



**Coefficiente de Expansión Térmica Lineal en Películas Finas de Polímeros: Efecto de la
Composición en Copolímeros EVA y Efecto de la Masa Molecular en PMMA**

Realizado por:
Eduardo Castillo Herrero
Dirigido por:
Francisco Javier González Benito

Contenido

 Resumen	4
 Abstract	4
1. Introducción	5
1.1 OBJETIVOS	5
2. Fundamentos	6
2.1 EXPANSIÓN TÉRMICA	6
2.2 MÉTODOS Y TÉCNICAS EMPLEADOS PARA MEDIR EL CTE.....	7
2.2.1 <i>Dilatometría</i>	7
2.2.2 <i>Interferometría</i>	9
2.2.3 <i>Digital Image Correlation (DIC)</i>	9
2.2.4 <i>Reflectividad de Rayos X</i>	11
2.2.5 <i>Micromachined Cantilever</i>	11
2.2.6 <i>Método de capacitancia por doble terminal</i>	13
2.2.7 <i>Scanning Joule Expansion Microscopy (SJEM)</i>	13
2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.....	14
2.3.1 <i>Descripción y fundamentos</i>	14
2.3.2 <i>Principios básicos de trabajo</i>	15
2.3.3 <i>Tipos de puntas</i>	16
2.3.4 <i>El controlador de temperatura</i>	17
2.3.5 <i>Modos de trabajo</i>	18
2.3.6 <i>Utilización del AFM para caracterizar plásticos</i>	20
2.4 MATERIALES. GENERALIDADES	20
2.4.1 <i>EVA</i>	20
2.4.2 <i>PMMA</i>	25
3. Parte experimental	28
3.1 MATERIALES UTILIZADOS.....	28
3.1.1 <i>EVA</i>	28
3.1.2 <i>PMMA</i>	29
3.2 <i>PREPARACIÓN DE LOS FILMS</i>	29
3.3 <i>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL CON EL AFM</i>	31
3.4 <i>TOMA DE DATOS</i>	33
4. Resultados y discusión	34
4.1 <i>CÁLCULO DEL CET</i>	34
4.2 <i>CÁLCULO DE ERRORES</i>	50
4.2.1 <i>Regla de las derivadas parciales</i>	51
4.2.2 <i>Cálculo de errores de L_0 y $\Delta L/\Delta T$</i>	51

4.2.3	<i>Error de precisión</i>	51
4.2.4	<i>Error accidental</i>	52
4.2.5	<i>Método de mínimos cuadrados</i>	52
4.2.6	<i>Procedimiento matemático</i>	52
4.3	RESULTADOS FINALES	57
4.3.1	<i>Modelo de la regla de las mezclas, RM (CTERM)</i>	58
4.3.2	<i>Teoría del volumen libre</i>	61
5.	Conclusiones	62
6.	Bibliografía	64

Resumen

El objetivo de este proyecto es determinar el coeficiente de expansión térmica (CET) de películas finas de plásticos. Para la determinación de este coeficiente se ha utilizado un microscopio de fuerza atómica con el que es posible medir la expansión lineal del material en función de la variación de temperatura. Este método se basa en la deflexión del cantiléver del microscopio de fuerza atómica debida a un cambio de espesor del material en el eje Z producido por un cambio de temperatura. A la vista de los resultados, se analizarán los beneficios que puede reportar el uso de estos materiales en distintas aplicaciones. Algunos métodos de medición alternativos al propuesto aquí serán examinados para poder juzgar las ventajas e inconvenientes de este nuevo método propuesto. Las pruebas de medición serán realizadas con muestras de etilvinilacetato y de polimetilmetacrilato en forma de películas de aproximadamente 180-200 μm de espesor, en el rango de temperatura 30-65°C. Los errores han sido calculados a partir del método de las derivadas parciales.

Abstract

The aim of this study is to determine the coefficient of thermal expansion (CTE) of thin films made out of plastic. An atomic force microscope (AFM) has been used to determine this coefficient, with which it is possible to measure the linear expansion of the material according to the temperature variation. This method is based on the deflection of the cantilever of the atomic force microscope due to a change of thickness of the material in the Z axis produced by a change of temperature. Considering the results, potential benefits of using these materials in different applications will be analyzed. Some alternative methods of CTE measuring will be examined in order to judge the advantages and disadvantages of this new proposed method. Measurement tests will be carried out on ethylene-vinyl acetate and poly-methyl methacrylate samples of about 180-200 μm , in a temperature range of 30-65 °C. The mistakes will be calculated from the method of partial derivatives.

1. Introducción

En la actualidad, los polímeros juegan un papel muy importante en el desarrollo de nuestras vidas. Ésta importancia reside especialmente en la variedad de utilidades que el ser humano le puede dar a estos compuestos. En ocasiones, estos materiales plásticos cumplen su función a altas temperaturas, lo que provoca su calentamiento y dilatación. Esta dilatación supone un empeoramiento de sus propiedades y, por tanto, un peor cumplimiento de sus funciones.

