

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

MECÁNICA



PROYECTO FIN DE CARRERA

TÍTULO DEL PROYECTO
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN MATRIZ
POLIMÉRICA Y CON REFUERZOS DE NANOPARTÍCULAS

Autor: DAVID PÉREZ SÁNCHEZ
Tutor: BERNA SERRANO PRIETO
Tutor: JUAN CARLOS CABANELAS VALCÁRCEL

OCTUBRE DE 2007

Proyecto Fin de Carrera
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS
BASADOS EN MATRIZ POLIMÉRICA Y CON REFUERZOS EN
NANOPARTÍCULAS

Autor
DAVID PÉREZ SÁNCHEZ

Tutor
BERNA SERRANO PRIETO
JUAN CARLOS CABANELAS VALCARCEL

La defensa del presente Proyecto Fin de Carrera se realizó el día 8 de Octubre de 2007, siendo calificada por el siguiente tribunal:

PRESIDENTE: JAVIER POZUELO DE DIEGO

SECRETARIO: OLGA MARTÍN CÁDIZ

VOCAL: ANTONIO AZNAR JIMÉNEZ

y habiendo obtenido la siguiente calificación:

CALIFICACIÓN:

Leganés, a 08 de Octubre de 2007

A todos vosotros que me habeis apoyado.

Agradecimientos

Quiero agradecer la realización de este proyecto principalmente a mis padres que me han regalado la oportunidad de estar hoy aquí. También quiero agradecer a mis hermanas por quererme a su modo.

A Marta, que me ha aportado la confianza y la paciencia que necesitaba.

A mis amigos, Oscar, Quini, Angel, Ruben, Jorge, Sergio, etc. que habeis sido simplemente los mejores, espero compartir con vosotros muchas más cosas.

Quiero dar las gracias también al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química por toda la ayuda que me han dado sobre todo en la cantidad de horas de laboratorio.

Al Departamento de Informática por todo lo que me ha enseñado y la ayuda aportada. A mis compañeros por ir muchas más veces de cañas.

Por último, me gustaría dar las gracias a mis tutores de proyecto, Berna Serrano y J. Carlos Cabanelas, que han estado ahí y me han ayudado en todo lo que les he pedido, sacando tiempo de donde no lo había. Felicidades por el nene.

Resumen

En la actualidad, hay numerosas investigaciones dedicadas al desarrollo de nanocompuestos por el potencial que desarrollan al aplicarlos en multitud de campos. Sin embargo, la dispersión de las nanopartículas en los nanocompuestos sin ningún tratamiento químico se ha visto como un difícil desafío. En este Proyecto Fin de Carrera, presentamos el uso del generador de ultrasonidos como una herramienta muy efectiva para la dispersión de los aglomerados de nanopartículas, obteniendo de esta manera una buena dispersión de la fase inorgánica en los nanocompuestos. Esto es especialmente bueno si la degradación del polímero puede ser minimizada durante el proceso ultrasónico. Nuestros resultados sugieren que una mejor dispersión de las nanopartículas es alcanzada usando el generador de ultrasonidos. Por otro lado se aplicará la combinación del uso de tratamientos químicos a la sílice con el uso del generador de ultrasonidos.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. POLIMEROS TERMOESTABLES	1
1.1.1. Termoestables	1
1.1.2. Resinas epoxi	3
1.2. FIBRAS PARA MATERIALES COMPUESTOS DE POLÍMERO REFORZADO	5
1.2.1. Fibra de vidrio para reforzar resinas polimé- ricas	6
1.2.2. Fibra de carbono para polímeros reforzados	6
1.2.3. Fibras de aramida para reforzar resinas po- liméricas	6
1.3. MATERIALES COMPUESTOS DE POLÍMERO REFORZADO	7
1.4. OBJETIVOS	10
2. TÉCNICAS UTILIZADAS	13
2.1. GENERADOR DE ULTRASONIDOS	13
2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	15
2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANS- FORMADA DE FOURIER (FTIR)	17
2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) . .	20
3. MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS	23
3.1. MATERIALES	23
3.1.1. Resina epoxi	23
3.1.2. Endurecedor	24

3.1.3.	Agentes de acoplamiento silano	24
	APTES	25
	GPTMS	25
3.1.4.	Nanopartículas de Sílice	25
3.1.5.	Otros	26
3.2.	PREPARACIÓN DE NANOCOMPOSITES	27
4.	ESTUDIOS PREVIOS (MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE SiO_2)	31
4.1.	ANÁLISIS PREVIO	31
4.1.1.	Tratamientos iniciales de la sílice	32
	Modificación con APTES	32
	Modificación con GPTMS	36
	Estudio de degradación por ultrasonidos del DGEBA	42
4.2.	PREPARACIÓN DE NANOCOMPOSITES	43
4.2.1.	Método de sonicación directa mediante sonotrodo	43
	Nanocomposites sin tratamiento superficial	44
	Nanocomposites con tratamiento superficial	49
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	55
5.1.	ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)	55
5.1.1.	APTES	55
5.1.2.	GPTMS	61
5.2.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	67
5.2.1.	Nanopartículas sin tratamiento superficial	67
5.2.2.	Nanopartículas+APTES sin lavado con acetona	70
5.2.3.	Nanopartículas+APTES con lavado con acetona	72
5.2.4.	Nanopartículas+GPTMS sin lavado con acetona	75
5.2.5.	Nanopartículas+GPTMS con lavado con acetona	77

5.2.6. Comparativa de resultados entre FTIR y TGA.	80
5.3. ANÁLISIS DEL GRADO DE CURADO	82
5.4. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	85
5.5. DEGRADACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES.	93
5.5.1. DGEBA+PAMS sin nanopartículas	93
5.5.2. DGEBA+PAMS con nanopartículas funcionalizadas en el DGEBA	95
5.5.3. DGEBA+PAMS con nanopartículas funcionalizadas en el PAMS	97
6. CONCLUSIONES	101
7. TRABAJO FUTURO	103

Índice de figuras

1.1. Medio enlace covalente disponible para enlazarse.	3
1.2. Resina epoxi.DGEBA.	3
1.3. Reacción de los anillos epoxi en los extremos de una molécula de DGEBA con PAMS para formar un enlace cruzado. Obsérvese que no se forma ningún subproducto	4
2.1. Generador ultrasónico. Esquema general	14
2.2. Generador de ultrasonidos con sonotrodo.	14
2.3. Fotografía de un SEM.	17
2.4. Tabla de correlaciones para espectrografía infrarroja	19
2.5. Fotografía de un TGA.	20
3.1. Poly (bisphenol A co-epichlorohy-. drin), glycidyl end-capped	24
3.2. poly(3-aminopropylmethyl)siloxane	24
3.3. 3-Aminopropiltriethoxysilano	25
3.4. 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane	25
4.1. Esquema del equipo de destilación	50
5.1. Background o blanco intercomparativo.	56
5.2. Análisis FTIR de la muestra APTES1.	56
5.3. Análisis FTIR de la muestra APTES2.	57
5.4. Análisis FTIR de la muestra APTES3.	57
5.5. Análisis FTIR de la muestra APTES4.	58
5.6. Análisis FTIR de la muestra APTES5.	59
5.7. Análisis FTIR de la muestra APTES6.	60
5.8. Análisis FTIR de la muestra APTES8.	60

5.9. Análisis FTIR de la muestra GPTMS1.	61
5.10. Análisis FTIR de la muestra GPTMS2.	63
5.11. Análisis FTIR de la muestra GPTMS3.	63
5.12. Análisis FTIR de la muestra GPTMS4.	64
5.13. Análisis FTIR de la muestra GPTMS5.	65
5.14. Análisis FTIR de la muestra GPTMS6.	66
5.15. Análisis FTIR de la muestra GPTMS7.	66
5.16. % peso de las nanopartículas sin tratamiento superficial en el tramo de 100-800°C.	69
5.17. % perdida peso de las nanopartículas sin tratamiento superficial en el tramo de 100-800°C.	69
5.18. Derivada de la perdida en peso de las nanopartículas sin tratamiento superficial en el tramo de 100-800°C.	70
5.19. % peso de las nanopartículas con APTES9 en el tramo de 100-800°C.	71
5.20. % perdida peso de las nanopartículas con APTES 9 en el tramo de 100-800°C.	71
5.21. derivada de la perdida en peso de las nanopartículas con APTES9 en el tramo de 100-800°C	72
5.22. % peso de las nanopartículas con APTES10 en el tramo de 100-800°C.	73
5.23. % perdida peso de las nanopartículas con APTES10 en el tramo de 100-800°C.	73
5.24. Derivada de la perdida en peso de las nanopartículas con APTES10 en el tramo de 100-800°C.	74
5.25. % peso de las nanopartículas con GPTMS8 en el tramo de 100-800°C.	75
5.26. % perdida peso de las nanopartículas con GPTMS8 en el tramo de 100-800°C.	76
5.27. Derivada de la perdida en peso de las nanopartículas con GPTMS8 en el tramo de 100-800°C.	77
5.28. % peso de las nanopartículas con GPTMS9 en el tramo de 100-800°C.	78

5.29. % pérdida peso de las nanopartículas con GPTMS9 en el tramo de 100-800°C.	78
5.30. Derivada de la pérdida en peso de las nanopartículas con GPTMS9 en el tramo de 100-800°C.	79
5.31. Análisis FTIR. Background	82
5.32. Análisis FTIR. EP10+PA	82
5.33. Análisis FTIR. EP10U+PA	83
5.34. Análisis FTIR. EP20+PA	83
5.35. Análisis FTIR. EP20U+PA	83
5.36. Análisis FTIR. EP+PA	84
5.37. Análisis FTIR. EP+PA10	84
5.38. Análisis FTIR. EP+PA10U	84
5.39. Análisis FTIR. EP+PA20	85
5.40. Análisis FTIR. EP+PA20U	85
5.41. Micrografía 1 de la muestra EP+PA10	86
5.42. Micrografía 2 de la muestra EPPA10	87
5.43. Micrografía de la muestra EP+PA10U	87
5.44. Micrografía de la muestra EP+PA20	88
5.45. Micrografía de la muestra EP+PA20U	89
5.46. Micrografía 1 de la muestra EP10+PA	90
5.47. Micrografía 2 de la muestra EP10+PA	90
5.48. Micrografía de la muestra EP10U+PA	91
5.49. Micrografía de la muestra EP20+PA.	92
5.50. Micrografía de la muestra EP20U+PA	92
5.51. % peso del nanocomposite sin nanopartículas en el tramo 100-800°C.	93
5.52. % pérdida en peso del nanocomposite sin nanopartículas en el tramo 100-800°C.	94
5.53. Derivada del % en peso del nanocomposite sin nanopartículas en el tramo 100-800°C.	94
5.54. % peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en DGEBA en el tramo 100-800°C.	95

5.55. % pérdida en peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en DGEBA en el tramo 100-800°C.	96
5.56. Derivada del % en peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en DGEBA en el tramo 100-800°C.	96
5.57. % peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en PAMS en el tramo 100-800°C.	98
5.58. % pérdida en peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en PAMS en el tramo 100-800°C.	98
5.59. Derivada del % en peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en PAMS en el tramo 100-800°C.	99

Índice de tablas

1.1. Propiedades comparativas de los hilos utilizados como fibras de refuerzo para polímeros	7
2.1. Potencia suministrada en función de la amplitud	14
4.1. Resumen de las muestras realizadas utilizando AP- TES	37
4.2. Resumen de las muestras realizadas utilizando GPTMS	41
4.4. Tabla resumen de los curados.	44
4.3. Tabla resumen de la mezcla con nanopartículas	45
4.5. Tabla con las diferentes R_{eq} obtenidas	49
4.6. Tabla resumen con los datos numéricos de la pre- paración de los nanocompuestos con el tratamiento superficial	53
4.7. Tabla de muestras con nanopartículas con trata- miento superficial.	54
5.1. Análisis de APTES en el FTIR.	62
5.2. Análisis de GPTMS en el FTIR.	68
5.3. Tabla con los resultados del TGA.	80

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En este primer capítulo del Proyecto Fin de Carrera se va hacer una introducción acerca de los polímeros termoestables y los objetivos del proyecto, dado que este gira en torno a este tipo de materiales.

1.1. POLIMEROS TERMOESTABLES

1.1.1. Termoestables

Los polímeros no deformables por calor o termoestables están formados por una estructura molecular reticular de enlaces covalentes primarios. Algunos termoestables están enlazados en forma entrecruzada por medio de calor o por una combinación de calor y presión. En otros la reacción química se lleva a cabo a temperatura ambiente (termoestables producidos en frío). Aunque las piezas curadas hechas con termoestables se pueden suavizar por medio de calor, sus enlaces entrecruzados covalentemente impiden que puedan ser restaurados al estado de fluidez que tenían antes de que el material fuera curado. Los termoestables, por tanto, no pueden ser recalentados y fundidos de nuevo como los termoplásticos. Ésta es una desventaja de los termoestable, ya que las rebabas producidas durante el procesado no pueden ser recicladas y utilizadas de nuevo.

En general, las ventajas de los polímeros termoestables para aplicaciones en diseño de ingeniería son una o varias de las siguientes:

1. Alta estabilidad térmica
2. Alta rigidez
3. Alta estabilidad dimensional
4. Resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga
5. Peso ligero
6. Propiedades aislantes eléctricas y térmicas altas

Los polímeros termoestables se procesan generalmente por medio de compresión o moldeo por transferencia. Sin embargo, en algunos casos se han desarrollado técnicas de moldeo por inyección de termoestables de modo que el costo del procesado ha disminuido.

Muchos termoestables se usan en forma de compuestos moldeados que constan de dos ingredientes principales: 1) una resina que contiene agentes de curado, endurecedores y plastificantes y 2) cargas y/o materiales de refuerzo que pueden ser orgánicos o inorgánicos.

Las densidades de los polímeros termoestables tienden a ser ligeramente mayores que en la mayoría de los materiales plásticos. La resistencia a la tensión de la mayoría de los termoestables es relativamente baja y se encuentran casi siempre dentro de un rango de 28 a 103 MPa. Sin embargo, con una gran cantidad de carga de vidrio, la resistencia a la tensión de algunos termoestables puede llegar a duplicarse. Los termoestables con carga de vidrio también tienen más alta resistencia al impacto. Sin embargo, igual que en todos los materiales plásticos, la temperatura de uso máxima es limitada. La temperatura de uso máxima de los termoestables varía entre 77 y 288°C.

Ahora se examinarán algunos aspectos importantes de la estructura, propiedades y aplicaciones de las resinas epoxi que son en los que se basa este proyecto.

1.1.2. Resinas epoxi

Las resinas epoxi son una familia de materiales poliméricos termoestables que no generan productos de reacción cuando son endurecidos y, por tanto, tienen baja contracción al curar. También tienen buena adhesión a otros materiales, buena resistencia química y al medio ambiente, buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades como aislantes eléctricos.

Química Las resinas epoxídicas se caracterizan por tener dos o más grupos epoxi por molécula. la estructura química es:

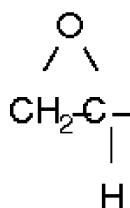


Figura 1.1: Medio enlace covalente disponible para enlazarse.

La mayoría de las resinas epoxídicas comerciales tienen la siguiente estructura química general. Figura 1.2:

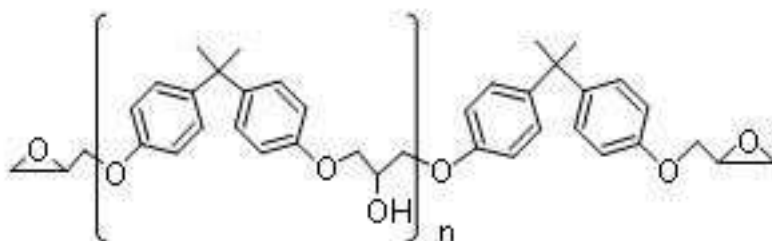


Figura 1.2: Resina epoxi.DGEBA.

Para líquidos, la n de la estructura suele ser menor que 1. Para resinas sólidas, n es 2 o mayor. También hay muchos otros tipos

de resinas epoxi que tienen estructuras diferentes de las que aquí se muestran.

Para formar materiales termoestables sólidos, las resinas epoxi deben ser endurecidas usando agentes que formen enlaces cruzados y/o catalizadores para desarrollar las propiedades deseadas. Los grupos epoxi e hidroxílicos (-OH) son los lugares adecuados para que en la reacción se formen enlaces cruzados. Los agentes que dan lugar a enlaces cruzados incluyen aminas, anhídridos y productos de condensación de aldehídos.

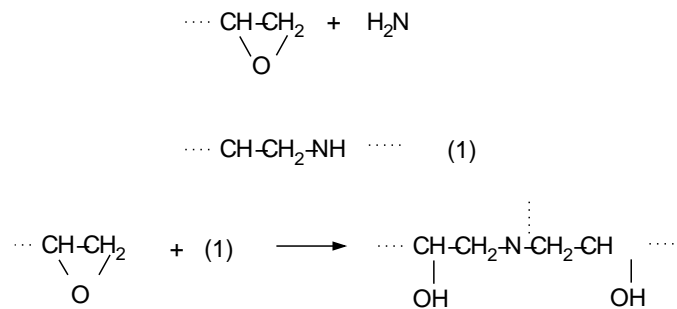


Figura 1.3: Reacción de los anillos epoxi en los extremos de una molécula de DGEBA con PAMS para formar un enlace cruzado. Obsérvese que no se forma ningún subproducto

Para el curado a temperatura ambiente, cuando los requerimientos de calor para los materiales epoxi sólidos son bajos (menos de 100°C, aproximadamente), como agentes de curado se usan aminas, como la dietilentriamina y la trietilentetramina. Algunas resinas epóxicas se enlazan en forma cruzada usando un reactivo de curado, mientras que otras pueden homopolimerizar si se encuentra presente un catalizador apropiado. En una reacción de curado, el anillo epoxídico se abre y un donador de hidrógeno, por ejemplo un grupo amino o hidroxilo, se enlaza con el átomo de oxígeno del grupo epoxi. En la figura 1.3, los anillos epoxi se rompen y los átomos de hidrógeno que provienen del DGEBA forman grupos -HN, que son los que reaccionarán con otros grupos epoxi formando cadenas entrecruzadas.

Estructura y propiedades El bajo peso molecular de las resinas epoxídicas no curadas en estado líquido les proporciona una

movilidad molecular excepcionalmente alta durante el procesado. Esta propiedad permite que la resina epoxídica líquida cubra rápida y totalmente superficies húmedas. Esta acción humectante es importante para las resinas que se usan en materiales reforzados y adhesivos. Además, la posibilidad de ser vaciadas en su forma final es importante para el impregnado y el encapsulado. La alta reactividad de los grupos epoxi con agentes para curar, como las aminas, proporciona un alto grado de enlaces cruzados y da por resultado buena dureza y resistencia mecánica y a sustancias químicas. Como no se produce ningún subproducto durante la reacción de curado, se encoge poco al endurecerse.

Aplicaciones Las resinas epoxi se usan en una amplia variedad de recubrimientos protectores y decorativos en virtud de su buena adhesión y su buena resistencia mecánica y química. Se usan principalmente en revestimientos de latas y tambores, recubrimientos para pintura de automóviles y artefactos, y recubrimientos de cables. En la industria eléctrica y electrónica, las resinas epoxi se usan debido a su resistencia dieléctrica, baja contracción durante el curado, buena adhesión y la capacidad de conservar sus propiedades bajo diversas condiciones ambientales, como sitios mojados y con alta humedad. Las aplicaciones típicas incluyen aislantes de alto voltaje, conmutadores y encapsulado de transistores. Las resinas epoxi se usan también para fabricar laminados y materiales de matriz reforzada con fibras. Las resinas epoxi son el material matriz predominante en la mayoría de los componentes de alto desempeño, como los fabricados con fibras de módulos altos (p. ej., grafito).

1.2. FIBRAS PARA MATERIALES COMPUESTOS DE POLÍMERO REFORZADO

Se usan tres tipos de fibras sintéticas para reforzar materiales poliméricos: vidrio, aramida y carbono. El vidrio es, por amplio margen, la fibra de refuerzo que se usa más y a menudo la de menor

costo. Las fibras de aramida y de carbono tienen alta resistencia baja densidad, por lo cual se usan en muchas aplicaciones, sobre todo aeroespaciales, a pesar de tener un costo más alto.

1.2.1. Fibra de vidrio para reforzar resinas poliméricas

Las fibras de vidrio se usan como refuerzo de matrices poliméricas para formar compuestos estructurales y compuestos de moldeo. Estos materiales compuestos de plástico con fibra de vidrio tienen las siguientes características favorables: alta relación entre resistencia y peso; buena estabilidad dimensional; buena resistencia al calor, el frío, la humedad y a la corrosión; buenas propiedades de aislamiento eléctrico; facilidad de fabricación y costo relativamente bajo.

Los dos tipos más importantes de vidrio que se utilizan en la producción de fibra de vidrio para compuestos son los vidrios E (*eléctricos*) y S (*alta resistencia*).

1.2.2. Fibra de carbono para polímeros reforzados

Los materiales compuestos que se fabrican utilizando fibras de carbono para reforzar matrices de resina plástica, como las epoxi, se caracterizan por tener una combinación de ligereza de peso, muy alta resistencia y elevada rigidez (módulo de elasticidad). Estas propiedades hacen que el uso de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono sea especialmente atractivo para aplicaciones aeroespaciales. Desafortunadamente, el costo relativamente alto de las fibras de carbono limita su uso en muchas industrias, como la automotriz.

1.2.3. Fibras de aramida para reforzar resinas poliméricas

Fibras de aramida es el nombre genérico de las fibras de poliamida aromática. Las fibras de aramida fueron presentadas

Propiedad	Vidrio (E)	Carbono (HT)	Aramida (Kevlar 49)
Resistencia a la tensión, MPa	3100	3450	3600
Módulo de tensión, GPa	76	228	131
Elongación en el punto de ruptura	4.5	1.6	2.8
Densidad (g/cm^3)	2.54	1.8	1.44

Tabla 1.1: Propiedades comparativas de los hilos utilizados como fibras de refuerzo para polímeros

comercialmente en 1972 por Du Pont con el nombre comercial de Kevlar, y en la actualidad se ofrecen en dos tipos comerciales: kevlar 29 y 49. El Kevlar 29 es una fibra aramida de baja densidad y alta resistencia, diseñada para ciertas aplicaciones, como protección balística, cuerdas y cables. El Kevlar 49 se caracteriza por su baja densidad y alta resistencia y módulo de elasticidad. Las propiedades del Kevlar 49 hacen que sus fibras sean útiles como refuerzos de plástico en materiales compuestos para aplicaciones aeroespaciales, marítimas, automotrices y otras de tipo industrial.

1.3. MATERIALES COMPUESTOS DE POLÍMERO REFORZADO

Resinas epóxicas reforzadas con fibra En materiales compuestos normalmente a base de fibras de carbono, las fibras aportan las propiedades de alta rigidez y resistencia a la tensión, mientras que el aglutinante (la matriz) es el vehículo para la alineación de las fibras y aporta cierta resistencia al impacto. Las resinas epóxicas son, por amplio margen, las matrices que se usan más comúnmente para las fibras de carbono, pero en ciertas aplicaciones pueden usarse otras resinas, como las poliamidas, sulfuros de polifenileno o polisulfonas.

