 ± 0,6	19468 ± 4	0,999	21
N5GDC	-4,5 ± 0,1	-7,3 ± 0,1	108,2 ± 0,6	19385 ± 4	0,9991	18

Para el dansilo unido a las jefaminas, y anclado a la superficie de la nanopartícula a través de GPDMES, la localización del dansilo es más hacia el interior de la matriz. En la tabla VI.5 se muestran los resultados de los ajustes bilineales de estos nanocomposites, utilizando las dos jefaminas D230 y D400 que sólo difieren en tamaño. Los valores de  $\alpha_g$  siguen siendo parecidos a los obtenidos para las demás localizaciones, mientras los valores de  $\alpha_l$  son sin embargo más altos y similares al del dansilo en la matriz (DGEBA), traduciéndose en un aumento más importante de los procesos de desactivación no radiativos a medida que la distribución promedio del dansilo se aleja de la superficie de la sílice y se introduce más en la matriz. Los valores de la T<sub>g,fluo</sub> son más dispares probablemente debido a una mayor distribución en la localización del dansilo. Son inferiores a los valores encontrados por los nanocomposites donde el dansilo es más cercano a la superficie de la sílice y se acercan más al valor en la matriz (DGEBA). Los valores de  $\nu(T_{g,fluo})$  son superiores a los de las demás muestras confirmando que el empleo de jefaminas contribuye a disminuir la polaridad del sistema aunque se observa la misma tendencia que para el resto de los sistemas: el aumento del contenido de sílice aumenta la polaridad global y por lo tanto disminuye  $\nu(T_{g,fluo})$ . Para la muestra N5D230 el valor de T<sub>g,fluo</sub> resultó ser anormalmente bajo.

**Tabla VI.5:** Valores obtenidos de los ajustes bilineales de  $\langle v \rangle$  frente a la temperatura para el dansilo localizado en la interfase con jefaminas.

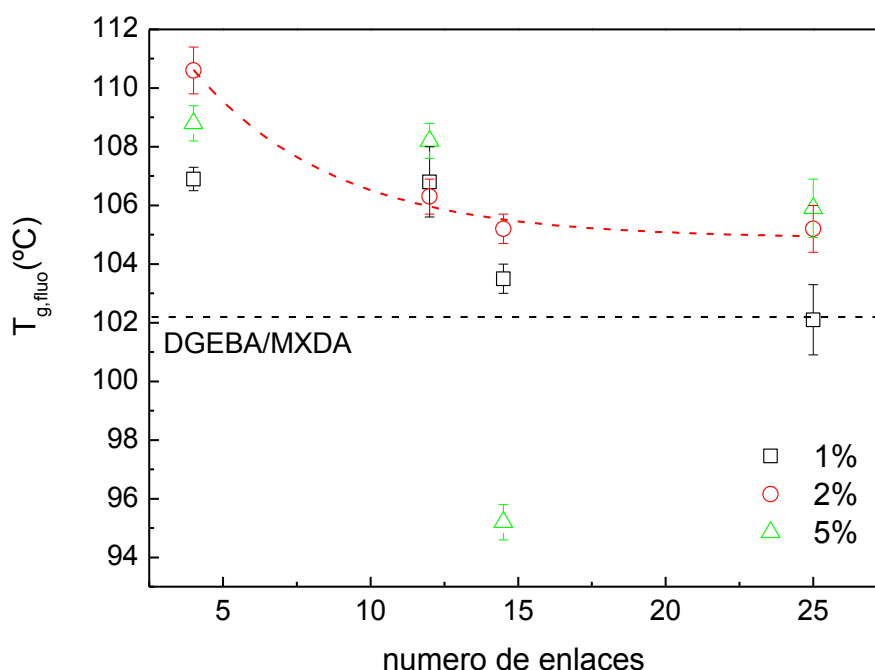
Muestra	$\alpha_g$ (cm <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_l$ (cm <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	T <sub>g,fluo</sub> (°C)	$\nu(T_{g,fluo})$ (cm <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	$\chi^2$
N1D230	-4,6 ± 0,1	-9,3 ± 0,3	103,5 ± 0,5	19806 ± 4	0,9985	41
N2D230	-4,5 ± 0,1	-8,7 ± 0,1	105,2 ± 0,5	19749 ± 3	0,9991	27
N5D230	-5,1 ± 0,2	-8,9 ± 0,3	95,2 ± 0,6	19584 ± 5	0,9988	35
N1D400	-5,0 ± 0,3	-9,0 ± 0,2	102,1 ± 1,2	19588 ± 9	0,9964	179
N2D400	-5,1 ± 0,1	-9,3 ± 0,4	105,2 ± 0,8	19567 ± 6	0,9976	68
N5D400	-4,6 ± 0,2	-8,8 ± 0,1	105,9 ± 1,0	19546 ± 7	0,9962	135

#### II.4.2 Discusión de los resultados

Antes de discutir los diferentes valores de  $T_{g,fluo}$  obtenidos, destaca hacer unos comentarios generales sobre los valores  $\alpha_g$ ,  $\alpha_l$  y  $v(T_{g,fluo})$ . Se ha observado que generalmente las variaciones de  $\langle v \rangle$  con la temperatura son poco sensibles a las diferentes localizaciones del dansilo en el estado vítreo, mientras que en el estado elastomérico se observa diferencias significativas de una serie de muestra a otra. También, se ha observado que  $\langle v \rangle$  suele disminuir al aumentar el contenido de sílice, a consecuencia probablemente de un aumento global de la polaridad.

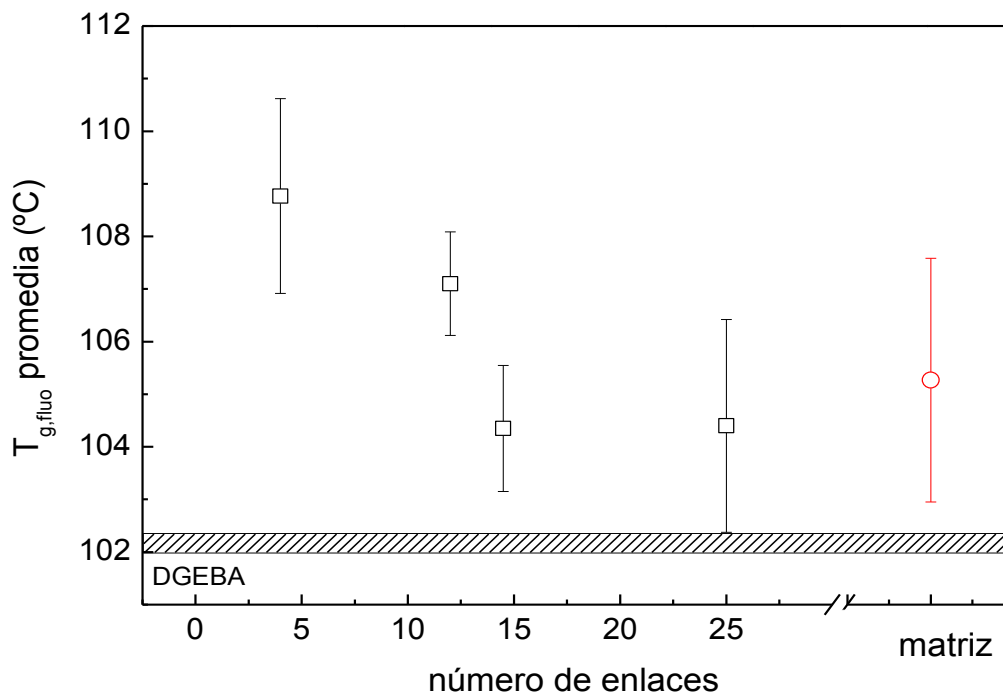
Según los valores de  $T_{g,fluo}$  obtenidos para los nanocomposites con sílice no tratada, la emisión del dansilo, localizado en la matriz, es capaz de detectar como la introducción de la sílice modifica a nivel local la dinámica de las cadenas poliméricas, proporcionando valores de  $T_{g,fluo}$  superiores al de la muestra sin nanopartículas (DGEBA). La diferencia  $T_{g,fluo}(NCPs)-T_{g,fluo}(DGEBA)$  no presenta una tendencia clara en función del contenido de sílice al igual que se encontró a nivel macroscópico ( $T_g$  medido por DSC), lo que es probablemente debido a dos efectos antagonistas: i) interacciones favorables entre la matriz y los grupos hidroxilos de la sílice y ii) variaciones en la densidad de entrecruzamiento en la interfase, por segregación preferencial de alguno de los componentes o por interrupción de la red en la interfase.

Para los demás nanocomposites, cuando el dansilo está localizado en la interfase, tampoco se han tendencias generales en función del contenido de sílice por lo que se comentarán los valores de  $T_{g,fluo}$  en función de la localización del marcador en la interfase por medio de la longitud del espaciador. En la figura VI.13 se aprecia las variaciones de  $T_{g,fluo}$  en función del número de enlaces que separan el dansilo de la superficie de la sílice y según los diferentes porcentajes de sílice. Para el 1 y 2% se aprecia con claridad que a medida que el dansilo se aleja de la superficie de la sílice la  $T_{g,fluo}$  disminuye para alcanzar un valor del orden o ligeramente superior a la de la matriz. Estos resultados reflejan un gradiente en los valores de la  $T_{g,fluo}$  en la interfase, que van desde mayor a menor a medida que la distancia entre la superficie de la sílice y la localización del dansilo aumenta. Por lo tanto se puede afirmar que la dinámica en la zona interfacial corresponde a un sistema más restringido. No obstante, al 5% los resultados son más heterogéneo debido sobre todo al valor obtenido para la muestra N5G2D. Aun así se puede apreciar que la  $T_{g,fluo}$  en la interfase sigue siendo superior a la  $T_{g,fluo}$  de la matriz.



**Figura VI.13:** Valores de  $T_{g,fluo}$  en la interfase en función del número de enlaces que separan al cromóforo de la superficie, para tres porcentajes de sílice: 1 % (cuadrado), 2% (círculos) y 5% (triángulos). La línea punteada corresponde al valor de la  $T_{g,fluo}$  en la matriz sin nanopartículas.

En este punto hay que aclarar que la introducción de la sílice modifica la dinámica de la epoxi, y que una verdadera comparación debería hacerse entre los nanocomposites con las nanopartículas modificadas con cada uno de los espaciadores que se han utilizado y los nanocomposites con el dansilo localizado en la matriz. Así, calculando el valor promedio (a partir de las tres composiciones estudiadas) de  $T_{g,fluo}$  para cada espaciador se puede observar en la figura VI.14 que globalmente cuando las interacciones son fuertes, como en el caso de los tratamientos superficiales con organosiloxanos, la  $T_{g,fluo}$  en la interfase sigue siendo superior a la  $T_{g,fluo}$  de la matriz en presencia de sílice mientras en el caso de las jefaminas son comparables dentro del rango de error del valor promedio.



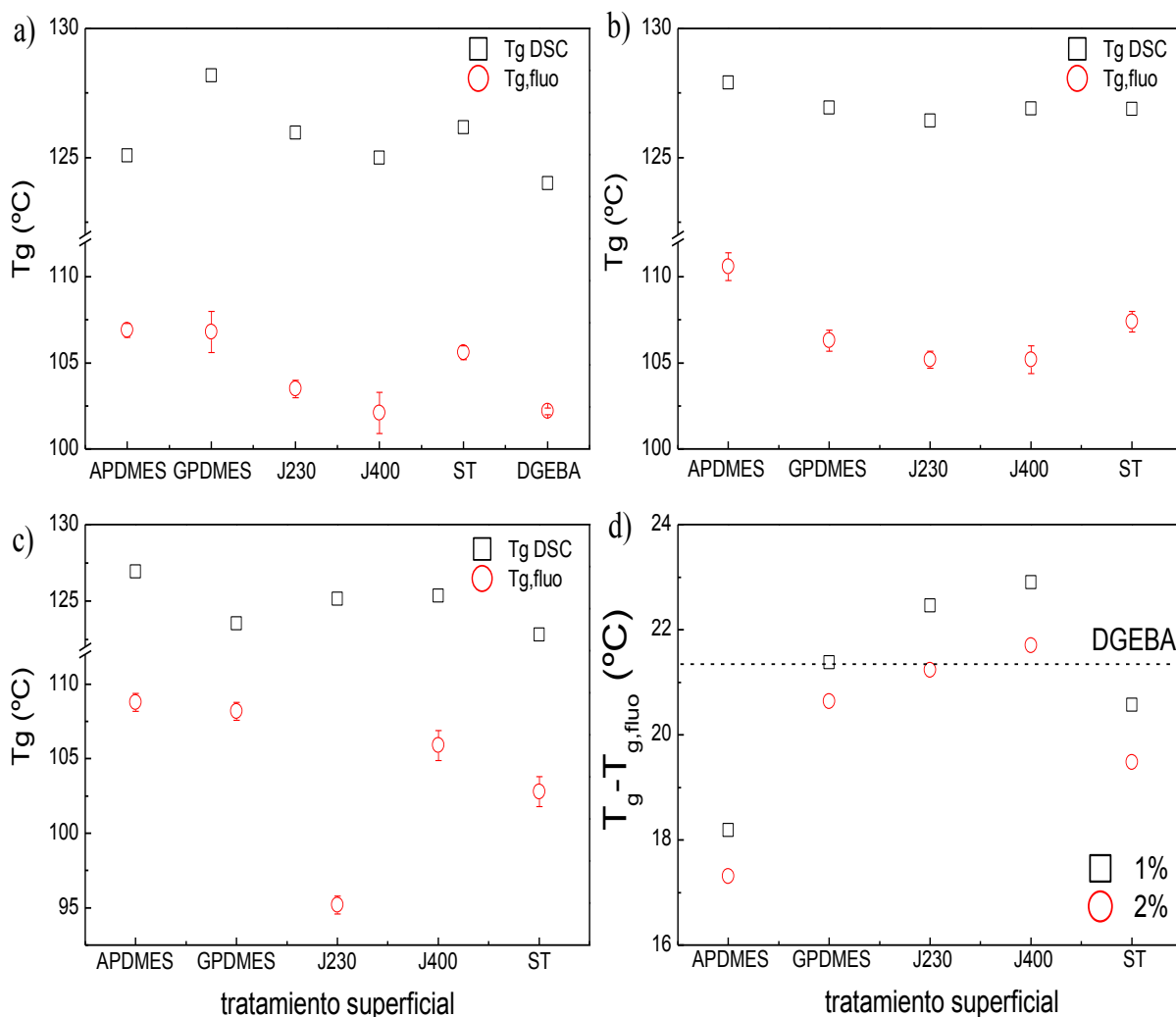
**Figura VI.14:** Valores de  $T_{g,fluo}$  promedio (valor medio para el 1, 2 y 5% de sílice) para los nanocomposites con el dansilo en la matriz (círculo rojo) y en la interfase (cuadrados) representado en función del número de enlaces del espaciador molecular. La zona rayada corresponde al valor de la  $T_{g,fluo}$  en la matriz sin nanopartículas (DGEBA/MXDA).

Como se ha comentado en la revisión bibliográfica (capítulo I), se han publicado en la última década numerosos trabajos con efectos contradictorios sobre la  $T_g$  al introducir nanorrefuerzos. En cualquier caso, una consecuencia obvia de la inclusión de nanopartículas es que los cambios en la  $T_g$  son debido a los cambios en el proceso de relajación segmental de las cadenas. La  $T_{g,fluo}$  es una medida de la capacidad de relajación de las cadenas poliméricas, en este caso de la red entrecruzada, en la zona específica donde se encuentra el dansilo. Para el intervalo de distancias analizadas, se ha encontrado un descenso progresivo de la  $T_{g,fluo}$ , evidenciando una restricción para la relajación del dansilo, que se vincula y relaciona con los cambios estructurales en las zonas donde está localizado el dansilo. No obstante, los cambios observados no son grandes y por esta razón, y para conocer con mayor profundidad la interfase y los cambios estructurales con respecto a la matriz, se ha analizado la relajación estructural, y este estudio será el objeto del siguiente capítulo.

Otro aspecto importante visto el capítulo I es saber si la eventual presencia de una dinámica alterada en la zona interfacial es capaz de extenderse en el seno de la matriz y por tanto modificar sus propiedades macroscópicas. Para averiguar el impacto de la interfase a escala macroscópica, en la figura VI.15 se comparan los valores de  $T_g$  obtenidos por DSC y los valores de  $T_{g,fluo}$  para las diferentes localizaciones y contenido de sílice. En este punto debe recordarse que la transición que detecta el cromóforo no tiene por

qué corresponder exactamente con los movimientos cooperativos de amplios segmentos de cadena que definen la temperatura de transición vítrea de la matriz, sino más bien a aquellos movimientos a escala local que estabilizan el estado excitado del cromóforo, en la escala temporal definida por el tiempo de vida medio del estado excitado, aunque obviamente deben estar relacionados. Pese a ello, para el 1 y 2% de sílice se aprecia una concordancia entre el valor de  $T_{g,fluo}$  y la  $T_g$  medida por DSC mientras que al 5% la relación entre la dinámica local, detectada por el dansilo, y la dinámica macroscópica es menos evidente, probablemente debido a un aumento global de heterogeneidades.

En el caso de la sílice tratada con APDMES se puede observar que la diferencia entre la  $T_g$  macroscópica y  $T_{g,fluo}$  local es inferior a la observada por las demás muestra lo que puede reflejar una región más rígida o una mayor repercusión de la interfase sobre la matriz. Sin embargo, en el caso del dansilo unido a las jefaminas, esta diferencia es superior a la encontrado para la matriz DGEBA/MXDA confirmando que el dansilo está localizado en un entorno más lejano de la superficie de la sílice, en una zona menos alterada por las nanopartículas y tal vez más flexible que la propia matriz a causa del espaciador empleado. Para los nanocomposites con sílice no modificada, el valor de esta diferencia se encuentra entre la obtenida para el APDMES y el GPDMS y es inferior a la obtenido para la matriz sin nanorrefuerzo reflejando la influencia de las interacciones fuertes en la interfase.



**Figura VI.15:** Valores de  $T_g$  medida por DSC y de  $T_{g,fluo}$  según las diferentes localizaciones del dansilo para: a) nanocomposites al 1% y en la matriz, b) nanocomposites al 2% y c) nanocomposites al 5%. d) Diferencia entre  $T_g$  medida por DSC y  $T_{g,fluo}$  para los nanocomposites al 1 y 2%. La abreviación ST se refiere los nanocomposites con sílice sin tratamientos superficiales.



## II.5. Nanocomposites con interfaces hidrofóbicas

Para generar superficies hidrofóbicas con una supuesta mala interacción con la matriz epoxi se prepararon dos muestras con un 2% sílice tratada con ODMCS en una matriz DGEBA/MXDA. En la muestra N2O el dansilo está localizado en la matriz, unido a la MXDA y en la muestra N2OAD, el dansilo está localizado en la interfase anclado a APDMES en presencia del recubrimiento superficial mayoritario con ODMCS.

Para la muestra N2O, el máximo de emisión se encuentra alrededor de  $482 \pm 1$  nm conforme a los resultados obtenidos cuando el dansilo se encuentra en la matriz (incluidos los nanocomposites con sílice no tratada) mientras el máximo de emisión de la muestra N2OAD es de  $485 \pm 1$  nm valor bastante cercano al obtenido cuando las nanopartículas están tratadas por AP-DNS. Ambas muestras fueron sometidas también a un calentamiento en etapas para determinar  $T_{g,fluo}$ . Los resultados de los ajustes bilineales de  $\langle v \rangle$  en función de la temperatura se presentan en la tabla VI.6. Con el dansilo en la matriz, en la muestra N2O se localiza la transición a  $100,4$  °C, sensiblemente inferior a la  $T_{g,fluo}$  de  $107,4$  °C para la muestra N2D (dansilo en la matriz con un 2% de nanopartículas sin tratar). Esta diferencia responde claramente a una peor adhesión interfacial por la presencia de la cadena hidrocarbonada y a un entorno promedio más hidrofóbico para el dansilo que está en la matriz. Para la muestra N2OAD, con el dansilo unido a la superficie pero con la superficie modificada con ODMCS, la  $T_{g,fluo}$  aumenta ligeramente, debido a la rigidez del entorno en el que está localizado el cromóforo, pero es muy inferior a la de los nanocomposites con sílice modificada solo con APDMES.

**Tabla VI.6:** Ajustes bilineales de  $\langle v \rangle$  frente a la temperatura para el dansilo localizado en la matriz y en la interfase en nanocomposites con sílice tratada con ODMCS.

Muestra	$\alpha_g$ (cm <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_l$ (cm <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	$T_{g,fluo}$ (°C)	$\nu(T_{g,fluo})$ (cm <sup>-1</sup> )	$r^2$	$\chi^2$
N2O	$-4,4 \pm 0,1$	$-9,6 \pm 0,1$	$100,4 \pm 0,5$	$19626 \pm 4$	0,9989	47
N2OAD	$-3,7 \pm 0,1$	$-7,5 \pm 0,1$	$102,5 \pm 0,5$	$19477 \pm 3$	0,9989	32

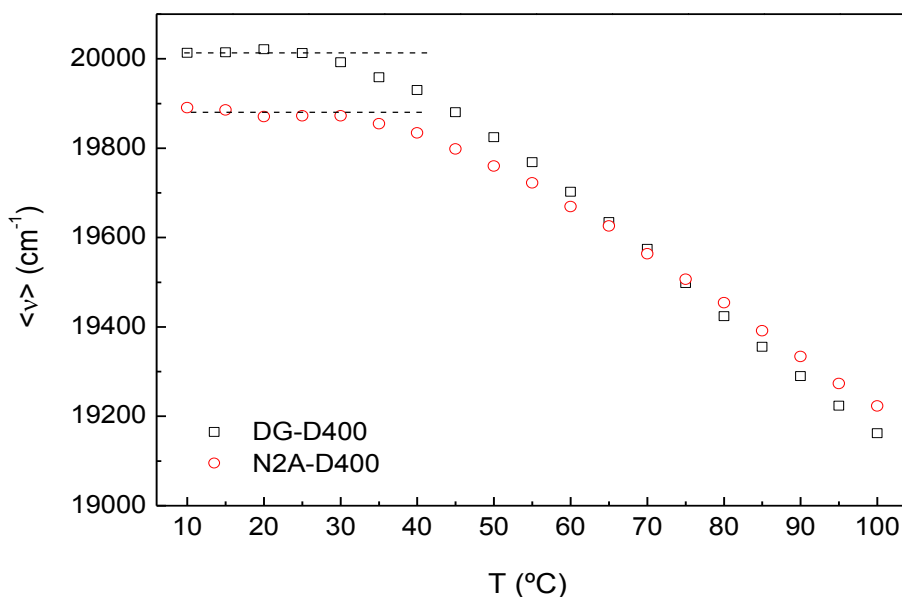
Para este grupo de nanocomposites se comparan las temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC con la  $T_{g,fluo}$  en la tabla VI.7. Globalmente la modificación superficial con ODMCS contribuye en disminuir la  $T_g$  como se comentó anteriormente. Comparando la muestra N2O con la matriz y la muestra N2D se observa que la disminución del valor de  $T_{g,fluo}$  es concordante con la reducción de la  $T_g$  observada, demostrando sobradamente la influencia de las interacciones en la interfase sobre la  $T_g$  de la matriz del nanocomposite. Comparando los resultados del nanocomposites N2OAD con el nanocomposite N2AD, aunque en ambos el dansilo se encuentra unido a la sílice mediante el mismo espaciador, APDMES, se confirma que la respuesta fluorescente es capaz de detectar las modificaciones en la naturaleza de las interacciones interfaciales. Pese a que el cromóforo está unido a un espaciador muy corto, al encontrarse la mayor parte de los grupos silanoles superficiales reaccionados con el ODMCS, apolar y no reactivo, el dansilo muestra una  $T_{g,fluo}$  que no solo es mucho menor que la de la muestra N2AD, sino que incluso es comparable a la del dansilo en la matriz, exactamente igual a lo que le sucede a las temperaturas de transición vítrea determinada por DSC.