Es de vital importancia en estos casos en los que la temperatura puede influir en el buen funcionamiento de un sistema que la elección del material plástico sea la adecuada. Es por ello que tomaremos distintas muestras de películas finas de etilvinilacetato (EVA), con distintos porcentajes de vinilacetato (VA) y muestras de películas finas de PMMA de distintos pesos moleculares, para medir su coeficiente de expansión térmica y valorar la influencia de la elección de estos materiales para distintas aplicaciones.

Para medir este coeficiente se utilizará un nuevo método, en el que se usará un microscopio de fuerza atómica (AFM), con el que se podrá determinar la relación entre la expansión lineal del material y la temperatura, $\Delta L/\Delta T$. A la vista de los resultados se discutirá la validez del método de medición, valorando sus ventajas e inconvenientes, además de cuantificar las diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre los distintos materiales, comprobando el grado de influencia de la composición de un copolímero en su CET y la influencia de la masa molecular de un polímero en su CET.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo de este proyecto es determinar el coeficiente de expansión térmica (CET) de películas finas de plásticos mediante la utilización de un nuevo método basado en el seguimiento de la expansión térmica del material a partir de la deflexión del cantiléver de un microscopio de fuerza atómica.

Objetivos específicos

- a) Puesta a punto del método de determinación de CET's en películas finas de plásticos.
- b) Estudiar la variación del CET de películas finas de poli etileno vinil acetato en función de la composición del copolímero (porcentaje de vinilacetato).
- c) Estudiar la variación del CET de películas finas de polimetilmetacrilato en función de su masa molecular.

2. Fundamentos

2.1 EXPANSIÓN TÉRMICA

La mayoría de los materiales sólidos se expanden cuando se calientan y se contraen cuando se enfrían. El cambio de dimensiones con la temperatura para un material sólido puede expresarse de la manera siguiente:

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0)$$

o bien:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T$$

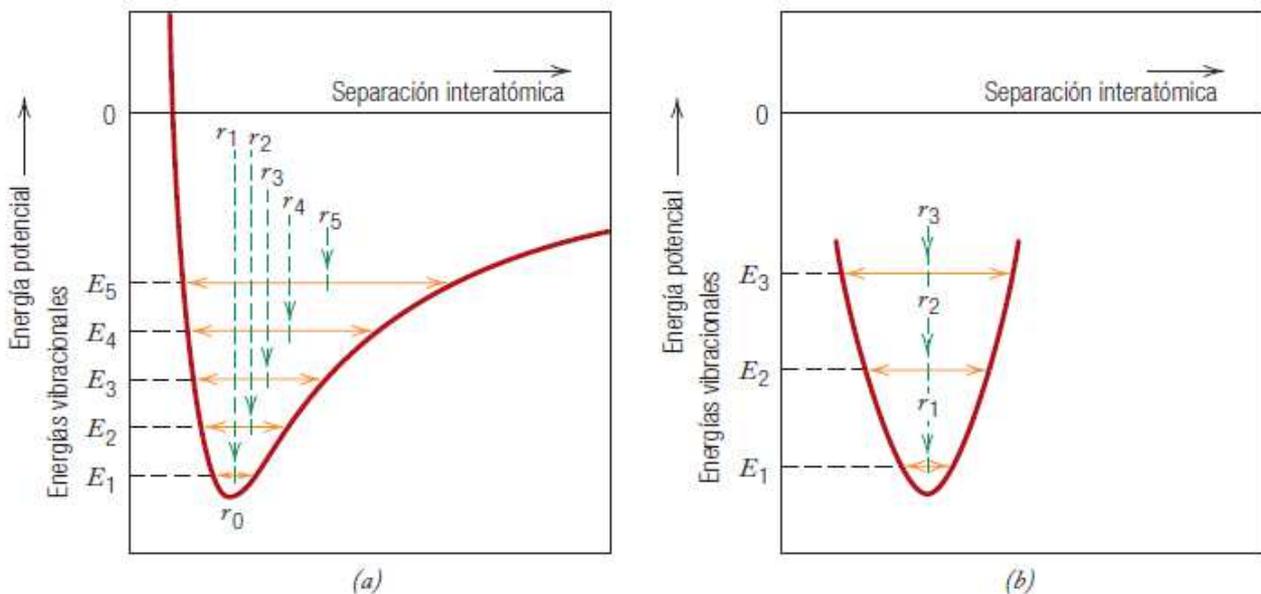
donde l_0 y l_f representan, respectivamente, las longitudes iniciales (por ejemplo espesores) y finales al cambiar la temperatura desde T_0 a T_f . El parámetro α_l se denomina coeficiente lineal de dilatación térmica o coeficiente de expansión térmica, CET, y es una propiedad que indica el grado de dilatación de un material cuando se calienta y tiene unidades del recíproco de la temperatura, $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Desde luego, el calentamiento o el enfriamiento afecta a todas las dimensiones del cuerpo lo cual produce un cambio de volumen. Los cambios de volumen con la temperatura pueden tenerse en cuenta a partir de:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$

donde ΔV y V_0 son el cambio de volumen y el volumen inicial del material respectivamente, y α_v simboliza el coeficiente de expansión térmica volumétrico. En muchos materiales el CET, α_v , muestra su anisotropía pues depende de la dirección elegida para realizar la medida. Para muchos materiales en que la dilatación térmica es isotrópica, α_v es aproximadamente igual a $3\alpha_l$.