La principal ventaja de las fibras de carbono son sus altos valores de resistencia y módulo de elasticidad (tabla 1.1) combinados con su baja densidad. Por esta razón, los compuestos de fibra de

carbono están sustituyendo a los metales en algunas aplicaciones aeroespaciales donde el ahorro en peso es importante. En las estructuras diseñadas para ingeniería, el material epoxídico con fibra de carbono está **laminado**, por lo cual se pueden satisfacer a la medida diferentes requisitos de resistencia. Para este proyecto se va a utilizar como refuerzo, **sílice a escala nanométrica**. Los denominados **nanocomposites** están formados por polímeros y nanopartículas. Los composites con parte orgánica y parte inorgánica, e.g., epoxi-nanopartículas de SiO_2 , son considerados interesantes debido al hecho de que la resina epoxi por si sola posee una tenacidad y unas propiedades mecánicas muy pobres. La principal ventaja de disminuir el refuerzo a escala nanométrica para formar los nanocompuestos es que las propiedades mecánicas pueden ser aumentadas enormemente si las comparamos con otros compuestos más convencionales. Además, esta incorporación de nanorefuerzos en la matriz puede mejorar mucho las propiedades termomecánicas, así como las características eléctricas, del material. Por otro lado la relación superficie/volumen de las nanopartículas hacen que el límite de percolación disminuya en gran medida respecto al uso de otros materiales de refuerzo, por esa razón entre un 1 y un 2% de nanopartículas en el material son suficientes para conseguir unas óptimas propiedades mecánicas. Una mayor cantidad de refuerzo podría hacer que las propiedades del material empeoraran drásticamente.

La fabricación de polímeros nanocompuestos es dificultada por la tendencia de las nanopartículas a formar aglomerados y esto puede perjudicar las ventajas de los nanorefuerzos por tres motivos fundamentales:

1. Cuando el material es sometido a carga puede existir deslizamiento en los aglomerados.
2. Se reduce el área superficial para la interacción entre nanopartículas y la matriz orgánica.
3. Las zonas con aglomerados tienen mayores probabilidades de

iniciar la fractura.

Generalmente se han utilizado diversos métodos para resolver estos problemas como son:

1. Deposición de vapor: El vapor de metal se deposita sobre la superficie de la matriz polimérica para formar los nanocompuestos con partículas de metal.
2. Técnica del precursor: Los precursores de las partículas inorgánicas son introducidas en la matriz polimérica, y después mediante las apropiadas reacciones químicas se producen nanopartículas metálicas, inorgánicas o bien nanopartículas semiconductoras.
3. Técnica del *nanoreactor*: los precursores de las nanopartículas son introducidas en el nanoreactor, que consiste en la micela que forman copolímeros en bloque de injerto o anfifílicos, y las nanopartículas se forman in situ mediante las reacciones químicas apropiadas.
4. Polimerización intercalada: monómero, iniciador y materiales inorgánicos tales como arcillas son mezclados juntos y polimerizados.
5. Técnica de auto ensamblaje supramolecular: permite la formación de fibras, láminas o tubos.
6. Polimerización encapsulada: La polimerización ocurre en la superficie de las nanopartículas, formando nanopartículas encapsuladas en capas de polímero.

Para mejorar la dispersión de las nanopartículas, se proponen dos posibles soluciones en este proyecto. Por un lado una **modificación superficial de las nanopartículas de sílice** mediante agentes de acoplamiento **silano**¹ como modificadores superficiales.

¹moléculas con doble funcionalidad, una con afinidad por la partícula y otra compatible con la resina.

La otra solución aplicada será usar la generación de ultrasonidos. Los ultrasonidos causan la formación de microburbujas que crecen y se colapsan en un periodo muy corto de tiempo.² Esta cavitación genera un intenso calentamiento y una presión extrema en zonas muy localizadas. Este proceso se usa para agitar las partículas en un medio, para conseguir una mayor y mejor dispersión de las mismas, en el caso de este proyecto, las partículas de sílice en matriz epoxi.

1.4. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es la **preparación y caracterización de materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con nanopartículas de sílice modificadas superficialmente mediante agentes silanos.**

Como objetivos secundarios más específicos se pueden considerar los siguientes:

Dispersión de las nanopartículas de sílice tanto en DGEBA como en PAMS Para ello se prepararán muestras con agitación exclusivamente mecánica y otras con agitación mecánica y sonicación directa viendo en el SEM las diferencias en la dispersión de las nanopartículas. Optimizando el procedimiento utilizando el sonotrodo.

Obtención de protocolo de tratamiento superficial de las nanopartículas de sílice Se buscará el mejor procedimiento para obtener una mayor homogeneidad entre la mezcla formada por las nanopartículas (inorgánicas) y la matriz epoxi (orgánica). Para ello utilizaremos diferentes agentes de acoplamiento silano, el *3-Aminopropiltriethoxysilano* (APTES) y el *3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane* (GPTMS), con el objeto de modificar las característi-

²Menos de una millonésima de segundo.

cas de la superficie de las nanopartículas y hacerlas más compatibles con la matriz.

Capítulo 2

TÉCNICAS UTILIZADAS

En este capítulo se muestra brevemente una descripción de los equipos y técnicas utilizadas para el desarrollo de este proyecto: FTIR, generador de ultrasonidos, SEM, TGA

2.1. GENERADOR DE ULTRASONIDOS

El generador de ultrasonidos mediante la agitación eléctrica produce ultrasonidos (efecto piezoeléctrico inverso), transferidos a un medio líquido mediante un sonotrodo, esto es denominado sonicación directa. La idea básica para generar ultrasonidos es bastante simple. Los generadores son unos aparatos que constan de un elemento, primario o transformador, que está en contacto con el medio y que transforma la señal eléctrica en una onda ultrasónica. La señal *fácil* de generar, es proporcionada por el elemento secundario. Las ondas producidas hacen vibrar el medio. Los generadores se diseñan con el objetivo de radiar la mayor cantidad de potencia acústica posible: se usará la frecuencia de resonancia.

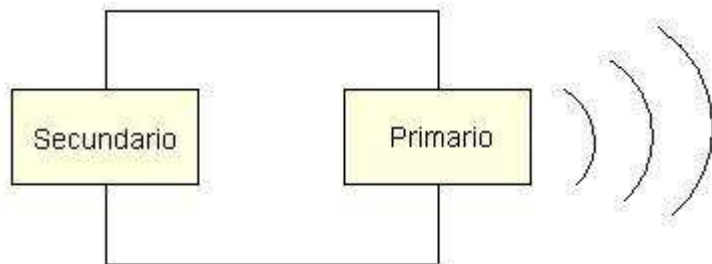


Figura 2.1: Generador ultrasónico. Esquema general

El modelo empleado en la realización de los experimentos es el generador ultrasónico Hielscher UIS250L, con una frecuencia de operación máxima de 24 KHz. La amplitud de oscilación puede variar entre el 50 y el 100 %. Como se trata de sonicación directa emplearemos el sonotrodo tipo LS24D5, y la potencia transmitida varía con la amplitud como podemos observar en la siguiente tabla de operación.

	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
Potencia (W)	9	10	11	13	15	19

Tabla 2.1: Potencia suministrada en función de la amplitud



Figura 2.2: Generador de ultrasonidos con sonotrodo.

El objetivo fundamental que se consigue con esta herramienta es la dispersión de las nanopartículas de sílice en DGEBA y PAMS, y con esto tratar de averiguar en que medio es mejor la dispersión con un posterior análisis en el SEM. Por otro lado se utilizará también en el disolvente para el tratamiento superficial de las nanopartículas con agentes silanos, eliminando así los aglomerados de sílice de forma previa al tratamiento superficial. La principal desventaja del uso del sonotrodo frente a otros tipos de sonicación, como pudiera ser la sonicación indirecta, es la posible contaminación de la muestra con restos metálicos procedentes de la degradación del sonotrodo.

2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El **microscopio electrónico de barrido** o **SEM**¹, es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo el microscopio.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las princi-

¹Scanning Electron Microscopy

pales utilidades del SEM son la alta resolución (100 \AA), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

El uso del SEM es aplicado a multitud de campos, los interesantes en este trabajo son los referentes:

1. Al estudio de materiales: Caracterización microestructural de materiales. Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc.
2. Metalurgia: Control de calidad y estudio de fatiga de materiales, características texturales. Análisis de fractura (fractomecánica) en materiales.

Los objetivos de la caracterización de este material en el SEM son:

1. Observar la existencia de sílice por medio de análisis semicuantitativos.

2. Comprobar si la dispersión de la sílice en la resina ha sido homogénea, y en su defecto determinar las aglomeraciones de sílice y los tamaños promedios de las mismas.



Figura 2.3: Fotografía de un SEM.

2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas cuando vibran. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto

las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo cercano (aproximadamente entre 14000 y 4000 cm^{-1}) es estudiado para los sobretonos o las vibraciones armónicas. Aunque la intensidad de las bandas observables en esta región es mucho menor que en IR medio, en muchas ocasiones resulta muy útil para hacer análisis semicuantitativos, ya que la escasez de bandas evita los solapamientos entre ellas y facilita la cuantificación. En este proyecto será muy importante para el estudio del curado de los nanocomposites.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las

moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

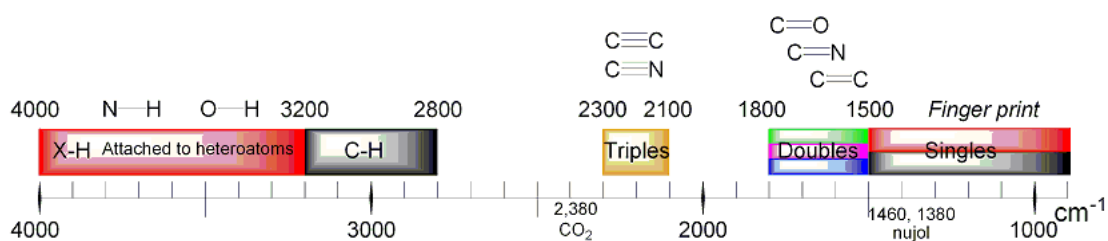


Figura 2.4: Tabla de correlaciones para espectrografía infrarroja

Para el uso del FTIR es necesario preparar previamente unas pastillas de Bromuro de Potasio (KBr) con una preparación idéntica. En primer lugar una vez aplicado el protocolo a las nanopartículas de silicio con el tratamiento con silano, se toma el polvo de NP tratadas y se prepara una pastilla al 1 %, es decir:

$$0,150gKBr + 0,0015g \text{ de la muestra}$$

Se mezcla el KBr con las NP tratadas en un mortero y una vez preparada es compactada en una prensa con ayuda de un troquel, también es necesario, preparar una pastilla sólo de KBr para hacer un background y tener un blanco, que resta la absorbancia del KBr y cualquier otro elemento que se encuentra en el camino óptico. Las pastillas fueron introducidas en el FTIR con ayuda de un portamuestras y se realizaron los espectros bajo las condiciones de análisis siguientes:

- Se realizaron 20 barridos
- El rango de análisis fue $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (infrarrojo medio)
- La resolución fue 4 cm^{-1} .

También se usará el FTIR para ver el grado de curado de las muestras ya finalizadas, en este caso las condiciones serán similares aunque el rango de actuación será en el espectro cercano $7500-4000$

cm^{-1} . Aquí existirá un problema y es que el vidrio de los portas y los cubres crea muchas interferencias por resonancia en el espectro, que habrá que tratar con un filtro de matlab.

El objetivo primordial del empleo de la espectroscopia infrarroja es detectar la materia orgánica que aparece en las muestras de nanopartículas de sílice, que significaría que han sido correctamente funcionalizadas con los agentes silanos.

2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico o TGA es un tipo de análisis que se lleva a cabo en muestras para determinar los cambios de peso en relación a la temperatura. Tal análisis depende en un alto grado de precisión de 3 medidas: Peso, Temperatura y cambio de la Temperatura. Como muchas de las curvas de pérdida de peso son similares, estas requieren un cierto análisis para que los resultados puedan ser interpretados. La termogravimetría diferencial puede ser usada para decir el punto en el cual la pérdida de peso es más importante. El TGA es comúnmente empleado en investigación y en pruebas para determinar las características de materiales tales como polímeros, determinando la temperatura de degradación, la humedad contenida en los materiales, el nivel de materia orgánica en inorgánica de la que están compuestos los mismos, etc.



Figura 2.5: Fotografía de un TGA.

Para este proyecto en un primer momento sólo se requería del análisis mediante FTIR, pero dado que los resultados obtenidos

no fueron concluyentes, se usó esta técnica. Se realizaron análisis sobre las nanopartículas de sílice sin ningún tipo de tratamiento. Y por otro lado las nanopartículas de sílice con tratamiento superficial mediante los agentes silanos: APTES y GPTMS. En las condiciones del análisis en el TGA, se mantenía la muestra a 100°C durante una hora, consiguiendo la eliminación total de las posibles moléculas de agua. Después de esta isoterma se aumentaba 10°C/min hasta llegar a la temperatura de 800°C. En este punto se conseguía eliminar toda la materia orgánica que había presente en las nanopartículas tratadas, permitiendo obtener el porcentaje de materia orgánica que había anclada en las nanopartículas, si este número es alto estamos seguros que el tratamiento superficial ha funcionado. El objetivo principal de este análisis es averiguar la cantidad de materia orgánica que realmente tenemos anclada en las nanopartículas tratadas y así validar el protocolo utilizado en la modificación de las mismas.

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS

En este apartado se hablará sobre los materiales empleados en la preparación de las muestras, así como del protocolo final que se ha definido para la elaboración de los nanocompuestos.

3.1. MATERIALES

En esta sección se introducirá más detalladamente todas los materiales utilizados en la realización de los experimentos, así como todas las herramientas empleadas en la preparación de los mismos.

3.1.1. Resina epoxi

Una **resina epoxi** o **poliepóxido** es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o *endurecedor*. Las resinas epoxi más frecuentes son producto de una reacción entre epiclorohidrina y bisfenol-a. En la realización de este proyecto se ha usado una resina epoxi bifuncional típica basada en el *diglicidil éter del bisfenol-A* (DGEBA) (figura 3.1) y presenta un peso molecular de 348 g/mol, siendo suministrada por Aldrich.

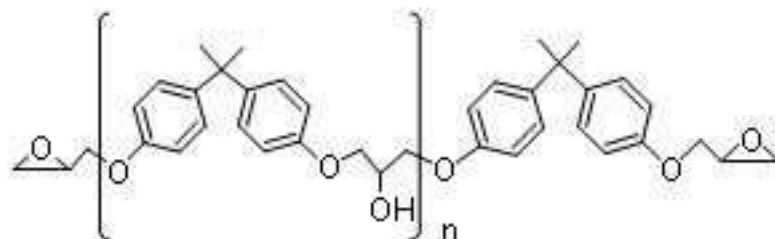


Figura 3.1: Poly (bisphenol A co-epichlorohydrin), glycidyl end-capped

3.1.2. Endurecedor

El agente de curado que se ha utilizado es el *poli (3-aminopropilmetilsiloxano)* (PAMS) 3.2, sintetizado en el laboratorio a partir de 3-aminopropilmetildietoxisilano (referencia [8])

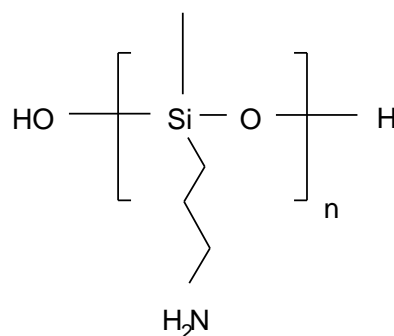


Figura 3.2: poly(3-aminopropylmethyl)siloxane

3.1.3. Agentes de acoplamiento silano

Los agentes de acoplamiento silano son moléculas de doble funcionalidad, se emplea este tipo de moléculas para llevar a cabo una modificación superficial de las nanopartículas de silicio, con el fin de mejorar la compatibilidad con la resina epoxi (orgánica) o con el endurecedor. Se han empleado dos de estos agentes de acoplamiento:

APTES

3-Aminopropiltriethoxysilano en adelante denominado APTES

3.3

$$\delta = 0,949g/ml$$

$$P_{molecular} = 221,37g/mol$$

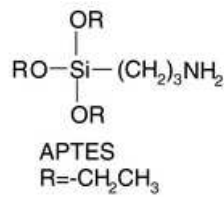


Figura 3.3: 3-Aminopropiltriethoxysilano

GPTMS

3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane en adelante denominado GPTMS

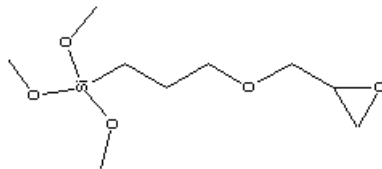
3.4

Figura 3.4: 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane

$$\delta = 1,070g/ml$$

$$P_{molecular} = 236,34g/mol$$

3.1.4. Nanopartículas de Sílice

La sílice (SiO_2) es usada en varias industrias por su resistencia a la abrasión, aislamiento eléctrico y su alta estabilidad a altas temperaturas. La dispersión por ultrasonidos ayuda a usar todo el potencial del SiO_2 mediante una mejor calidad en la dispersión. El SiO_2 es un material cerámico que está siendo usado en

distintos sectores para mejorar las superficies y las propiedades mecánicas de diversos materiales. Para este trabajo se han utilizado nanopartículas de sílice de un tamaño promedio igual a 7 *nm*.

3.1.5. Otros

Para la realización de este proyecto se ha empleado de diverso material de laboratorio, fundamental a la hora de desarrollar los experimentos:

1. Agitadores magnéticos de varios tamaños.
2. Placas calefactoras
3. Baños de silicona
4. Estufas diversas
5. Línea de vacío, para eliminar distintos disolventes como etanol, acetona...
6. Acetona (C_3H_6O) con un grado de pureza del 99,7 % y $\delta = 0,790g/ml$
7. Metanol (CH_4O) con una densidad del $\delta = 0,7918g/$
8. Nitrógeno líquido, utilizado para fracturar las cápsulas de DSC con las muestras para poder analizar la superficie de fractura en el SEM. También lo utilizamos como trampa en la línea de vacío.
9. KBr necesario para la fabricación de pastillas analizadas en el FTIR.
10. Prensa hidráulica, utilizada en la elaboración de las pastillas de KBr.
11. Ácido fórmico (CH_2O_2) al 88 % de pureza con un peso molecular de 46,03 g/mol y una $\delta = 1,19g/ml$.

12. Centrifugadoras

13. Material diverso de laboratorio: viales, espátulas, pinzas, pipetas de diferentes longitudes, jeringuillas, agujas, portas, cubreobjetos, mortero...etc.

3.2. PREPARACIÓN DE NANOCOMPOSITES

El objetivo principal es conseguir una buena dispersión de las nanopartículas de sílice en el material. Para ello se ha comparado la diferencia entre una dispersión mecánica y otra combinada con el generador de ultrasonidos. Esta última produce mucho mejores resultados. Por otro lado, se ha comprobado la influencia del medio en el que se intenta dispersar las nanopartículas, en el caso de este proyecto: DGEBA y PAMS¹.

Otro aspecto analizado ha sido la utilización de disolventes tales como la acetona y el etanol, los resultados siempre fueron mejores en el caso de la acetona puesto que es mucho más fácil de eliminar.

Dependiendo de la fase del proyecto, la preparación ha ido cambiando. Así como por ejemplo en un principio se quería conocer la cantidad de agente de acoplamiento silano que se anclaba superficialmente en las nanopartículas, el protocolo era el siguiente:

- En primer lugar se prepara la mezcla sílice + Acetona + CH_2O_2 y se mantenía bajo agitación mecánica y ultrasonidos al menos una hora.
- A continuación era añadido el silano y se aplicaba agitación mecánica aproximadamente otra hora.
- Una vez listo, se llevaba a centrifugar donde eran separadas la sílice del disolvente. En condiciones normales se hacían 2

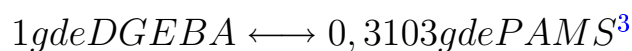
¹Ambos componentes del termoestable tienen características muy diferentes en cuanto a viscosidad o naturaleza química

o 3 lavados con el fin de eliminar toda la materia orgánica fisisorbida.

- La sílice obtenida es llevada a una estufa donde es eliminado el resto de disolvente. Teniendo las nanopartículas listas para ser analizadas tanto en el TGA como en pastillas para el FTIR.

En este punto se fijó el protocolo final para el tratamiento superficial de la sílice. Para evitar aglomerados la sílice obtenida anteriormente no es muy útil², por ello en el momento en que tenemos las NP modificadas con el silano debemos añadir la resina o el endurecedor, según sea el caso sin proceso alguno de secado. A partir de ahí resta eliminar el disolvente quedando el DGEBA o el PAMS con las nanopartículas ya tratadas, y suponiendo que el agente silano actuará en beneficio de mantener la dispersión de la sílice. Con el material listo ya se puede proceder al curado, el protocolo que se ha llevado a cabo siempre ha sido el mismo:

1. **Preparación de todos los componentes, DGEBA y PAMS con o sin NP.** En cada caso con el tratamiento adecuado.
2. **A continuación se añade al DGEBA la cantidad estequiométrica del endurecedor, en este caso PAMS y se aplica agitación mecánica durante un minuto aproximadamente.** La reacción es rápida, por tanto hay que preparar la mezcla relativamente rápido. Se necesitará una mezcla estequiométrica de las especies, mirando sus pesos equivalentes se tiene que cumplir la siguiente reacción:



3. **Una vez lista la mezcla se lleva a curado.** En todos los casos se preparan un porta + cubreobjetos⁴ con la mezcla

²En el proceso de secado se vuelve a aglomerar.

³Cuando cualquiera de las 2 especies contenga sílice, habrá que considerar dicho factor para mantener la estequiometría.

⁴Han de estar previamente termostatizados.

y por otro lado dos cápsulas de DSC, que son las que utilizaremos para analizar en el SEM. En la estufa estarán una hora a 90°C sobre plancha de metal, una vez terminado este proceso se iniciará el postcurado a 120°C durante otra hora.

Capítulo 4

ESTUDIOS PREVIOS (MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE SiO_2)

En este capítulo se hará un estudio de las nanopartículas de sílice, optimizando un método de modificación superficial con el fin de obtener unos nanocomposites con mejores propiedades.

4.1. ANÁLISIS PREVIO

Uno de los apartados más importantes a los que está dedicado a este proyecto es la modificación de la sílice. Como se verá más adelante la dispersión de la sílice en la resina epoxi DGEBA y en el oligómero polifuncional PAMS, no es tan buena como sería deseable. Por ello una posible solución es aplicar un tratamiento superficial al silicio. Usando un agente de acoplamiento silano podemos facilitar su dispersión en el medio, puesto que se trata de moléculas con una doble funcionalidad, compatibles con el silicio y por otro lado afines con la resina. También se analizó si pudiera existir algún tipo de degradación por parte de los viales usados en el estudio así como la posible degradación del DGEBA, ocasionado por la agresiva técnica de dispersión de nanopartículas usando el generador de ultrasonidos.

4.1.1. Tratamientos iniciales de la sílice

En este punto del proyecto lo que más interesante es lograr un recubrimiento uniforme de las nanopartículas de silicio, con el fin de mejorar la compatibilidad química con la resina. Dado que este tipo de materiales no tienen capacidad de enlazarse con especies orgánicas, en ocasiones es muy difícil deshacer los agregados que hacen que el material final no sea de la calidad esperada. Por eso se trata de encontrar un protocolo de recubrimiento lo más homogéneo posible, mejorando así la dispersión de las nanopartículas a la hora de usar el generador de ultrasonidos. En un principio se ha trabajado con distintas cantidades de silano y fundamentalmente dos especies de estos agentes de acoplamiento:

- *3-Aminopropiltriethoxysilano*, en adelante lo nombraremos como APTES.
- *3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane*, en adelante lo nombraremos como GPTMS.