Por último, aunque se presentarán muy brevemente los resultados, se analizaron otros nanocomposites modelo con un 2% en sílice, pero variando la matriz epoxi, sustituyendo la MXDA por la jefamina D400, y analizando la  $T_{g,fluo}$  localizando el dansilo anclado a APDMES como modificador en la interfase de la sílice (muestra N2A-D400), y se compararon los resultados con los del dansilo en la matriz DGEBA-D400 (muestra DG-D400), ya presentados en el apartado II.3. Al añadir nanopartículas de sílice modificadas se observa una disminución de  $\langle v \rangle$  conforme a lo que se observó para la muestra N2AD (figura VI.16).

**Tabla VI.7:** Comparación de  $T_g$  y  $T_{g,fluo}$  para nanocomposites basados en un 2% de sílice modificada con ODMCS, matriz y nanocomposites con sílice sin modificar (N2D) o modificadas con AP-DNS (N2AD).

Muestra	$T_g$ (°C)	$T_{g,fluo}$ (°C)
DGEBA	124	102,2 ± 0,2
N2D	126	107,4 ± 0,6
N2O	120	100,4 ± 0,5
N2OAD	122	102,5 ± 0,5
N2AD	128	110,6 ± 0,8

En la figura VI.16 se puede apreciar claramente que el  $\langle v \rangle$  varía de forma más gradual cuando está localizado en la interfase y que el régimen lineal correspondiente al estado elastomérico es alcanzando a temperaturas superiores (alrededor de 5 °C) en comparación con el dansilo localizado en la matriz. Por lo tanto, la evidencia de una dinámica restringida alrededor de la sílice cuando está tratada con AP-DNS parece ser independiente de la naturaleza de la matriz. No obstante se observó que macroscópicamente que estas dos muestras presentan una  $T_g$  similar (46,6 y 45,9 °C para las muestras DG-D400 y N2A-D400 respectivamente) por lo que en el caso de esta matriz menos rígida y menos entrecruzada la dinámica interfacial no parece propagarse con tanta eficacia como en el caso de la matriz DGEBA/MXDA con una densidad de entrecruzamiento superior.



**Figura VI.16:**  $\langle v \rangle$  frente a la temperatura para dansilo localizado en la matriz (negro) y en la superficie de sílice modificada con AP-DNS (rojo) para una matriz DGEBA-D400.

### III. Bibliografía

- [1] Li, Y.; Chan, I. L.; Tyer, L.; Moody, R. T.; Hirnel, C. M.; Hercules, D. M. *Study of Solvents Effects on the Fluorescence of 1-(Dimethylamino)-5-naphthalenesulfonic Acid and Related Compounds*. Journal American Chemical Society, **1975**, vol. 97, p. 3118–3126.
- [2] Strauss, U. P.; Vesnaver, G. *Optical Probes in Polyelectrolyte Studies. I. Acid-base Equilibriums of Dansylated Copolymers of Maleic Anhydride and Alkyl Vinyl Ethers*. J. Phys. Chem., **1975**, vol. 79, p. 1558–1561.
- [3] Hu, Y.; Horie, K.; Ushiki, H. *Fluorescence Studies of the Volume Phase Transition of Poly(acrylamide) Gels with a Dansyl Group*. Macromolecules, **1992**, vol. 25, p. 6040–6044.
- [4] Hu, Y.; Horie, K.; Ushiki, H.; Tsunomori, F.; Yamashita, T. *Fluorescence Studies of the Volume Phase Transition and Dynamic Fluctuation in Poly(acrylamide) Gels with a Dansyl Group Induced by the Composition Change in an Acetone/Water Mixed Solvent*. Macromolecules, **1992**, vol. 25, p. 7324–7329.
- [5] Ren, B.; Gao, F.; Tong, Z.; Yan, Y. *Solvent Polarity Scale on the Fluorescence Spectra of a Dansyl Monomer Copolymerizable in Aqueous Media*. Chemical Physics Letters, **1999**, vol. 307, p. 55–61.
- [6] Kosower, E. M.; Dodiuk, H.; Tanizawa, K.; Ottolenghi, M.; Orbach, N. *Intramolecular Donor-acceptor Systems. Radiative and Nonradiative Processes for the Excited States of 2-N-arylamino-6-naphthalenesulfonates*. J. Am. Chem. Soc., **1975**, vol. 97, p. 2167–2178.
- [7] Annaka, M.; Noda, H.; Motokawa, R.; Nakahira, T. *Fluorescence Study on Multiple Phase Behavior of Dimethylacrylamide–methacrylic Acid Copolymer Gel*. Polymer, **2001**, vol. 42, p. 09887–09894.
- [8] Lochmüller, C. H.; Marshall, D. B.; Wilder, D. R. *An Examination of Chemically-modified Silica Surfaces Using Fluorescence Spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, **1981**, vol. 130, p. 31–43.
- [9] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer Verlag, Ed.; 3rd ed.; New York, **2006**; 954 p.
- [10] Cimrova, V.; Vyprachticky, D.; Hörhold, H. H. *Poly[methyl(phenyl)silanediy] Modified with Dansyl Fluorophore: Synthesis and Photophysics*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2011**, vol. 49, p. 2233–2244.
- [11] Ding, L.; Fang, Y.; Jiang, L.; Gao, L.; Yin, X. *Twisted Intra-molecular Electron Transfer Phenomenon of Dansyl Immobilized on Chitosan Film and Its Sensing Property to the Composition of Ethanol–water Mixtures*. Thin Solid Films, **2005**, vol. 478, p. 318–325.
- [12] Sarkar, R.; Ghosh, M.; Pal, S. K. *Ultrafast Relaxation Dynamics of a Biologically Relevant Probe Dansyl at the Micellar Surface*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, **2005**, vol. 78, p. 93–98.
- [13] Zhong, D.; Pal, S. K.; Zewail, a H. *Femtosecond Studies of protein-DNA Binding and Dynamics: Histone I*. Chemphyschem, **2001**, vol. 2, p. 219–227.
- [14] Ghiggino, K. P.; Lee, A. G.; Meech, S. R.; O'Connor, D. V; Phillips, D. *Time-resolved Emission Spectroscopy of the Dansyl Fluorescence Probe*. Biochemistry, **1981**, vol. 20, p. 5381–5389.
- [15] Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. *Sensing the Glass Transition in Thin and Ultrathin Polymer Films via Fluorescence Probes and Labels*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **2002**, vol. 40, p. 2745–2758.

- [16] Ellison, C. J.; Kim, S. D.; Hall, D. B.; Torkelson, J. M. *Confinement and Processing Effects on Glass Transition Temperature and Physical Aging in Ultrathin Polymer Films: Novel Fluorescence Measurements*. The European Physical Journal E, **2002**, vol. 8, p. 155–166.
- [17] Mundra, M. K.; Ellison, C. J.; Behling, R. E.; Torkelson, J. M. *Confinement, Composition, and Spin-coating Effects on the Glass Transition and Stress Relaxation of Thin Films of Polystyrene and Styrene-containing Random Copolymers: Sensing by Intrinsic Fluorescence*. Polymer, **2006**, vol. 47, p. 7747–7759.
- [18] Loutfy, R. O. *Fluorescence Probes for Polymer Free-volume*. Pure & Appl. Chem., **1986**, vol. 58, p. 1239–1248.
- [19] Van Den Berg, O.; Jager, W. F.; Cangialosi, D.; Turnhout, J. Van; Verheijen, P. J. T.; Wu, M.; Picken, S. J. *A Wavelength-Shifting Fluorescent Probe for Investigating Physical Aging*. Macromolecules, **2006**, vol. 39, p. 224–231.
- [20] Gupta, V. B.; Brahatheeswaran, C. *Molecular Packing and Free Volume in Crosslinked Epoxy Networks*. Polymer, **1991**, vol. 32, p. 1875–1884.



## CAPÍTULO VII

---

# RELAJACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NANOCOMPOSITES

---



En este capítulo se presenta el estudio de la relajación estructural de los nanocomposites de resina epoxi con las nanopartículas de sílice. En una primera parte se presenta los aspectos fundamentales y una base teórica de este fenómeno y por eso, se recordará brevemente algunos aspectos generales sobre la transición vítrea, aunque ha sido una magnitud calculada en capítulos anteriores de este manuscrito, que son necesarios para describir el fenómeno de relajación estructural. Después se presenta los resultados del estudio de la relajación estructural y la influencia de las nanopartículas en la dinámica de las cadenas, en función del contenido de sílice y de la modificación superficial utilizando la técnica de calorimetría convencional de DSC. De esta forma se obtiene una información macroscópica y global de la matriz. Para estudiar con más detalle la relajación estructural en la interfase, se ha utilizado la técnica de fluorescencia, de forma que localizando el cromóforo en la interfase, se obtiene la información específica de esa zona.

## I. Introducción a la relajación estructural

### I.1. Aspectos generales sobre la transición vítrea

#### I.1.1. Fenomenología

El enfriamiento de un líquido molecular, presenta generalmente una transición de fase de primer orden a una temperatura de fusión  $T_m$  donde el sistema se vuelve cristalino formando un sólido elástico ordenado y termodinámicamente estable. Las variables termodinámicas de este sistema, como la entalpia  $H$  o el volumen específico,  $V_s$ , presentan una discontinuidad a  $T_m$  (figura VII.1). No obstante, si la velocidad de enfriamiento es suficientemente rápida, esta transición de fase puede ser evitada de tal forma que para un rango de temperatura  $T$  inferior a  $T_m$  el sistema se encuentra en estado líquido fundido, que corresponde a un equilibrio termodinámico metaestable. Si la temperatura de este sistema sigue disminuyendo, se observa un aumento rápido de la viscosidad, de tal forma que la estructura del sistema se “congela” (*froze in*). La movilidad de los constituyentes es entonces débil o dicho de otra manera, los tiempos de relajación de las moléculas se vuelven muy superiores a la escala de tiempo impuesto por la velocidad de enfriamiento del experimento, por lo que las moléculas no son capaces de reorganizarse y encontrar una configuración de equilibrio. El sistema se encuentra entonces en un estado vítreo que es, por definición, un estado de no equilibrio termodinámico y posee un exceso de volumen específico y de entalpia. El estado vítreo tiene entonces las propiedades físicas y mecánicas de un sólido a nivel macroscópico pero no presenta una estructura ordenada a nivel molecular. La temperatura por la cual se observa este cambio de estado corresponde a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Pero, al contrario de una transición de fase de primer orden donde las variables termodinámicas padecen un cambio brusco, la transición vítrea se caracteriza por un cambio gradual del volumen específico y de la entalpia. Por su naturaleza, la transición vítrea no es una transición de estado clásica, es un fenómeno básicamente cinético, debido a la relación entre los tiempos de relajación de las moléculas y la velocidad a la cual se enfrían, acompañado de un cambio termodinámico.

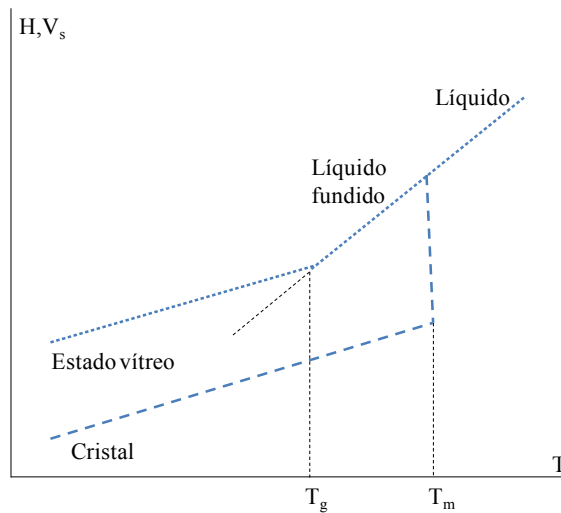
Las variaciones de la viscosidad y del tiempo de relajación promedio con la temperatura permiten establecer una clasificación de los líquidos utilizando como parámetro de escala la  $T_g$  [1]. Así los líquidos que fijan rápidamente los modos de configuraciones en la zona de la transición vítrea son denominados *frágiles*, mientras los líquidos que fijan la estructura molecular de forma gradual en la zona de la transición son denominados *fuertes*. Para cuantificar este comportamiento se introduce un parámetro adimensional, el índice de fragilidad  $m$  [2]:

$$m = \left. \frac{d \log \langle \tau \rangle}{d(T_g / T)} \right|_{T=T_g} \quad (7.1)$$

donde  $m$  representa la pendiente a  $T=T_g$  de la representación gráfica del logaritmo del tiempo de relajación



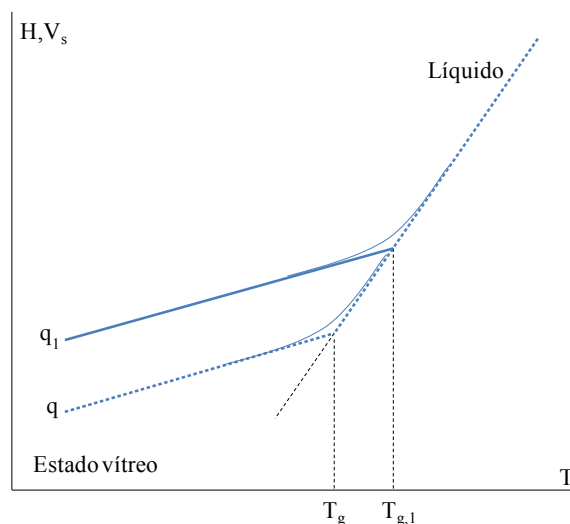
promedio  $\langle \tau \rangle$  frente a  $T_g/T$ . El índice de fragilidad varía entre 16 para los líquidos *fuertes* y alcanza valores de hasta 200 para algunos polímeros *frágiles* [2]. A partir de ahora, no se hará la distinción entre líquido y líquido fundido y el sistema considerado será un polímero amorfo.



**Figura VII.1:** Evolución esquemática de las variables termodinámicas en función de la temperatura en el caso de una fusión ( $T_m$ ) y transición vítrea ( $T_g$ ).

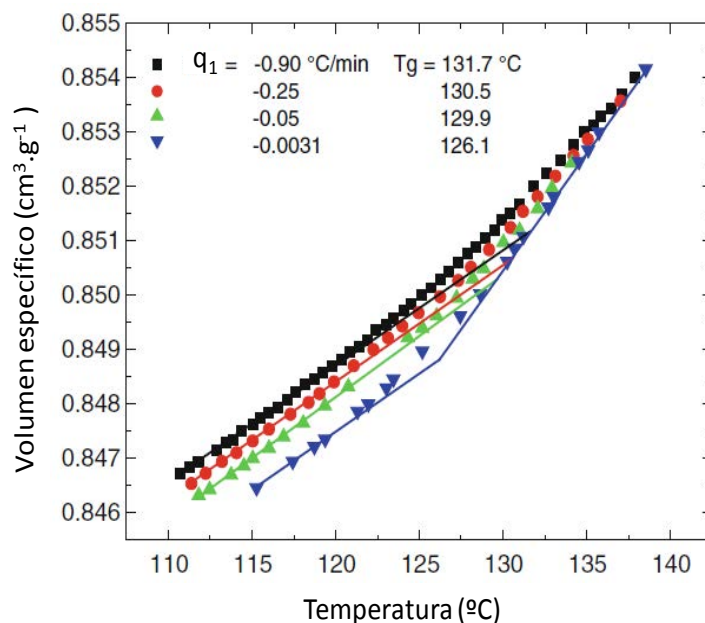
### I.1.2. Aspectos cinéticos

La configuración molecular alcanzada en el estado vítreo depende de la velocidad de enfriamiento aplicada al sistema. Una disminución de la velocidad de enfriamiento ocasiona un aumento de la escala del tiempo experimental durante el cual las cadenas poliméricas pueden reordenarse y optimizar el exceso de entalpía y de volumen específico y así aproximarse más a un estado de equilibrio. Por lo tanto, el rango de temperatura en el cual la entalpía y el volumen específico se desvían de la línea de equilibrio del líquido ocurrirá a temperaturas menos elevadas lo que corresponde a una disminución de la  $T_g$  (figura VII.2). El estado vítreo depende así de la historia térmica del material y refleja la configuración macroscópica fijada en la zona de temperatura correspondiente a la transición vítrea. Típicamente, un cambio de un orden de magnitud en la velocidad de enfriamiento puede hacer variar la  $T_g$  en 3-5 K, dependiendo de la naturaleza del polímero [3].



**Figura VII.2:** Variación del valor de la  $T_g$  para dos velocidades de enfriamiento con  $q_1 > q$ .

En la figura VII.3 se ilustra la medida del volumen específico por dilatometría de una matriz epoxi durante barridos de enfriamiento de diferentes velocidades. La  $T_g$  es determinada por conveniencia a partir de la intersección de los dos regímenes lineales y se observa que la naturaleza del estado vítreo de no equilibrio alcanzado depende de la velocidad de enfriamiento y que el valor de la  $T_g$  depende del tiempo de escala del experimento o más bien de la velocidad de enfriamiento, de forma que a mayor velocidad de enfriamiento, menor  $T_g$ .



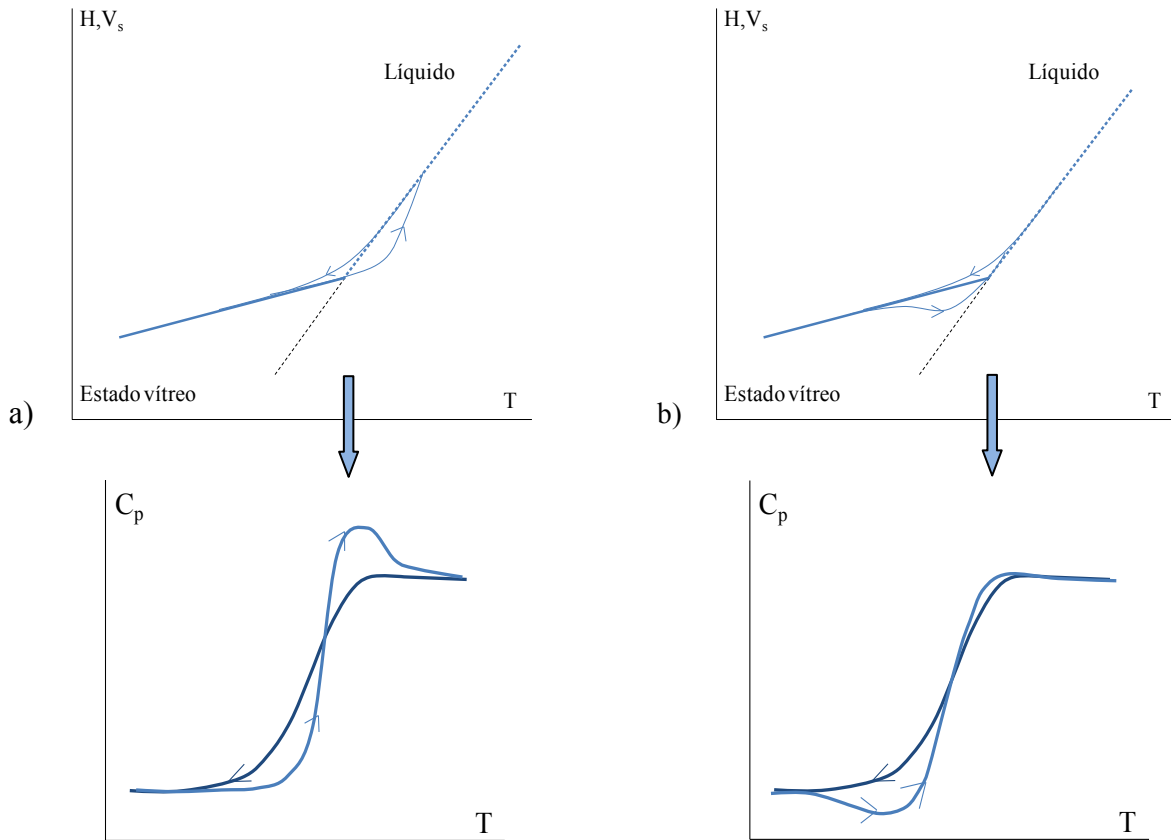
**Figura VII.3:** Variaciones del volumen específico de una matriz epoxi obtenido a partir de medidas dilatométricas según diferentes velocidades de enfriamiento (datos reproducidos a partir de la referencia <sup>[4]</sup>).

Existen varias técnicas para medir la temperatura de transición vítrea <sup>[3]</sup> pero la más extendida es sin duda la calorimetría diferencial de barrido (DSC). La  $T_g$  medida por DSC es conocida como la temperatura de transición térmica y, por razones técnicas, es evaluada durante un barrido en calentamiento aunque realmente debería ser evaluada durante un barrido de enfriamiento. Debido a la naturaleza cinética de la transición vítrea, el valor de la  $T_g$  determinada durante un barrido de calentamiento depende entonces de la velocidad a la cual el material ha sido enfriado previamente y de la velocidad a la cual el material es posteriormente calentado. La velocidad de enfriamiento,  $q_1$ , previa al barrido de calentamiento determina el estado de no equilibrio de partida del material y la velocidad de calentamiento,  $q_2$ , al igual que  $q_1$ , condiciona la escala de tiempo experimental para que las cadenas poliméricas adoptan y vuelvan a una configuración de equilibrio. Así, para un mismo estado de no equilibrio inicial dado, un incremento de la velocidad de calentamiento proporciona un valor de  $T_g$  mayor.

En el caso de un material ideal y para una velocidad de enfriamiento,  $q_1$  igual a la velocidad de calentamiento,  $q_2$ , las curvas describiendo la entalpía y el volumen específico en función de la temperatura se superponen y el valor obtenido para la  $T_g$  en ambos barridos coincide. No obstante, en la mayoría de los materiales y en estas condiciones ( $q_1=q_2$ ) se observa un fenómeno de histéresis. Este fenómeno de histéresis es tanto más marcado cuanto que la diferencia entre las velocidades de enfriamiento y calentamiento es importante <sup>[5]</sup>. Más concretamente, cuando la velocidad de calentamiento es superior a la velocidad de enfriamiento, la línea del estado vítreo sobrepasa (*overshoot*) (figura VII.4, a)) la línea de equilibrio del líquido durante el calentamiento. Eso se traduce por la aparición de un pico endotérmico en la curva de la capacidad calorífica en función de la temperatura que es posterior al salto de la capacidad calorífica. Al contrario, cuando la velocidad de enfriamiento es mayor que la velocidad de calentamiento, la línea del estado vítreo se mantiene a lo largo de la línea de equilibrio del líquido y durante el

calentamiento la capacidad calorífica pasa por un mínimo anterior al salto de la capacidad calorífica (*undershoot*) (figura VII.4, b)).

Por lo tanto, independientemente del criterio elegido para evaluar el valor de la  $T_g$  mediante DSC, es imprescindible precisar las velocidades de los diferentes barridos a los cuales ha sido sometida la muestra, es decir su historia térmica.



**Figura VII.4:** Variación de  $H$ ,  $V_s$  y  $C_p$  por: a)  $q_1 \ll q_2$  (*overshoot*) y b)  $q_1 \gg q_2$  (*undershoot*).

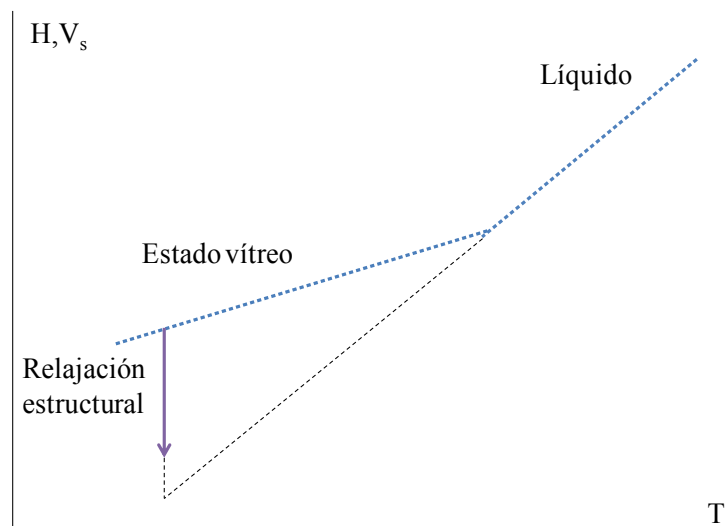
## I.2. Relajación estructural

### I.2.1. Fenomenología

Como se ha mencionado anteriormente, el estado vítreo obtenido a temperaturas inferiores a la  $T_g$  es un estado desordenado de no equilibrio pero, aunque su estructura haya sido “congelada”, sigue siendo un sistema dinámico. Como todo sistema dinámico fuera del equilibrio, el estado vítreo posee entonces la capacidad de evolucionar con el tiempo hacia una configuración más cercana a la del equilibrio termodinámico (figura VII.5). El estado vítreo tiende entonces a reducir su exceso de entalpia y de volumen específico de forma espontánea, adoptando por eso nuevas configuraciones moleculares. La escala de tiempo necesaria para que el sistema relaje, es decir que cambie de configuraciones moleculares para acercarse más a un estado de equilibrio, aumenta a medida que el sistema se encuentra a una temperatura más lejana de la  $T_g$ . Este proceso es lo que se conoce como relajación estructural.

Este fenómeno es universal en materiales amorfos y tiene un interés tecnológico particular porque puede tener importante repercusiones sobre las propiedades del material sobre todo si es destinado a tiempos de servicio largos. En la literatura, este proceso es también denominado envejecimiento físico (*physical*

*aging*), término introducido por Struik <sup>[5]</sup> para distinguir sus efectos termoreversibles sobre la estructura del material, de los efectos irreversibles en el caso de envejecimientos químicos o biológicos.



**Figura VII.5:** Variación de  $H$  y  $V_s$  durante la relajación estructural.

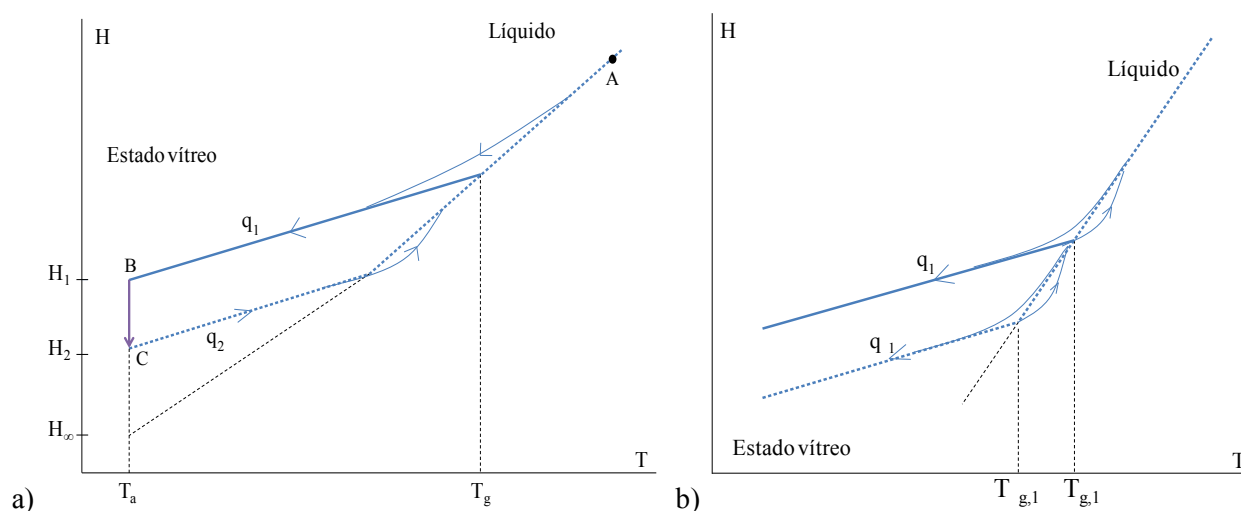
### 1.2.2. Características de la relajación estructural

La relajación estructural es un proceso noexponencial y no lineal. Estos dos aspectos fundamentales han sido ilustrados por los trabajos de Kovacs <sup>[6]</sup> a través de varios experimentos de dilatometría. Uno de ellos, conocido como aproximación asimétrica, muestra respectivamente la dilatación y la contracción de una muestra de acetato de polivinilo (PVA) a 35 °C después de un temple a 30 °C y de un calentamiento a 40 °C. La variación isoterma del volumen hacia un valor de equilibrio para estos dos tratamientos térmicos no muestra la misma respuesta: la contracción se aparenta a un proceso que decelera progresivamente y es calificado de “autoretardo” mientras la dilatación se aparenta a un proceso “autocatalítico” según Kovacs. Esta asimetría ilustra la *no linealidad* del proceso de recuperación de la estructura de equilibrio, y es interpretado de forma que la movilidad molecular depende tanto de la temperatura como del estado instantáneo de la estructura. Kovacs estudio también la dilatación del PVA según otros tipos de tratamientos térmicos más elaborados. Varias muestras de PVA fueron mantenidas durante diferentes tiempos y a diferentes temperaturas inferiores a la temperatura de estudio. Observó que el tiempo necesario para la dilatación de las muestras hacia el volumen de equilibrio aumentaba drásticamente a medida que la diferencia entre la temperatura inicial de la muestra y la temperatura de estudio era mayor, y que el alcance del volumen de equilibrio en función del tiempo era más lento que una función exponencial. Kovacs realizó otro experimento parecido, conocido como “efecto memoria”, que confirmó la *no linealidad* y *no exponencialidad* de la recuperación volumétrica en función del tiempo, ilustrando que la muestra posee una “memoria” de su historia térmica previa, por lo que Kovacs concluyó que el fenómeno de relajación no podía explicarse a partir de un único tiempo de relajación, sino que más bien había que considerar la existencia de una distribución de tiempos de relajación.

Aunque históricamente se utilizaron experimentos de dilatometría para poner en evidencias estos dos aspectos fundamentales de la relajación estructural, el carácter *no lineal* y *no exponencial*, se observan independientemente de la técnica empleada y de la naturaleza del polímero <sup>[5],[7],[8]</sup>.

### I.2.3. Relajación estructural por DSC

Existen diferentes técnicas para estudiar la relajación estructural de un material polimérico [7],[8] pero la más extendida es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). El protocolo más comúnmente empleado consiste en enfriar a una velocidad controlada ( $q_1$ ) una muestra inicialmente en estado de equilibrio (punto "A" figura VII.6, a)) a una temperatura  $T_a$  inferior a la  $T_g$  (punto "B" figura VII.6, a)) y mantener la muestra a esta temperatura  $T_a$  durante un tiempo  $t_a$  durante el cual el sistema se relaja eliminando el exceso de entalpía (punto "C" figura VII.6, a)). Después de un cierto tiempo  $t_a$  de relajación, se realiza un barrido en calentamiento, a velocidad controlada ( $q_2$ ), de la muestra a partir del cual se estudia y analiza lo que se llama la recuperación entálpica. Típicamente, se trabaja con una temperatura  $T_a$  de unos 15 a 20 °C por debajo de la  $T_g$  del material de forma a relajar la muestra durante unos tiempos razonables, unas 50 horas como mínimo.



**Figura VII.6:** Protocolos experimentales para el estudio de relajación estructural: a) envejecimiento a  $T_a$  durante un tiempo  $t_a$  y b) ciclos intrínsecos para el estudio de la recuperación entálpica durante barridos de calentamiento.

Otro método ampliamente utilizado para estudiar la relajación estructural es en función de la velocidad de enfriamiento, o conocido como ciclos intrínsecos (figura VII.6, b)). Consiste en enfriar la muestra a partir de una temperatura inicial superior a la  $T_g$  a diferentes velocidades de enfriamiento hasta una cierta temperatura por debajo de la  $T_g$  lo que conlleva a la formación de diferentes configuraciones moleculares en el estado vítreo para cada velocidad. Después del enfriamiento de la muestra, se procede inmediatamente a un barrido de calentamiento para el análisis de la recuperación entálpica.

Aunque estos dos protocolos experimentales son equivalentes (se obtiene diferentes estructura para el estado vítreo y se estudia la recuperación entálpica en un barrido de calentamiento posterior), son complementarios si se quiere realizar un estudio experimental completo del fenómeno de relajación estructural de un material. Un enfriamiento extremadamente lento, equivale a alcanzar un estado vítreo similar al obtenido cuando se mantiene durante un periodo suficientemente largo a una temperatura  $T_a < T_g$ .

### I.2.4. Modelo teórico de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM)

Existen varios modelos para describir la relajación estructural y la recuperación entálpica [5],[7] pero detallaremos a continuación únicamente el que se ha empleado para analizar los datos experimentales de este trabajo, el modelo Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) que es un modelo multiparámetro y que considera una distribución de tiempos de relajación.

a) Introducción del carácter no lineal: temperatura ficticia,  $T_f$ 

El carácter no lineal de la relajación estructural puede ser introducido de diferentes formas. Aunque el concepto de no linealidad fue claramente puesto en evidencia por los experimento de Kovacs [6], previamente Tool ya había observado esta propiedad a partir de unos experimentos de dilatómetria con vidrios inorgánicos [9]. Tool supuso que la recuperación isoterma del volumen no podía ser descrita por una ecuación cinética donde el tiempo de relajación dependía únicamente de la temperatura y por eso propuso que el tiempo de relajación dependía también de la estructura instantánea del vidrio. Con el fin de caracterizar la estructura del vidrio durante la relajación, Tool introdujo el concepto de temperatura ficticia,  $T_f$  [9].

La temperatura ficticia es un parámetro de orden que caracteriza la estructura del estado vítreo y representa la parte de entalpía relajada expresada en unidades de temperatura [5]. La  $T_f$  se define como la temperatura por la cual el estado vítreo alcanzaría su estado equilibrio si fuese trasladado de forma instantánea a esta temperatura o, en otras palabras, se define como la temperatura a la cual la entalpía en exceso observada tendría el valor correspondiente al estado de equilibrio. Según la figura VII.7, para el punto "A" el valor de la temperatura ficticia corresponde al punto de intersección de la recta de equilibrio con la recta que pasa por el punto "A" y que a la vez es paralela a la línea del estado vítreo. Por lo tanto, a partir de la entalpía,  $T_f$  se puede expresar según la fórmula siguiente [5]:

$$H(T) = H_l(T_f) - \int_T^{T_f} C_{p,g} dT \quad (7.2)$$

donde  $H_l(T_f)$  es el valor de equilibrio de la entalpía a  $T_f$ , y  $C_{p,g}$  es la capacidad calorífica en el estado vítreo. La contribución estructural a la capacidad calorífica es obtenida diferenciando esta expresión (7.2) y conlleva a:

$$\frac{dT_f}{dT} = \frac{(C_p - C_{p,g})|_T}{(C_{p,l} - C_{p,g})|_{T_f}} = \frac{(C_p - C_{p,g})|_T}{\Delta C_p(T_f)} \approx \frac{(C_p - C_{p,g})|_T}{\Delta C_p(T)} \equiv C_p^N \quad (7.3)$$

donde  $C_{p,l}$  es el valor de la capacidad calorífica en el estado líquido,  $C_p$ , el valor de la capacidad calorífica de la muestra a una temperatura T y  $C_p^N$  es la capacidad calorífica normalizada. Así, según la definición de la  $T_f$  y la figura VII.7, en el estado líquido  $T_f = T$ , y  $C_p^N$  es igual a 1, y en el estado vítreo  $T_f$  adquiere un valor constante  $T_f'$  por lo que  $C_p^N$  valdrá 0.

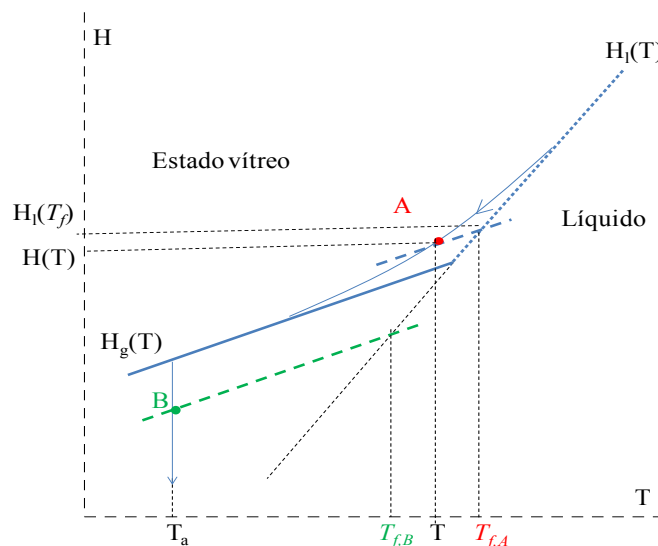


Figura VII.7: Determinación esquemática de la temperatura ficticia.

Además, se puede destacar estas consecuencias:

- El valor de  $T_f$  es obviamente dependiente de la velocidad de barrido.
- Existe un valor de  $T_f$  para cada estado estructural del polímero relajado (punto “B” de la figura VII.7).

La determinación de  $T_f$  durante un barrido en calentamiento es más compleja sobre todo si existen fenómenos de *overshoot* o *undershoot*, por tener una diferencia importante entre las velocidades de enfriamiento y de calentamiento, o fenómenos de histéresis no despreciable. Si la velocidad de enfriamiento es igual a la del barrido de calentamiento, el fenómeno de histéresis puede ser despreciable y por lo tanto  $T_f = T_g$  [10]. En el caso contrario, es posible determinar el valor de  $T_f$  por un método gráfico de igualdades de área de la capacidad calorífica [11], ya implementado en algunos equipos actuales.

A partir de este concepto, Tool [9] propuso un modelo para ilustrar la evolución de  $T_f$  con el tiempo tomando en cuenta el carácter no lineal de la relajación estructural. No obstante, este modelo no considera el aspecto no exponencial de la relación estructural porque postula un mecanismo simple de relajación de carácter exponencial que por lo tanto es gobernado por un único tiempo de relajación.

#### b) Combinación del carácter no lineal y no exponencial

El carácter no exponencial de la relajación estructural puede ser introducido de diferentes maneras según el modelo de análisis empleado. En el caso del modelo TNM, el carácter no exponencial es descrito mediante una función matemática  $\phi(t)$  de tipo Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) y tiene la expresión siguiente:

$$\phi(t) = \exp(-(t / \tau)^\beta) \quad (7.4)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación característico y el exponente  $\beta$  ( $0 \leq \beta \leq 1$ ) es una constante que describe la amplitud de la distribución de los tiempos de relajación por ser inversamente proporcional a su anchura.

Sin embargo, esta expresión representa una función lineal en el sentido que  $\tau$  es una constante que no depende del tiempo de envejecimiento. Para incorporar el carácter no lineal del fenómeno, Narayanaswamy [12] generalizó el modelo de Tool de forma a obtener una distribución de tiempos de relajación. La variación del tiempo de relajación  $\tau$  en el tiempo es expresada mediante la introducción de un tiempo reducido notado  $\zeta$  tal que:

$$\zeta(t) = \int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau(t')} = \int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau(T(t'), T_f(t'))} \quad (7.5)$$

donde  $\tau$  depende al instante  $t'$  de  $T$  y  $T_f$  lo que ilustra bien la dependencia del tiempo de relajación con el tiempo y la estructura.

El carácter no exponencial y no lineal de la relajación estructural puede ser entonces combinado y se obtiene considerando la expresión siguiente:

$$\phi(\zeta) = \exp(-\zeta^\beta) = \exp \left[ - \left( \int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau(t')} \right)^\beta \right] \quad (7.6)$$

#### c) Formulación del modelo TNM

A partir de los trabajos de Tool [9] y Narayanaswamy [12], Moynihan [11] propone la expresión siguiente para el tiempo de relajación:

$$\tau = A \exp \left\{ \frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f} \right\} \quad (7.7)$$

donde A es el factor preexponencial, R es la constante de los gases ideales,  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) es el parámetro de no linealidad y  $\Delta h^*$  es la energía de activación del proceso de relajación. La dependencia del tiempo de relajación con la temperatura y la estructura es claramente separada. La contribución relativa para cada aspecto está definida por el parámetro de no linealidad  $x$  y ambos tienen una dependencia de tipo Arrhenius.

Considerando que un barrido de enfriamiento o calentamiento de velocidad  $q=dT/dt$  puede ser aproximado a una serie de pequeños escalones de temperatura  $\Delta T$ , Moynihan<sup>[13]</sup> expresa la evolución de  $T_f$  con el tiempo, a partir de una temperatura de equilibrio  $T_0$ , como la superposición de la respuesta del sistema a estos diferentes escalones por sus respectivos tiempos según la fórmula siguiente:

$$T_f(t) = T_0 + \sum_{j=1}^m \Delta T_j [1 - \phi(t - t_j, t)] \quad (7.8)$$

donde  $\phi(t-t_j, t)$  es una función de relajación lineal y para el modelo de TNM tiene la forma de la ecuación (7.6).

Este modelo permite entonces simular la evolución de  $T_f$  con el tiempo a partir de la evaluación de los parámetros  $\Delta h^*$ ,  $x$  y  $\beta$  y permite obtener la distribución de los tiempos de relajación.

#### d) Determinación experimental de los parámetros $\Delta h^*$ , $x$ y $\beta$ por DSC

La determinación de la energía de activación  $\Delta h^*$  se realiza experimentalmente a partir del análisis de ciclos intrínsecos. Más concretamente, se evalúa la  $T_f$  durante un barrido de calentamiento de velocidad  $q_2$  (habitualmente  $q_2=10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) realizado inmediatamente después de un barrido de enfriamiento de velocidad controlada  $q_1$  y para calcular  $\Delta h^*$  se repite este ciclo para diferentes valores de  $q_1$  manteniendo constante  $q_2$ . A partir de los valores obtenidos para  $T_f$  según los diferentes valores de  $q_1$ , se calcula  $\Delta h^*$  con la ecuación siguiente<sup>[11]</sup>:

$$\frac{\Delta h^*}{R} = - \frac{d \ln |q_1|}{d(1/T_f)} \quad (7.9)$$

donde el término  $\Delta h^*/R$  representa la energía de activación aparente y corresponde a la pendiente de  $\ln|q_1|$  frente a  $1/T_f$ .

En el caso de los parámetros  $x$  y  $\beta$ , existen varios métodos para determinar sus valores<sup>[5]</sup>. Para el parámetro  $x$ , el método más extendido en la literatura es el propuesto por Hutchinson y col.<sup>[14],[15]</sup> que propone hallar el valor de  $x$  a partir de la dependencia del pico endotérmico,  $T_p$ , de la recuperación entálpica y de la pérdida de entalpía  $\Delta H$  durante la relajación en función del tiempo de envejecimiento  $t_a$ , de las velocidades de enfriamiento, de calentamiento y de su cociente  $R_q=q_1/q_2$ . Pero en la práctica este método (*peak shift method*) que se desarrolla a partir del uso de variables reducidas, se limita a obtener  $x$  a partir de la dependencia de  $T_p$  y  $\Delta H$  con el tiempo de envejecimiento  $t_a$ . No obstante, McKenna y col.<sup>[16]</sup> han notado deficiencias utilizándolo, por lo que proponen hallar  $x$  a partir de métodos que simulan las curvas experimentales de la capacidad calorífica normalizada,  $C_p^N$  (*curve fitting method*). De hecho, el parámetro  $\beta$  se suele obtener esencialmente mediante este método, aunque Hutchinson y col.<sup>[15]</sup> mencionan también un método para hallar  $\beta$  a partir de los valores de  $C_p^N$  máximos obtenidos durante los ciclos intrínsecos en función de la relación de velocidades  $R_q$ .



## II. Relajación estructural de los nanocomposites

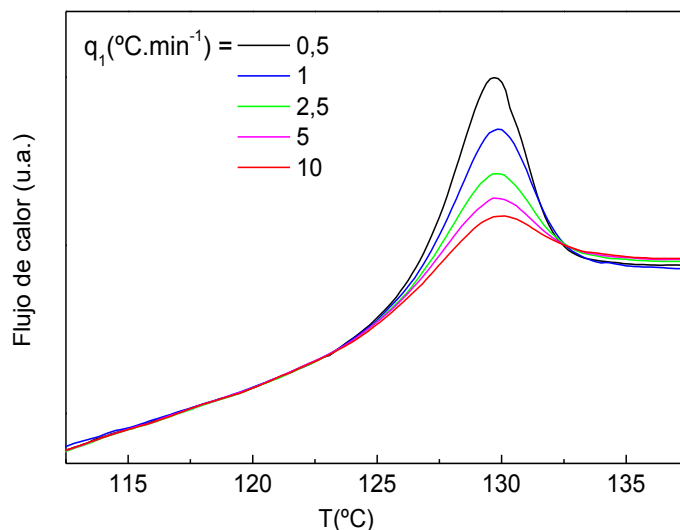
En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos por DSC de la relajación estructural de los diferentes nanocomposites con 1, 2 y 5% de sílice y con los diferentes tratamientos superficiales.