Modificación con APTES

Para la modificación superficial del polvo de sílice, en esta ocasión se utilizó el agente silano APTES. En todos los casos se utilizó **acetona como disolvente salvo en un par de experimentos en los que se optó por usar etanol**. Las muestras se prepararon con 1, 2 % en peso de nanopartículas de sílice. Las nanopartículas de sílice usadas fueron de un tamaño de $7nm$, de mayor superficie específica. Cuando las muestras han requerido sonicación ésta se llevo a cabo siempre mediante sonicación directa, con la amplitud al 100 %. Una vez están listas las nanopartículas tratadas, se llevó a cabo la preparación de las pastillas siguiendo el protocolo mencionado en el apartado [2.3](#)

APTES1 La dispersión se realiza al 1, 2 % en peso de nanopartículas de sílice, el medio elegido como disolvente es acetona (con

un 99,7 % acetona y 0,3 % de agua). La disolución se hace bajo un medio ácido por lo tanto se añade CH_2O_2 en una concentración de $0,1 \text{ moles/litro}$. Toda la mezcla es llevada al generador de ultrasonidos y se mantiene con agitación magnética durante una hora. Se añade 0,5 g de NP, 41,167 g de acetona y 0,272 g de CH_2O_2 . Una vez ha concluido el proceso de sonicación, se añade el silano en esta ocasión la concentración $D1 = 0,03 \text{ g/gNP}$ y todo el sistema se mantiene en agitación magnética durante otra hora, en esta ocasión a temperatura ambiente (25°C). Una vez acabado este proceso se somete la mezcla a sucesivas sesiones de centrifugado a 4000 rpm durante 5 minutos cada una. Se retira la acetona sobrante y se añade más para lavar la muestra, siempre en las mismas condiciones. Se repite este proceso 3 veces con el fin de asegurar el mayor número de NP recubiertas homogéneamente y evitar así silanos fisorbidos en la muestra. Por último se deja secar la muestra en la estufa a 100°C durante aproximadamente 2 horas, y por último los polvos obtenidos de nanopartículas de sílice se analizan en el FTIR siguiendo el protocolo de preparación de pastillas que se mencionó anteriormente.

APTES2 Como en la modificación por APTES anterior, el procedimiento seguirá los mismos pasos. **En esta ocasión la cantidad a añadir de silano será mayor, una concentración denominada $D2 = 0,1 \text{ g/gNP}$.** Se añadirá el silano y se mantendrá bajo agitación magnética durante una hora, para después llevarlo a la centrifugadora y someterlo a varios lavados de acetona, con el fin de retirar la mayor parte de NP no reactivas. En esta ocasión también se utilizará 0,5 g de NP, 41,167 g de acetona y 0,272 g de CH_2O_2 . Después es llevado a la estufa durante 2 horas aproximadamente hasta conseguir eliminar el sobrante de disolvente, para después preparar las pastillas para el FTIR.

APTES3 La dispersión en esta ocasión también se realiza al 1,2 % en peso de sílice. El protocolo está fijado y prácticamente será constante en el tratamiento superficial de las nanopartículas, **irá**

cambiando la concentración de silano añadido con el fin de obtener un mejor resultado en el recubrimiento superficial de las nanopartículas, en este caso $D3 = 0,2g/gNP$. Las cantidades de NP serán siempre las mismas con el fin de obtener los resultados más comparables posibles, también en este caso 0,5 g de NP. Una vez listas todas las pastillas de KBr se analizan con el FTIR, **se observa que no hay evidencias de materia orgánica procedente del APTES condensado en las nanopartículas**. Esto lleva a pensar dos posibles soluciones, en primer lugar:

Reducir el número de lavados en la centrifugadora, para intentar reducir la cantidad de APTES eliminado.

Por otro lado, aumentar la cantidad de APTES, con el fin de que mayor cantidad se ancle a la superficie de las nanopartículas.

APTES4 Siguiendo el protocolo habitual, la concentración en peso de nanopartículas será del 1,2%. Se seguirá usando 0,5 g de NP y **usaremos la de nuevo la concentración $D3 = 0,2g/gNP$, en esta ocasión una vez terminada la mezcla, sólo se realizará un centrifugado**. Se introducirá en la estufa durante dos horas, para eliminar el disolvente sobrante y una vez listo se procederá a la preparación de las pastillas para el FTIR.

APTES5 Se repite exactamente el protocolo seguido para el APTES4, pero en esta ocasión **la cantidad de silano añadido será mayor, se usará una concentración $D4 = 0,4g/gNP$** . En un primer momento, se espera que en el análisis FTIR exista presencia de materia orgánica procedente del APTES. Como se verá el resultado es negativo por lo que no es necesario repetir ni el APTES4, ni el APTES5 con un lavado para eliminar el posible APTES fisisorbido.

APTES6 Se prepara una modificación del protocolo de proceso. **El problema puede residir en que la reacción de recu-**

brimiento necesita de más tiempo para ser efectiva. Hasta ahora el tiempo de mezcla con el agente de acoplamiento silano era aproximadamente de una hora, **se modificará el tiempo de reacción con el agente de acoplamiento, manteniendo la agitación magnética unas 12 horas.** En esta ocasión también emplearemos una **concentración de APTES D4.** Añadiremos 0,1 g de nanopartículas de sílice, y respetando concentraciones y proporcionalidad, también variará el resto de productos empleados. Como veremos una vez preparada la pastilla de KBr, se verá que los espectros obtenidos no son para nada satisfactorios, como en el resto de ocasiones, no aparece rastro de materia orgánica. Se está pensando en emplear otro disolvente, etanol, puesto que la acetona puede estar reaccionando con el grupo carbonilo, creando una fase no deseada.

APTES7 Sin variar el porcentaje de nanopartículas de sílice 1, 2 %, el protocolo se mantendrá invariable, **aunque en esta ocasión el disolvente a utilizar es etanol.** Las condiciones del disolvente son las siguientes, 96 % etanol y 4 % agua. Será sometido a ultrasonidos durante una hora de igual modo y se aplicará un centrifugado a 4000*rpms*. El problema residirá a la hora de eliminar el sobrante de etanol, el punto de ebullición es más alto y por tanto es más difícil de eliminar que la acetona. En un principio se pensó emplear un rotavapor, pero al final se optó por eliminar el etanol haciendo vacío. Se mantuvo durante una noche entera, eliminando así el exceso de agua y etanol. Más tarde se verá que por error en esta ocasión se empleó el uso de nanopartículas de distinto tamaño, 14*nm*

APTES8 En esta ocasión se repite totalmente el caso anterior aunque **la concentración que utilizamos es $D3 = 0,2g/gNP$.** Como se observa, todas las pastillas realizadas con el protocolo fijado para el FTIR, con diferentes disolventes y diferentes concentraciones de silano, han dado resultados negativos, es decir no se distingue claramente ningún pico sobre el ancho de banda en el

que se detecta la materia orgánica.

APTES9 y APTES10 Dado que los resultados de los espectros obtenidos en el FTIR no han sido satisfactorios, se propone emplear otro método de estudio, el análisis termogravimétrico o TGA. Para ello, se prepararán dos muestras de nanopartículas recubiertas por APTES, con el mismo protocolo que en los primeros casos. Para este caso se empleará la concentración D4, y no se aplicará ningún tipo de lavado con acetona ni etanol tras el centrifugado. Se mantendrá en la estufa a 100°C para eliminar el sobrante de disolvente, y el polvo de sílice conseguido será analizado mediante el TGA. Se preparará otra muestra exactamente igual a la anterior, pero en esta ocasión si se realizará un lavado con acetona, eliminando la mayor cantidad de APTES fisisorbido. De modo que en el análisis termogravimétrico se verán las diferencias entre ambos sistemas y asegurar de este modo de un modo más preciso la cantidad real de silano, que se ha acoplado a las nanopartículas de silicio.

Modificación con GPTMS

El otro agente de acoplamiento silano que se ha empleado en la realización de este proyecto ha sido el GPTMS. En este caso también se realizaron disoluciones al 1,2% de nanopartículas en peso (de 7nm en un disolvente, concretamente acetona (salvo en un par de casos como ocurrió con el APTES en el que se ha usado etanol). Todas las muestras han sido sometidas a sonicación directa para mejorar la dispersión de las nanopartículas en el disolvente y conseguir el mejor recubrimiento posible.

GPTMS1 El protocolo seguido para el GPTMS va a ser exactamente igual al empleado con el APTES. Se empleará una dispersión al 1,2% en peso de nanopartículas en acetona, esta dispersión se realizará en medio ácido, para ello se empleará ac. fórmico (CH_2O_2) en una concentración de $0,1\text{ moles/litro}$. Se mantendrá

	Disolvente	Silano	T. de SO- NICACIÓN disolvente-sílice	T. de AGI- TACIÓN disolvente- sílice-aptés	lavado	Estufa
APTES1	Acetona	0,03g/gNP	60 minutos	60 minutos	SI, 3 lavados acetona	100°C 2h
APTES2	Acetona	0,1g/gNP	60 minutos	60 minutos	SI, 3 lavados acetona	100°C 2h
APTES3	Acetona	0,2g/gNP	60 minutos	60 minutos	SI, 3 lavados acetona	100°C 2h
APTES4	Acetona	0,2g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	100°C 2h
APTES5	Acetona	0,4g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	100°C 2h
APTES6	Acetona	0,4g/gNP	60 minutos	12 horas	NO	100°C 2h
APTES7	Etanol	0,4g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	-
APTES8	Etanol	0,2g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	-
APTES9	Acetona	0,4g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	100°C 2h
APTES10	Acetona	0,4g/gNP	60 minutos	60 minutos	SI, 1 lavado acetona	100°C 2h

Tabla 4.1: Resumen de las muestras realizadas utilizando APTEs.

bajo ultrasonidos durante una hora junto con agitación mecánica para que el efecto del ultrasonido no se concentre en ningún punto concreto. Una vez la disolución está lo más uniforme posible se añade el silano, en este caso GPTMS con una **concentración** $D1 = 0,03g/gNP$ y se deja bajo agitación mecánica durante al menos 60 minutos. Lista la disolución final, se dispone a decantar las nanopartículas tratadas superficialmente con ayuda de la centrifugadora, para ello se mantiene durante 5 minutos a $4000rpm$ s. Una vez decantada la sílice se hace un lavado con acetona limpia, con el objetivo de eliminar toda la sílice no reactiva con el GPTMS, se repite el proceso dos veces más. **Se hace notar, que la sílice obtenida con el GPTMS es mucho menor que cuando se realizó con el APTES como agente de acoplamiento**, es decir, las dispersiones son mucho más estables y difíciles de precisar. Una vez obtenida la sílice, se elimina el sobrante de disolvente con la ayuda de la estufa, se mantiene durante 90 minutos a $100^\circ C$. Una vez tratada la sílice se preparan las pastillas según el protocolo explicado en el apartado 2.3.

GPTMS2 En este caso el porcentaje en peso es el mismo, ie, 1,2% de nanopartículas de sílice. En medio ácido CH_2O_2 en una concentración de 0,1 moles/litro, y usando acetona como disolvente. La mezcla es sometida durante una hora al generador de ultrasonidos junto con agitación magnética, para hacer la dispersión efectiva. Una vez terminado este proceso se añade el **silano, en una concentración** $D2 = 0,1g/gNP$. Se mantiene bajo agitación magnética durante otra hora, tras este proceso se somete al decantado y lavado con ayuda de la centrifugadora ($4000rpm$ s) se realizan 3 lavados y se lleva a la estufa para secar las nanopartículas tratadas, durante 2 horas aproximadamente. El polvo obtenido ya se puede usar para preparar las pastillas de KBr.

GPTMS3 Se prepara una mezcla con el mismo protocolo que en los dos casos anteriores, **pero variando la concentración de silano, en esta ocasión** $D3 = 0,2g/gNP$. Mezcla en medio

ácido, agitación por generador de ultrasonidos junto con mezcla magnética 60 minutos. Mezcla mecánica del silano durante otros 60 minutos. Centrifugación y lavados con ayuda de la centrifugadora. Secado en la estufa a 100°C durante 90 minutos aproximadamente. Observando las pastillas de KBr en el FTIR no se aprecia materia orgánica en el espectro infrarrojo, por lo que se propone repetir este último caso con la concentración D3, y preparar otra mezcla con mayor cantidad de GPTMS, concentración $D4 = 0,4g/gNP$. En ambos casos no se realizará ningún lavado con acetona.

GPTMS4 Siguiendo el protocolo habitual, la concentración en peso de nanopartículas será del 1,2%. Se seguirá usando 0,5 g de NP y **usaremos de nuevo la concentración $D3 = 0,2g/gNP$, en esta ocasión una vez terminada la mezcla, sólo se realizará un centrifugado.** Se introducirá en la estufa durante dos horas, para eliminar el disolvente sobrante y una vez listo se procederá a la preparación de las pastillas para el FTIR.

GPTMS5 Se repite exactamente el protocolo seguido para el AP-TES4, pero en esta ocasión **la cantidad de silano añadido será mayor, se usará una concentración $D4 = 0,4g/gNP$.** Esperando que en esta ocasión el análisis de las pastillas en el FTIR de un resultado afirmativo. En un primer momento, se espera que en el análisis exista presencia de materia orgánica procedente del GPTMS. Como se verá el resultado es negativo por lo que no es necesario repetir ni el GPTMS4, ni el GPTMS5 con un lavado para eliminar el posible GPTMS fisisorbido.

GPTMS6 Todas las muestras eran preparadas simultáneamente con las de AP-TES, por ello las muestras se corresponden con las de AP-TES. **En esta ocasión se trata de maximizar el tiempo de mezcla mecánica junto con GPTMS (en este caso también concentración D4), por ello se mantiene durante 14 horas en agitación** con la intención de maximizar

dicha asociación (nanopartículas-silano). En esta ocasión no habrá ningún tipo de lavado con acetona u otro disolvente, y se preparará una pastilla de KBr con el protocolo habitual.

GPTMS7 Dado la negativa de aparición de materia orgánica en el espectro infrarrojo, se decide preparar una **muestra con etanol como disolvente**. Bajo las mismas proporciones que en todos los casos anteriores, **se decide usar la concentración mayor de silano**, $D4 = 0,4g/gNP$, y tampoco en esta ocasión realizando lavado con algún disolvente, para eliminar la materia orgánica posiblemente fisisorbida.

GPTMS8 y GPTMS9 Como ocurrió en el caso de APTES, los resultados en ningún caso han sido satisfactorios por lo tanto se recurre al TGA para obtener unos resultados más precisos de la materia orgánica presente en las muestras. Para estas muestras se decide emplear la concentración más alta que se ha estado usando, D4. También cabe destacar que para la preparación de estas mezclas se prescinde del ácido fórmico, puesto que no parece ayudar a la dispersión y anclaje del silano. Se aplicará el mismo protocolo aunque **una de las muestras será lavada con disolvente, en este caso acetona**, para eliminar el agente silano fisisorbido en las nanopartículas de silicio. Se someterá en la estufa durante aproximadamente 2 horas y el polvo obtenido será el analizado en el TGA, asegurando de un modo más preciso la cantidad real de GPTMS que ha reaccionado con la sílice.

	Disolvente	Silano	T. de SO- NICACIÓN disolvente-sílice	T. de AGI- TACIÓN disolvente- sílice-gptms	lavado	Estufa
GPTMS1	Acetona	0,03g/gNP	60 minutos	60 minutos	SI, 3 lavados acetona	100°C 1.5h
GPTMS2	Acetona	0,1g/gNP	60 minutos	60 minutos	SI, 3 lavados acetona	100°C 2h
GPTMS3	Acetona	0,2g/gNP	60 minutos	60 minutos	SI, 3 lavados acetona	100°C 1.5h
GPTMS4	Acetona	0,2g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	100°C 2h
GPTMS5	Acetona	0,4g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	100°C 2h
GPTMS6	Acetona	0,4g/gNP	60 minutos	14 horas	NO	100°C 2h
GPTMS7	Etanol	0,4g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	-
GPTMS8	Acetona	0,4g/gNP	60 minutos	60 minutos	NO	100°C 2h
GPTMS9	Acetona	0,4g/gNP	60 minutos	60 minutos	SI, 1 lavado acetona	100°C 2h

Tabla 4.2: Resumen de las muestras realizadas utilizando GPTMS

Estudio de degradación por ultrasonidos del DGEBA

Antes de preparar los nanocomposites se realizó un estudio para analizar si el precursor del polímero termoestable que se iba a utilizar (DGEBA) podía verse sometido a algún tipo de degradación mediante el uso del generador de ultrasonidos, pues está ampliamente reportado la degradación de polímeros termoplásticos por ultrasonidos¹. No parece existir degradación alguna o si esta existe, puede considerarse despreciable ya que no se observan cambios en el espectro del DGEBA ni en la banda epoxi (a 911cm^{-1} ni en el resto de bandas. Además no presenta apariciones o desapariciones de bandas en el espectro. Para ello se realizaron 4 experimentos (en aquellos en los que se llevo a cabo la sonicación siempre se realizó sonicación directa utilizando el sonotrodo).

1. DGEBA puro, sin realizarle ningún tratamiento de sonicación.
2. sonicación al 100 % de amplitud durante 15 minutos.
3. sonicación al 100 % de amplitud durante 30 minutos.
4. sonicación al 100 % de amplitud durante 60 minutos.

¹En nuestro sistema, dada la presencia de especies en todos los caso de bajo peso molecular, no son de esperar grandes efectos degradativos, pero no obstante se decidió comprobarlo.

4.2. PREPARACIÓN DE NANOCOMPOSITES

En este apartado se explica como se lleva a cabo la preparación de los nanocomposites que serán analizados en el SEM. Para la elaboración de este proyecto sólo se ha utilizado la sonicación directa mediante sonotrodo, puesto que las referencias que se tienen sobre la sonicación indirecta no son muy concretas, puesto que bajo el mismo experimento hay diferentes resultados.

4.2.1. Método de sonicación directa mediante sonotrodo

En este apartado se realizarán los experimentos con el uso del generador de ultrasonidos mediante sonotrodo, **sonicación directa**. Este método ya fue descrito en el apartado 2.1. Siempre que se use la sonicación esta será con máxima amplitud, ie, 100 % y **manteniendo agitación magnética** para que la sonicación sea homogénea en todo el fluido.

Existen diferentes casos de la dispersión de las nanopartículas. Por un lado tenemos los procesos en los que **las nanopartículas han sido disueltas en disolventes (acetona o etanol)**, la dispersión se prepara al **1,2 % en peso de nanopartículas**. En estas muestras se utiliza ácido fórmico para tratar de disminuir el PH, lo que favorece a la hidrólisis del silano, se añadirá siempre a la mezcla inicial de sílice + disolvente con una **concentración de $10^{-1}M$** .

En el caso que se prepara **la dispersión directa de las NP en la resina epoxi DGEBA o en PAMS**, las mezclas finales serán al 1 y 2 %. Se analizará como es la dispersión tanto en un medio como en el otro, y se comprobará en cual de los dos la dispersión es mejor. Para ello el tratamiento seguido es el siguiente:

- Se añade el % de NP de SiO_2 en el medio (DGEBA/PAMS).
- Agitación mecánica en baño de silicona ($60^{\circ}C$) durante 3 horas. Parte de las muestras obtenidas serán llevadas a sonicar

con el fin de observar posteriormente los beneficios en la dispersión mediante el uso del sonotrodo.

- Sonicación directa y agitación mecánica durante 1 hora.

Nanocomposites sin tratamiento superficial

Se trata de descubrir si la dispersión de las nanopartículas es más favorable en DGEBA o en PAMS, por ello se prepara la misma concentración final 1 y 2 % de sílice en ambas especies, se puede ver en la tabla 4.4.

MEZCLA	MEZCLA	% NP
EP + PA10	EP + PA10U	1 %
EP + PA20	EP + PA20U	2 %
EP10 + PA	EP10U + PA	1 %
EP20 + PA	EP20U + PA	2 %
EP	PA	0 %

Tabla 4.4: Tabla resumen de los curados.

Para el protocolo de curado es necesario como ya se ha comentado una mezcla estequiométrica a temperatura ambiente y una agitación mecánica de aproximadamente un minuto. Después se lleva a una estufa a 90°C durante una hora, luego se le aplicará un postcurado a 120°C durante otra hora. Se prepararon muestras tanto en cápsulas de Aluminio como entre portas de vidrios.

EP+PA10 (DGEBA+PAMS+sílice 3,85 %)

Una vez se tiene la mezcla de PAMS al 3,85 % de nanopartículas, se puede aplicar el protocolo de curado. Se realiza la mezcla estequiométrica a temperatura ambiente. Se añade en primer lugar el DGEBA para facilitar la reacción, puesto que es 3 veces superior a la cantidad de PAMS necesaria, como se puede ver:

$$\frac{1g}{188,7g/eq} = Xg \text{ mezcla} \times \frac{(100 - 3,85)gPAMS}{100g \text{ mezcla}} \times \frac{1}{58,5g/eq}$$

Vial	% NP SiO_2	masa NP SiO_2 (g)	masa DGEBA/PAMS ^a (g)	mezcla mecánica (t = min)	sonicación (t = min)
EP10	1,34	0,1339	9,9504	180	0
EP10U	1,34	0,134	9,8759	120	60
EP20	2,66	0,2687	9,8328	180	0
EP20U ^b	2,66	0,2654	9,71	180	60
PA10	3,85	0,3854	9,4096	180	0
PA10U ^b	3,85	0,3854	0,4096	180	60
PA20	7,50	0,7515	9,2725	180	0
PA20U ^b	7,50	0,75	9,274	180	60

Tabla 4.3: Tabla resumen de la mezcla con nanopartículas

^aEP=DGEBA, PA=PAMS, U=sometido a sonicación, 1,2=se refiere al porcentaje final de nanopartículas

La máxima tolerancia que se ha aplicado en $r_{eq} = \frac{Eq \text{ DGEBA}}{Eq \text{ PAMS}}$ es de 0,99-1,01 en todas las muestras.

Se agita mecánicamente con ayuda de una pipeta, durante 1 minuto aproximadamente ya que la reacción ocurre relativamente rápido. Una vez se tiene la mezcla final se preparan 2 cápsulas de DSC de $50\mu l$ con ella y un porta con cubre (previamente termostatizados). Se lleva todo a la estufa a $90^\circ C$ durante 1 hora sobre plancha de metal. Una vez finalizado se realiza un postcurado a $120^\circ C$ durante otra hora.

Las muestras preparadas en cápsulas de DSC serán rotas con ayuda de nitrógeno líquido y las superficies de fracturas serán analizadas en el SEM para observar la dispersión de las nanopartículas y notar la existencia de aglomerados de las mismas.

EP+PA10U (DGEBA+PAMS+sílice 3,85 % +US1h)

Esta vez el PAMS se encuentra al 3,85 % de nanopartículas, que fueron dispersadas en el medio con ayuda del sonotrodo junto con agitación magnética durante 1 hora.

En esta ocasión el proceso es idéntico al anterior, puesto que las proporciones son iguales, es añadido el DGEBA y el PAMS con las nanopartículas. Se agitan mecánicamente durante 1 minuto puesto que la reacción es bastante rápida y se preparan las cápsulas de DSC, para su observación en el SEM. Y por otro lado el porta + cubre, que se será estudiado en el FTIR.