El protocolo experimental empleado consiste en estudiar la relajación estructural de los materiales únicamente a partir de ciclos intrínsecos y el análisis de los resultados obtenidos se ha realizado empleando el modelo TNM.

### II.1. Energía de activación aparente por DSC

La energía de activación aparente de los diferentes materiales se determinó siguiendo el protocolo descrito en el capítulo II con  $q_2 = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y  $q_1 = 0,5-1-2,5-5-10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Brevemente, para todos los ensayos se procedió de la siguiente forma: a partir de una temperatura  $T_0$ , superior a la  $T_g$ , se enfría la muestra a una velocidad controlada  $q_1$  hasta una temperatura muy inferior a la  $T_g$  y inmediatamente después se realiza un barrido de calentamiento a una velocidad  $q_2$  siempre igual a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En el calentamiento, y según el valor de  $q_1$  aparece un pico endotérmico que varía en magnitud y posición. La temperatura ficticia,  $T_f$  se evalúa también a partir de este termograma y se determina mediante el análisis proporcionado por el equipo sin la necesidad de recurrir a un método gráfico.

En la figura VII.8 se presentan las curvas de DSC experimentales obtenidas en el calentamiento, con  $q_2=10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , tras el enfriamiento a las velocidades  $q_1$  indicadas en la gráfica. En esta figura se puede observar que a medida que disminuye  $q_1$ , la magnitud del pico endotérmico aumenta y la temperatura de la transición vítrea disminuye.

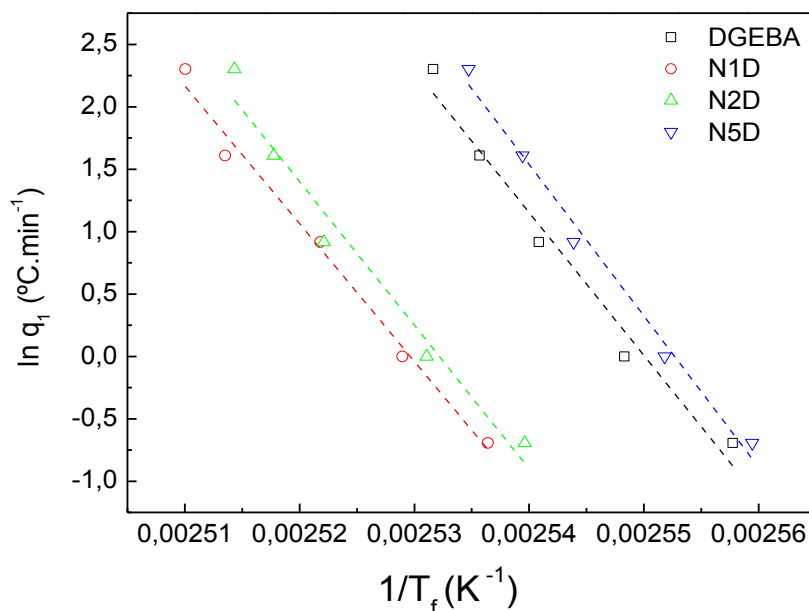


**Figura VII.8:** Curvas de DSC para la muestra N2D obtenidas en el calentamiento con  $q_2=10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y para diferentes velocidades de enfriamiento  $q_1$ .

A partir de los valores de la  $T_f$ , se ha calculado la energía de activación aparente  $\Delta h^*/R$  para el conjunto de nanocomposites según la representación gráfica de la ecuación (7.9).

En la figura VII.9 se ilustra a título de ejemplo, la dependencia lineal del  $\ln|q_1|$  en función de  $1/T_f$  para la matriz sin nanopartículas, DGEBA/MXDA y con nanopartículas sin tratar (NxD, con x denotando el porcentaje en peso de sílice).

El valor de la energía de activación aparente para la matriz sin nanopartículas y los nanocomposites con sílice no tratada se presentan en las tablas VII.1 junto con la  $T_g$  determinada en el DSC para  $q_1=q_2=10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figura VII.9:** Representación gráfica de  $\ln|q_1|$  frente a  $(1/T_f)$  y ajustes lineales para el cálculo de  $\Delta h^*/R$  para la matriz sin nanopartículas (DGEBA/MXDA) y con nanopartículas sin tratar (NxD, con  $x=1, 2$  y  $5\%$ ).

**Tabla VII.1:** Energía de activación aparente,  $\Delta h^*/R$ , para la matriz sin nanopartículas y con nanopartículas sin tratar, junto con la  $T_g$  evaluada para  $q_1=q_2$ .

Muestra	$\Delta h^*/R$ (kK)	$T_g$ (°C)
DGEBA*	$114,5 \pm 10,2$	124,0
N1D	$114,8 \pm 11,0$	126,9
N2D <sup>§</sup>	$115,0 \pm 11,4$	126,2
N5D	$121,3 \pm 7,5$	122,8

\* $r^2 < 0,99$

El valor de  $\Delta h^*/R$  obtenido para la matriz sin sílice es inferior al obtenido por Fraga<sup>[17]</sup> para sistema DGEBA/MXDA, aunque la resina en este caso presenta un valor de  $n=0$  (grupos hidroxilos iniciales por dos grupos epóxidos). Varios trabajos<sup>[18],[19]</sup> han mostrado que el valor de  $\Delta h^*/R$  para matrices epoxi completamente curada suele disminuir al aumentar la longitud del endurecedor, por lo que sugiere que  $\Delta h^*$  disminuye a medida que la distancia entre los nudos de entrecruzamiento aumenta. Montserrat y col.<sup>[18]</sup> estudiaron para una resina de DGEBA el efecto de la longitud entre nudos, empleando endurecedores de diferente longitud, obteniendo valores crecientes de la energía de activación aparente al disminuir la longitud. Por ejemplo, con etilendiamina obtuvieron un valor de energía de activación aparente de 124 kK y con la jefamina D400 de 97 kK. El aumento de  $\Delta h^*/R$  con la densidad de entrecruzamiento, indica que un mayor número de puntos de entrecruzamiento aumenta la restricción durante la relajación segmental. Los valores calculados para la matriz epoxi curada con MXDA es de 114 kK, y con nanopartículas el valor se mantiene, excepto para un 5 % que aumenta hasta 121 kK. La introducción de sílice no tratada parece mostrar una débil influencia en el valor de  $\Delta h^*/R$ , aunque dentro del margen de error se pueden considerar comparables. Existen muy pocos datos en la bibliografía sobre el efecto de nanopartículas en el valor de  $\Delta h^*/R$  cuando se incluyen en resinas epoxi, y los publicados no

muestran una tendencia monotonica de  $\Delta h^*$  con el contenido de refuerzos <sup>[20],[21]</sup>. Nut y col. <sup>[22]</sup> observaron un incremento de  $\Delta h^*/R$  con el contenido de nanoláminas de silicato (montmorillonita, MMT) en una resina epoxi, con un aumento progresivo también en la  $T_g$ . Ellos explicaron el aumento en la energía aparente a partir de la creación de un número mayor de segmentos poliméricos, supuestamente fijados a la superficie de las nanoláminas, al aumentar su contenido. A la vista de los resultados obtenidos, la introducción de nanopartículas de sílice en la matriz parece modificar poco la cantidad de cadenas que participan en la relajación segmental y los valores de la  $T_g$  no difieren demasiado con respecto a la del DGEBA, disminuyendo incluso para un contenido del 5%. En capítulos anteriores (IV y V) se mencionó que la introducción de la sílice podía ser el origen de fenómenos de interrupción de la red polimérica. La pequeña variación, para el 1 y 2 % de sílice, en  $\Delta h^*/R$  al introducir la sílice no es incompatible con esta suposición, es decir, si este fenómeno de interrupción ocurre, debería reflejarse en una disminución de la energía aparente, sin embargo esta disminución puede verse compensada por la restricción de movilidad que presentaría los segmentos de cadena próximas a la superficie, no descartándose interacciones fuertes con los hidroxilos superficiales. También hay que tener en cuenta que esta magnitud es sensible a la relación estequiométrica epoxi/amina <sup>[23]</sup>, de tal forma que si un sistema presenta un exceso de grupos epoxi o amina,  $\Delta h^*/R$  disminuye en comparación con el valor obtenido por proporciones estequiométricas.

Utilizando el mismo protocolo experimental, se evaluó  $\Delta h^*/R$  para los diferentes nanocomposites con sílice tratada superficialmente. En la tabla VII.2 se presenta los valores de  $\Delta h^*/R$  obtenidos cuando la sílice es tratada con organosiloxanos. Se observa para los nanocomposites con sílice tratada con APDMES que los valores de  $\Delta h^*/R$  obtenidos son superiores al valor obtenido para la matriz sin nanopartículas y con nanopartículas sin tratar. Por lo tanto, la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura es mayor, y el sistema presenta una movilidad global más restringida, sugiriendo una extensión de la restricción segmental desde la superficie de la nanopartícula hasta el interior de la matriz.

Para la sílice tratada con GPDMES los valores de  $\Delta h^*/R$  obtenidos muestran valores superiores para un 1%, pero decae fuertemente para 2 y 5 %, alcanzando valores similares al de la matriz sin nanopartículas, simplemente justificable por la formación de agregados o *clusters* de mayor tamaño que para el 1%. Globalmente el tratamiento de la sílice con organosiloxanos tiende a aumentar la barrera energética para que el sistema cambie de configuración, sin embargo en la modificación con APDMES la movilidad está más restringida, probablemente debido al hecho de que el APDMES posee una mayor capacidad de anclarse covalentemente a la red (dos hidrógenos del grupo amino frente a un anillo oxirano para el GPDMES).

**Tabla VII.2:** Energía de activación aparente,  $\Delta h^*/R$ , para los nanocomposites con sílice tratada con AP-DNS ( $NxAD$ ) y GP-DNS ( $NxGDC$ ), junto con la  $T_g$  evaluada para  $q_1=q_2$ .

Muestra	$\Delta h^*/R$ (kK)	$T_g$ (°C)
N1AD	143,4 ± 6,3	125,4
N2AD	145,2 ± 6,6	128,0
N5AD	139,0 ± 5,9	126,8
N1GDC*	139,6 ± 12,3	128,2
N2GDC*	122,2 ± 7,6	126,9
N5GDC	117,2 ± 7,2	123,6

\* $r^2 < 0,99$

Los resultados de la energía aparente para tratamiento con GPDMEs-jeffaminas (D230 y D400) se muestran en la tabla VII.3, junto con el valor de la  $T_g$ . Excepto en la muestra N1D230, los valores de  $\Delta h^*/R$  para esta serie de nanocomposites son incluso ligeramente inferiores a los de la matriz. La movilidad de las cadenas de la matriz cerca de la superficie está entonces facilitada, al no existir interacciones fuertes, o si existen deben ser menores que con los otros tratamientos, por dos razones: i) la disminución del número o de la accesibilidad de los grupos hidroxilos en la superficie debida a la modificación con cadenas oligoméricas relativamente largas, y ii) el aducto GPDMEs-Jeffamina, posee un grupo reactivo al final de la cadena, que dada su naturaleza, con mucha probabilidad se encuentra embebido en el interior de la matriz y alejado de la superficie, y formando por tanto puntos de unión con la resina. Aunque la cantidad de jeffamina presente es baja parece lo suficientemente importante para que afecte a la movilidad de las cadenas.

**Tabla VII.3:** Energía de activación aparente,  $\Delta h^*/R$ , para los nanocomposites con sílice tratada con GP-D230-DNS y GP-D400-DNS, junto con la  $T_g$  evaluada para  $q_1=q_2$ .

Muestra	$\Delta h^*/R$ (kK)	$T_g$ (°C)
N1D230	$133,9 \pm 7,0$	126,0
N2D230	$100,5 \pm 4,8$	126,4
N5D230*	$110,3 \pm 9,4$	125,2
N1D400	$100,6 \pm 7,3$	125,0
N2D400	$108,4 \pm 9,7$	126,9
N5D400	$112,4 \pm 9,7$	125,4

\* $r^2 < 0,99$

A partir del cálculo de la energía de activación aparente es posible evaluar el índice de fragilidad  $m$  según la expresión siguiente <sup>[24]</sup>:

$$m = \frac{\Delta h^*}{(\ln 10)RT_g} \quad (7.10)$$

En la tabla VII.4 se muestran los valores del índice de fragilidad,  $m$ , para los nanocomposites. Como se puede apreciar, la introducción de sílice no tratada no parece afectar el valor de  $m$  para un contenido inferior al 5%. Para un 5% el valor de  $m$  aumenta, lo que está de acuerdo con los resultados de Nutt <sup>[25]</sup>. Al tratar la sílice con organosiloxanos se puede apreciar que el aumento de  $m$  es más pronunciado traduciéndose en un comportamiento más *frágil* e ilustrando que el fenómeno de relajación en la vecindad de la  $T_g$  depende fuertemente de la temperatura. Con las jeffaminas, los valores de  $m$  son globalmente inferiores al del DGEBA/MXDA convirtiéndose en sólidos con un carácter más *fuerte*. El tratamiento con jeffaminas, al contrario que con los organosiloxanos muestran que los cambios de configuraciones en la zona de transición vítrea son menos dependientes de las variaciones de temperatura y por lo tanto más graduales mostrando que estos sistemas poseen una movilidad globalmente menos restringida.

**Tabla VII.4:** Valores del índice de fragilidad por los diferentes materiales.

muestra	$m$	muestra	$m$	muestra	$m$
DGEBA	126	N1AD	157	N1D230	147
N1D	125	N2AD	158	N2D230	110
N2D	126	N5AD	152	N5D230	121
N5D	133	N1GDC	152	N1D400	110
		N2GDC	134	N2D400	118
		N5GDC	129	N5D400	123

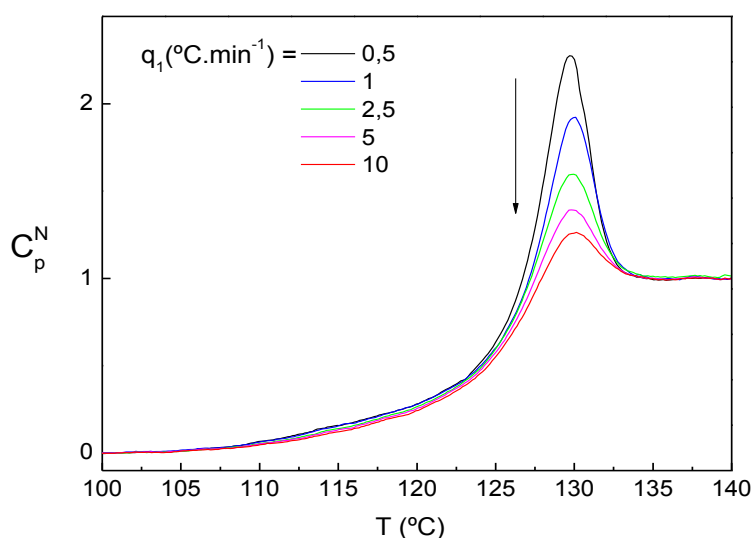
## II.2. Evaluación de $x$ y $\beta$ .

Para evaluar los parámetros  $x$  y  $\beta$  es necesario determinar previamente la capacidad calorífica normalizada  $C_p^N$ . Para cada muestra y para cada termograma de calentamiento obtenidos después de los diferentes barridos de enfriamiento, se normalizó el cambio en la capacidad calorífica según la ecuación (7.3).

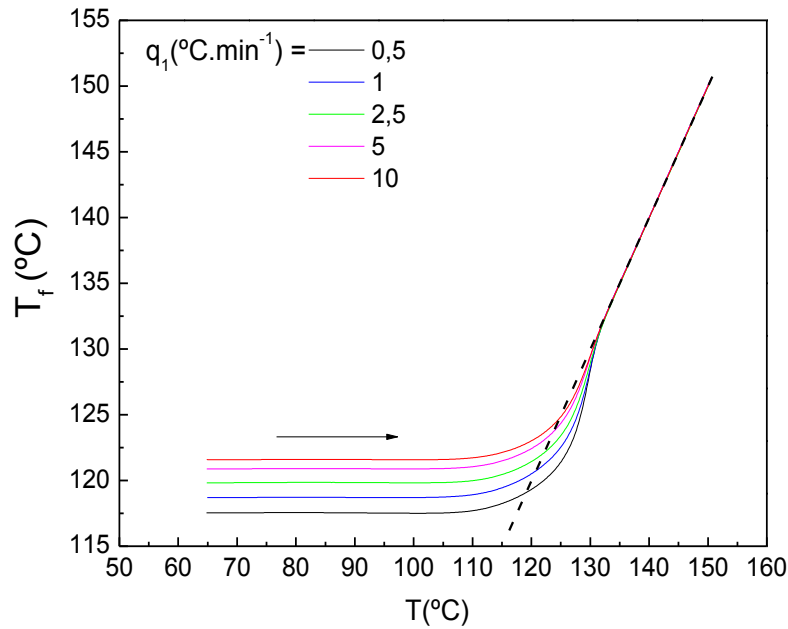
En la figura VII.10 se muestra un ejemplo de la capacidad calorífica normalizada obtenida para la muestra N2D. A medida que la velocidad de enfriamiento disminuye, el pico endotérmico es mayor. A menor velocidad de enfriamiento, la muestra se encuentra más cercana del estado de equilibrio, alcanza un mayor grado de relajación estructural, y por lo tanto la recuperación entálpica es más importante.

A partir del valor de la capacidad calorífica normalizada, es posible determinar la variación de la temperatura ficticia con la temperatura mediante la ecuación (7.3) para cada historia térmica que haya sufrido la muestra.

En figura VII.11 se muestran como ejemplo las variaciones de  $T_f$  para diferentes historias térmicas del nanocomposite N2D. Conforme la velocidad de enfriamiento es menor, el estado de partida de no equilibrio de la muestra se acerca más al estado de equilibrio (prolongación de la línea punteada), el fenómeno de *overshoot* durante el calentamiento es más pronunciado y los valores de  $T_g$  y  $T_f$  son menores.



**Figura VII.10:** Capacidad calorífica normalizada,  $C_p^N$  determinada en calentamiento ( $q_2=10$  °C.min<sup>-1</sup>) posterior a diferentes barridos de enfriamientos de velocidad  $q_1$  de la muestra N2D.



**Figura VII.11:** Variaciones de  $T_f$  durante barridos de calentamientos ( $q_2=10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) posteriores a diferentes barridos de enfriamientos de velocidad  $q_1$  de la muestra N2D.

Se realizó una rutina con el programa *Mathematica* para simular las curvas experimentales de la capacidad calorífica normalizada en función de la temperatura a partir del modelo TNM. A partir de las ecuaciones (7.6), (7.7) y (7.8), y transformando las diferenciales en incrementos lo suficientemente pequeños, se puede llegar a las siguientes expresiones <sup>[13]</sup>:

$$T_{f,m} = T_o + \sum_{j=1}^m \Delta T_j [1 - \exp(-\sum_{k=j}^m \Delta T_k / q_k \tau_{o,k})^\beta] \quad (7.11)$$

$$\tau_{o,k} = A \exp \left[ \frac{x \Delta h^*}{RT_k} + \frac{(1-x) \Delta h^*}{RT_{f,k-1}} \right] \quad (7.12)$$

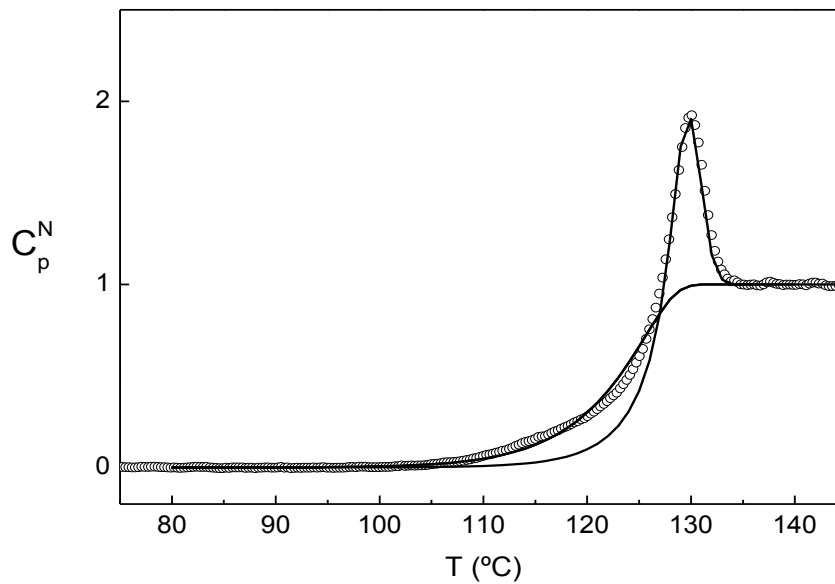
donde  $T_{f,m}$  es la temperatura ficticia descrita según  $m$  escalones o intervalos de temperatura  $\Delta T_m$  a partir de una temperatura inicial  $T_o$  donde la muestra se encuentra en equilibrio y  $q_k$  es la velocidad experimental del barrido que define el intervalo de tiempo de cada escalón de tal forma que  $q_k = dT/dt$ . La variación de la capacidad calorífica normalizada con la temperatura se obtiene entonces a partir del conjunto de los  $m$  escalones y para el escalón  $m$ :

$$(dT_f / dT)_m = (T_{f,m} - T_{f,m-1}) / \Delta T_m \quad (7.13)$$

Por tanto, a cada intervalo de temperatura le corresponde un valor de temperatura ficticia y el valor atribuido a cada intervalo o escalón es función del valor del escalón anterior.

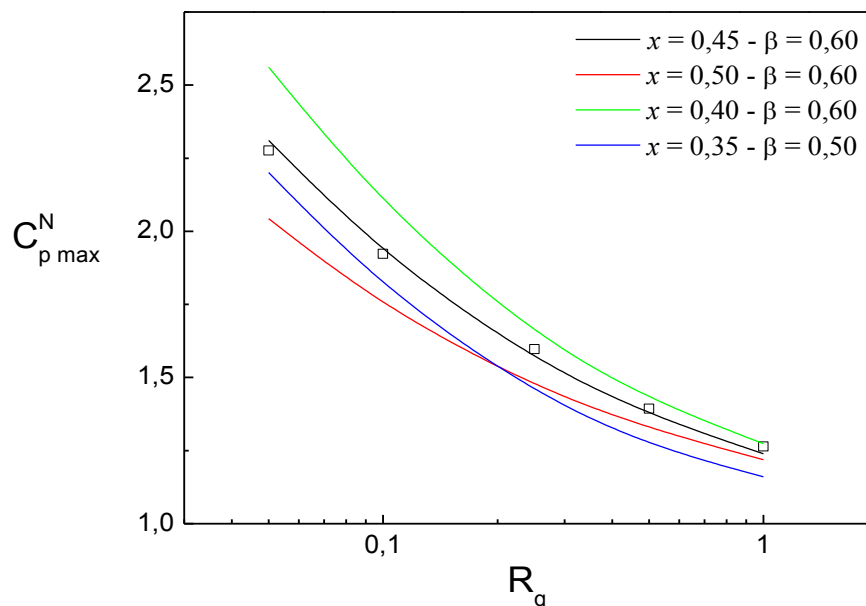
Con la rutina de programación en *Mathematica*, a partir de los valores de  $q_1$ ,  $q_2$  y del valor de  $\Delta h^*/R$  calculado anteriormente es posible hallar conjuntos de valores de  $x$  y  $\beta$  que proporcionen la mejor simulación posible de las curvas experimentales. Para cada simulación, se partió de un estado inicial de equilibrio suficientemente alejado de la  $T_g$  de cada nanocomposite ( $T_o=152 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y se obtuvo la curva de enfriamiento hasta  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  seguida de la curva de calentamiento, en ambos casos para etapas o escalones de  $1 \text{ K}$ , suficientes para obtener una buena simulación de la transición vítrea y la relajación entálpica. El parámetro  $A$  (factor preexponencial de la ecuación (7.12)) solo afecta fundamentalmente a la traslación en temperatura de la transición y es fácil de aproximar en la simulación.

En la figura VII.12 se muestra como un ejemplo la curva obtenida por simulación y la curva experimental de la capacidad calorífica normalizada de uno de los nanocomposites. Conforme a lo que se ha podido observar y descrito por Hutchinson <sup>[3]</sup>, la disminución de  $x$  o de  $\beta$  manteniendo el otro parámetro constante, contribuye a aumentar la anchura de la transición vítrea y este efecto es un poco menos acusado cuando se disminuye  $x$  para un valor de  $\beta$  constante, que al variar  $\beta$  manteniendo  $x$  constante.



**Figura VII.12:**  $C_p^N$  en calentamiento a  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  experimental (puntos) y simulada (línea continua) para la muestra N2D después de enfriamiento a  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Se incluye la curva simulada en enfriamiento.

Para cada nanocomposite se realizaron simulaciones con diferentes valores de  $x$  y  $\beta$ , buscando el mejor resultado mediante un método sencillo de convergencia. En la figura VII.13 se presenta para uno de los nanocomposites un ejemplo del valor del máximo de la capacidad calorífica normalizada,  $C_{p,\text{max}}^N$ , que se obtienen por simulación, confrontado a los datos experimentales, en función del cociente  $R_q = q_1/q_2$  para diferentes valores de  $x$  y  $\beta$ .



**Figura VII.13:** Representación de  $C_{p,\text{max}}^N$  en función de  $R_q$  para la muestra N2D. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las líneas, a simulaciones de los valores de  $C_{p,\text{max}}^N$  para diferentes valores de  $(x, \beta)$ .

Los valores de  $x$  y  $\beta$  obtenidos para la matriz sin nanorrefuerzo y para los nanocomposites con sílice no tratada se presentan en la tabla VII.5. En el caso de la matriz DGEBA/MXDA los valores encontrados de  $x$  y  $\beta$  pertenecen al límite superior del rango de valores que se suele encontrar para matrices epoxi [26].

**Tabla VII.5:** Valores de  $x$ ,  $\beta$  y  $\log(A)$  obtenidos para la matriz sin nanorrefuerzo (DGEBA/MAXDA) y para los nanocomposites con sílice no tratada.

Muestra	$\log A$	$x$	$\beta$
DGEBA	-123,3	0,55	0,50
N1D	-125,2	0,40	0,50
N2D	-125,5	0,45	0,60
N5D	-133,0	0,45	0,60

A la vista de los resultados, la introducción de nanopartículas contribuye a disminuir el valor de  $x$  y a incrementar los valores de  $\beta$ , con energías de activación aparente similares. Según este resultado, la adición de sílice parece que ayuda a aumentar la contribución estructural frente al efecto de la temperatura en la transición vítrea, y la distribución de tiempos de relajación debe ser más estrecha que en la matriz sin nanorrefuerzo.

Hay varios factores que pueden afectar a la distribución de tiempos de relajación en resinas epoxi que incluyen: aumento en la longitud del entrecruzante [18], reacción de curado incompleta [27], relación no-estequiométrica epoxi/amina [23] y la presencia de un plastificante [28]. Todos ellos contribuyen a una distribución de tiempos más estrecha o dicho de otra forma a aumentar el valor de  $\beta$ . Hay que añadir además que para una misma resina, todos estos factores hacen disminuir la  $T_g$ . Con la introducción de las nanopartículas, se ha visto en el capítulo anterior que el valor de la  $T_g$  de forma global aumenta. El mismo efecto se encontró cuando se determinó la transición por fluorescencia,  $T_{g,fluor}$  en la interfase. La energía aparente sin embargo apenas aumenta, y sólo es algo superior para un contenido de un 5% en sílice. Por tanto el aumento de  $\beta$  puede ser relacionado con la interrupción de la red por la presencia de las nanopartículas, aumentando la cooperatividad de las cadenas. Esta explicación está de acuerdo con el aumento de la CRR, calculada en el capítulo V, al añadir nanopartículas a la matriz. Resultados similares fueron encontrados en un sistema epoxi con nanoláminas de sílice de estructuras intercaladas, observando una aceleración en la relajación con el contenido en nanopartículas [29]. Respecto al parámetro de no linealidad  $x$ , la disminución observada con la introducción de nanopartículas está de acuerdo con el ligero aumento de la energía de activación. Esta tendencia es habitual para la mayoría de los materiales amorfos[5], aunque no existe una correlación universal de  $\Delta h^*$  con  $x$ .

En el caso de los nanocomposites con sílice tratada superficialmente, se observa globalmente (tabla VII.6) que los valores de  $x$  son intermedios entre los obtenidos para la matriz y los nanocomposites con sílice no tratada, mientras que los valores de  $\beta$  son superiores o iguales al obtenido para la matriz. Cuando la red forma enlaces covalentes con las nanopartículas el parámetro  $x$  tiene un valor prácticamente igual al de la matriz sin modificar, comportamiento similar encontrado en otras matrices nanorreforzadas [30]. La formación de enlaces covalentes interfaciales hace que el valor de  $x$  se acerque al de la matriz al aproximar el grado de entrecruzamiento global. No se observan diferencias apreciables entre los nanocomposites con sílice modificada con organosiloxanos frente a aquellos en los que la modificación fue GPDMEJ-famina, pese a que en el primer caso la entalpía aparente era claramente superior. La no linealidad en la entalpía de relajación en resinas epoxi parece estar más influenciada por la estructura química local de la cadena principal que por la estructura macromolecular (relacionada por ejemplo con el grado de reticulación [18]) por tanto no resulta sorprendente que la introducción de cadenas de jefamina flexible que



se extienden desde la interfase hasta el seno de la matriz, tenga un importante efecto en la entalpía aparente de la relajación (como ya se comentó, la facilitaban) pero no tanto sobre la no linealidad de la transición.

El hecho de que para los nanocomposites estudiados,  $\beta$  aumenta al introducir sílice está en contradicción con los resultados obtenidos por Nutt <sup>[22],[25]</sup> quien observa una disminución de  $\beta$  y  $m$  a medida que aumenta el contenido de nanorrefuerzo mientras la  $T_g$  de estos nanocomposites aumenta por lo que concluye que los nanorrefuerzos contribuyen en restringir la movilidad de las cadenas poliméricas. Un resultado análogo ha sido también obtenido por una matriz epoxi reforzada con nanofibras de grafito <sup>[20]</sup>. En nuestros nanocomposites, pese a que la interrupción de la red termoestable debe estar mitigada por la presencia de enlaces covalentes interfaciales, el parámetro  $\beta$  sigue siendo superior al de la matriz y similar al de los nanocomposites con nanopartículas sin modificar, concordando de nuevo con el mayor valor de CRR observado. El aumento de  $\beta$  observado en comparación con el valor obtenido para la matriz es complejo de explicar ya que la mayoría de los nanocomposites presentan un valor de  $T_g$  mayor que la del DGEBA como se ha comentado en el capítulo V.

En vista de estas observaciones, la modificación superficial de la sílice parece atenuar los efectos producidos al introducir las nanopartículas. La dependencia estructural se vuelve menos importante en los tiempos de relajación lo que confirma que los tratamientos superficiales contribuyen en alterar menos el fenómeno de interrupción de formación de la red y por lo tanto los tiempos de relajación dependen más de la temperatura.

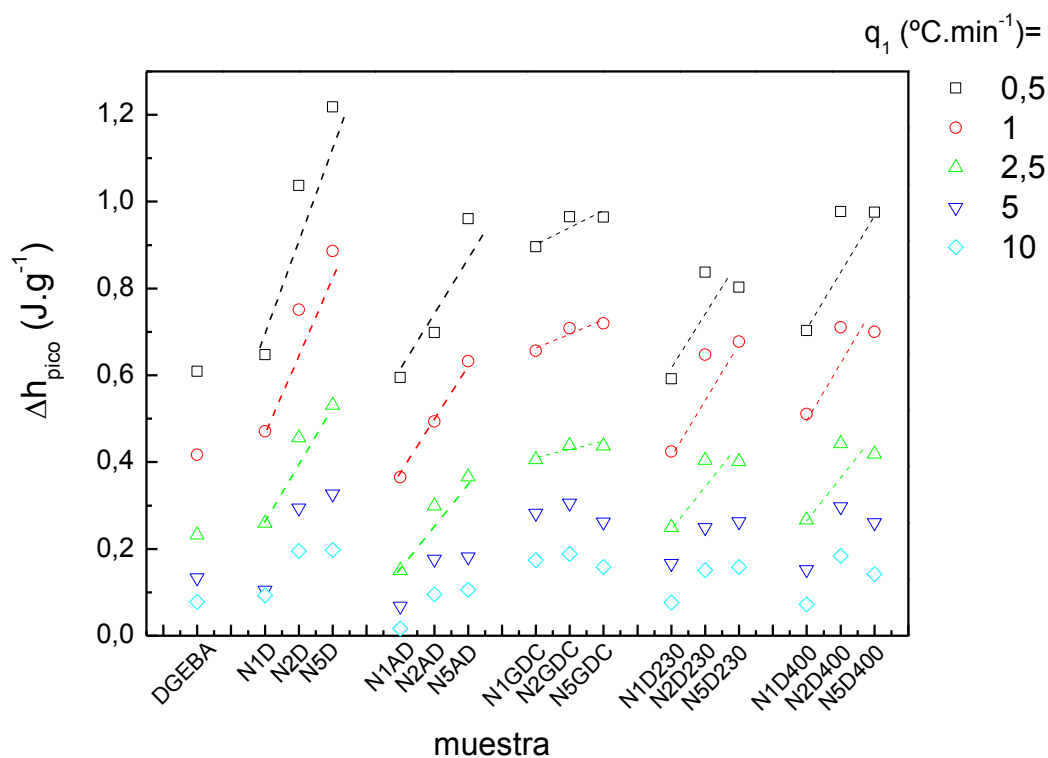
Realmente los valores ajustados de  $x$  y  $\beta$  distan mucho de presentar grandes diferencias entre unos y otros tratamientos, con lo que resulta aventurado obtener conclusiones acerca de su variación. En la bibliografía de hecho las variaciones de estos parámetros son pequeñas y a veces contradictorias, y no van más allá de ciertas tendencias generales. Los cambios en la entalpía aparente si son mayores, como en los observados para los nanocomposites estudiados, y parecen reflejar mejor las diferencias de relajación estructural entre muestras.

**Tabla VII.6:** Valores de  $x$ ,  $\beta$  y  $\log(A)$  obtenidos para los nanocomposites con sílice tratada superficialmente.

Muestra	$\log A$	$x$	$\beta$
N1AD	-155,8	0,55	0,50
N2AD	-157	0,55	0,60
N5AD	-150,8	0,50	0,60
N1GDC	-150,4	0,45	0,60
N2GDC	-133,2	0,45	0,60
N5GDC	-128,5	0,55	0,60
N1D230	-133,9	0,55	0,55
N2D230	-109,6	0,55	0,60
N5D230	-120,6	0,50	0,60
N1D400	-110,4	0,50	0,50
N2D400	-118,2	0,50	0,60
N5D400	-127,2	0,50	0,60

### II.3. Análisis del pico endotérmico

Cualitativamente, se puede obtener información sobre la relajación estructural al analizar la dependencia, en función del contenido de sílice, del pico endotérmico (figura VII.14). La evolución del pico endotérmico a diferentes velocidades permite observar el estado de relajación estructural que cada muestra alcanza. Globalmente, la relajación estructural de las cadenas poliméricas se ve incrementada a medida que el contenido de sílice aumenta y eso está todavía más acentuado al utilizar velocidades de enfriamiento pequeñas. La presencia de agregados, que puede justificar la disminución de la  $T_g$  en los nanocomposites con un 5% de nanopartículas, no disminuye la relajación entálpica, sino que continúa aumentando. Por lo tanto, la presencia de sílice contribuye a ayudar a las cadenas poliméricas a encontrar una configuración molecular más cercana a la del equilibrio. Esta observación no está de acuerdo con la de Nutt [22], que observa que a mayor contenido de nanorrefuerzos la  $T_g$  aumenta y la recuperación entálpica es menor traduciendo una movilidad restringida. El mecanismo de relajación estructural y la dinámica de la transición vítrea son complejos y aunque son debido a la mayor o menor restricción de movilidad en las cadenas, varios factores influyen en la capacidad de relajación: el condicionante topológico es importante y la interrupción de la red en la interfase puede incrementar la capacidad de relajación, pero las fuertes interacciones en la interfase la restringirán. El primer factor es mayor en las sílices no modificadas que en las modificadas con grupos reactivos con la matriz, pero el segundo factor es también mayor cuando la sílice no está tratada y presenta más grupos silanol superficiales. Ambos efectos influyen también en el valor de la  $T_g$  del nanocomposite, que a su vez está afectada por la formación de agregados, que no parecen tener gran efecto en la relajación de la matriz. Del análisis simple de los datos de la figura VII.14 parece deducirse que el factor que más influye en la capacidad de relajación del nanocomposite es la interrupción de la red en presencia de las nanopartículas esféricas de sílice.



**Figura VII.14:** Variaciones del pico endotérmico obtenido en barrido de calentamiento posterior a barridos de enfriamientos de diferentes velocidades  $q_1$  para las diferentes muestras.

### III. Relajación estructural por espectroscopia de fluorescencia

En este apartado se presenta el análisis de los datos obtenidos por espectroscopia de fluorescencia durante la relajación estructural de los nanocomposites. El uso de esta técnica permite estudiar la dinámica de la interfase gracias a las diferentes localizaciones del cromóforo y empleando un novedoso método experimental.

#### III.1. Introducción

Los estudios bibliográficos que emplean la espectroscopia de fluorescencia para estudiar el fenómeno de relajación estructural consisten en monitorizar de forma continua el incremento de la intensidad fluorescente durante el envejecimiento isoterma de la muestra a temperaturas  $T_a$  próximas a la  $T_g$  ( $T_a < T_g$ ). Los primeros estudios empleando este método fueron realizados por Simha y col. [31],[32] quien mostraron a partir de los trabajos de Loufty [33] que el incremento de la intensidad de fluorescencia durante el proceso de relajación isoterma era debido a una disminución en el volumen libre debido a la densificación de la muestra. El grupo de investigación de Torkelson extendió este método a diferentes sistemas poliméricos incluyendo filmes de nanocomposites. Por analogía con la relajación volumétrica, Royal y Torkelson [34] definieron una magnitud relativa  $\delta_F$  que representa la desviación de la intensidad fluorescente  $I$  desde un valor de equilibrio  $I_\infty$  tal que:

$$\delta_F = -\frac{I - I_\infty}{I_\infty} \quad (7.14)$$

y determinaron una “velocidad de envejecimiento por fluorescencia”,  $R_F$  tal que [35]:

$$R_F = -\frac{d\delta_F}{d(\log t_a)} = \frac{1}{I_\infty} \frac{dI}{d(\log t_a)} \quad (7.15)$$

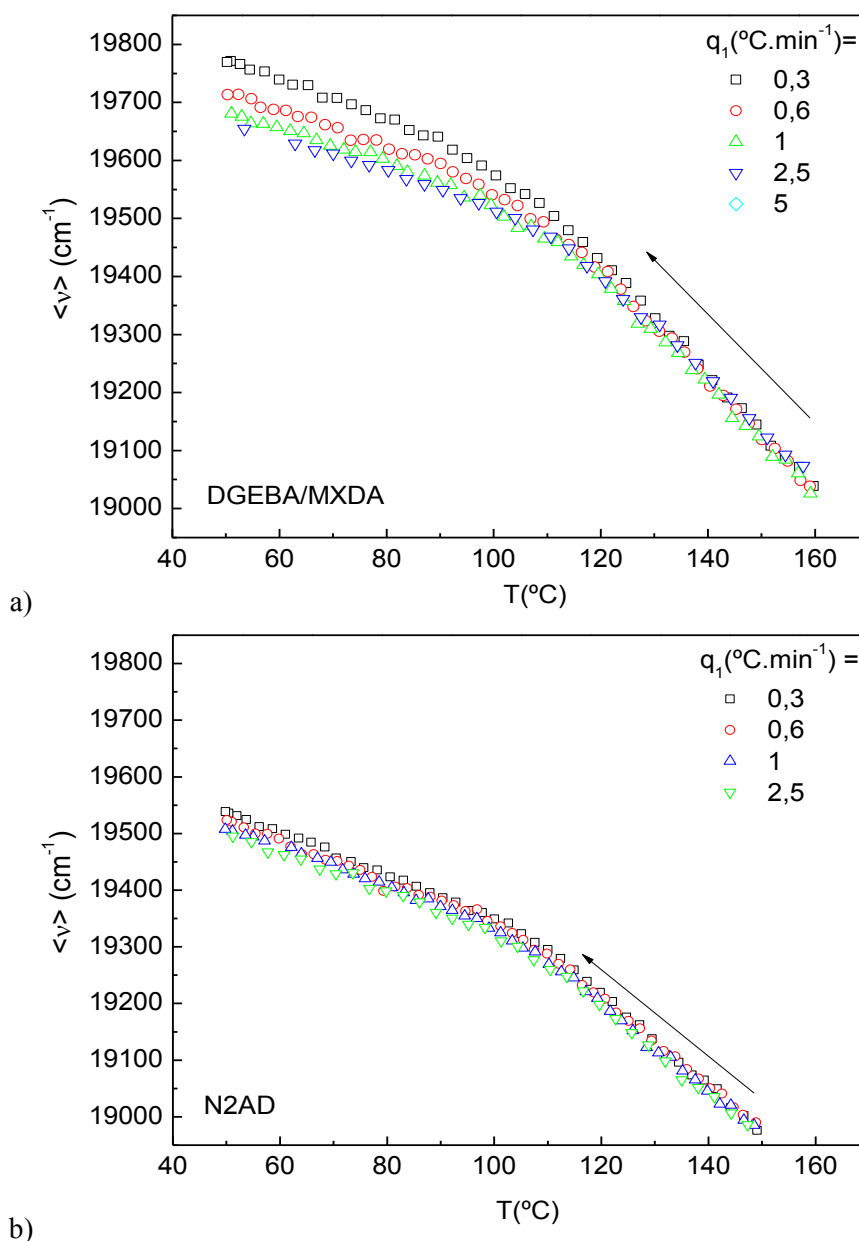
donde  $I_\infty$  es la intensidad de fluorescencia en el equilibrio y  $t_a$  es el tiempo de envejecimiento.

Así, a partir de este procedimiento experimental, observaron a partir de las propiedades fluorescentes de un cromóforo, que la introducción de nanopartículas de sílice y alúmina en filmes de PMMA y P2VP [36],[37] producía un incremento de la  $T_g$  y una disminución de la velocidad de envejecimiento físico, debido a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas por la presencia de enlaces de hidrógeno entre los refuerzos y la matriz.

En este trabajo se propone utilizar un procedimiento experimental para estudiar la relajación estructural por espectroscopia de fluorescencia que hasta ahora no ha sido utilizado y que consiste en monitorizar la emisión fluorescente del dansilo “*in situ*” durante el enfriamiento a diferentes velocidades ( $q_1 = 0,3-0,6-1-2,5-5$  °C.min<sup>-1</sup>), de forma similar a los ciclos intrínsecos de DSC, pero con la ventaja de que puede analizarse directamente en el enfriamiento. Se ha limitado el estudio de la relajación interfacial por fluorescencia a los nanocomposites reforzados al 2% en peso de sílice. Los datos de fluorescencia han sido analizados utilizando el primer momento en número de onda,  $\langle \nu \rangle$ , de la emisión fluorescente del dansilo.

Independientemente de la naturaleza de la muestra, la disminución de la temperatura durante el enfriamiento provoca un aumento de la intensidad de emisión y un desplazamiento hacia menores longitudes de onda del espectro del dansilo. A diferencia de las medidas de  $T_{g,flu}$  determinadas en el capítulo V, en este tipo de experimentos, se parte de un estado de equilibrio, bien por encima de la  $T_g$ . En la figura VII.15 se muestra como ejemplo las variaciones de  $\langle \nu \rangle$  registradas durante los barridos de enfriamiento con el dansilo localizado en dos entornos, en la matriz y en la interfase anclado al APDMES. Para una mejor comparación, se ha utilizado la misma escala en los ejes de las gráficas. Las variaciones de

$\langle v \rangle$  con la temperatura tienen una apariencia muy similar a las variaciones del volumen específico en función de la temperatura para diferentes velocidades de enfriamiento en matrices epoxi (figura VII.3), aunque obviamente con pendientes de signo contrario, pues la disminución en el volumen específico implica un entorno más rígido y una emisión fluorescente de mayor energía, menos relajada. Para todo el conjunto de las muestras estudiadas se observan comportamientos similares, un aumento del valor de  $\langle v \rangle$  casi lineal con la temperatura y un claro cambio de pendiente al alcanzar el estado vítreo a medida que la temperatura disminuye, indicando que el acoplamiento de la sonda con el medio se ve dificultado a medida que la muestra se encuentra en un estado más densificado. A priori, la densificación de la muestra podría facilitar la emisión del dansilo desde un estado más relajado debido a la mayor proximidad entre los grupos polares del medio y la sonda. No obstante, la reorientación de los momentos dipolares de estos grupos también debe estar limitada por la disminución del volumen libre disponible, lo cual restringe globalmente tanto los movimientos de la sonda como los de las moléculas de su alrededor. Por lo tanto, la evolución de la emisión fluorescente en función de la temperatura parece esencialmente debida a consideraciones basadas en el volumen libre disponible y por tanto sensible a la velocidad de relajación del entorno de la sonda.