EP+PA20 (DGEBA+PAMS+sílice 7,5 %)

Para esta muestra el PAMS contiene una mayor cantidad de sílice, una proporción final del 2 %. Ambas especies han sido mezcladas magnéticamente a una temperatura de $60^\circ C$ en baño de sílica, durante aproximadamente 3 horas. Una vez listo se emplea el protocolo habitual aunque en esta ocasión la mezcla estequiométrica queda del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \text{Para } 1\text{g DGEBA} &\longrightarrow \frac{1\text{g}}{188,7\text{g/eq}} = \\ &= X\text{g mezcla} \times \frac{(100 - 7,5)\text{gPAMS}}{100\text{g mezcla}} \times \frac{1}{58,5\text{g/eq}} \end{aligned}$$

Una vez realizado el curado y el postcurado obtenemos las cápsulas de DSC y el porta+cubre, que serán utilizados para el análisis de dicha muestra.

EP+PA20U (DGEBA+PAMS+sílice 7,5 %+US1h)

Se seguirá el protocolo habitual, pero esta vez el PAMS con las nanopartículas han sido dispersadas con ayuda del sonotrodo. En estas muestras se espera que la aparición de aglomerados sea mucho menor, y sus superficies sean mucho más uniformes. Esto será analizado con la ayuda del SEM.

EP10+PA (DGEBA+sílice 1,34 %+PAMS)

Para esta muestra la dispersión de las nanopartículas ha sido en la matriz epoxi (DGEBA), la mezcla de ambas especies simplemente ha sido mecánicamente, con una proporción final de sílice del 1%. El curado llevado a cabo es igual, aunque para la estequiometría hay que fijarse que las nanopartículas se encuentran esta vez en la otra especie, por lo tanto la reacción queda como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Para } 1\text{g DGEBA} &\longrightarrow \frac{1\text{g} \cdot (100 - 1,34)}{100 \cdot 188,7\text{g/eq}} = \\ &= \frac{X\text{g mezcla}}{58,5\text{g/eq}} \end{aligned}$$

Preparamos nuevamente todas las cápsulas de DSC y porta+cubre para su posterior estudio en el SEM y en el FTIR respectivamente.

EP10U+PA (DGEBA+sílice 1,34 % + US1h + PAMS)

El DGEBA y las nanopartículas de sílice son mezcladas con ayuda del sonotrodo y agitación magnética simultánea. Se espera que la dispersión sea mucho mejor en esta ocasión. Una vez finalizado el curado y el postcurado de esta muestra será analizada en el SEM y en el FTIR.

EP20+PA (DGEBA+sílice 2,66 % + PAMS)

En esta ocasión la concentración de sílice final será del 2 %, para ello añadimos al DGEBA 2,66 % en peso de nanopartículas. Como se puede ver la relación estequiométrica varía quedando de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Para 1g DGEBA} &\longrightarrow \frac{1g \cdot (100 - 2,66)}{100 \cdot 188,7g/eq} = \\ &= \frac{Xg \text{ mezcla}}{58,5g/eq} \end{aligned}$$

Una vez finalizado el curado completo, son preparadas las muestras para su posterior análisis.

EP20U+PA (DGEBA+sílice 2,66 % + US1h + PAMS)

Al igual que en la muestra anterior, la concentración final de sílice será del 2 %. Aunque en esta ocasión la sílice ha sido dispersada con ayuda del generador de ultrasonidos, para mejorar la calidad del material final.

EP+PA (DGEBA + PAMS)

El único interés que resulta en preparar este curado es poder comparar las propiedades mecánicas del mismo material tras el refuerzo con nanopartículas. La teoría dice que las propiedades mecánicas van a ser mucho más favorables en el polímero reforzado.

Muestra	g DGEBA/eq DGEBA	g PAMS/eq PAMS	Req
EP+PA10	1,0163/0,0054	0,3257/0,0054	1,0061
EP+PA10U	1,0035/0,0053	0,3257/0,0054	0,9877
EP+PA20	1,0035/0,0053	0,3360/0,0053	1,0010
EP+PA20U	1,0198/0,0054	0,3465/0,0055	0,9864
EP10+PA	1,0042/0,0053	0,3111/0,0053	0,9873
EP10U+PA	1,0055/0,0053	0,3089/0,0053	0,9956
EP20+PA	0,9992/0,0052	0,3020/0,0052	0,9984
EP20U+PA	1,0422/0,0054	0,3142/0,0054	1,0010
EP+PA	1,0437/0,0055	0,3263/0,0056	0,9916
EP11U+PA	1,103/0,0058	0,3392/0,0058	1,01
EP21U+PA	0,9937/0,0053	0,3157/0,0054	1,015
EP+PA11U	1,039,0055	0,3224/0,0054	1,0010
EP+PA21U	1,0198/0,0054	0,3152/0,0054	0,997

Tabla 4.5: Tabla con las diferentes R_{eq} obtenidas

Nanocomposites con tratamiento superficial

Abordemos la preparación de DGEBA y PAMS con nanopartículas tratadas con silano. El primer paso será añadir las nanopartículas+acetona+ CH_2O_2 (en los casos que se use APTES, ya se vio que con GPTMS no se mejoraba la reacción) y mediante el generador ultrasónico junto con agitación magnética dispersar la sílice. **Una vez concluido el proceso de dispersión se añadirá el agente de acoplamiento silano.** En este punto ya no se centrifugará obteniendo una masa compacta como ocurría en el apartado 4.1.1 sino que se añadirá la resina o endurecedor. Todo dependerá del silano y los grupos funcionales, se usará en cada caso el silano cuyo grupo funcional orgánico pueda reaccionar con el precursor del termoestable (APTES para DGEBA y GPTMS para PAMS). Terminado este proceso se tendrá 4 viales con sus respectivas mezclas de NP funcionalizadas, dispersas bien en la resina bien en el endurecedor, acompañadas de disolvente. Se tendrá que eliminar el disolvente, en este caso acetona para tener las especies listas para preparar los curados, el mejor método para realizar esta acción es la destilación.

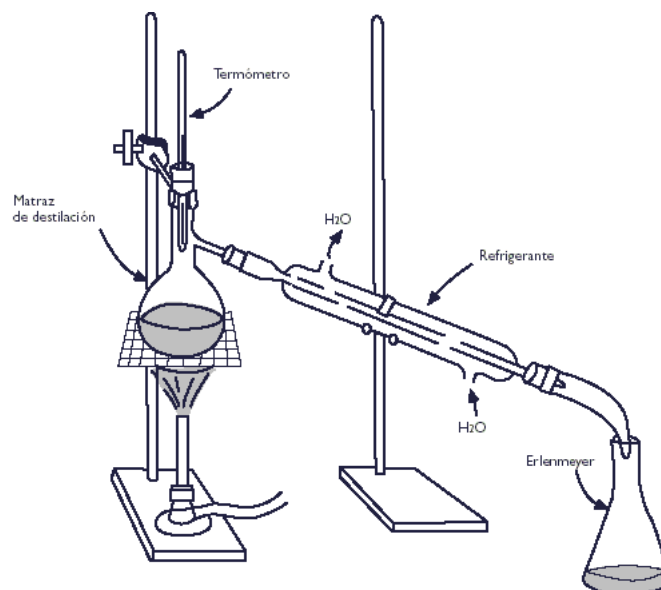


Figura 4.1: Esquema del equipo de destilación

EP11U+PA (sílice 1,34 % + Acetona + CH_2O_2 + US1h + APTES + DGEBA + PAMS)

Se prepara la mezcla de nanopartículas de sílice en acetona, se añade CH_2O_2 para mejorar la reacción como ha ocurrido en la preparación de las nanopartículas explicada anteriormente 4.1.1. La mezcla resultante es sometida durante 1 hora a ultrasonidos, después de este proceso es añadido el agente silano (APTES en el caso del DGEBA) y se lleva a agitación mecánica durante 1 hora aproximadamente. Por último se añade el DGEBA y se mantiene en agitación mecánica durante 20 minutos aproximadamente. Una vez preparado se procede a la eliminación del disolvente, para ello se somete todo el proceso a destilación hasta eliminar completamente la acetona. En este punto con el DGEBA mezclado con las nanopartículas tratadas podemos empezar el curado de las muestras finales, si nos fijamos en la estequiometría:

$$\begin{aligned} \text{Para 1g DGEBA} &\longrightarrow \frac{1g \cdot (100 - 1,34)}{100 \cdot 188,7g/eq} = \\ &= \frac{Xg \text{ mezcla}}{58,5g/eq} \end{aligned}$$

Es igual que en el caso EP10U+PA, aunque en esta ocasión las nanopartículas poseen un tratamiento superficial con el fin de mejorar la compatibilidad con el medio. Al igual que en los nanocomposites sin tratamiento, son preparadas sendas cápsulas de DSC de $50\mu l$ y un porta+cubre (previamente termostatizados en la estufa). El curado se realizará de forma similar, ie, se mantendrá 1 hora a $90^{\circ}C$ y el postcurado se realizará a $120^{\circ}C$ durante otra hora.

EP21U+PA (sílice 2,66 % + Acetona + CH_2O_2 + US1h + APTES + DGEBA + PAMS)

Se puede observar que es el mismo caso al anterior, en esta ocasión la concentración final de nanopartículas de sílice es del 2 % por tanto el porcentaje de sílice en este caso será mayor para respetar la estequiometría.

$$\begin{aligned} \text{Para 1g DGEBA} &\longrightarrow \frac{1g \cdot (100 - 2,66)}{100 \cdot 188,7g/eq} = \\ &= \frac{Xg \text{ mezcla}}{58,5g/eq} \end{aligned}$$

EP+PA11U (sílice 3,85 % + Acetona + US1h + GPTMS + PAMS + DGEBA)

En este caso se pretende dispersar las nanopartículas en el PAMS, en este caso no se añadirá ác. fórmico puesto que se vio que para el acoplamiento mediante GPTMS no era muy efectivo. El disolvente utilizado para llevar a cabo la dispersión nuevamente será acetona. La mezcla final de sílice es del 1 %, para ello será sometido a sonicación durante 1 hora junto con mezcla mecánica. Una vez finalizado este proceso se añadirá el silano, en este caso GPTMS, y se someterá a mezcla mecánica. En este punto sólo quedaría añadir el PAMS y eliminar el resto de disolvente. Hay que decir que la cantidad de PAMS es bastante limitada, así que se usará unos 2 gramos de PAMS por muestra. El exceso de

disolvente se eliminará como anteriormente mediante un kit de destilación completa.

$$\begin{aligned} \text{Para 1g DGEBA} &\longrightarrow \frac{1g}{188,7g/eq} = \\ &= Xg \text{ mezcla} \times \frac{(100 - 3,85)gPAMS}{100g \text{ mezcla}} \times \frac{1}{58,5g/eq} \end{aligned}$$

Como en todos los curados se sigue el mismo protocolo con el fin de obtener todas las muestras con las mismas características y así poder comparar mejor unas con otras.

EP+PA21U (sílice 7,5%+Acetona+US1h+
+GPTMS+PAMS+DGEBA)

El porcentaje de sílice utilizado para esta muestra será del 2%. El procedimiento es exactamente igual que el caso anterior, así que para no redundar será omitido.

$$\begin{aligned} \text{Para 1g DGEBA} &\longrightarrow \frac{1g}{188,7g/eq} = \\ &= Xg \text{ mezcla} \times \frac{(100 - 7,50)gPAMS}{100g \text{ mezcla}} \times \frac{1}{58,5g/eq} \end{aligned}$$

A continuación se incluirá una tabla con las cantidades exactas utilizadas para ver los nuevos curados y tenerlos todos expuestos de una forma mucho más clara. Todas las muestras serán analizadas en el SEM, para poder compararlas unas con otras. Aunque existe un problema y es que el acceso al SEM ha resultado imposible al estar sometido a un proceso de traslado.

	g NP	g acetona	g CH_2O_2	g Silano	g Polímero
EP11U	0,067	5,516	0,032	0,0268g APTES	10g DGEBA
EP21U	0,133	10,95	0,0636	0,0532g APTES	10g DGEBA
PA11U	0,077	6,34	-	0,031g GPTMS	2g PAMS
PA21U	0,15	12,35	-	0,06g GPTMS	2g PAMS

Tabla 4.6: Tabla resumen con los datos numéricos de la preparación de los nanocompuestos con el tratamiento superficial

	Disolvente	Concentración Silano	Tiempo de SONICACIÓN disolvente-slice	Tiempo de AGITACIÓN disolvente-slice-gptms	Tiempo de AGITACIÓN mezcla total con polímero	destilación
EP11U	Acetona	0,04g/gNP APTES	60 minutos	60 minutos	30 minutos	si
EP21U	Acetona	0,4g/gNP APTES	60 minutos	60 minutos	30 minutos	si
PA11U	Acetona	0,4g/gNP GPTMS	60 minutos	60 minutos	30 minutos	si
PA21U	Acetona	0,4g/gNP GPTMS	60 minutos	60 minutos	30 minutos	si

Tabla 4.7: Tabla de muestras con nanopartículas con tratamiento superficial.

Capítulo 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se van analizar los resultados de toda la experimentación realizada en las distintas técnicas de análisis comentadas en el capítulo 2.

5.1. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

5.1.1. APTES

En este apartado se presentan las gráficas correspondientes a los experimentos en el FTIR, empleando como agente de acoplamiento silano APTES. La banda en la que se puede observar presencia genérica de materia orgánica es en la longitud de onda correspondiente al rango de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Dicha materia orgánica sólo puede proceder del recubrimiento por APTES de las nanopartículas de sílice.

Para el espectro es necesario preparar una muestra libre de nanopartículas con la que comparar los análisis, el llamado background. Dicho espectro generado con una pastilla de *KBr* puro, muestra la transmitancia del *KBr* que actúa como soporte del material (nanopartículas funcionalizadas) a analizar.

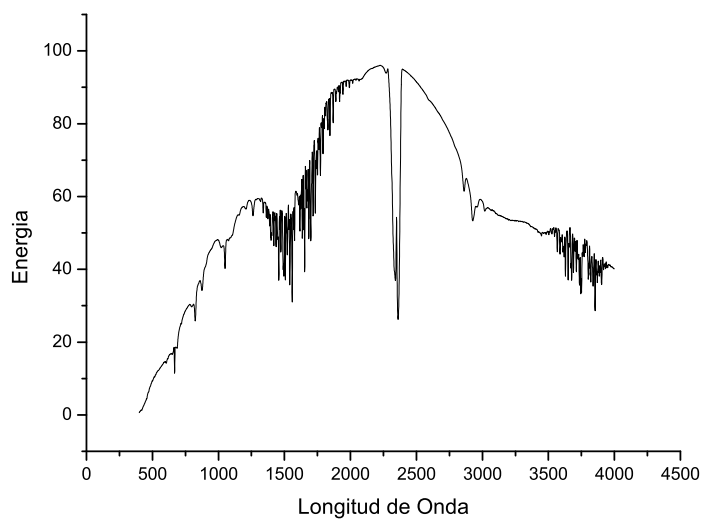


Figura 5.1: Background o blanco intercomparativo.

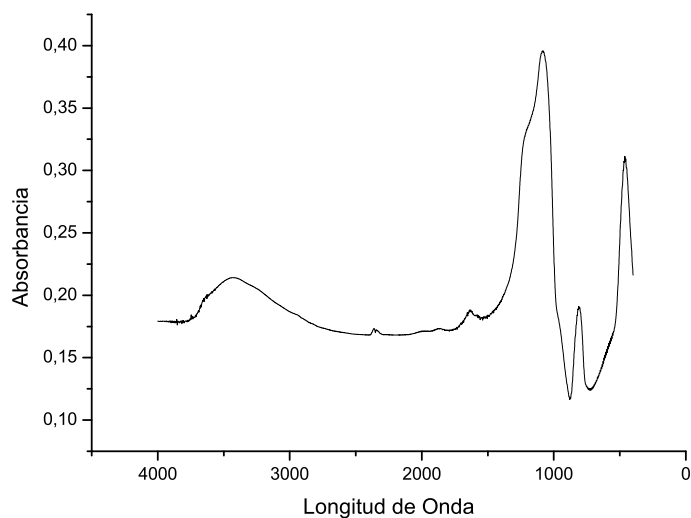


Figura 5.2: Análisis FTIR de la muestra APTES1.

Muestras APTES 1 a 3: En las gráficas no se aprecia presencia significativa de materia orgánica, la explicación puede deberse a que en este caso la concentración utilizada de silano ha sido muy baja, por lo que no se aprecia con claridad, aunque aumenta significativamente en la muestra APTES3 (figuras 5.2 a 5.4).

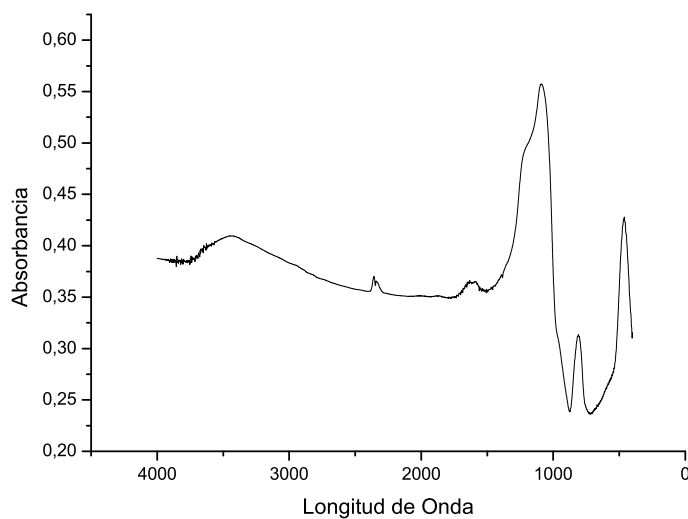


Figura 5.3: Análisis FTIR de la muestra APTES2.

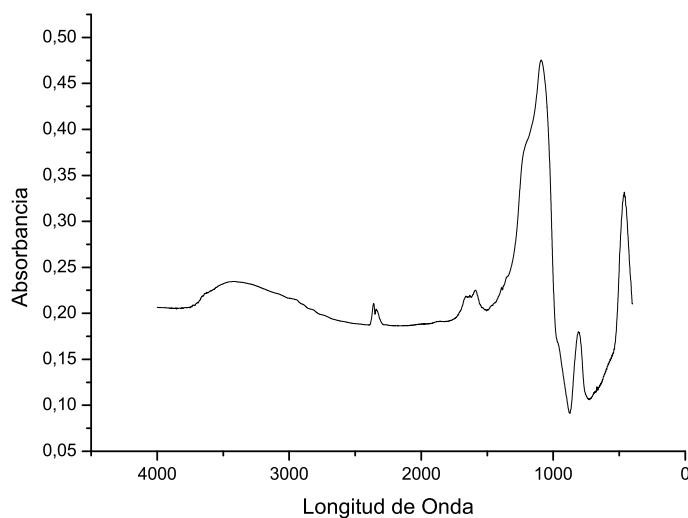


Figura 5.4: Análisis FTIR de la muestra APTES3.

En estas muestras se analizó semicuantitativamente (tabla 5.1) la cantidad de APTES en las nanopartículas, siguiendo una curva de calibrado obtenida en un proyecto anterior [1]. Se observa que el % APTES en las nanopartículas es del 1 %, 4 % y 7 % para APTES1, 2 y 3 respectivamente, peso siempre lejos de la cantidad que

teóricamente se obtendría si todo el APTES se hubiese injertado (alrededor de un 40 % de rendimiento). No obstante, suponiendo que cada molécula de APTES recubre aproximadamente $40\text{-}60\text{\AA}^2$, el grado promedio de recubrimiento superficial no supera el 30 %. Como vemos los resultados no son los esperados puesto que la banda (2800-3000) de materia orgánica que debería aparecer en el espectro es poco importante. Por ello se aumentó la concentración de silano, preparándose una concentración D4 que llevará 0,4 g/g de nanopartículas (figura 5.6).

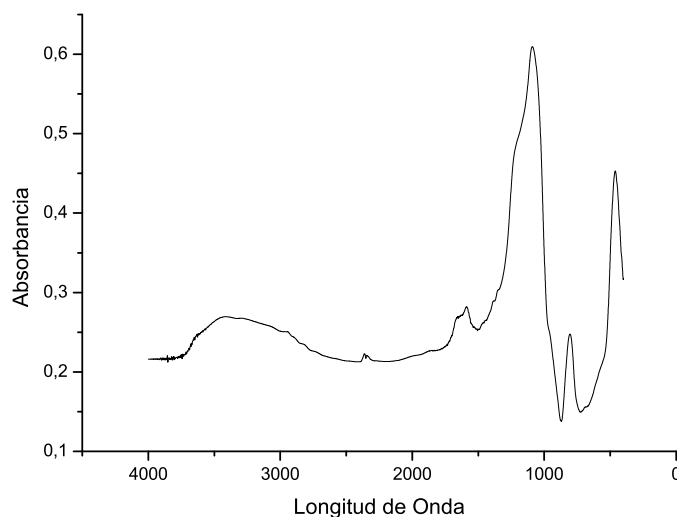


Figura 5.5: Análisis FTIR de la muestra APTES4.

No obstante se intentó analizar previamente si existía un problema de exceso de silano fisisorbido (APTES4, figura 5.5). En este caso como se vio, la concentración de APTES es exactamente igual que en el caso anterior aunque sólo se ha realizado un lavado con acetona. Se observa un incremento del 50 % en la señal de materia orgánica (tabla 5.1) por lo que podemos considerar que aproximadamente $\frac{1}{3}$ del APTES se encuentra fisisorbido.

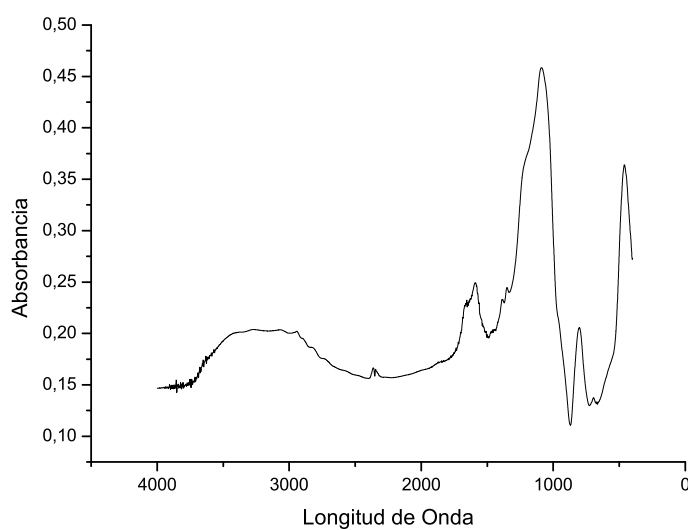


Figura 5.6: Análisis FTIR de la muestra APTES5.

En la muestra APTES5 se aprecia claramente un incremento en la banda referente a la materia orgánica, por lo que se puede decir que probablemente exista un buen acoplamiento superficial por parte del APTES. El APTES injertado aumenta bruscamente al 24 % en peso del total, lo que supone que se ha anclado o fisisorbido un 80 % del APTES inicial y que se consigue un recubrimiento teórico de al menos una monocapa completa.