**Figura VII.15:** Dependencias de  $\langle v \rangle$  con la temperatura obtenidas durante el enfriamiento a distintas velocidades  $q_1$ : a) dansilo localizado en la matriz (muestra DGEBA/MXDA) y b) dansilo unido al APDMES en la interfase (muestra N2AD).

Si se observan las variaciones en el comportamiento del cromóforo con la velocidad de enfriamiento, a medida que ésta se hace más lenta el valor alcanzado de  $\langle v \rangle$  en el estado vítreo es mayor, es decir, la densificación de la muestra se refleja en una emisión fluorescente de mayor energía desde un estado menos relajado. Por tanto el protocolo experimental permite caracterizar el estado estructural de la muestra. Según la localización del cromóforo, la variación de  $\langle v \rangle$  con la velocidad de enfriamiento es diferente, mostrando que la matriz y la interfase no relajan de la misma forma. En la figura VII.15 se puede observar con claridad como las variaciones de la energía de emisión del cromóforo con la densificación en el estado vítreo son mucho menores cuando está anclado al APDMES en la interfase que cuando se encuentra en el seno de la matriz.

Por lo tanto, el análisis de estos ciclos intrínsecos permite diferenciar la dinámica de las cadenas poliméricas tanto en la interfase como en la matriz, según la localización del dansilo. Su emisión depende del volumen libre disponible el cual está relacionado con las configuraciones moleculares que adoptan las cadenas poliméricas en función de la temperatura y por lo tanto la relajación experimentada por la emisión fluorescente del dansilo es directamente proporcional al proceso de relajación de su entorno.

### III.2. Evaluación de la energía de activación por fluorescencia

De forma análoga al método propuesto por Monahan es posible determinar una energía de activación del proceso de relajación a partir de la emisión fluorescente del dansilo,  $\Delta h^*_{\text{fluo}}$  que, al igual que la energía de activación calculada por métodos entálpicos, está relacionada con la barrera de energía configuracional y refleja el carácter cooperativo del proceso de relajación molecular. Así se puede definir  $\Delta h^*_{\text{fluo}}$  según la relación siguiente:

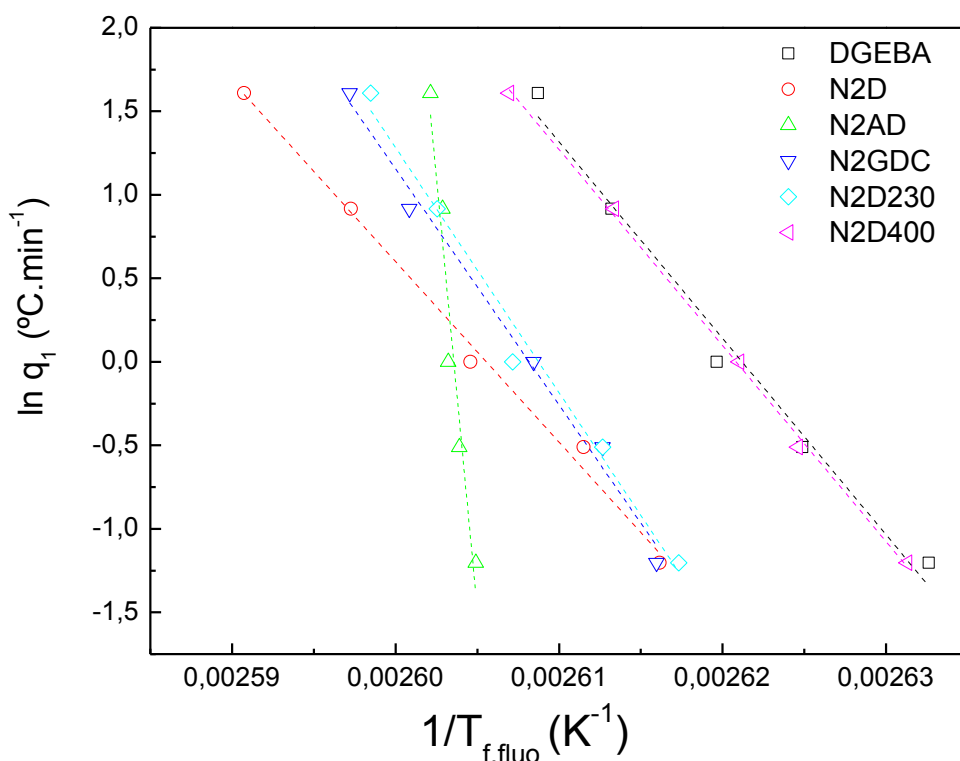
$$\frac{\Delta h^*_{\text{fluo}}}{R} = - \frac{d \ln |q_1|}{d(1/T_{f,\text{fluo}})} \quad (7.16)$$

donde el término  $\Delta h^*_{\text{fluo}}/R$  representa la energía de activación aparente calculada a partir de la emisión de fluorescencia y corresponde a la pendiente de  $\ln|q_1|$  frente a  $1/T_{f,\text{fluo}}$ . La temperatura ficticia por fluorescencia,  $T_{f,\text{fluo}}$  y por analogía a la definición de temperatura ficticia y temperatura de transición vítrea, corresponde a la temperatura de transición vítrea de fluorescencia  $T_{g,\text{fluo}}$  en enfriamiento y traduce directamente el estado estructural del entorno durante la transición desde un *estado de equilibrio* elastomérico a un *estado de no equilibrio* vítreo. La evaluación de  $T_{f,\text{fluo}}$  se hace según el método de ajuste bilineal que se empleó en el capítulo VI para determinar  $T_{g,\text{fluo}}$ . En la tabla VII.7 se resume los parámetros obtenidos para los ajustes bilineales para la velocidad de enfriamiento  $q_1=0,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de las muestras ensayadas.

**Tabla VII.7:** Valores obtenidos a partir del ajuste bilineal de  $\langle v \rangle$  en función de la temperatura para las diferentes muestras y una velocidad de enfriamiento  $q_1=0,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Muestra	$\alpha_g \text{ (cm}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$	$\alpha_l \text{ (cm}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$	$T_{f,\text{fluo}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$\nu(T_{f,\text{fluo}}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$r^2$	$\chi^2$
DGEBA	$-4,2 \pm 0,1$	$-9,7 \pm 0,1$	$106,8 \pm 0,9$	$19552 \pm 7$	0,9988	57
N2D	$-3,8 \pm 0,1$	$-8,5 \pm 0,1$	$109,2 \pm 0,8$	$19516 \pm 5$	0,9991	33
N2AD	$-3,4 \pm 0,1$	$-7,2 \pm 0,1$	$110,9 \pm 0,5$	$19334 \pm 3$	0,9994	18
N2GDC	$-3,5 \pm 0,1$	$-6,8 \pm 0,1$	$109,3 \pm 0,8$	$19175 \pm 4$	0,9990	17
N2D230	$-3,9 \pm 0,1$	$-8,1 \pm 0,1$	$109,1 \pm 0,7$	$19462 \pm 4$	0,9994	20
N2D400	$-4,2 \pm 0,1$	$-8,6 \pm 0,1$	$107,0 \pm 0,5$	$19607 \pm 4$	0,9994	24

Procediendo de esta manera con las demás velocidades de enfriamiento, se determinaron los valores de  $T_{f,flu0}$  para cada velocidad, y representando el logaritmo neperiano de la velocidad de enfriamiento  $q_1$  frente a la inversa de  $T_{f,flu0}$  para la resina sin nanopartículas y los diferentes nanocomposites al 2% (figura VII.16) se evaluó por ajuste lineal ( $r^2 > 0,99$ ) los valores de energía de activación aparente de fluorescencia  $\Delta h^*_{flu0}/R$  (tabla VII.8). Según la definición de la temperatura ficticia, el valor de  $T_{f,flu0}$  corresponde al estado estructural alcanzado durante la relajación de las cadenas, que se encuentran en el entorno próximo al dansilo, o lo que es lo mismo la temperatura a la que el tiempo de relajación de las cadenas que rodean al cromóforo es suficientemente largo como para no ser capaz de relajar completamente el estado excitado del cromóforo, ya que su emisión fluorescente depende del acoplamiento con el medio que le rodea.



**Figura VII.16:** Representación gráfica de  $\ln|q_1|$  frente a  $1/T_{f,flu0}$  y ajustes lineales para el cálculo de  $\Delta h^*_{flu0}/R$ , para la resina sin nanopartículas, DGEBA y para los nanocomposites tratadas sílice al 2%.

**Tabla VII.8:** Valores de energía de activación aparente de fluorescencia,  $\Delta h^*_{flu0}/R$ , calculadas a partir de los ajustes de la figura VII.16.

Muestra	$\Delta h^*_{flu0}/R$ (kK)
DGEBA	$117,6 \pm 8,6$
N2D	$108,1 \pm 5,1$
N2AD	>1000
N2GDC	$141,4 \pm 7,8$
N2D230	$146,8 \pm 10,3$
N2D400	$117,4 \pm 2,6$

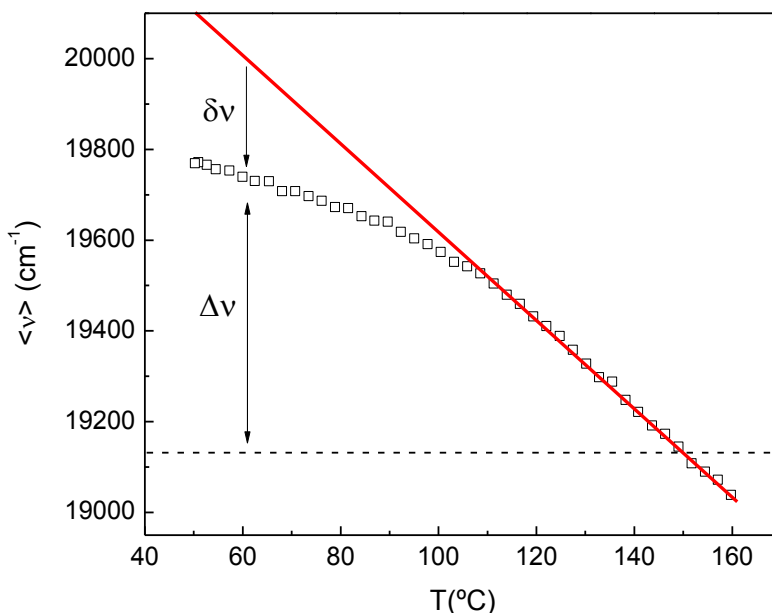
La evaluación de  $\Delta h^*_{\text{fluó}}/R$  informa entonces de cómo el dansilo (o sus propiedades fotofísicas) se ve afectado por los cambios estructurales del medio que le rodea según las diferentes velocidades de enfriamiento. El valor obtenido para la muestra N2D en comparación con el de la matriz sin nanopartículas indica que la introducción de nanopartículas sin modificar contribuye a disminuir la barrera energética por la cual el dansilo se acopla más fácilmente con el medio. La dinámica del medio en presencia de sílice facilita el acoplamiento del estado excitado del dansilo, traduciendo una dinámica localmente menos restringida en la matriz con nanopartículas. Cuando se localiza el dansilo en la interfase, unido al espaciador más corto, el APDMES, se observa sorprendentemente que la relajación estructural apenas cambia con la velocidad de enfriamiento, y virtualmente es imposible determinar una energía de activación aparente. Estos resultados muestran que el estado excitado del dansilo, localizado en ese entorno, tiene una dependencia prácticamente térmica, y no estructural, siendo independiente de los procesos de relajación de la matriz, durante los ciclos intrínsecos. En definitiva, la superficie de las nanopartículas se encuentra en un estado vítreo con muy pocos cambios en el volumen libre, y parece no estar afectada por la dinámica de la matriz, fenómeno que ha sido observado por otros autores empleando diferentes técnicas <sup>[38],[39]</sup>. Este comportamiento no resulta sorprendente puesto que se ha determinado a partir de múltiples análisis en este trabajo que las interacciones interfaciales entre matriz-nanopartícula son fuertes. En comparación el valor de  $\Delta h^*_{\text{fluó}}/R$  para la muestra N2GDC y N2D230 tiende a disminuir pero manteniéndose a la vez claramente superior al valor obtenido para la matriz sin nanopartículas.

Cuando el dansilo se encuentra en promedio más alejado de la superficie, como es el caso de la muestra N2D400, el valor de  $\Delta h^*_{\text{fluó}}/R$  converge con el calculado para el de la matriz. Así, alejando la localización de la sonda de la superficie de la sílice se observa que el valor de  $\Delta h^*_{\text{fluó}}/R$  tiende a disminuir gradualmente. Estos resultados reflejan una región de transición desde un estado inmovilizado en la superficie y la dinámica propia de la matriz en ausencia del nanorrefuerzo. Podemos afirmar además que la extensión de esta región hacia el interior de la matriz es pequeña y decae rápidamente, ya que con el separador más grande, jefamina D400 con una longitud máxima en configuración extendida inferior a 6 nm <sup>[40]</sup>, el comportamiento es el de la matriz. La evolución del valor de  $\Delta h^*_{\text{fluó}}/R$  en función de las diferentes ubicaciones del dansilo proporciona entonces una información sobre la dinámica del sistema en función de la velocidad de enfriamiento, que depende de cómo el estado excitado es estabilizado según las configuraciones moleculares que puede adoptar el medio al nivel local.

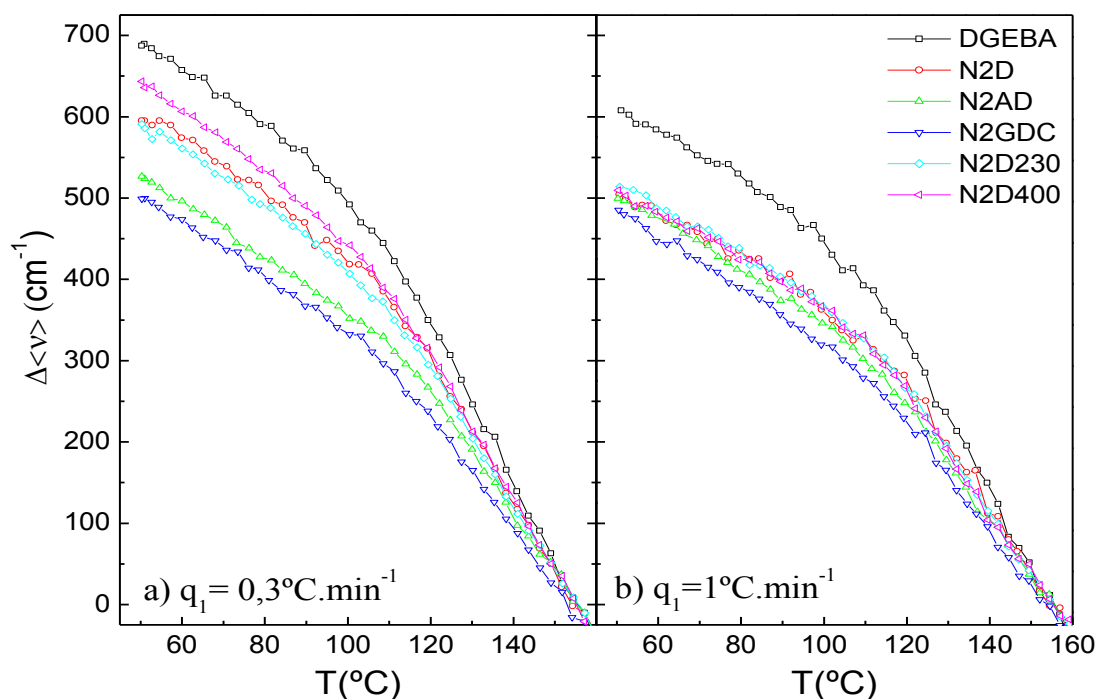
### III.3. Caracterización del estado de no equilibrio

Las variaciones de  $\langle v \rangle$  en función de la temperatura durante el enfriamiento permiten también caracterizar el estado de no equilibrio alcanzado después de la transición vítrea. El estado de no equilibrio se puede caracterizar de dos maneras: una consiste en evaluar el incremento absoluto de  $\langle v \rangle$ , denotado como  $\Delta \langle v \rangle$ , desde una temperatura suficientemente por encima de la  $T_g$  a la que el sistema se encuentra en equilibrio, y otra se basa en estimar la desviación de  $\langle v \rangle$  por debajo de la  $T_g$  con respecto a una línea de equilibrio definida por extrapolación desde la zona elastomérica, denotada  $\delta \langle v \rangle$ . En la figura VII.17 se presenta el modo de obtener ambas magnitudes.

Se ha estimado la magnitud  $\Delta \langle v \rangle$  a partir de un temperatura de equilibrio de 155 °C de forma que  $\Delta \langle v \rangle = \langle v \rangle_T - \langle v \rangle_{155}$ . En la figura VII.18 se representa el incremento  $\Delta \langle v \rangle$  para los diferentes nanocomposites a dos velocidades de enfriamiento. Para la velocidad más lenta, 0,3 °C.min<sup>-1</sup>, se observan variaciones notables para las diferentes localizaciones del cromóforo en torno a la sílice o en la matriz. Para una velocidad de enfriamiento superior, 1°C.min<sup>-1</sup>, las curvas correspondientes al estado vítreo y elastomérico se aproximan mucho, observándose un comportamiento diferencial solo cuando el dansilo se encuentra en la matriz.



**Figura VII.17:** Determinación gráfica de las magnitudes  $\Delta\langle v \rangle$  y  $\delta\langle v \rangle$  que permiten caracterizar el estado vítreo de no equilibrio.

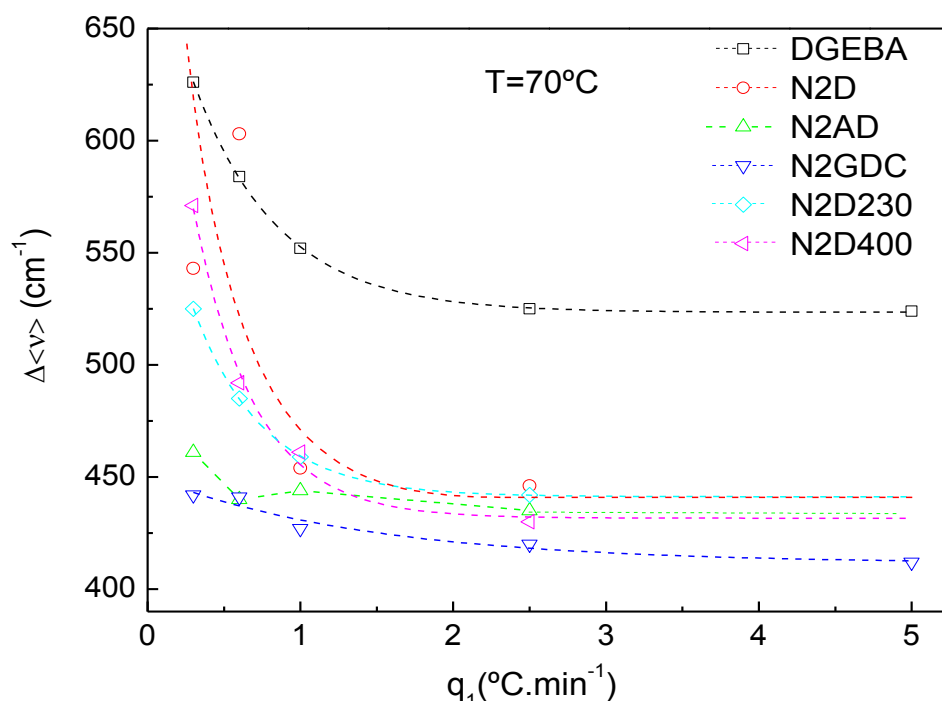


**Figura VII.18:** Variación de  $\Delta\langle v \rangle$  en función de la temperatura para el dansilo en función de su localización parados velocidades: a)  $q_1 = 0,3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y b)  $q_1 = 1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

En la figura VII.19 se ha representado los valores de  $\Delta\langle v \rangle$  para una temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$  a diferentes velocidades de enfriamiento. Mayores valores de  $\Delta\langle v \rangle$  implican una emisión desde un estado de mayor energía y menos relajado, reflejando una mayor rigidez del entorno del cromóforo, debida a la densificación de la muestra durante el ciclo intrínseco de enfriamiento. Cuando la velocidad de enfriamiento es muy baja, los grupos moleculares responsables de la estabilización del estado excitado del cromóforo presentan una movilidad reducida al estar más densificada la muestra y por tanto la emisión es desde un estado de mayor energía, observándose diferencias para diferentes localizaciones del dansilo. Sin embargo, independientemente de su localización, a velocidades superiores a un valor comprendido entre 1



y  $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\Delta\langle v \rangle$  es menor y no se observan cambios con la velocidad de enfriamiento, reflejando que en este régimen de velocidades la emisión del dansilo tiene lugar desde un estado más relajado, probablemente como consecuencia de un mayor volumen libre en el nanocomposite menos densificado. Resulta notable observar las diferencias en  $\Delta\langle v \rangle$  a bajas velocidades de enfriamiento. Entre  $0,3$  y  $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , la variación en  $\Delta\langle v \rangle$  está en torno a  $100 \text{ cm}^{-1}$  para el cromóforo en la matriz (con o sin nanorrefuerzo), en torno a  $141 \text{ cm}^{-1}$  para el dansilo unido en el extremo de la jefamina D400 anclada a la sílice y disminuye a  $78 \text{ cm}^{-1}$  cuando está unido a la jefamina de cadena corta D230. Por último, cuando la localización es muy próxima a la superficie de la sílice la variación es muy pequeña:  $26$  y  $22 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras N2AD y N2GDC respectivamente.



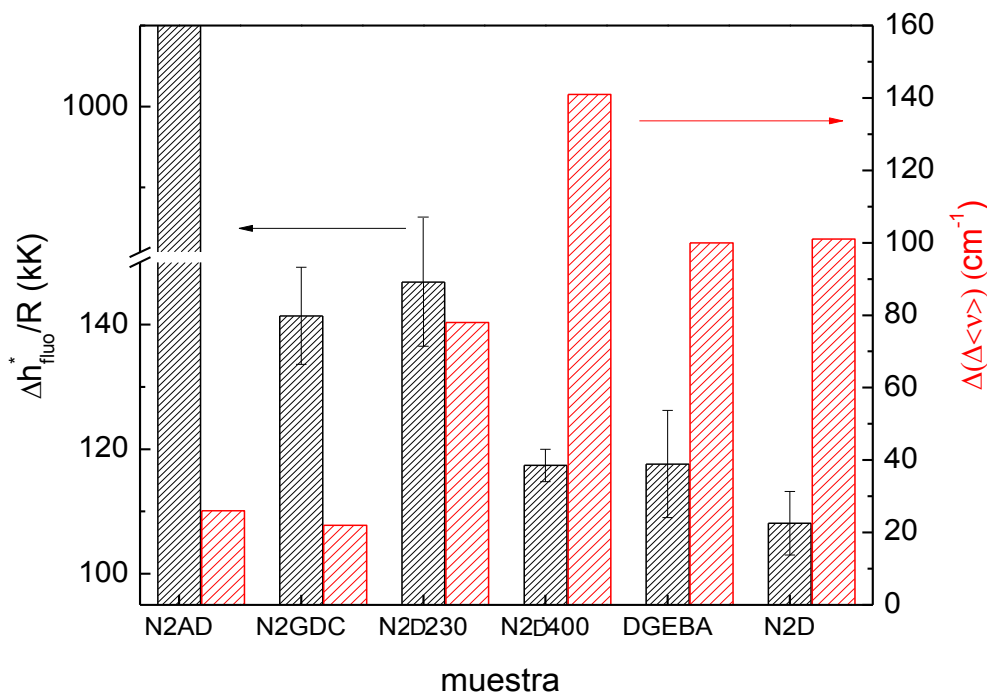
**Figura VII.19:** Valores de  $\Delta\langle v \rangle$  a  $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$  en función de las velocidades de enfriamiento para el dansilo en diferentes localizaciones.

Por lo tanto, a medida que el cromóforo se sitúa más próximo a la superficie se observa una aparente menor densificación de la red polimérica. Interpretar estos datos de esa forma sería incorrecto. El comportamiento invariante de la emisión del dansilo en el estado vítreo con la velocidad de enfriamiento, cuando se encuentra próximo a la sílice, se debe más bien a que en esa localización el estado estructural de partida es diferente al de las demás localizaciones, más hacia el interior de la matriz. Es decir, la estructura interfacial del nanocomposite presenta una región superficial de elevada rigidez y baja capacidad de relajación. El comportamiento observado en el cromóforo unido a las jefaminas es complejo porque por un lado puede reflejar todavía cierta rigidez interfacial y por otro la propia flexibilidad de la cadena de la jefamina puede incluso favorecer la relajación.

Hay que añadir, que el efecto de los cambios de rigidez sobre el espectro de emisión del dansilo, parece claramente diferenciado del efecto de la polaridad de los diferentes entornos en los que se encuentra el cromóforo. Así, aunque los cambios en  $\Delta\langle v \rangle$  con la velocidad de enfriamiento para el dansilo unido a los espaciadores cortos son pequeños, su valor absoluto es inferior al del dansilo situado en localizaciones más alejado de la superficie polar de la nanopartícula.

En la figura VII.20 se representa el valor de  $\Delta h^*_{\text{flu}}/R$  y la variación relativa de  $\Delta\langle v \rangle$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  entre la velocidad de  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y  $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , denotada como  $\Delta(\Delta\langle v \rangle)$  ( $\Delta(\Delta\langle v \rangle) = \Delta\langle v \rangle_{0,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} - \Delta\langle v \rangle_{2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ ). Definido de esta manera,  $\Delta(\Delta\langle v \rangle)$  representa la mayor o menor capacidad de relajación de la muestra al

variar la velocidad de enfriamiento. Para las muestras con el dansilo localizado en la interfase, se observa que el incremento en  $\Delta h_{\text{fluor}}^*/R$  con la proximidad del dansilo a la superficie de la nanopartícula, se corresponde también con una disminución en  $\Delta(\Delta\langle v \rangle)$ . Estos resultados reflejan que una mayor dificultad para la relajación en la proximidad de la nanopartícula, está acompañada de una menor influencia de la dinámica de la relajación. Los valores de  $\Delta(\Delta\langle v \rangle)$  son siempre menores con el dansilo localizado en la interfase que cuando está en la matriz, excepto con la jefamina más larga (D400), que además introducir un carácter hidrofóbico al entorno, puede aportar cierta plasticidad a la interfase.



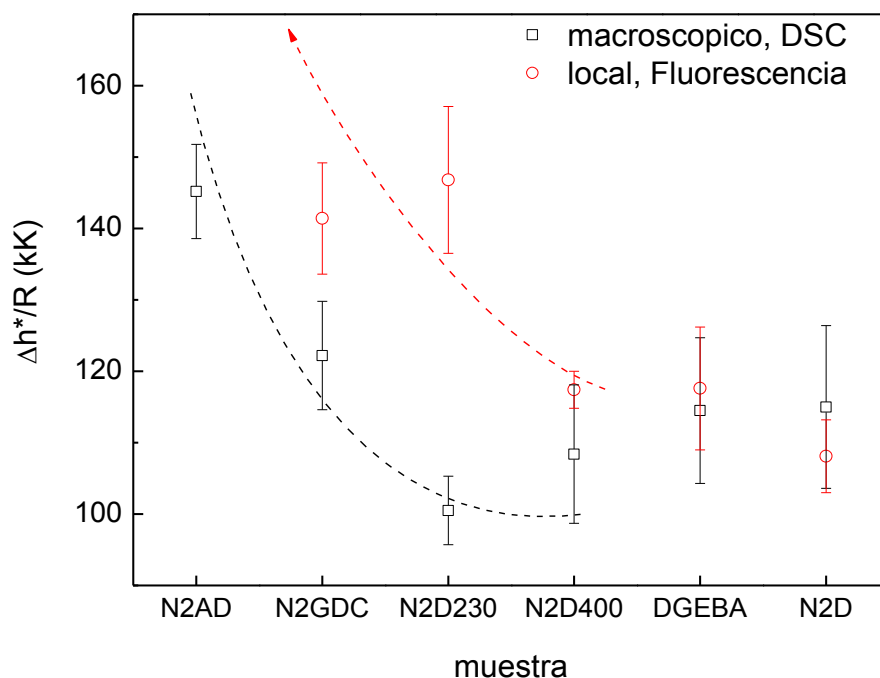
**Figura VII.20:** Energía aparente,  $\Delta h^*/R$  (barras negras) y  $\Delta(\Delta\langle v \rangle)$  (barras rojas) para las muestras con el dansilo en diferentes localizaciones.

## IV. Relajación macroscópica versus local

### IV.1. Energía de activación aparente

En la figura VII.21 se resume los datos de energía de activación obtenidas por las diferentes muestras según las dos técnicas empleadas: la energía de activación determinada por DSC, es decir macroscópica, y la local determina mediante los datos de fluorescencia.

Cuando el dansilo está localizado en la matriz, el valor de  $\Delta h^*/R$  calculado por fluorescencia es muy similar al valor calculado por DSC, excepto en la muestra N2AD, donde diverge considerablemente, y en menor medida en las muestras N2GDC y N2D230. Se observa claramente que el cromóforo a nivel local en la interfase es capaz de detectar cambios mucho más bruscos que los observados por DSC para el conjunto de las muestras. Por tanto, se confirma que la fluorescencia de cromóforos sensibles a la rigidez y polaridad permite caracterizar el comportamiento de la interfase. Para la muestra N2GDC y N2D230 la dinámica de relajación está restringida pero en menor proporción que para la muestra N2AD. La diferencia entre la energía de activación global y local para estas tres muestras, N2AD, N2GDC y N2D230, permite tener una idea de cómo se propaga la dinámica de la interfase al conjunto de la matriz.



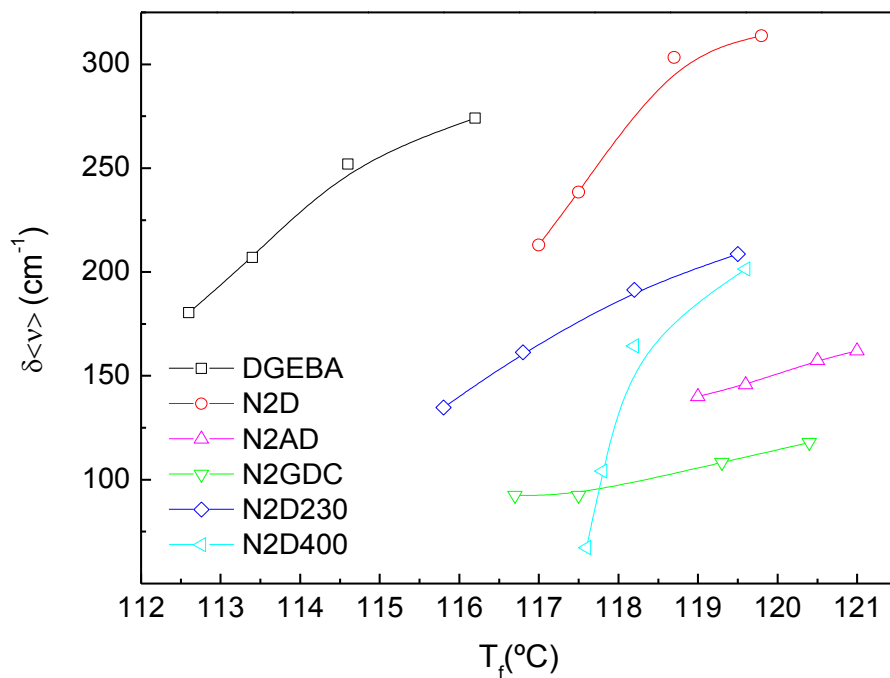
**Figura VII.21:** Energía de activación  $\Delta h^*/R$  macroscópica determinada por DSC (negro) y local determinada por espectroscopia de fluorescencia (rojo) para los diferentes materiales.

#### IV.2. Estado de no equilibrio macroscópico y local

El estado de no equilibrio alcanzado después de un enfriamiento a una velocidad controlada puede ser caracterizado macroscópicamente por la temperatura ficticia,  $T_f$ , ya que es una magnitud que describe la desviación del estado de equilibrio. A nivel local por fluorescencia, y de forma análoga, puede ser caracterizado mediante la magnitud  $\delta v$  definida anteriormente (figura VII.17). En la figura VII.22 se representa la caracterización del estado de no equilibrio a nivel local frente a su caracterización macroscópica mediante las magnitudes  $\delta v$  (para una temperatura de 70 °C) y  $T_f$ . En ambos casos, un valor menor de esas magnitudes representa un menor alejamiento de la hipotética línea de equilibrio. Cada punto de las curvas presentadas para cada muestra se corresponde con una velocidad de enfriamiento, siendo lógicamente el punto de menor  $\delta v$  y  $T_f$  el correspondiente a una velocidad de enfriamiento más lenta, y las curvas siguen una tendencia creciente hasta el punto correspondiente a la velocidad de enfriamiento más alta (con menor relajación estructural).

Lo más interesante de esta representación es la comparación relativa de los cambios a nivel macroscópico frente a los cambios a nivel local, que vendrían representados por la pendiente de las curvas. Se observan tres tipos de curvas. Para las muestras N2AD y N2GDC la pendiente es menor, y para las muestras N2D y N2D400 la pendiente es mayor (además de presentar una gran curvatura para velocidades de enfriamiento más elevadas), mientras que en las muestras con el dansilo situado en la matriz sin nanopartículas (DGEBA) y N2D230 el comportamiento es intermedio. Una pendiente reducida indica que la separación de la línea de equilibrio con la velocidad de enfriamiento observada por fluorescencia a nivel local es menos sensible a la observada por DSC macroscópicamente. Por tanto, cuando el dansilo está muy próximo a las nanopartículas la menor separación de la línea de equilibrio implica que el estado de equilibrio no es el de la matriz, sino otro relacionado con las características que tenga la estructura interfacial, que debe ser intrínsecamente más densa y con menor capacidad de relajación. El volumen libre y la movilidad en la interfase deben ser claramente inferiores. En el lado contrario, las muestras N2D y N2D400 aumentan la capacidad de relajación estructural, en el primer caso por la interrupción de la red polimérica (no hay unión covalente nanopartícula/matriz) y en el segundo caso por la flexibilidad que introduce la jefamina de cadena larga. Las pendientes de las curvas son incluso mayores a las obtenidas

con el dansilo en la matriz sin nanopartículas. Al facilitarse la relajación estructural y probablemente aumentar el volumen libre, aumenta la capacidad del cromóforo para observar la mayor densificación de las muestras al disminuir la velocidad de enfriamiento. Curiosamente, el comportamiento de la muestra N2D230 es el más comparable al del dansilo en la matriz sin nanopartículas, al suponer una localización más alejada de la superficie de las nanopartículas y en la que la influencia de la región vítrea superficial es más reducida. Los resultados de esta comparación parecen reflejar que la región interfacial es muy reducida en estos nanocomposites de sílice con matriz termoestable.



**Figura VII.22:** Caracterización del estado de no equilibrio de los diferentes materiales a  $70^{\circ}\text{C}$ : densificación a nivel macroscópico ( $T_f$ ) y local ( $\delta v$ ).

## V. Bibliografía

- [1] Angell, C. *Relaxation in Liquids, Polymers and Plastic Crystals — Strong/fragile Patterns and Problems*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1991**, vol. 131–133, p. 13–31.
- [2] Böhmer, R.; Ngai, K. L.; Angell, C. A.; Plazek, D. J. *Non Exponential Relaxations in Strong and Fragile Glass Formers*. Journal of Chemical Physics, **1993**, vol. 99, p. 4201–4209.
- [3] Hutchinson, J. M. *Determination of the Glass Transition Temperature Methods Correlation and Structural Heterogeneity*. J. Therm. Anal. Calorim., **2009**, vol. 98, p. 579–589.
- [4] Bero, C. A.; Plazek, D. J. *Volume-dependent Rate Processes in an Epoxy Resin*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1991**, vol. 29, p. 39–47.
- [5] Hodge, I. M. *Enthalpy Relaxation and Recovery in Amorphous Materials*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1994**, vol. 169, p. 211–266.
- [6] Kovacs, A. J. *Transition Vitreuse Dans Les Polymeres Amorphes. Etude Phénornénologique*. Fortschr. Hochpolym. Forsch., **1963**, vol. 3, p. 394–507.
- [7] Hutchinson, J. M. *Physical Aging of Polymers*. Progress in Polymer Science, **1995**, vol. 20, p. 703–760.
- [8] Mckenna, G. B. Physical Aging in Glasses and Composites. In *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*; Pochiraju, K. V; Tandon, G. P.; Schoeppner, G. A., Springer Eds.; New York, **2012**; Chap. 7, 237–309 p.
- [9] Tool, A. Q. *Relation Between Inelastic Deformability and Thermal Expansion of Glass in Its Annealing Range*. Journal of the American Ceramic society, **1946**, vol. 29, p. 240–253.
- [10] Plazek, D. J.; Frund Jr., Z. N. *Epoxy Resins (DGEBA): The Curing and Physical Aging Process*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1990**, vol. 28, p. 431–448.
- [11] Moynihan, C. T.; Easteal, A. J.; DeBolt, M. A.; Tucker, J. *Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate*. Journal of The American Ceramic Society, **1975**, vol. 59, p. 12–16.
- [12] Narayanaswamy, O. S. *A Model of Structural Relaxation in Glass*. Journal of The American Ceramic Society, **1971**, vol. 54, p. 491–498.
- [13] DeBolt, M. A.; Easteal, A. J.; Macedo, P. B.; Moynihan, C. T. *Analysis of Structural Relaxation in Glass Using Heating Rate Data*. Journal of The American Ceramic Society, **1975**, vol. 59, p. 16–21.
- [14] Hutchinson, J. M.; Ruddy, M. *Thermal Cycling of glasses. II. Experimental Evaluation of the Structure (or Nonlinearity) Parameter  $x$* . Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1988**, vol. 26, p. 2341–2366.
- [15] Hutchinson, J. M.; Ruddy, M. *Thermal Cycling of glasses. III. Upper Peaks*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1990**, vol. 28, p. 2127–2163.
- [16] Zheng, Y.; Simon, S. L.; Mckenna, G. B. *Modeling Structural Recovery in Glasses: An Analysis of the Peakshift Method*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **2002**, vol. 40, p. 2027–2036.

- [17] Fraga, F.; Castro-Díaz, C.; Rodríguez-Núñez, E.; Martínez-Ageitos, J. *Kinetics of the Enthalpy Relaxation Process for an Epoxy Network as determined with a Peak Shift Model*. Journal of Applied Polymer Science, **2005**, vol. 98, p. 2003–2008.
- [18] Montserrat, S.; Cortés, P.; Calventus, Y.; Hutchinson, J. M. *Effect of Crosslink Length on the Enthalpy Relaxation of Fully Cured Epoxy-Diamine Resins*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **2000**, vol. 38, p. 456–468.
- [19] Ramírez, C.; Abad, M. J.; Cano, J.; López, J.; Nogueira, P.; Barral, L. *Enthalpy Relaxation in an Epoxy-cycloaliphatic Amine Resin*. Colloid Polym. Sci., **2001**, vol. 279, p. 184–189.
- [20] Salehi-khojin, A.; Soumen, J.; Zhong, K. W. *Enthalpy Relaxation of Reactive Graphitic Nanofibers Reinforced Epoxy*. J. Mater Sci., **2007**, vol. 42, p. 6093–6101.
- [21] Grady, B. P.; Paul, A.; Peters, J. E.; Ford, W. T. *Glass Transition Behavior of Single-Walled Carbon Nanotube-Polystyrene Composites*. Macromolecules, **2009**, vol. 42, p. 6152–6158.
- [22] Lu, H.; Nutt, S. *Restricted Relaxation in Polymer Nanocomposites Near the Glass Transition*. Macromolecules, **2003**, vol. 36, p. 4010–4016.
- [23] Calventus, Y.; Montserrat, S.; Hutchinson, J. M. *Enthalpy Relaxation of Non-stoichiometric Epoxy-amine Resins*. Polym. Networks Blends, **2001**, vol. 42, p. 7081–7093.
- [24] Hodge, I. M. *Strong and Fragile Liquids - a Brief Critique*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1996**, vol. 202, p. 164–172.
- [25] Lu, H.; Nutt, S. *Enthalpy Relaxation of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites*. Macromolecular Chemistry and Physics, **2003**, vol. 204, p. 1832–1841.
- [26] Odegard, G. M.; Bandyopadhyay, A. *Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **2011**, vol. 49, p. 1695–1716.
- [27] Hutchinson, J. M.; McCarthy, D.; Montserrat, S.; Cortés, P. *Enthalpy Relaxation in a Partially Cured Epoxy Resin*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1996**, vol. 34, p. 229–239.
- [28] Cortés, P.; Montserrat, S.; Hutchinson, J. M. *Addition of a Reactive diluent to a Catalyzed Epoxy-anhydride System. II. Effect on Enthalpy Relaxation*. Journal of Applied Polymer Science, **1997**, vol. 63, p. 17–25.
- [29] Anastasiadis, S. H.; Karatasos, K.; Vlachos, G.; Manias, E.; Giannelis, E. P. *Nanosopic-confinement Effects on Local Dynamics*. Physical review letters, **2000**, vol. 84, p. 915–918.
- [30] Flory, A. L.; Ramanathan, T.; Brinson, L. C. *Physical Aging of Single Wall Carbon Nanotube Polymer Nanocomposites : Effect of Functionalization of the Nanotube on the Enthalpy Relaxation*. Macromolecules, **2010**, vol. 43, p. 4247–4252.
- [31] Meyer, E. F.; Jamieson, A. M.; Simha, R.; Palmen, J. H. M.; Booji, H. C.; Maurer, F. H. J. *Free Volume Changes in Polyvinyl Acetate Measured by Fluorescence Spectroscopy*. Polymer, **1989**, vol. 31, p. 243–247.
- [32] Shmorhun, M.; Jamieson, A. M.; Simha, R. *Free Volume Changes in Epoxy Adhesives during Physical Ageing : Fluorescence Spectroscopy and Mechanical Stress Relaxation*. Polymer, **1990**, vol. 31, p. 812–817.

- [33] Loufty, R. O. *High-Conversion Polymerization Fluorescence Probes. I. Polymerization of Methyl Methacrylate*. *Macromolecules*, **1981**, vol. 14, p. 270–275.
- [34] Royal, J. S.; Torkelson, J. M. *Molecular-scale Asymmetry and Memory Behavior in Poly(vinyl Acetate) Monitored with Mobility-sensitive Fluorescent Molecules*. *Macromolecules*, **1992**, vol. 25, p. 1705–1710.
- [35] Royal, J. S.; Torkelson, J. M. *Physical Aging Effects on Molecular-scale Polymer Relaxations Monitored with Mobility-sensitive Fluorescent Molecules*. *Macromolecules*, **1993**, vol. 26, p. 5331–5335.
- [36] Priestley, R. D.; Rittigstein, P.; Broadbelt, L. J.; Fukao, K.; Torkelson, J. M. *Evidence for the Molecular-scale Origin of the Suppression of Physical Ageing in Confined Polymer : Fluorescence and Dielectric Spectroscopy Studies of Polymer – Silica Nanocomposites*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2007**, vol. 19, p. 1–12.
- [37] Rittigstein, P.; Torkelson, J. M. *Polymer – Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites : Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2006**, vol. 44, p. 2935–2943.
- [38] Berriot, J.; Lequeux, F.; Monnerie, L.; Montes, H.; Long, D.; Sotta, P. *Filler–elastomer Interaction in Model Filled Rubbers, a H NMR Study*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2002**, vol. 307-310, p. 719–724.
- [39] Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. *Evidence for the Shift of the Glass Transition Near the Particles in Silica-Filled Elastomers*. *Macromolecules*, **2002**, vol. 35, p. 9756–9762.
- [40] Parker, K.; Schneider, R. T.; Siegel, R. W.; Ozisik, R.; Cabanelas, J. C.; Serrano, B.; Antonelli, C.; Baselga, J. *Molecular Probe Technique for Determining Local Thermal Transitions: The Glass Transition at Silica/PMMA Nanocomposite Interfaces*. *Polymer*, **2010**, vol. 51, p. 4891–4898.

---

## CONCLUSIONES

---





En este trabajo se han preparado nanocomposites de matriz epoxi con nanopartículas de sílice (1, 2 y 5 % en peso). Las nanopartículas han sido modificadas superficialmente para generar diferentes interacciones entre nanopartícula y matriz, y además, se ha localizado un cromóforo fluorescente, dansilo, en diferentes regiones de la interfase variando la longitud del espaciador empleado. Se ha estudiado el proceso de curado, se ha realizado una caracterización macroscópica y microscópica a nivel interfacial, y se ha analizado la relajación estructural. La espectroscopia de fluorescencia ha demostrado ser una herramienta viable y valiosa para caracterizar y estudiar los fenómenos interfaciales.

Las principales conclusiones de esta investigación son las siguientes:

#### *Proceso de curado y preparación del nanocomposite*

- Macroscópicamente, se ha podido observar que la adición de nanopartículas contribuye a acelerar la reacción de curado debido, entre otros factores, a un efecto catalizador de los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la sílice. Esta aceleración depende del tipo de interfase, es decir del tratamiento superficial empleado. Se ha aplicado un modelo cinético sencillo que permite interpretar la influencia de los grupos silanoles superficiales en el avance de la reacción.
- En la interfase, la reacción de curado ocurre antes y de forma más acelerada que en el seno de la matriz y depende del tratamiento superficial así como del contenido de sílice. A partir de la repuesta del dansilo situado en las diferentes localizaciones de la interfase y/o en la matriz se ha podido estimar una conversión aparente en la interfase.