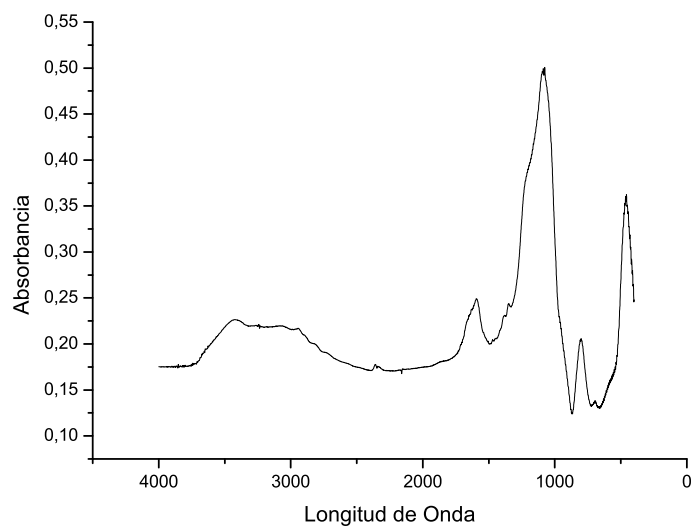


Figura 5.7: Análisis FTIR de la muestra APTES6.

En la muestra APTES6 se recurrió a una silanización extensa durante 12 horas pero no se nota una mejoría importante si lo comparamos con el resto de los casos.

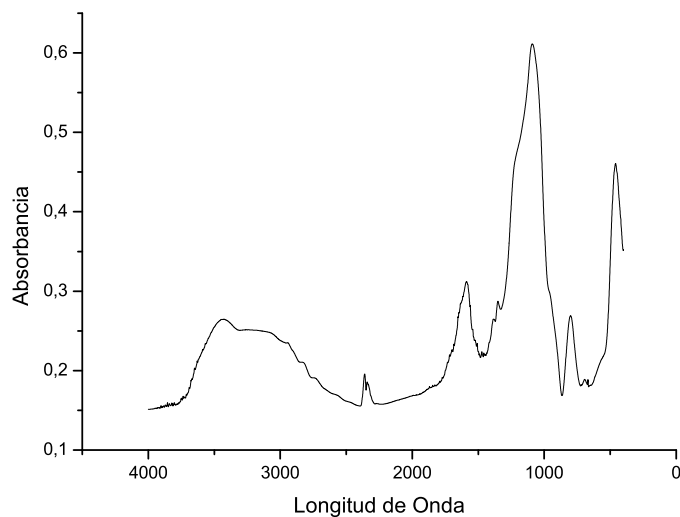


Figura 5.8: Análisis FTIR de la muestra APTES8.

En la muestra APTES8 se cambió el disolvente, utilizándose

etanol. Y al igual que en los casos anteriores, centrifugando una sola vez. Los resultados que dan de la presencia de materia orgánica son satisfactorios, y en todo momento comparables a los de la muestra APTES5. No obstante, se plantea comprobar todos estos resultados con la ayuda del TGA.

5.1.2. GPTMS

En este caso se analiza el uso de GPTMS como agente silano. Hay que ver si es más reactivo que el APTES en los casos que analizamos en el presente proyecto fin de carrera. De modo que el protocolo final incluya una especie o la otra.

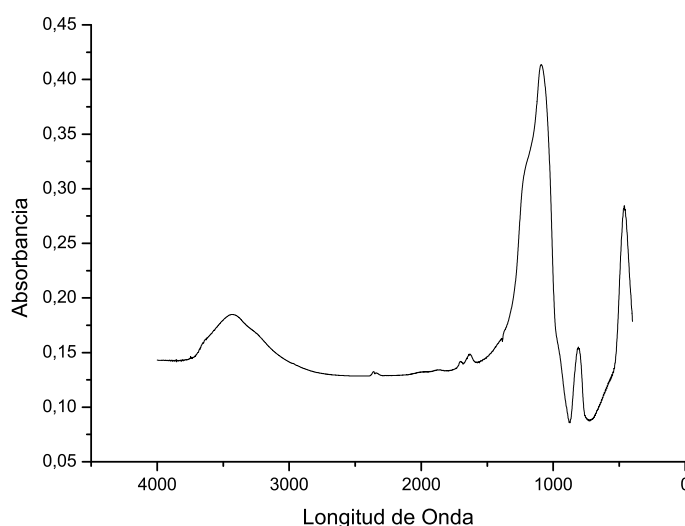


Figura 5.9: Análisis FTIR de la muestra GPTMS1.

Las figuras 5.10 a 5.12 muestran los resultados obtenidos para GPTMS1, 2 y 3. Las dos primeras tienen un grado de recubrimiento muy bajo (ver tabla 5.2, donde se presentan resultados semicuantitativos, también basados en un calibrado previo). En la muestra GPTMS3 se incrementa sorprendentemente la eficiencia del recubrimiento (un 46 % del silano empleado se deposita en las nanopartículas).

	% APTES teórico	n° teórico de monocapas	% APTES real	% silano anclado	n° de monocapas
APTES1	2,9	0,126	1,41	48,6	0,06
APTES2	9,1	0,378	3,61	39,6	0,15
APTES3	17	0,756	6,8	40	0,30
APTES4	17	0,756	9,36	55	0,42
APTES5	29	1,513	23,6	81,3	1,23
APTES8	29	1,513	23,8	82	1,24

Tabla 5.1: Análisis de AP TES en el FTIR.

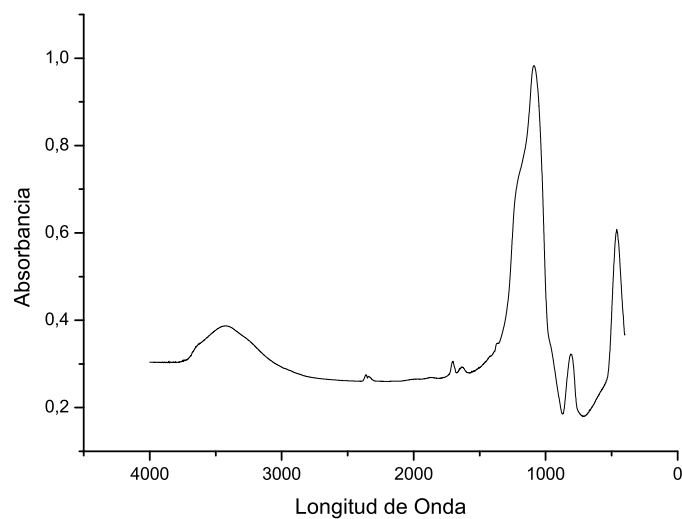


Figura 5.10: Análisis FTIR de la muestra GPTMS2.

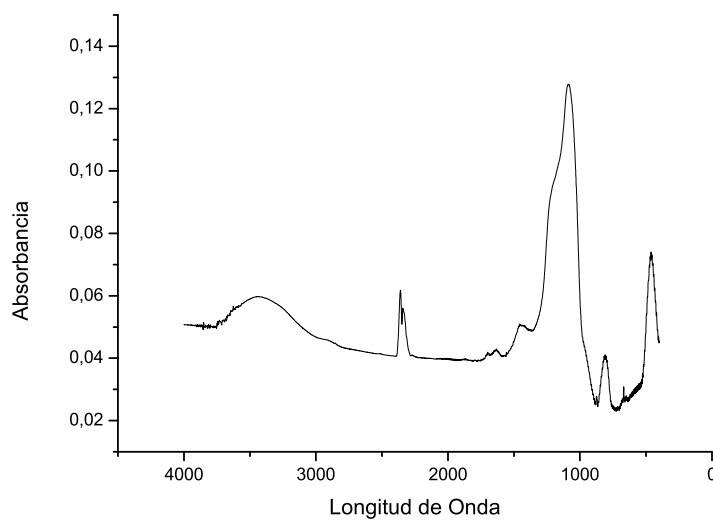


Figura 5.11: Análisis FTIR de la muestra GPTMS3.

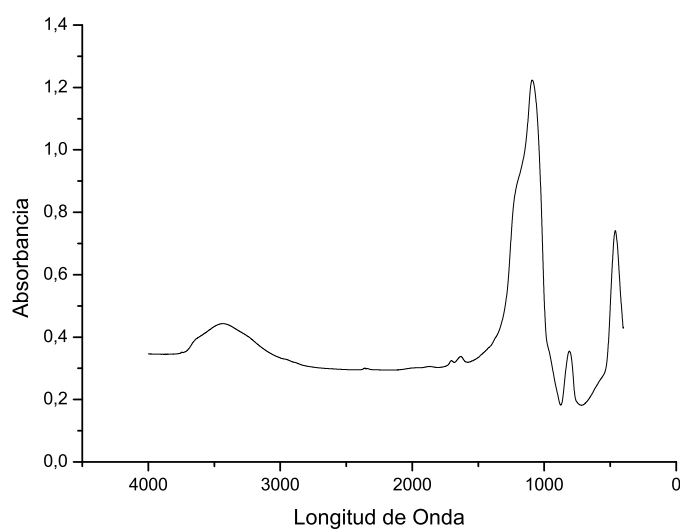


Figura 5.12: Análisis FTIR de la muestra GPTMS4.

En la muestra GPTMS4 se ha realizado 1 lavado con la intención de que en el análisis infrarrojo aparezca también la materia fisisorbida, pero se observa que el GPTMS es menos reactivo incluso que el APTES hasta lo que se ha venido observando. Como este resultado no tiene mucho sentido, hemos llegado a la conclusión de que gran cantidad de silano parece encontrarse fisisorbido al utilizar GPTMS. El grado de recubrimiento promedio teórico no llega de nuevo al 10 % de la superficie de las nanopartículas.

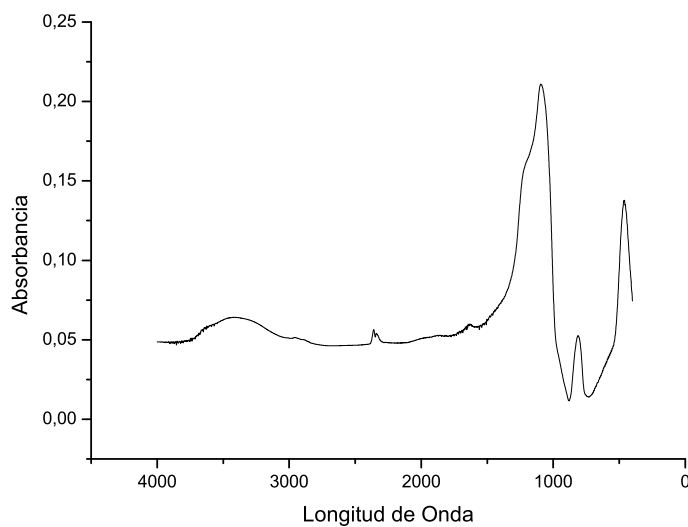


Figura 5.13: Análisis FTIR de la muestra GPTMS5.

Aumentando la concentración de silano (GPTMS5) utilizado tampoco aparece un resultado óptimo. Podemos decir que el GPTMS es mucho menos reactivo que el APTES en las condiciones estudiadas. No obstante, un incremento en la concentración inicial de GPTMS parece dar lugar a un cierto grado de recubrimiento mayor, pero los datos son muy dispares (tabla 5.2).

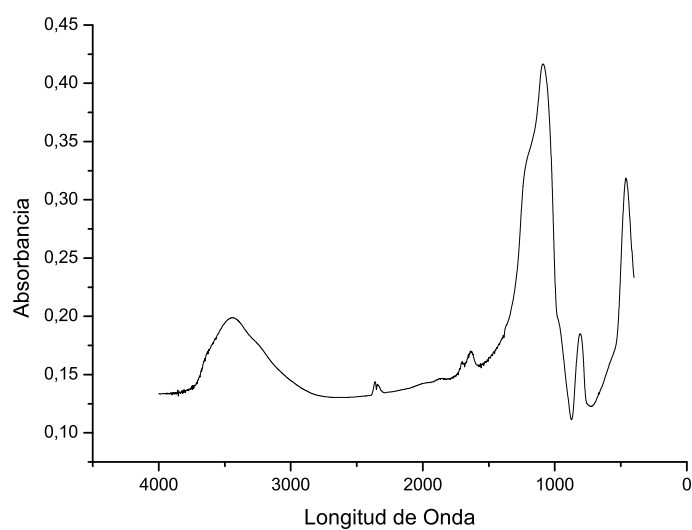


Figura 5.14: Análisis FTIR de la muestra GPTMS6.

La muestra preparada con largos tiempos de silanización (14 horas de agitación mecánica, GPTMS6) sigue sin ser satisfactorio, por lo que se pretende hacer un estudio cambiando el disolvente, pasamos de la acetona al etanol con el fin de conseguir un mejor resultado (GPTMS7).

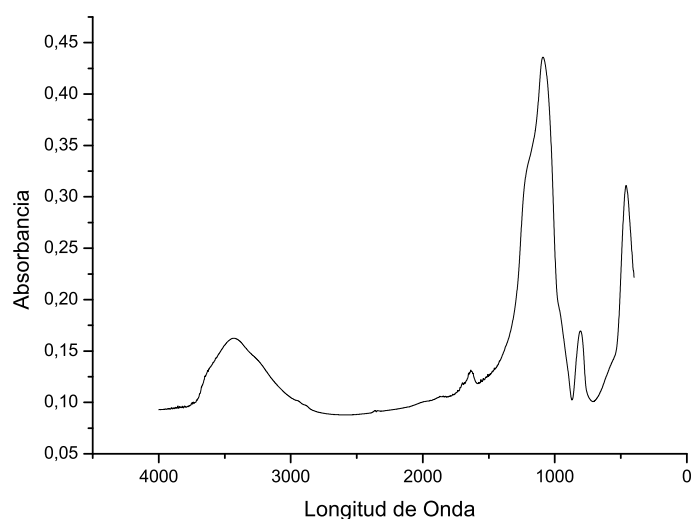


Figura 5.15: Análisis FTIR de la muestra GPTMS7.

Viendo la figura vemos que la reactividad baja, con un % de silano final de un 3 %. Nos disponemos a un análisis mediante TGA para obtener de una forma más precisa la cantidad de Silano que ha reaccionado con las nanopartículas, y validar el estudio semicuantitativo de FTIR (apartado 5.1).

5.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Según lo visto hasta ahora la cantidad de silano que ha recubierto la superficie de las nanopartículas presenta incertidumbre por la elevada dispersión de resultado. Por ello se dispone a realizar el estudio termogravimétrico. Se preparan muestras con un protocolo determinado pero sin tratar nanopartículas con silano. Con esto se verá la pérdida de masa producida en las nanopartículas en porcentaje. Por otro lado se prepararon muestras con el mismo protocolo y con un silano añadido. La pérdida de masa en este caso será la del silano. Si son comparadas en porcentaje ambas muestras se puede analizar el silano que hay en realidad.

El protocolo seguido en el TGA será siempre un barrido isoterma a 100°C durante 1 hora y luego ascenderá 10°C/min hasta llegar a los 800°C. El tramo isoterma a 100°C es implementado para la eliminación del agua o disolvente residual que haya podido permanecer después del secado en la estufa de las nanopartículas. En los análisis se han omitido las gráficas que corresponden a la parte isoterma puesto que la pérdida de masa corresponde al disolvente y es una cantidad poco significativa. Las tablas serán adjuntadas para facilitar el estudio de los datos 5.3.

5.2.1. Nanopartículas sin tratamiento superficial

Se presenta en primer lugar el perfil TGA de nanopartículas sin ningún tipo de tratamiento superficial.

	% GPTMS teórico	n° teórico de monocapas	% GPTMS real	% Silano anclado	n° de monocapas
GPTMS1	2,9	0,118	0,43	5	0,02
GPTMS2	9,1	0,394	0,56	6	0,02
GPTMS3	17	0,787	7,9	46,6	0,37
GPTMS4	17	0,787	1,6	9,4	0,07
GPTMS5	29	1,575	8,2	28,2	0,44
GPTMS7	29	1,575	2,97	10,2	0,16

Tabla 5.2: Análisis de GPTMS en el FTIR.

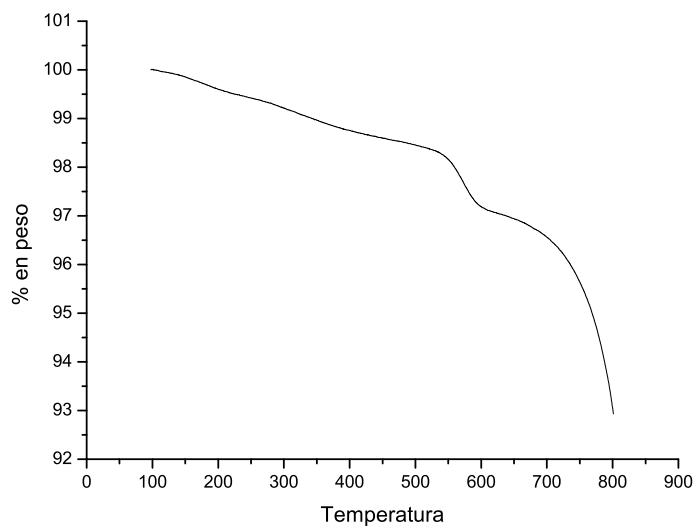


Figura 5.16: % peso de las nanopartículas sin tratamiento superficial en el tramo de 100-800°C.

Tomando los datos del TGA, se representan dichos datos para facilitar el estudio, como se ve en la figura

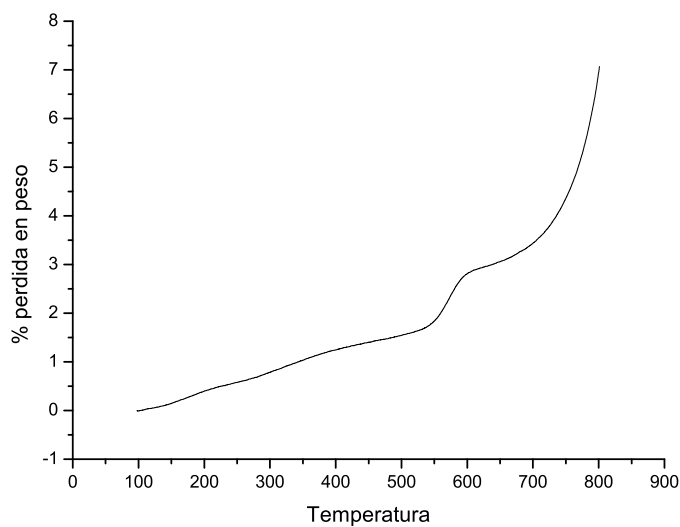


Figura 5.17: % pérdida peso de las nanopartículas sin tratamiento superficial en el tramo de 100-800°C.

Como se puede observar hay un descenso de la masa en torno

al 7 %, con una caída brusca entre 550 y 600°C correspondiente a deshidroxilación, como puede verse en la curva derivada.

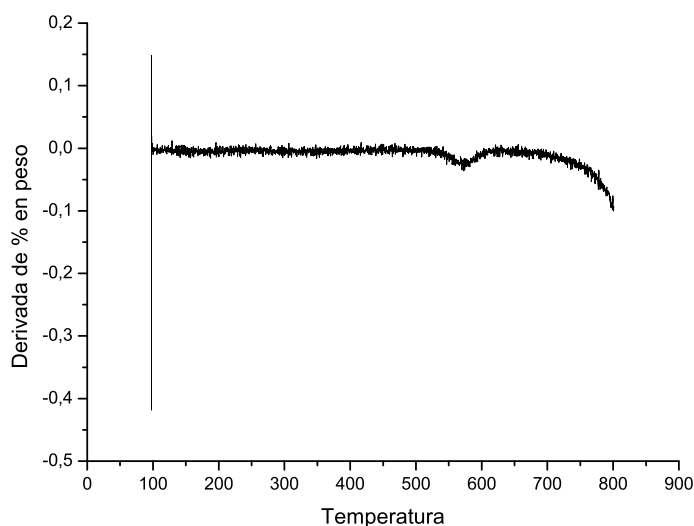


Figura 5.18: Derivada de la pérdida en peso de las nanopartículas sin tratamiento superficial en el tramo de 100-800°C.

Viendo la derivada descubrimos el punto más representativo en la pérdida de peso, en torno a los 590°C. Hasta 500°C la pérdida de peso está en torno a un 1,5 % (sobre el peso 'seco' obtenido a 100°C).

5.2.2. Nanopartículas+APTES sin lavado con acetona

Continúa el estudio con las nanopartículas con tratamiento superficial, en este caso APTES sin ningún lavado que haya eliminado el silano fisisorbido. Con esto la cantidad de materia eliminada debería ser mayor que en los casos en los que se ha realizado un lavado previo y por supuesto en el caso anterior, en el que no existía ningún tipo de tratamiento.

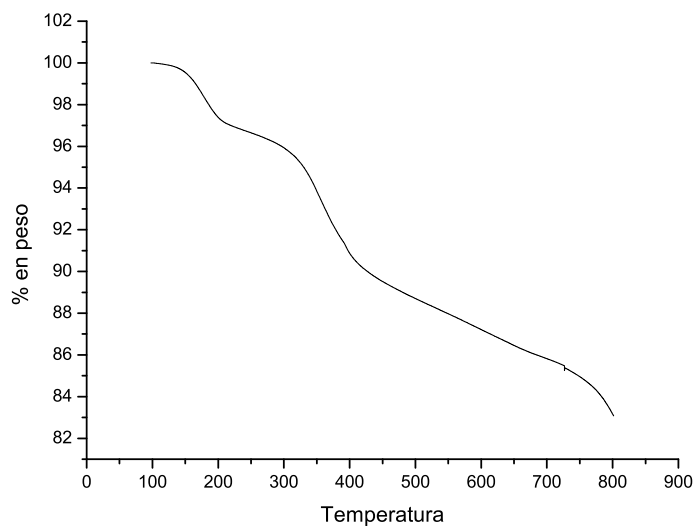


Figura 5.19: % peso de las nanopartículas con APTES9 en el tramo de 100-800°C.

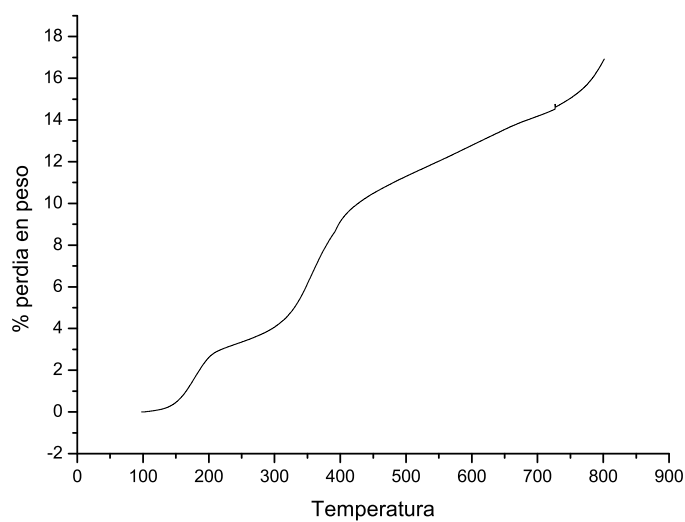


Figura 5.20: % pérdida peso de las nanopartículas con APTES 9 en el tramo de 100-800°C.

En la siguiente figura se puede observar más detalladamente la pérdida de peso porcentual, se distingue el tramo que comprende el aumento térmico de 100 a 800°C.

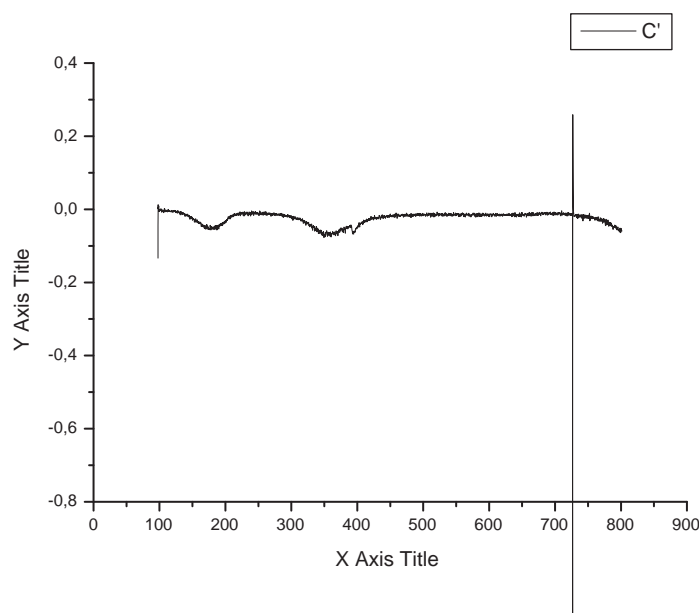


Figura 5.21: derivada de la pérdida en peso de las nanopartículas con APTES9 en el tramo de 100-800°C

El estudio de la derivada es importante puesto que en ella se representan los intervalos de pérdida de peso más relevantes. Es visto que los puntos más representativos de pérdida en peso están situados en las franjas de temperatura 180°C y 360°C respectivamente. La degradación del APTES ocurre probablemente a 360°C mientras que a 180°C se producirán degradaciones parciales (ej. formación de iminas) pues parece una temperatura demasiado elevada para ser causada por una pérdida brusca del disolvente de solvatación. La pérdida de peso hasta 600°C es de aproximadamente un 13 % (un 8,3 % en el intervalo 200-500°C).

5.2.3. Nanopartículas+APTES con lavado con acetona

Para el estudio es importante ver, la diferencia de pérdida de masa que existe con el caso anterior.

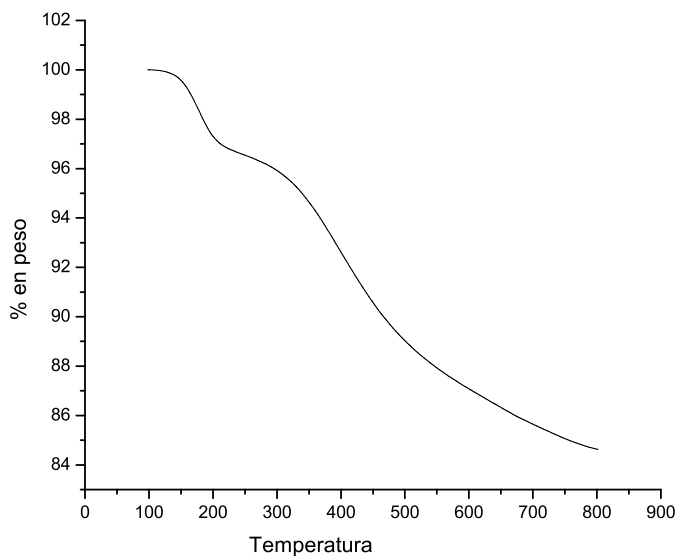


Figura 5.22: % peso de las nanopartículas con APTES10 en el tramo de 100-800°C.

En esta figura se puede observar que el % en peso desciende hasta el 85 % en peso aproximadamente.

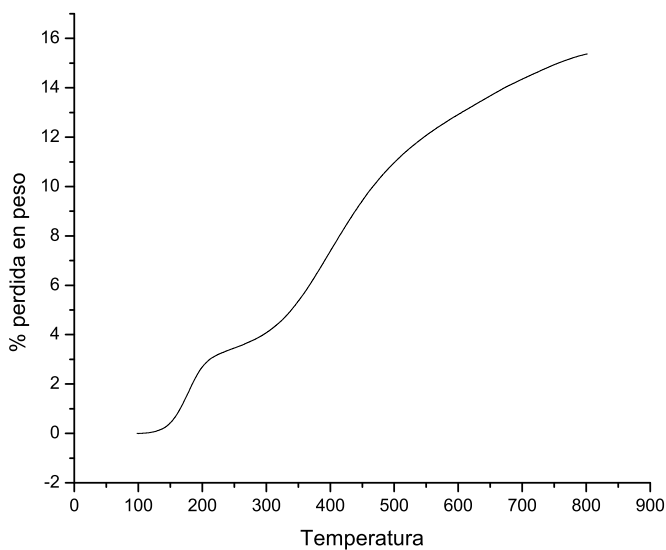


Figura 5.23: % pérdida peso de las nanopartículas con APTES10 en el tramo de 100-800°C.

En la figura siguiente 5.23 se puede apreciar mejor la cantidad de masa que se ha perdido en el experimento. Aunque es necesario observar la curva de la derivada en peso para saber exactamente en que régimen de temperaturas se produce la variación más influyente en la pérdida de peso. Se ve que la pérdida total en peso es muy similar en ambos casos, de lo que se deduce que existía una pequeña parte de agente de acoplamiento silano fisisorbido en las nanopartículas (en la tabla 5.3 se ve más fácilmente este dato), y que además el silano fisisorbido se degrada con igual facilidad que aquél quimisorbido. Por lo que podemos decir, que existe un recubrimiento de APTES en las nanopartículas de SiO_2 aceptable que era lo que se intentaba conseguir mediante el protocolo utilizado.

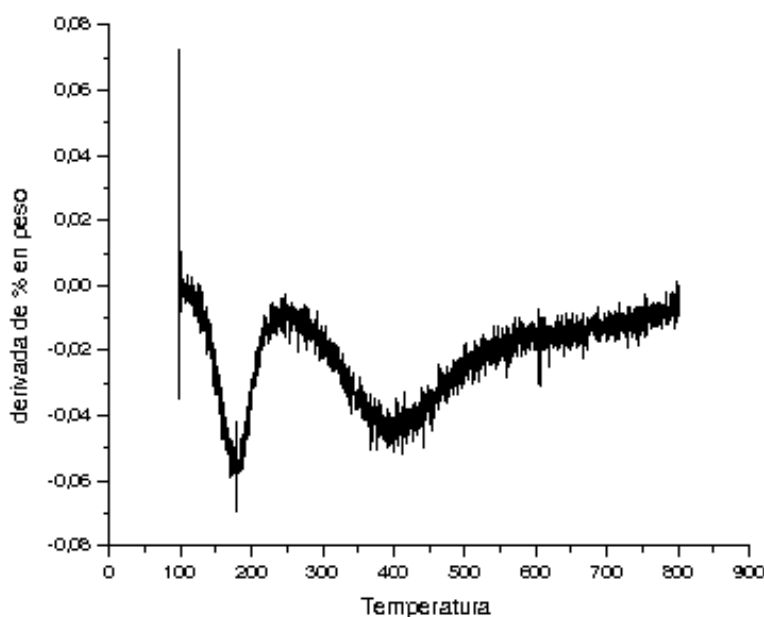


Figura 5.24: Derivada de la pérdida en peso de las nanopartículas con APTES10 en el tramo de 100-800°C.

En la figura 5.24 se presenta la curva de la derivada, en la que diferenciamos claramente dos pérdidas importantes de materia, a 180°C y 360°C aproximadamente. De forma similar a como hemos

comentado antes. La pérdida de peso en el intervalo 200-500°C vuelve a estar en torno al 8%, una ligera reducción respecto a la muestra sin lavar. En la figura 5.18 en la que no había presencia de APTES, la pérdida más notable era a unos 590°C.

5.2.4. Nanopartículas+GPTMS sin lavado con acetona

En este apartado comprobamos los resultados usando como agente de modificación superficial, el silano GPTMS.

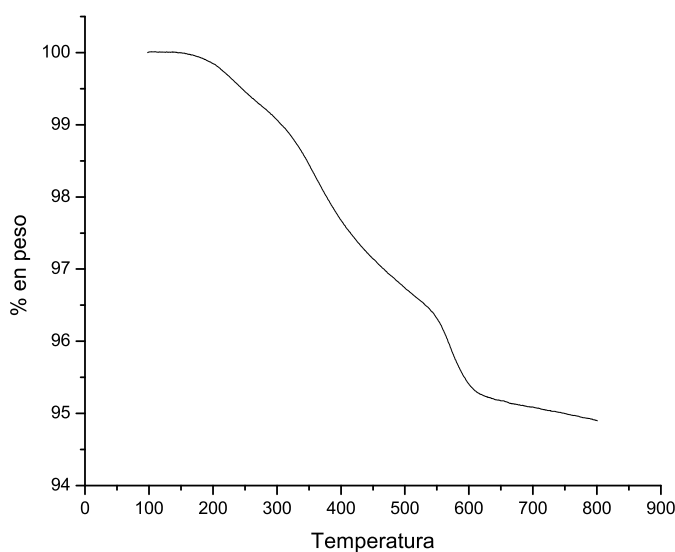


Figura 5.25: % peso de las nanopartículas con GPTMS8 en el tramo de 100-800°C.

En la figura que se muestra, se ve que la caída porcentual en peso no es muy significativa, en torno a un 5%. Además, el patrón de degradación es claramente diferente al del APTES.

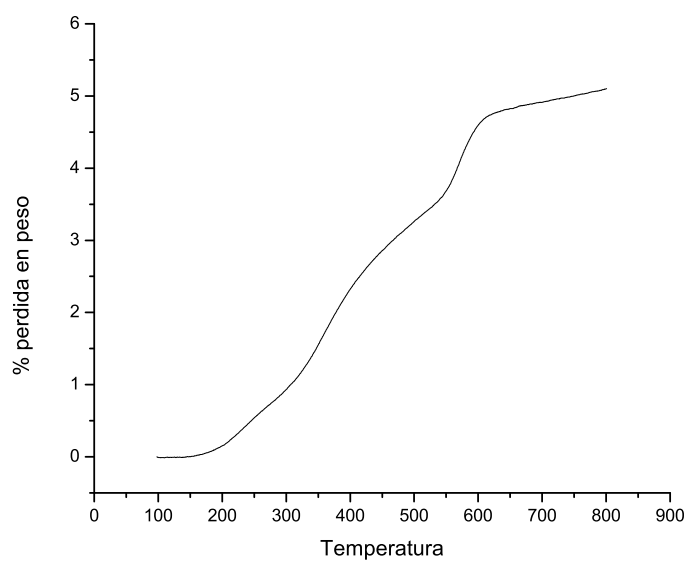


Figura 5.26: % pérdida peso de las nanopartículas con GPTMS8 en el tramo de 100-800°C.

La pérdida de peso es además más gradual. En la curva derivada de pérdida de peso se observan pico a 200°C, 350°C y 580°C aproximadamente. La pérdida de peso total entre 200 y 600°C es de algo más del 4,5%.

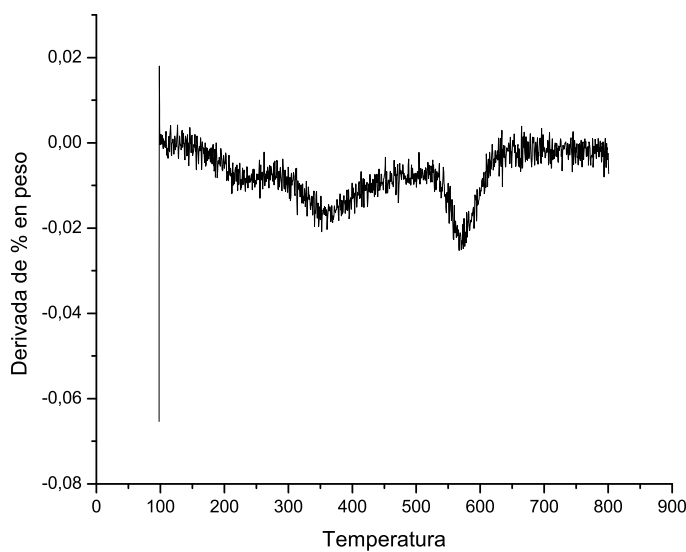


Figura 5.27: Derivada de la pérdida en peso de las nanopartículas con GPTMS8 en el tramo de 100-800°C.

5.2.5. Nanopartículas+GPTMS con lavado con acetona

Como ocurría con el APTES, hay que ver la importancia de realizar un lavado de las nanopartículas recubiertas, con el fin de eliminar impurezas y GPTMS fisisorbido para conseguir un recubrimiento lo más homogéneo posible. Para ello analizamos los resultados usando GPTMS aplicándole un lavado con acetona.

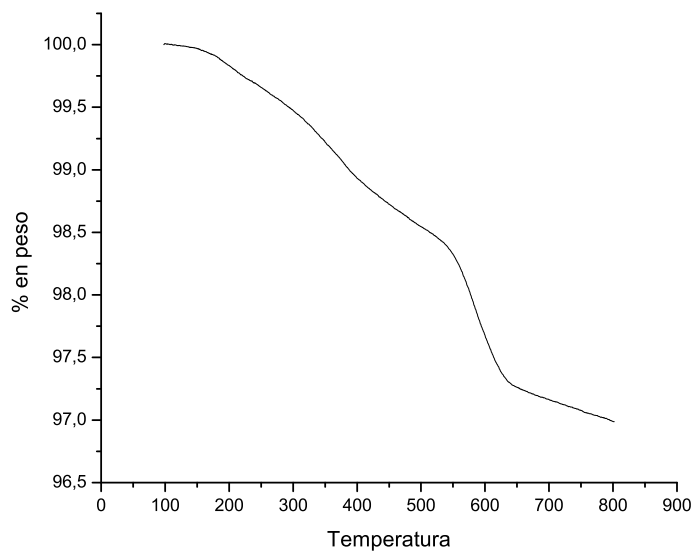


Figura 5.28: % peso de las nanopartículas con GPTMS9 en el tramo de 100-800°C.

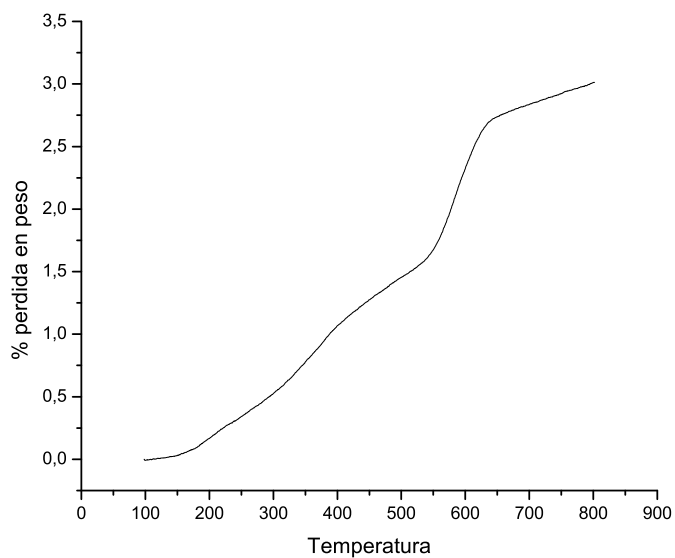


Figura 5.29: % pérdida peso de las nanopartículas con GPTMS9 en el tramo de 100-800°C.

El porcentaje de pérdida en peso es claramente menor al del caso anterior (GPTMS sin lavado con acetona), aunque en este

caso la pérdida es menor debido a la desaparición de todo el silano fisisorbido durante el lavado con acetona. Entre 200 y 650°C se observa una pérdida de peso de aproximadamente 2,5%.

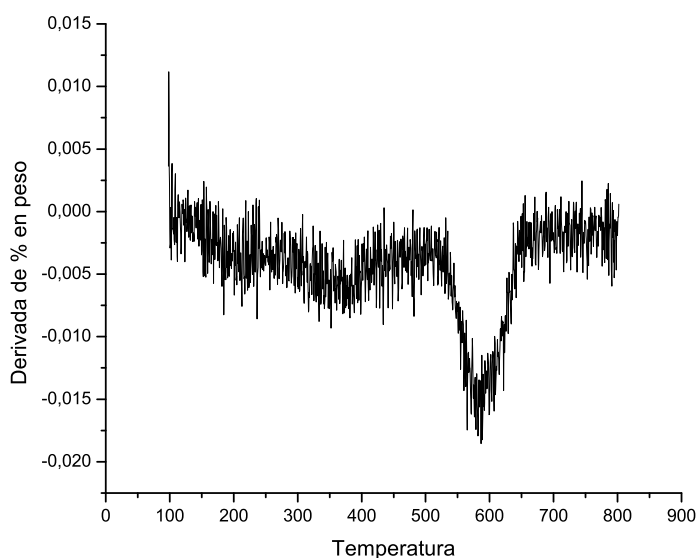


Figura 5.30: Derivada de la pérdida en peso de las nanopartículas con GPTMS9 en el tramo de 100-800°C.

En el intervalo 200-500°C (zona de probable pérdida de la materia orgánica) la pérdida de peso es respectivamente de 3,2% y 1,3% para las muestras sin y con lavado. Viendo la derivada se puede observar que los mínimos de temperatura más representativos en la figura se corresponden con los de la figura de la derivada anterior 5.27, aunque desplazadas unos 10-20°C a mayor temperatura.

A continuación se muestra una tabla intercomparativa de todos los datos obtenidos en el análisis del TGA.

Muestra	peso inicial (mg)	% p.peso 100°C isoterma	peso tras 1h. 100°C (mg)	% p. peso 200-500°C	% p. peso TOTAL
NP sin tratamiento	6,88	2,79	6,69	1	9,86
APTES(sin lavado)	10,76	2,59	10,48	8,3	19,51
APTES(con lavado)	11,73	2,19	11,47	8	17,56
GPTMS(sin lavado)	7,09	1,08	7,02	3,2	6,18
GPTMS(con lavado)	8,56	1,93	8,4	1,3	4,93

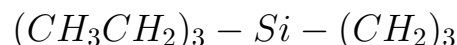
Tabla 5.3: Tabla con los resultados del TGA.

Como se ve en el caso de APTES existe un mayor recubrimiento de las nanopartículas que cuando es usado el GPTMS como agente de acoplamiento. Por ello es posible decir que el recubrimiento es mucho más homogéneo en el caso del APTES. La realización de un lavado no parece alterar el recubrimiento con APTES, tal vez debido a la poca eficacia de un sólo lavado. Con GPTMS, además de un recubrimiento menor, aproximadamente la mitad del silano parece estar sólo débilmente fisiorbido.

5.2.6. Comparativa de resultados entre FTIR y TGA.

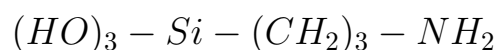
Atendiendo a los resultados obtenidos tanto para el FTIR como el TGA, se analizan para conseguir una correlación entre ambos.

APTES.



con un $P_m = 221g/mol$.

APTES hidrolizado.



con un $P_m = 138g/mol$.

La pérdida teórica máxima de APTES obtenida será de $58g/mol$ (degradación de la parte orgánica). Se comparará la misma muestra para el FTIR y para el TGA, en este caso el APTES5. Como se vio el % APTES en el FTIR era 23,6% (tabla 5.1), hay que

compararlo con el obtenido en el TGA.

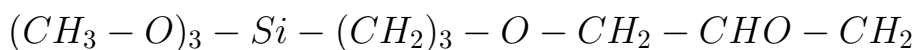
$$\%APTES \text{ (degradación TGA)} = 8,3 \%$$

$$\%APTES \text{ real} = 8,3 \cdot \frac{138}{58} = 19,75 \%$$

Descartando el 1 % de SiO_2 en el rango de temperaturas de 100 a 500°C se obtiene un 7,3 % de modo que

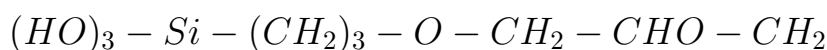
$$\%APTES_{real}(TGA) = 7,3 \cdot \frac{138}{58} = 17,37 \%$$

GPTMS.



con un $P_m = 237g/mol$.

GPTMS hidrolizado.



con un $P_m = 195g/mol$.

La pérdida teórica de GPTMS obtenida será de $115g/mol$. Se comparará la misma muestra para el FTIR y para el TGA, en este caso el GPTMS5. Como se vio el % GPTMS en el FTIR era 8,2 % (tabla 5.2), hay que compararlo con el obtenido en el TGA.

$$\%GPTMS \text{ (degradación TGA)} = 3,2 \%$$

$$\%GPTMS \text{ real} = 3,2 \cdot \frac{195}{115} = 5,42 \%$$

Descartando el 1 % de SiO_2 en el rango de temperaturas de 100 a 500°C se obtiene un 2 % de modo que

$$\%GPTMS_{real}(TGA) = 2,2 \cdot \frac{195}{115} = 3,73 \%$$

5.3. ANÁLISIS DEL GRADO DE CURADO

Se ha comprobado si el grado de curado que se ha alcanzado con las muestras ya preparadas con y sin refuerzos de nanopartículas es el mismo. Para comprobarlo hay que fijarse en las longitudes de onda 4500 y 4900 cm^{-1} correspondientes a la banda epoxi y amina respectivamente. De forma cualitativa, no se observa en ningún caso presencia de resina ni endurecedor, luego la presencia de la nanopartículas no parece influenciar el grado de curado alcanzado con el protocolo empleado, como era de prever.