#### *Caracterización macroscópica y microscópica a nivel interfacial*

- La introducción de nanopartículas en la red termoestable no provoca grandes cambios en la temperatura de transición vítrea. La introducción de sílice contribuye globalmente a aumentar la temperatura de transición vítrea en hasta 3 °C para cantidades de sílice del 1 o el 2 %, aunque para contenidos superiores (5 %) la  $T_g$  de estos nanocomposites tiende a disminuir. Análogamente a la  $T_g$ , se ha determinado una temperatura de transición por fluorescencia, denominada  $T_{g,fluor}$ , que muestra un gradiente decreciente cuando el dansilo está localizado desde la superficie hasta el interior de la matriz. Estos resultados indican que las interacciones entre nanopartícula y matriz en la interfase son fuertes y contribuyen a mitigar el efecto de interrupción de la red que provoca el nanorrefuerzo. De hecho, los nanocomposites preparados específicamente con interacciones débiles carga/matriz mostraron valores inferiores tanto de la  $T_g$  como de la  $T_{g,fluor}$  en la interfase.
- Mediante fluorescencia con resolución temporal del dansilo se ha observado que el tiempo de vida de fluorescencia es mayor en las proximidades de la sílice, mostrando que el entorno es más rígido y polar que en el seno de la matriz.
- El modulo de almacenamiento de los nanocomposites se incrementa en hasta un 8 % con respecto al de la matriz sin refuerzo, tanto en el estado vítreo como en el elastomérico, pero únicamente cuando las interacciones en la interfase son fuertes.
- El análisis morfológico de la superficie de fractura ha permitido observar la presencia de aglomerados abiertos de tamaño micrométrico distribuidos de forma homogénea en toda la matriz, con una buena cohesión entre matriz y refuerzo para el conjunto de tratamientos superficiales. El tamaño y cantidad de estos agregados aumenta con el contenido en sílice.

*Relajación estructural*

- A partir del estudio macroscópico por DSC se ha aplicado el modelo de Tool - Narayanaswamy - Moynihan (TNM) y se ha demostrado que la dinámica segmental de las cadenas poliméricas depende de la naturaleza de la interfase. La energía de activación aparente es el parámetro más sensible a la presencia de las nanopartículas, aumentando considerablemente cuando las nanopartículas son funcionalizadas con organosiloxanos de cadena corta que forman enlaces covalentes con la matriz.
- A nivel local, mediante el análisis de la fluorescencia del marcador localizado a diferentes distancias de la superficie de la sílice, se ha podido observar una dinámica más restringida en la interfase a medida que en el *dansilo* se encuentra en la proximidad de la superficie de la sílice. Se ha podido determinar que la dinámica interfacial influye y se propaga en el seno de la matriz aunque la interfase representa una zona muy reducida y su influencia decae rápidamente.
- Uno de los resultados más sorprendentes es la constatación de una capa vítrea en la superficie de las nanopartículas no afectada por los fenómenos de relajación que tienen lugar en el seno de la matriz. Esta capa vítrea, *glassy layer*, ha sido postulada por otros autores a partir de la determinación de propiedades macroscópicas, pero en este trabajo ha sido posible evidenciarla a nivel local y de forma específica en la interfase mediante espectroscopia de fluorescencia.

---

ANEXO

---

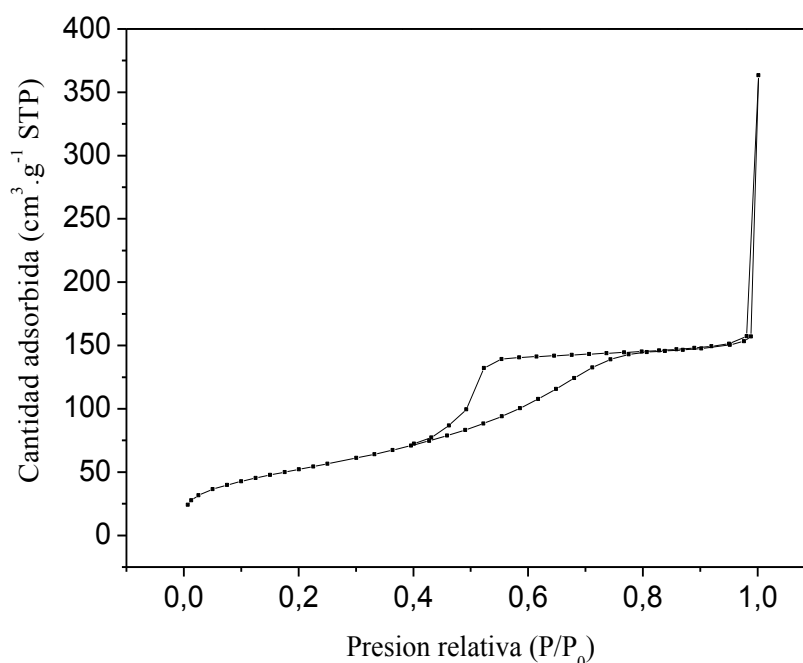


### A.I. Determinación del área superficial específica de las nanopartículas de sílice por BET

El área superficial específica de las nanopartículas de sílice fue determinada a partir de un isoterma de adsorción de nitrógeno. De manera general, los isotermos de adsorción/desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) permiten caracterizar las propiedades estructurales de los materiales, es decir el tamaño de los poros, el área específica y el volumen de poros.

La adsorción de las moléculas de nitrógeno sobre una superficie se hace mediante fisisorción que es un fenómeno reversible en función de la presión. Un isoterma de adsorción/desorción representa el volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa ( $P/P_0$ ). Según la clasificación de Brunauer, Derrig y Teller existe seis tipos de isotermos de fisisorción que caracterizan la porosidad del material y las interacciones entre la superficie adsorbente y el adsorbato. Estos fenómenos de fisisorción se desarrollan según un proceso de monocapa-multicapa hasta una condensación capilar.

En la figura 1, se puede apreciar el isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno obtenido por las nanopartículas de sílice.



**Figura A.1:** *Isoterma de absorción/desorción de las nanopartículas de sílice.*

Este isoterma comprende diferentes zonas en función de la presión relativa que corresponden a los fenómenos siguientes:

- $P/P_0 < 0,42$ : Ocurre la adsorción monocapa-multicapa sobre la totalidad de la superficie del adsorbente. Esta zona provee información sobre la superficie total del material.
- $0,42 < P/P_0 < 0,80$ : Corresponde al relleno de los poros por condensación capilar; el conjunto de los poros de un mismo diámetro se rellena a la misma presión relativa.
- $P/P_0 > 0,80$ : la adsorción sigue sobre la superficie externa hasta alcanzar la condensación del nitrógeno.

La forma del isoterma es de tipo IV <sup>[1]</sup> que es característico de materiales mesoporosos (diámetro de poros comprendido entre 2 y 50 nm). La parte inicial de este isoterma es atribuida a la adsorción monocapa-multicapa y la presencia de un ciclo de histéresis corresponde a la condensación capilar que tiene lugar en la red de poros. Los ciclos de histéresis son clasificados en cuatro categorías pero todos atestan de una diferencia de presión entre la presión de relleno y la presión de vaciado de un poro debido a su forma irregular. De hecho, el ciclo de histéresis que presenta este isoterma se cierra a la presión crítica de  $P/P_0 = 0,42$  que corresponde al cambio líquido-gaseoso del nitrógeno a 77 K lo que significa que aunque hubiera presencia de poros con una apertura menor, la desorción del nitrógeno tendrá lugar a este valor de todas formas. El ciclo presente en este isoterma es de tipo H2 <sup>[1]</sup>, es ancho y se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción lo que ocurre en materiales donde los poros tienen una distribución de tamaños, una morfología no muy bien definida y que además pueden ser interconectados.

A partir de este isoterma se puede determinar el área específica de las nanopartículas mediante la teoría de Brunauer, Emmet y Teller (BET). Esta teoría ha sido establecida a partir de unas hipótesis resumidas a continuación:

- la superficie es supuesta plana e uniforme. Es formada por un conjunto de sitios de adsorción idénticos poseedor la misma energía de adsorción y donde cada molécula adsorbida puede ser un nuevo sitio de adsorción en la capa siguiente.
- la adsorción es descrita como el llenado de diferentes capas de sitios de adsorción poseedor dos niveles de energía:  $E_1$  por los sitios de adsorción en la superficie (la primera capa) y  $E_L$  por todos los sitios de las capa siguientes.
- la probabilidad de ocupación de un sitio es independiente de la ocupación de los sitios vecinos, es decir que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- las moléculas adsorbidas en la última capa son en estado de equilibrio con la fase vapor del medio.

Esta teoría conlleva a la ecuación de BET siguiente:

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_m C_{BET}} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (A.1)$$

donde  $V_{ads}$  es el volumen de vapor adsorbido por gramo de sólido a una presión  $P$ ,  $P_0$  es la presión de vapor saturante del gas adsorbido a la temperatura del experimento,  $V_m$  corresponde al volumen de vapor necesario para recubrir del todo la superficie del sólido de una monocapa y  $C_{BET}$  es el coeficiente de BET característica de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

La validez de esta ecuación es limitada a la adsorción monocapa-multicapa lo que corresponde la zona donde  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  pero en la práctica la ecuación se suele aplicar por en un rango más pequeño.

A partir de la representación gráfica del término izquierdo de la ecuación de BET en función de  $P/P_0$  se obtiene una recta de pendiente  $m$  y de ordenada en el origen  $p$  cuyo valores permiten calcular  $C_{BET}$  y  $V_m$  tal que  $C_{BET} = m/p+1$  y  $V_m = 1/(m+p)$ . El área específica es entonces hallada a partir de la fórmula siguiente:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{V_{N_2}} \quad (A.2)$$

donde  $V_{N_2}$  es el volumen molar del nitrógeno ( $22\,414 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $N_A$  el número de Avogadro y  $A_m$  es la superficie recubierta por una molécula de nitrógeno en un empaquetamiento compacto.

$A_m$  depende fuertemente de las interacciones entre el nitrógeno y la superficie pero generalmente se acepta el valor de  $A_m = 0,1620 \text{ nm}^2$  [1]. También, esta interacción puede ser cuantificada a partir del cálculo de  $C_{\text{BET}}$  y entonces proporcionar informaciones sobre la naturaleza de la superficie como por ejemplo su polaridad o el efecto de su funcionalización.

La mesoporosidad atestada por la presencia del ciclo de histéresis puede tener su origen en el espacio intersticial formado entre las nanopartículas cuando están agregadas y también en el espacio inter-agregados. Una estimación del volumen total de poros  $V_p$  puede ser obtenido a partir del volumen total adsorbido  $V_{\text{ads}}$  lo que corresponde al volumen adsorbido al final del plateau por una presión relativa de 0,94. Sin embargo este volumen adsorbido medido durante el análisis es un volumen gaseoso en las condiciones STP (condiciones estándares de temperatura y presión) y para el cálculo de  $V_p$  es necesario conocer la densidad del adsorbato en el interior de los poros para transformar este volumen gaseoso en volumen hidrólico. Según la regla de Gurvitsch, la densidad del adsorbato en el interior de los poros es asimilable a la densidad del líquido a la temperatura de medida lo que conlleva a la relación siguiente [2]:

$$V_p (\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}) = V_{\text{ads}} * \frac{\rho_g}{\rho_l} = V_{\text{ads}} * 1,547 \cdot 10^{-3} \quad (\text{A.3})$$

Con  $\rho_{N_2,l} = 0,808 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  y  $\rho_{N_2,g} = M_{N_2} / 22414 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ .

En nuestro caso, todo este volumen es debido a mesoporos por la ausencia de microporos. Si suponemos que estos mesoporos tienen una forma cilíndrica podemos hallar con la formula siguiente un diámetro  $D$  de poros:

$$D = \frac{4 * V_p}{S_{\text{BET}}} \quad (\text{A.4})$$

Después de realizar los cálculos, se llega a un volumen de poros  $V_p = 0,23 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  y un diámetro de mesoporos  $D = 4,8 \text{ nm}$ . A partir del radio de las nanopartículas de sílice, se puede calcular el radio mínimo,  $r_{\text{min}}$ , de una esfera que sería susceptible de introducirse en los intersticios por diferentes tipos de empaquetamiento. Así, por una configuración en triangulo equilátero, la esfera del intersticio puede tener como radio mínimo  $r_{\text{min}} = 1,05 \text{ nm}$ , por un tetraedro regular  $r_{\text{min}} = 1,54 \text{ nm}$ , por un octaedro regular  $r_{\text{min}} = 2,83 \text{ nm}$  y por un empaquetamiento cubico  $r_{\text{min}} = 5,01 \text{ nm}$ .

El valor del radio de poros obtenido por este cálculo, suponiendo poros de forma cilíndrica, corresponde a un radio inferior a un esfera que se encontraría en un empaquetamiento cubico. Esta estimación permite afirmar que la presencia del ciclo de histéresis en el isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno es debido a una porosidad secundaria que resulta de la agregación de las nanopartículas entre ellas y no de una naturaleza mesoporosa.

## A. 2. Cálculos relativos a la caracterización realizada por análisis termogravimétrica

Para calcular la cantidad de mol de materia orgánica por gramos de nanopartículas (en base seca) se evaluó primero la pérdida de masa correspondiente a los grupos hidroxilos de la sílice. Luego, se calculo el peso molecular, notado  $M_d$ , correspondiente a la degradación de la materia orgánica tomando siempre en cuenta la relación molar entre los diferentes constituyentes de cada tratamiento superficial. Por ejemplo:



$$M_d(\text{APDMES-DNS}) = (M(\text{DNS}) - M(\text{H})) / 40 + M(\text{APDMES}) - M(\text{SiOC}_2\text{H}_5) = 94,94 \text{ g.mol}^{-1}$$

En la tabla A.1 son presentados los valores de  $M_d$  calculados por los diferentes tratamientos superficiales empleados.

**Tabla A.1:** Peso molecular,  $M_d$ , correspondiente a la degradación de la materia orgánica por cada tratamiento superficial.

tratamiento superficial	$M_d$ (g.mol <sup>-1</sup> )
APDMES	88,22
AP-DNS	94,94
GPDMES	145,27
GP-DNSC	153,63
AP-DNS (1:1)	353,47
ODMCS	143,23

Entonces el cálculo realizado por cada tratamiento superficial fue típicamente el siguiente:

- i) Se calcula primero la pérdida de masa orgánica a partir del intervalo de temperatura ( $T_x, T_y = 900^\circ\text{C}$ ) donde  $T_x$  es específica a cada termograma y se reporta la cantidad anterior a un porcentaje al cual se resta la pérdida de masa correspondiente a la eliminación de trazas de disolvente y agua.
- ii) Se resta a continuación la pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de la sílice para obtener finalmente la masa orgánica total perdida en base seca.
- iii) Se calcula entonces sucesivamente la cantidad de moles,  $n_d$ , correspondientes a la masa orgánica degradada con  $M_d$ . La cantidad final de mol de materia orgánica perdida por gramo de sílice es finalmente obtenido dividiendo  $n_d$  por la cantidad en gramo de sílice. Esta cantidad corresponde a una masa del 100% a la cual se resta la pérdida de disolvente, masa orgánica total perdida y la masa correspondiente a los grupos SiO de los silanos anclados.

Por cada tratamientos superficiales con organosiloxanos (marcado o no) se realizó tres reacciones de silanización siguiendo el mismo protocolo experimental (descritos en el capítulo III) y por cada ensayo se evaluó el recubrimiento alcanzado analizando los termogramas obtenidos por TGA. La caracterización del recubrimiento por cada uno de estos ensayos son resumidos en la tabla A.2.

En el caso de los tratamientos con jefaminas se realizó también varios ensayos a partir de los cuales se calculó una masa orgánica promedio lo que permitió evaluar la relación molar teórica jefaminas marcadas/GPDMES.

**Tabla A.2:** Caracterización del recubrimiento a partir del análisis por TGA por diferentes reacciones de silanización.

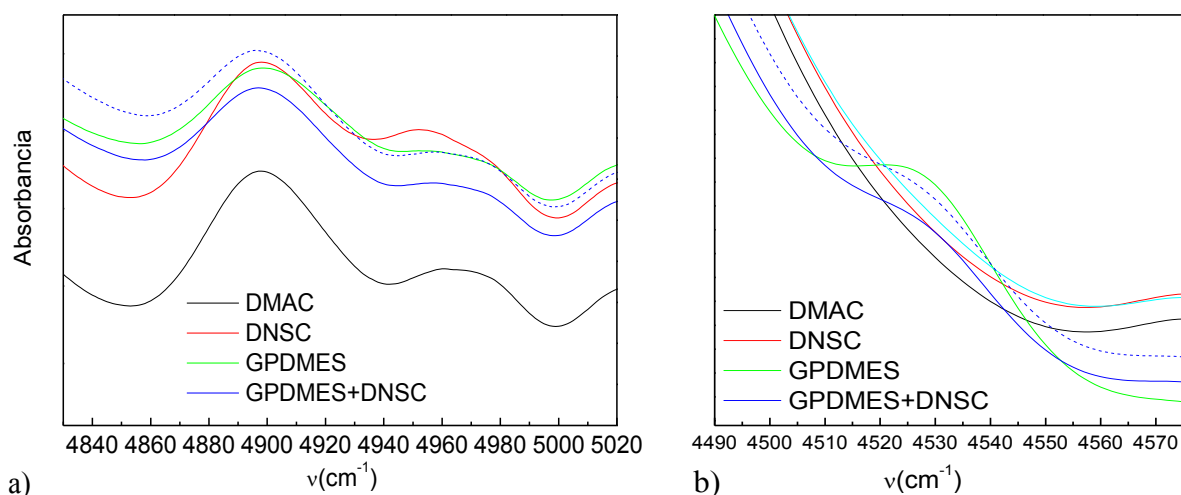
numero de ensayo	$\cdot 10^{-4}$ mol /g NPs	Moléculas/ $\text{nm}^2$	% de sitios OH ocupados
silanización con APDMES			
ensayo 1	6,93	2,17	43
ensayo 2	5,72	1,79	36
ensayo3	4,66	1,46	29
promedio	$5,77 \pm 1,13$	$1,81 \pm 0,35$	$36 \pm 7$
silanización con AP-DNS			
ensayo 1	5,90	1,85	37
ensayo 2	5,35	1,68	34
ensayo 3	4,78	1,50	30
promedio	$5,34 \pm 0,56$	$1,68 \pm 0,17$	$33 \pm 3$
promedio total	$5,56 \pm 0,83$	$1,74 \pm 0,26$	$35 \pm 5$
silanización con GPDMES			
ensayo 1	4,94	1,55	31
ensayo 2	3,44	1,08	21
ensayo 3	3,58	1,12	22
promedio <sup>(1)</sup>	$3,51 \pm 0,09$	$1,10 \pm 0,03$	$22 \pm 1$
silanización con GP-DNSC			
ensayo 1	8,30	2,60	52
ensayo 2	4,53	1,42	28
ensayo 3	4,69	1,47	29
promedio <sup>(2)</sup>	$4,61 \pm 0,11$	$1,45 \pm 0,03$	$29 \pm 1$
promedio total <sup>(3)</sup>	$4,24 \pm 0,68$	$1,33 \pm 0,21$	$26 \pm 4$

<sup>(1)</sup> y <sup>(2)</sup> calculado sin el ensayo 1.

<sup>(3)</sup> calculado sin el ensayo 1 de la silanización con GP-DNSC.

### A. 3. Caracterización de la reacción entre el GPDMES y DNSC

La formación del aducto GP-DNSC se comprobó mediante la desaparición de la banda NH de la dansilcadaverina a  $4952 \text{ cm}^{-1}$  y de la disminución de la banda del anillo oxirano del GPDMES a  $4527 \text{ cm}^{-1}$  (figura A.2).



**Figura A.2:** Espectro FTIR de la DMAC (negro) y de las disoluciones de DNSC (rojo), GPDMEs (verde) y GP-DNSC (azul, línea continua por un tiempo de reacción de una hora, línea discontinua por un tiempo de reacción de una hora y media) en DMAC: a) señal asociado al grupo amino de la DNSC y b) señal asociado al grupo epoxi del GPDMEs.

El análisis de la desaparición de la banda NH se realizó a partir de los datos de la tabla A.3 donde aparece el área de la banda NH (el área 1 corresponde a límites de integración entre 4935-4999  $\text{cm}^{-1}$  mientras que el área 2 corresponde a límites de integración entre 4855-4999  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente) y el porcentaje de DMAC presente en cada disolución.

**Tabla A.3:** % de DMAC y áreas correspondientes a la integración de la banda NH.

disolución	%DMAC en la disolución	Área 1 NH	Área 2 NH
DMAC	100	0,142	1,128
DNSC	100	0,173	1,335
GP-DNSC(t=1h)	66,9	0,087	0,726
GP-DNSC(t>1h)	66,9	0,044	0,671

A partir de la señal y área obtenidas para la DMAC se puede corregir las áreas correspondientes a la señal de NH de las demás disoluciones restando la contribución de DMAC. Realizando este cálculo, el área de la señal NH da resultados negativos por la disolución de GP-DNSC a partir de un tiempo de reacción superior o igual a una hora confirmando la completa reacción entre el GPDMEs y la dansilcadaverina.

Este resultado es también confirmado mediante la disminución de la banda asociada a la señal del anillo epoxi del GPDMEs. En este caso, se elige una banda de referencia proviniendo de la señal de la DMAC entre 4174-4236  $\text{cm}^{-1}$  y se determinó su área ( $A_{\text{ref}}$ ) así como el área de la banda del anillo oxirano ( $A_{\text{ox}}$ , entre 4509-4558  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente) por cada disolución (tabla A.4).

**Tabla A.4:** % de DMAC y áreas correspondientes a la integración de la banda de referencia y del anillo oxirano.

disolución	%DMAC en la disolución	Área de referencia ( $A_{ref}$ )	Área anillo oxirano ( $A_{ox}$ )
DMAC	100	3,634	-
GPDMES	50,3	5,320	1,708
GP-DNSC(t=1h)	66,9	4,317	0,466
GP-DNSC(t>1h)	66,9	4,583	0,524

Por cada disolución se calculo la relación entre la proporción de GPDMES y de DMAC según la fórmula siguiente:  $(A_{ox}/(1-\%DMAC))/(A_{ref}/\%DMAC)$ . Teniendo en cuenta la concentración de GPDMES en cada disolución se confirmo que alrededor del 25% de GPDMES había reaccionando confirma la que la reacción entre la dansilcadeverina y el silano es total.

#### A. 4. Bibliografía

- [1] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure & Appl. Chem., **1985**, vol. 57, p. 603–619.
- [2] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Surface Area and Pore Texture of Catalysts*. Catalysis Today, **1998**, vol. 41, p. 207–219.