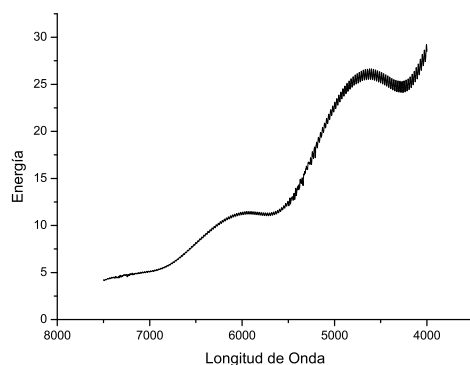


Figura 5.31: Análisis FTIR. Background

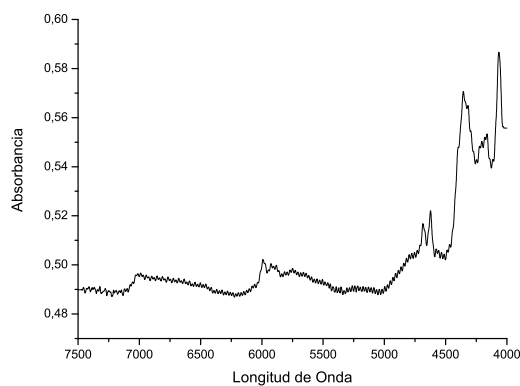


Figura 5.32: Análisis FTIR. EP10+PA

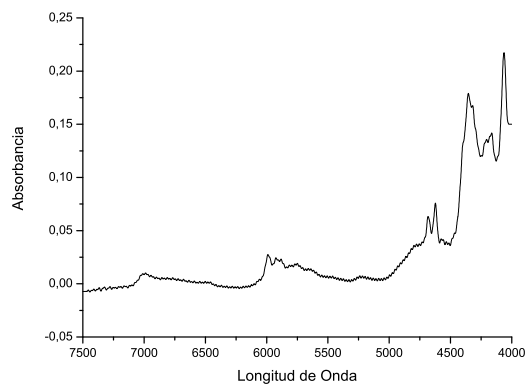


Figura 5.33: Análisis FTIR. EP10U+PA

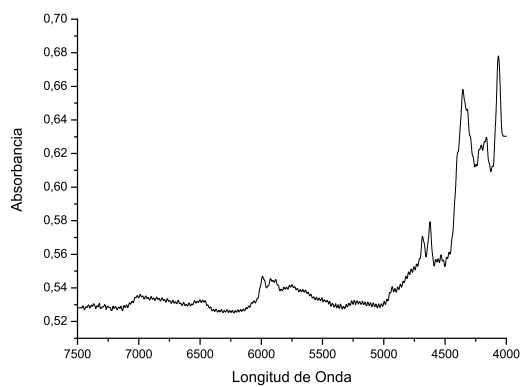


Figura 5.34: Análisis FTIR. EP20+PA

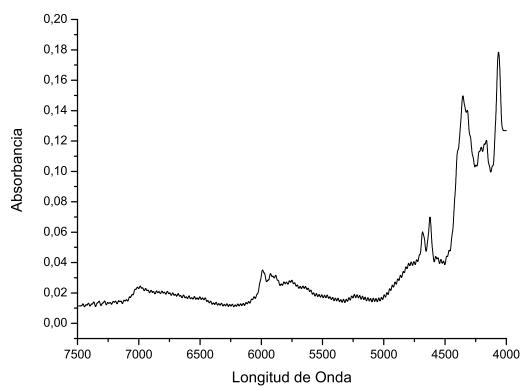


Figura 5.35: Análisis FTIR. EP20U+PA

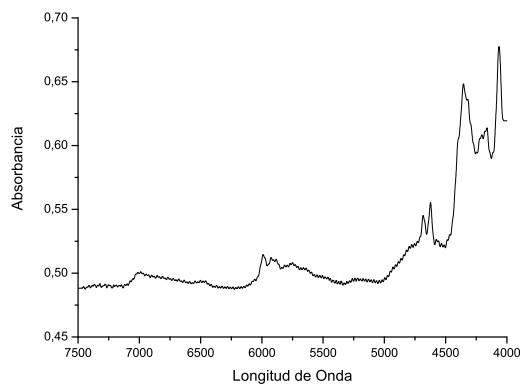


Figura 5.36: Análisis FTIR. EP+PA

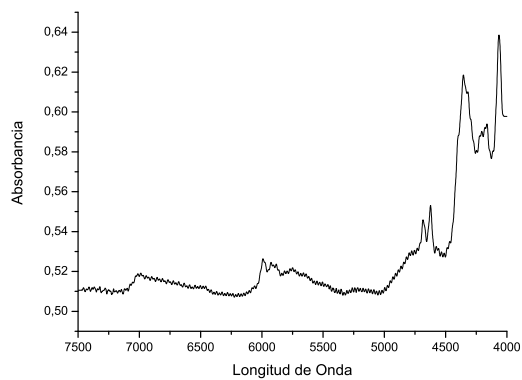


Figura 5.37: Análisis FTIR. EP+PA10

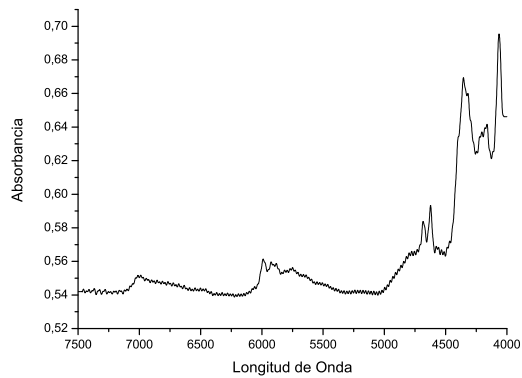


Figura 5.38: Análisis FTIR. EP+PA10U

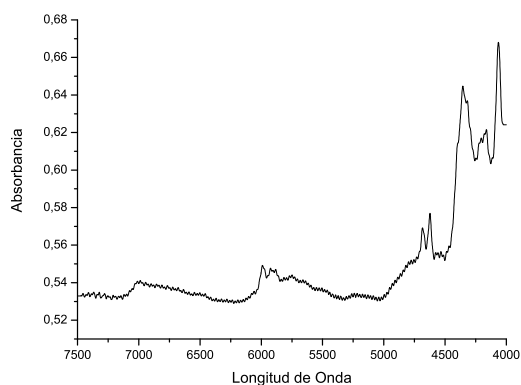


Figura 5.39: Análisis FTIR. EP+PA20

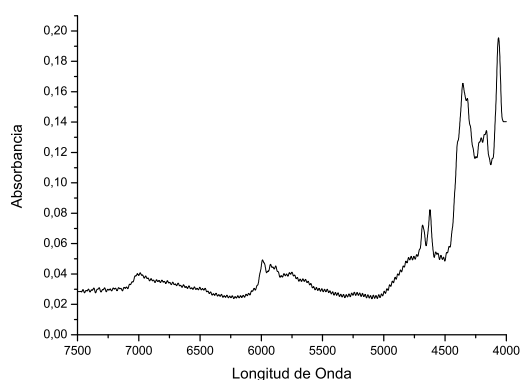


Figura 5.40: Análisis FTIR. EP+PA20U

5.4. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se presentarán resultados de muestras preparadas con nanopartículas dispersas bien en el DGEBA (EPXX-PA, XX % de nanopartículas en todo el sistema) bien en el PAMS (EP-PAXX, XX % de nanopartículas en todo el sistema). Todos los resultados se refieren a nanopartículas sin tratar. Se han preparado muestras en las que las nanopartículas se habían modificado superficialmente con el protocolo optimizado en el apartado anterior (con APTES si se dispersaban en DGEBA y con GPTMS si lo hacían

en PAMS) pero no han podido ser observados al microscopio. De todas las cápsulas de DSC se van a tomar una de cada muestra para romperla fragilmente (ayudándose de N_2) y poder así ver la superficie de ruptura en el SEM. En un principio se iban a usar 2 pinzas, pero debido a la dificultad de la ruptura se decidió finalmente fracturar las probetas con ayuda de un alicate para conseguir unas superficies de fractura óptimas.

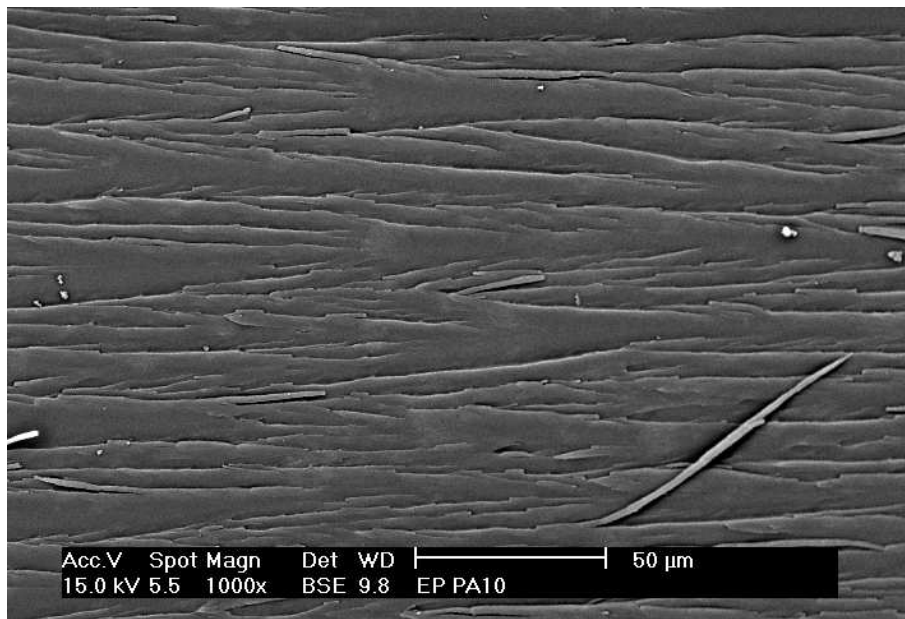


Figura 5.41: Micrografía 1 de la muestra EP+PA10

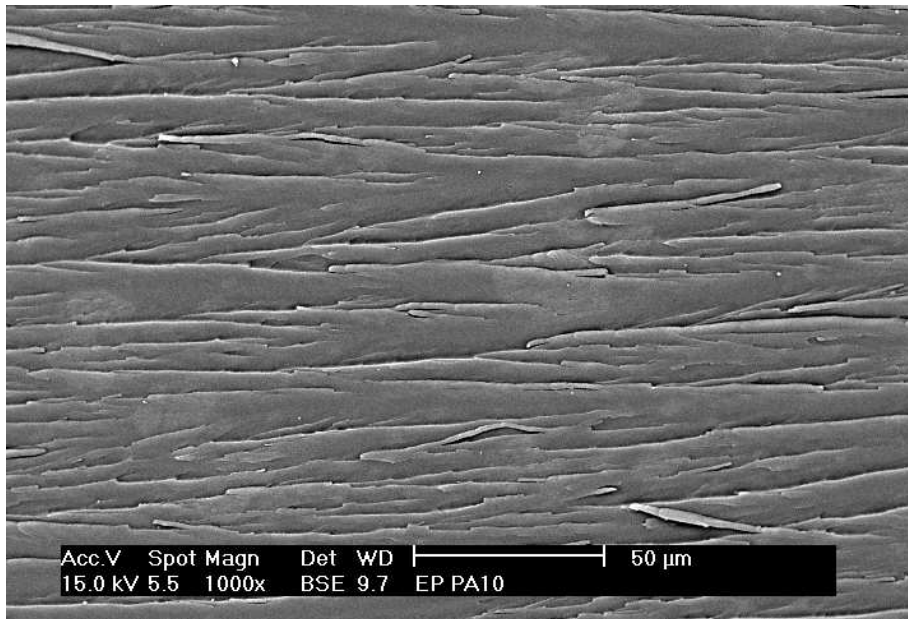


Figura 5.42: Micrografía 2 de la muestra EPPA10

Por análisis EDAX, dentro del dominio tenemos que el C 70,2 %, O 12,4 % y Si 16,4 % fuera del dominio tenemos que el C 82,6 %, O 7,34 % y el Si 10 %. Es decir, confirmamos la presencia cualitativamente de agregados de SiO_2 de grandes dimensiones.

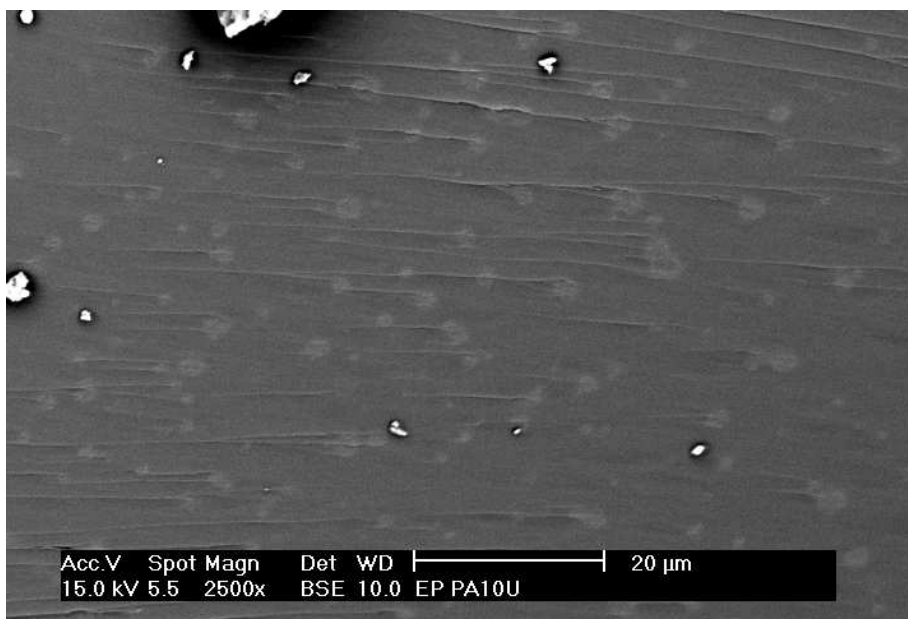


Figura 5.43: Micrografía de la muestra EP+PA10U

Si analizamos una muestra donde la dispersión se facilitó sonicando (muestras con el sufijo U), viendo el tamaño de los aglomerados de silano de una zona en concreto, se calcula el tamaño promedio de estos, y notamos que tienen un diámetro de 7,29 micras, sensiblemente menor que el de la muestra sin sonicar. Dado que el tamaño medio de las nanopartículas de SiO_2 es de 7nm vemos que los aglomerados formados son bastante grandes. Esto no quita que se haya conseguido una dispersión bastante óptima si se compara con la muestra sin sonicar. Dentro del dominio tenemos que el C 71,2 %, O 11,2 % y Si 17,6 % fuera del dominio tenemos que el C 76,8 %, O 9,2 % y el Si 14 %.

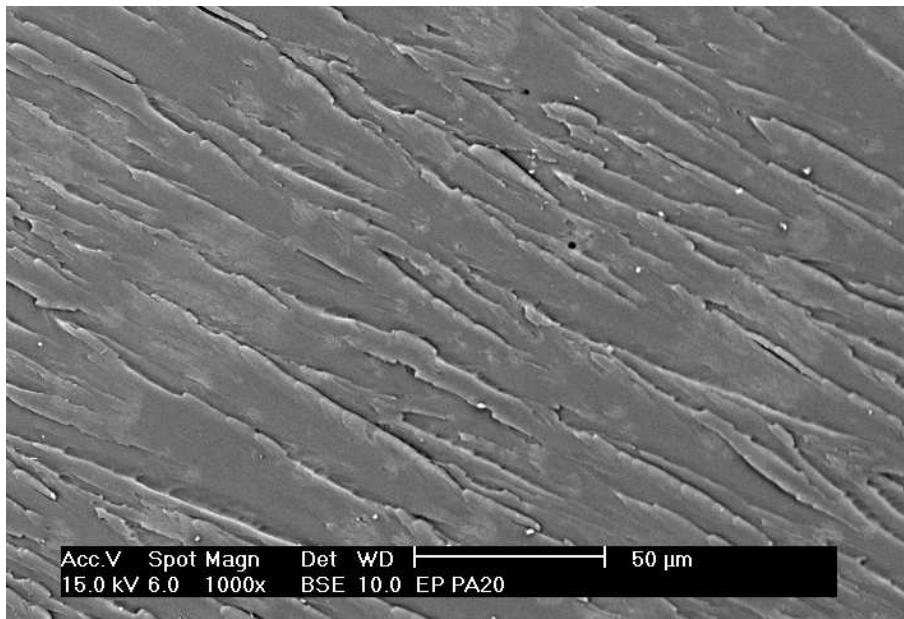


Figura 5.44: Micrografía de la muestra EP+PA20

Al incrementar el % de nanopartículas al 2 % (EP+PA20) el tamaño de los agregados aumenta sensiblemente. Dentro del dominio tenemos que el C 70,6 %, O 12,7 % y Si 16,6 % fuera del dominio tenemos que el C 78,14 %, O 8,4 % y el Si 13,5 %.

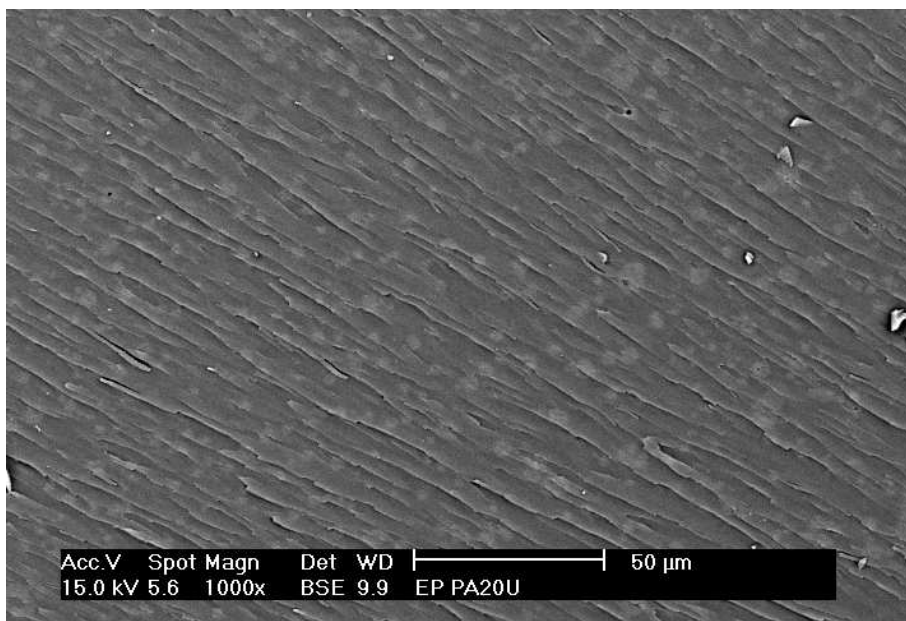


Figura 5.45: Micrografía de la muestra EP+PA20U

Sin embargo la sonicación consigue también aquí una dispersión mucho más fina (EP+PA20U). En esta muestra atendiendo al tamaño medio de los aglomerados se encuentra un tamaño algo mejor que en la figura 5.44, con un tamaño promedio de 4,93 micras. En este caso la concentración de silano es del 2%, el doble que en dicho caso, aunque la dispersión bajo las mismas condiciones ha sido más satisfactoria. Dentro del dominio tenemos que el C 72,1 %, O 14,3% y Si 13,6 % fuera del dominio tenemos que el C 82 %, O 4,5 % y el Si 13,3 %.

A continuación se presentan micrografías de muestras en las que las nanopartículas se dispersan en el componente DGEBA.

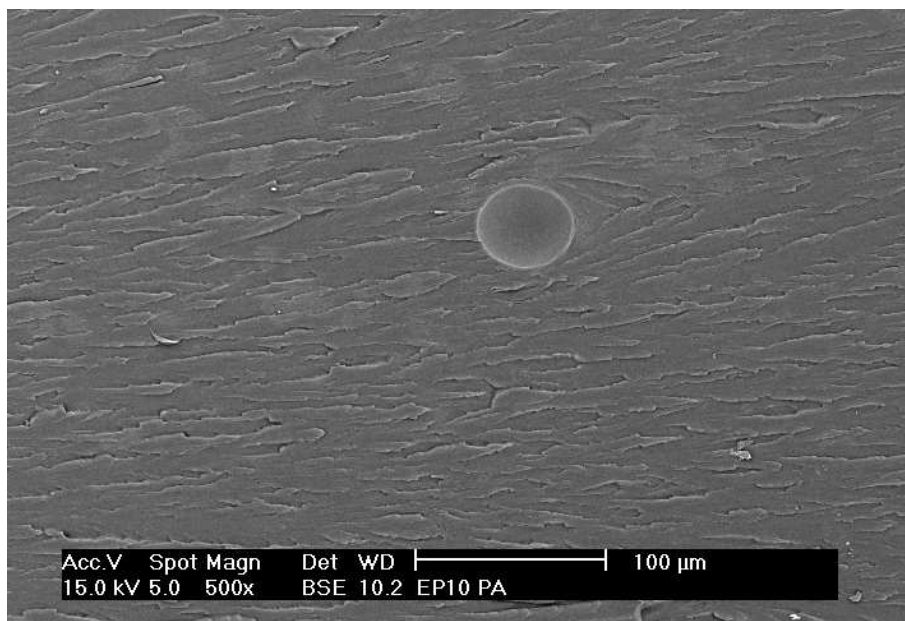


Figura 5.46: Micrografía 1 de la muestra EP10+PA

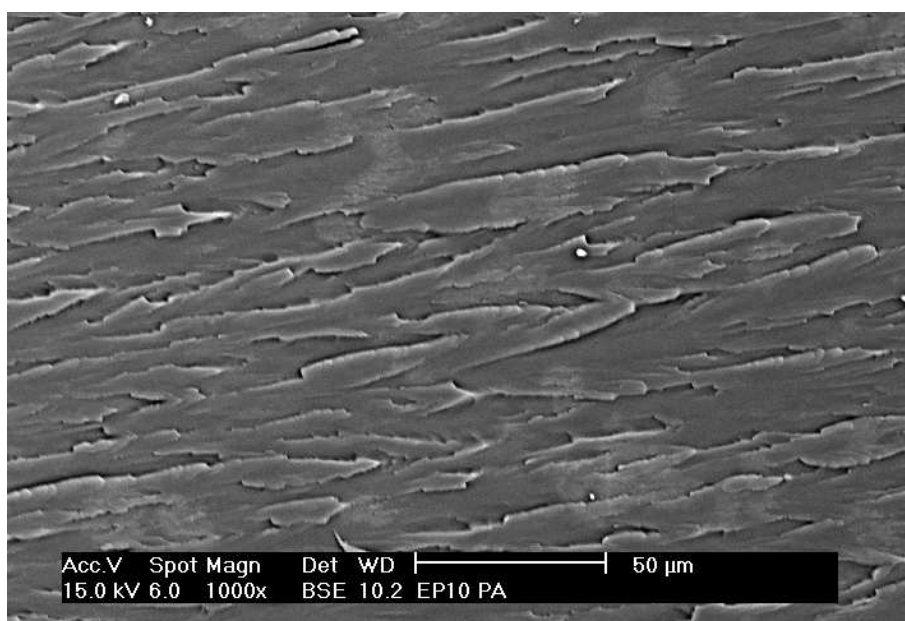


Figura 5.47: Micrografía 2 de la muestra EP10+PA

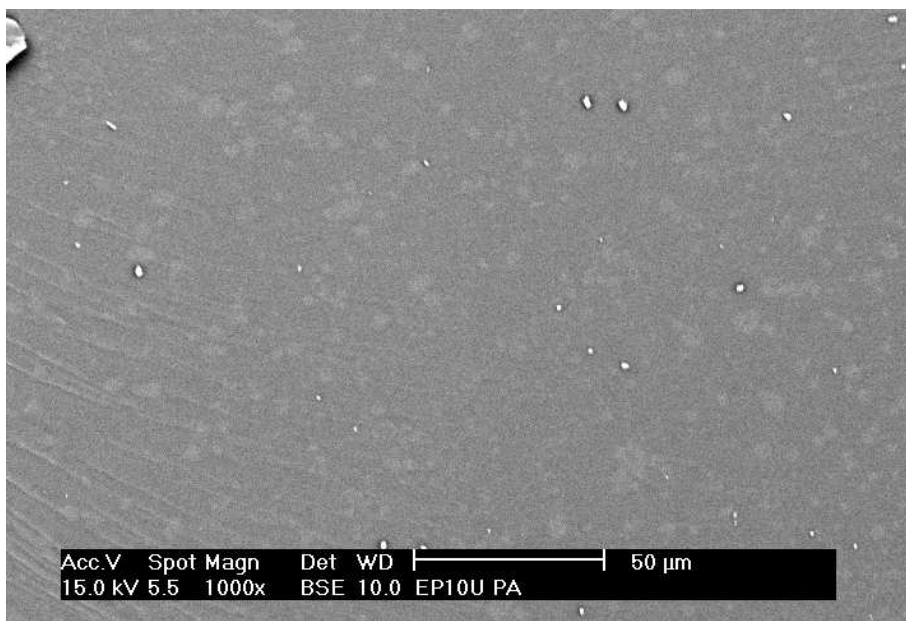


Figura 5.48: Micrografía de la muestra EP10U+PA

En la muestra sonicada (EP10U-PA), el tamaño promedio de los aglomerados en este caso son de 7,14 micras, es muy similar en el que la concentración final de nanopartículas se encontraba al 1 %, aunque dispersadas en el endurecedor (PAMS). Dentro del dominio tenemos que el C 77,4 %, O 12,4 % y Si 10,2 % fuera del dominio tenemos que el C 81 %, O 10,3 % y el Si 8,8 %.

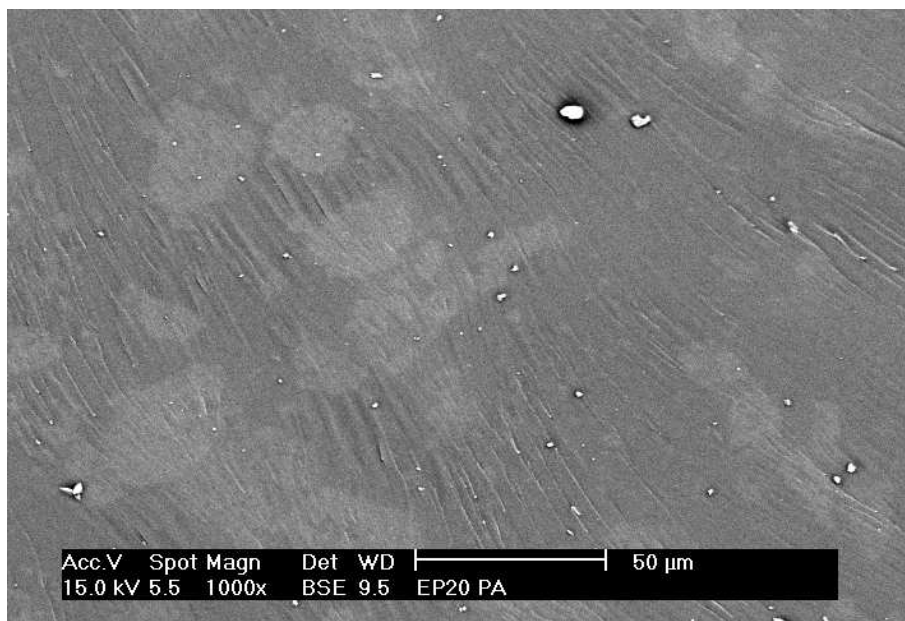


Figura 5.49: Micrografía de la muestra EP20+PA.

Al incrementar al 2% de nanopartículas, la dispersión es muy mala. Dentro del dominio tenemos que el C 72,75%, O 18% y Si 9,2% fuera del dominio tenemos que el C 78,3%, O 16,3% y el Si 5,4%

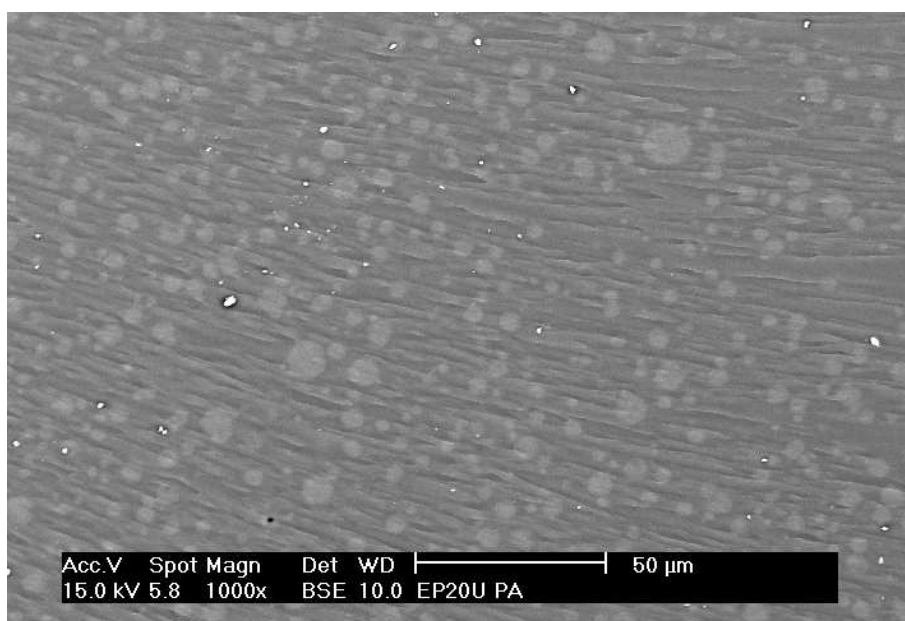


Figura 5.50: Micrografía de la muestra EP20U+PA

Sin embargo, en la muestra sometida a sonicación con un 2 % de sílice (EP20U-PA), en este caso da como resultado unos aglomerados con un tamaño medio de 5,28 micras, al igual que en el caso anterior con la sílice dispersada al 2 % aunque en el endurecedor, se obtiene un mejor resultado que cuando la cantidad de sílice es menor. Dentro del dominio tenemos que el C 70,71 %, O 13,8 % y Si 15,5 % fuera del dominio tenemos que el C 78 %, O 10,6 % y el Si 11,3 %.

5.5. DEGRADACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES.

En este apartado se realiza el estudio de degradación de los nanocomposites sometido a TGA. El protocolo de actuación será el mismo que se usó en el apartado 5.2 (Isothermo a 100°C durante 1 hora y de 100 a 800°C).

5.5.1. DGEBA+PAMS sin nanopartículas

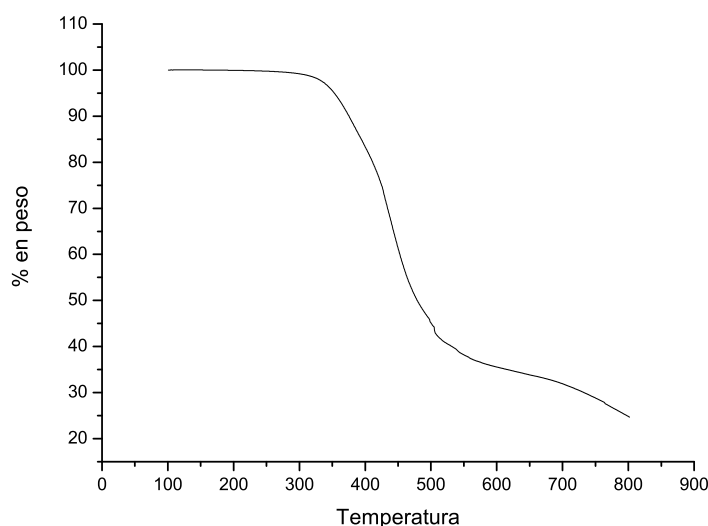


Figura 5.51: % peso del nanocomposite sin nanopartículas en el tramo 100-800°C.

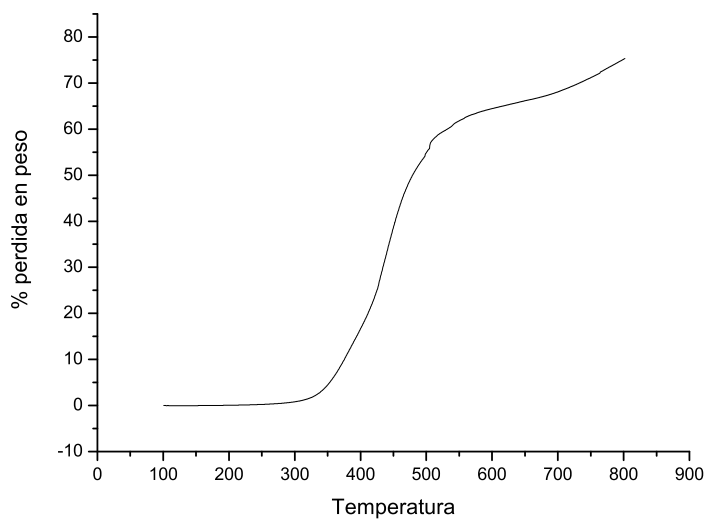


Figura 5.52: % pérdida en peso del nanocomposite sin nanopartículas en el tramo 100-800°C.

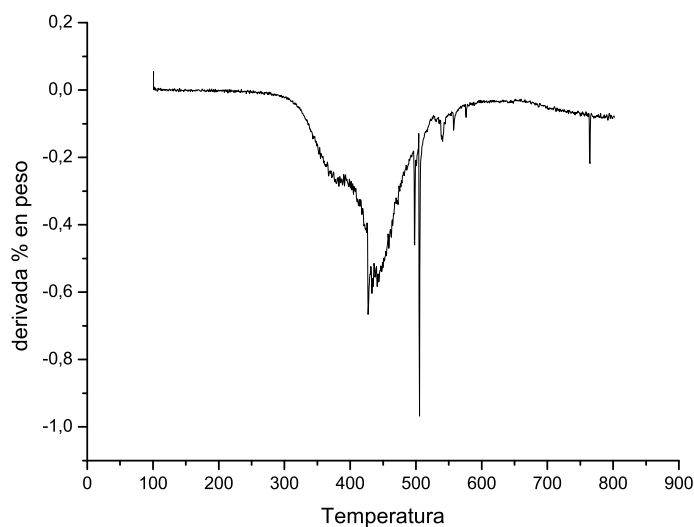


Figura 5.53: Derivada del % en peso del nanocomposite sin nanopartículas en el tramo 100-800°C.

En las figuras de 5.51 a 5.53 se observa la degradación del DGEBA+PAMS sin nanopartículas, es necesario tomar esta referencia para ver la influencia de las nanopartículas en la degrada-

ción de las muestras en las que se ha insertado nanopartículas, ya sea en la resina o en el endurecedor. Como se ve, la pérdida más importante comienza aproximadamente a los 300°C y termina en los 600°C. La masa cae en torno a un 65 %, una degradación por otra parte esperada en este tipo de material.

5.5.2. DGEBA+PAMS con nanopartículas funcionalizadas en el DGEBA

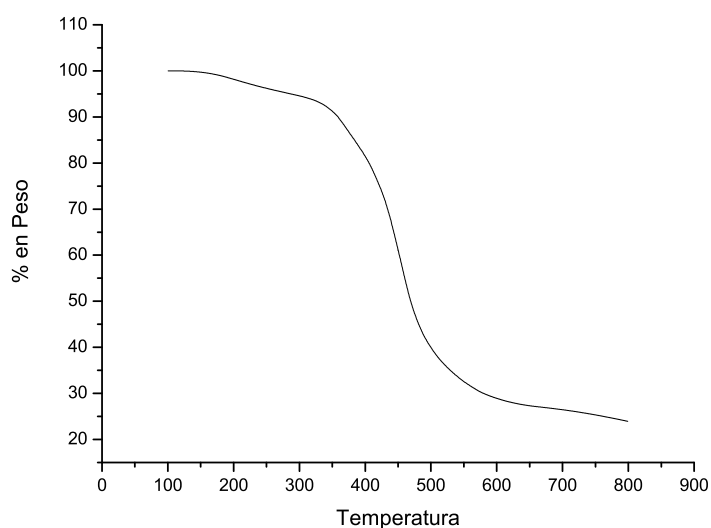


Figura 5.54: % peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en DGEBA en el tramo 100-800°C.

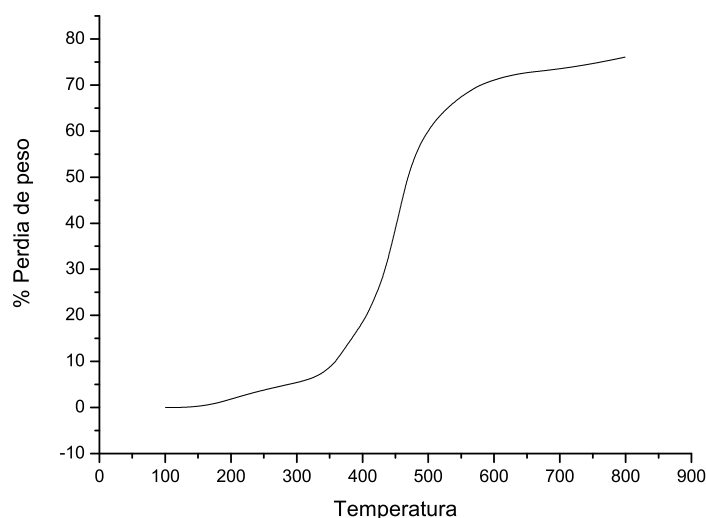


Figura 5.55: % pérdida en peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en DGEBA en el tramo 100-800°C.

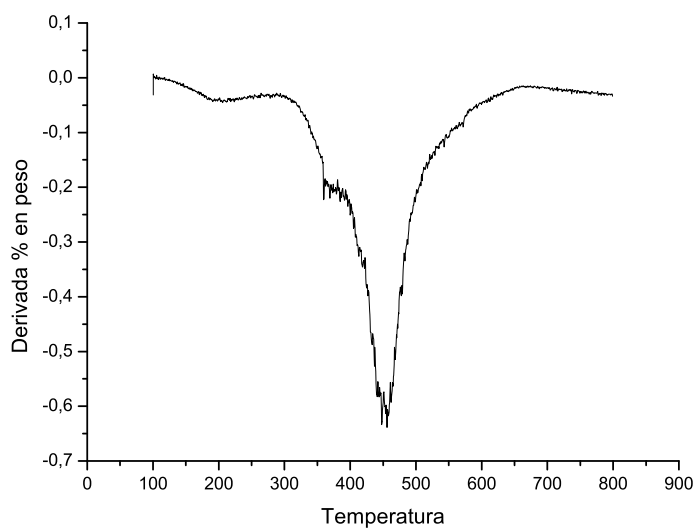


Figura 5.56: Derivada del % en peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en DGEBA en el tramo 100-800°C.

De las figuras 5.54 a 5.56 se pueden comparar con las del caso anterior, notando que el rango de temperaturas en los que comienza la degradación más importante es aproximadamente el mismo,

va de los 300°C hasta los 600°C. El comienzo de la degradación parece ocurrir a menor temperatura ($\simeq 180^\circ\text{C}$ frente a más de 300°C para el termoestable sin NP). No obstante, en la muestra con nanopartículas la pérdida de peso en el isoterma inicial (100°C) es también mucho mayor (2% frente a 0,6% sin nanopartículas), y no puede atribuirse a fenómenos degradativos. Creemos por tanto, que esta pérdida de peso temprana se debe más bien a restos de disolvente no eliminados en la etapa de destilación. Si se comparan las curvas derivadas, el resultado es el contrario: el pico de degradación máxima se desplaza a 20°C con respecto a la muestra sin nanopartículas, aunque no lo consideramos un cambio muy significativo.

5.5.3. DGEBA+PAMS con nanopartículas funcionalizadas en el PAMS

Las figuras de 5.57 a 5.59 se observa una pequeña variación con respecto a los casos anteriores. Se aprecia que la degradación principal se encuentra en torno a los 250°C y al igual que antes, llega hasta aproximadamente los 600°C. También aquí la degradación empieza aparentemente antes pero se puede explicar por los mismos motivos. El pico máximo de degradación aparece en torno a 420-430°C.

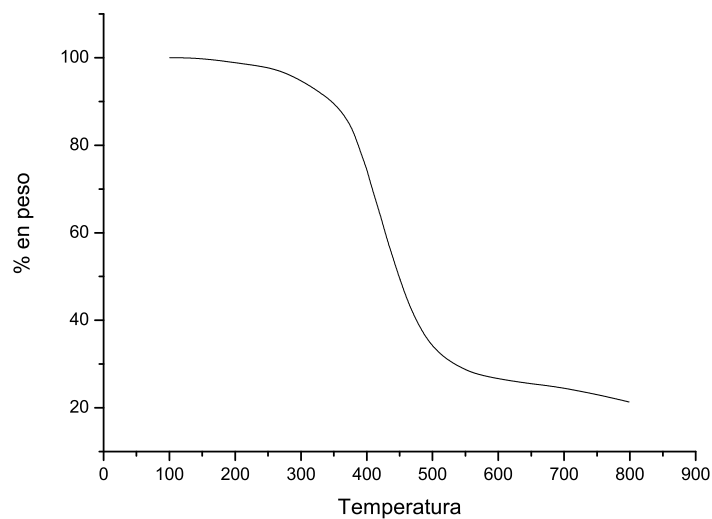


Figura 5.57: % peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en PAMS en el tramo 100-800°C.

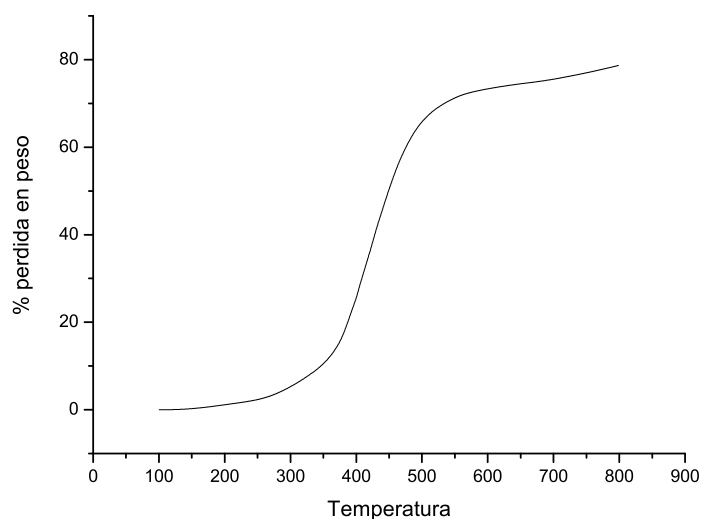


Figura 5.58: % pérdida en peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en PAMS en el tramo 100-800°C.

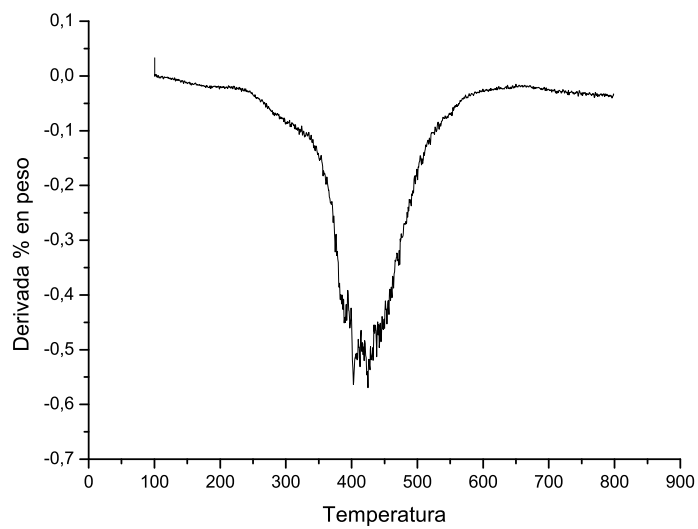


Figura 5.59: Derivada del % en peso del nanocomposite con nanopartículas tratadas superficialmente injertadas en PAMS en el tramo 100-800°C.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

- La silanización con el APTES hidrolizado en medio ácido conduce a un mejor recubrimiento de las nanopartículas. Hasta un 50-80 % de silano consigue anclarse o bien fisisorberse en las NP. Se llegan a alcanzar recubrimientos aparentes del orden de lo que correspondería a una monocapa.
- Por el contrario, el GPTMS no es un buen agente de recubrimiento en las condiciones analizadas, y no se observa relación alguna entre el grado de recubrimiento y factores como el tiempo de reacción o la concentración inicial del silano.
- En el protocolo se definió la práctica de un lavado de las nanopartículas tratadas, puesto que elimina una cantidad importante de silano fisisorbido.
- Mediante TGA se observan grados de recubrimiento que pueden llegar a ser un 50 % menores que por FTIR, aunque las tendencias son las mismas.
- La presencia de NP en ambos componentes (DGEBA y PAMS) hasta un 2 % en peso no altera el proceso de curado. Tampoco se observan grandes diferencias en el perfil de degradación térmica.
- Viendo las micrografías del SEM, se puede decir que la dispersión empleando el ultrasonido es mucho más uniforme que

con la agitación mecánica convencional. Se da la circunstancia de que el tamaño aparente en las regiones ricas en sílice disminuye al pasar del 1 % de NP al 2 % en nanopartículas.

Capítulo 7

TRABAJO FUTURO

Como trabajos futuros para este proyecto se plantean las siguientes tareas:

- Dado que el SEM por motivos de traslado no ha estado disponible para analizar las muestras tratadas superficialmente, sería interesante ver in situ la dispersión de las NP de SiO_2 . Tratadas superficialmente.
- Si se hubiese conseguido una buena dispersión de las nanopartículas, sería muy interesante también hacer un estudio de las propiedades mecánicas del material, inicialmente mediante DMTA. Con él se conseguiría determinar el límite elástico y la tensión de relajación. También sería aconsejable analizar la transparencia óptica de las muestras. Dicho estudio de propiedades no se ha realizado al no conseguirse en unos casos una buena dispersión y en otros no disponer de datos que confirmen la distribución de las NP en el material, tal y como se ha expuesto en el punto anterior.
- Podría explorarse la dispersión de NP en sistemas epoxi-amina más convencionales en los que ambos componentes sean totalmente miscibles.

Bibliografía

- [1] Miguel D. Ballesteros López. *Dispersión de Nanorefuerzos Modificados en Matrices Termoestables Mediante Ultrasonidos*. 2007.
- [2] J. C. Cabanelas. *Polisiloxanos Reactivos, Agentes de Compatibilización y Curado*. PhD thesis, Universidad Carlos III de Madrid, 2000.
- [3] Guido Kickelbick. *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale, 83-104*. Polymer science, 2003.
- [4] Jean-Pierre Pascault. *Thermosetting polymers, 24-73*. CRC Press, 2002.
- [5] Linda S. Schadler. *Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites, 77-147*. Wiley, 2003.
- [6] Hideki Sugimoto; Kazuki Daimatsu; Eiji Nakanishi y Yukata Ogasawara. *Preparation and properties of poly(methylmethacrylate)-silica hybrid materials incorporating reactive silica nanoparticles, 3754-3759*, volume 47. Polymers, 2006.
- [7] M. Narkis; C. S. Reddy y C. K. Das. *Propylene-ethylene copolymer nanocomposites: Epoxy resin grafted nansilica as a reinforcing filler*. Polymer composites, 2005.
- [8] Cabanelas J.C.; Serrano B.; Gonzalez Benito J.; Bravo J. y Baselga J. *Morphology of epoxy/polyorganosiloxane reac-*

- tive blends, 694-699*, volume 22(9). Macromolecular Rapid Communications, 2001.
- [9] Qi Wang; Hesheng Xia y Chuhong Zhang. *Preparation of polymer/inorganic nanoparticles composites though ultrasonic irradiation, 1478-1488*, volume 80. Journal of applied polymer science, 2001.
- [10] Michele Preghenella; Alessandro Pegoretti y Claudio Migliarese. *Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites, 12065-12072*, volume 46. Polymer, 2005.
- [11] A. El Harrak ; G. Carrot ; J. Oberdisse ; J. Jestin y F. Boué. *Surface atom transfer radical polymerization from silica nanoparticles with controlled colloidal stability, 6376-6384*, volume 37. Macromolecules, 2004.
- [12] Qi Wang y Hesheng Xia. *Preparation of conductive polyaniline/nanosilica particle composites through ultrasonic irradiation, 1811-1817*, volume 87. Journal of applied polymer science, 2003.
- [13] Javier Areizaga; María Milagros Cortázar; José María Elorza y Juan J. Iruin. *Polímeros*. Editorial Síntesis, 2002.
- [14] Bernd Wetzel; Patrick Rosso; Frank Hauptert y Klaus Friedrich. *Epoxy nanocomposites-fracture and toughening mechanisms, 2375-2398*, volume 73. Engineering Fracture Mechanics, 2005.
- [15] Richard D. West y Vivak M. Malhotra. *Rupture of nanoparticle agglomerates and formulation of Al_2O_3 - epoxy nanocomposites using ultrasonic cavitation approach: Effects on the structural and mechanical properties*. Polymer engineering and science, 2006.