Desde el punto de vista atómico, la dilatación térmica se refleja en un aumento en la distancia media de separación entre los átomos unidos entre sí de manera directa. Este fenómeno se entiende mejor consultando la curva de energía potencial frente a la separación interatómica para un material sólido (Figura 2.1a). La curva tiene forma de un pozo de energía potencial, y la distancia interatómica de equilibrio a 0 K, r_0 , corresponde al mínimo del pozo. Calentando sucesivamente a temperaturas más altas (T_1 , T_2 , T_3 , etc.) aumenta la energía vibracional desde E_1 hasta E_2 y E_3 , y así sucesivamente. La amplitud media de la energía vibracional de un átomo corresponde a la anchura del pozo a cada temperatura y el espaciado interatómico se representa por la posición media, la cual aumenta con la temperatura desde r_0 a r_1 y r_2 , y así sucesivamente.

La dilatación térmica se debe realmente a la asimetría de la curva de energía potencial, más que al aumento de las amplitudes de vibración con la temperatura. Si la curva de energía potencial fuera simétrica (Figura 2.1b) no existiría un cambio neto en la separación interatómica y, en consecuencia, no existiría dilatación térmica.



Figuras 2.1a y 2.1b: (a) Gráfica de la energía potencial versus la separación interatómica, que muestra el aumento en la separación interatómica al aumentar la temperatura. Al calentar, la separación interatómica aumenta de r_0 a r_1 y luego a r_2 , y así sucesivamente. (b) En una curva simétrica de energía potencial versus separación interatómica, no hay aumento en la separación interatómica al aumentar la temperatura (es decir, $r_1 = r_2 = r_3$)

Para cada clase de materiales (metales, cerámicas, polímeros...), cuanto mayor es la energía del enlace interatómico, más profundo y estrecho es el pozo de energía potencial. Por consiguiente, el aumento en la separación interatómica debido a un determinado aumento de la temperatura será menor y tendrá un valor de α_l menor. En términos generales esta es una de las contribuciones principales al coeficiente de expansión térmica, no obstante hay que tener en cuenta que en el caso de sustancias moleculares las interacciones intermoleculares van a jugar un papel primordial y por esta razón, en el caso de los polímeros, no se debe olvidar el papel fundamental de los cambios en el estado conformacional de las moléculas. [1]

2.2 MÉTODOS Y TÉCNICAS EMPLEADOS PARA MEDIR EL CTE

2.2.1 Dilatometría

La dilatometría es una técnica de termo-analítica que, a través de un dilatómetro, permite medir los cambios dimensionales de los materiales en función de la temperatura. Distinguiamos dos tipos de dilatómetros:

Dilatómetro tradicional

Los dilatómetros tradicionales emplean transductores de desplazamiento LVDT (transformador diferencial de variación lineal), que pueden obtener fácilmente resoluciones mayores de 1/10000 de milímetro, pero funcionan solamente con un sistema mecánico que mantenga el sensor en contacto con la muestra. El contacto mecánico es obtenido con una pequeña barra hecha de material refractario que se mantiene a baja presión sobre la muestra con un muelle o una palanca.

La presión ejercida por el sistema de medición no perturba la medición de las propiedades termo-mecánicas mientras la muestra se mantiene rígida, pero cuando la muestra comienza el

ablandamiento la presión del sistema de medición cambia el comportamiento de la muestra. Es por esto que este método no se puede utilizar para medir expansiones térmicas lineales en materiales de poco espesor según la dirección transversal del material. Las muestras comúnmente usadas tienen un espesor de entre 20 y 100mm (al menos 50000 veces la resolución del dilatómetro) y una sección de entre 10 y 100mm².

Las mediciones dilatométricas se complican aún más por el hecho de que la muestra está contenida en un sistema de medida que se expande a su vez. Esto provoca errores que se pueden quitar utilizando una curva de corrección que tiene en cuenta de la expansión del sistema de medición, obtenida mediante la medición de la expansión de una muestra conocida.

Dilatómetro óptico

Con el dilatómetro óptico, el problema del contacto entre la muestra y el sistema de medición está completamente resuelto. El funcionamiento del dilatómetro óptico se basa sobre dos ópticas de gran aumento, que enfocan los dos extremos de la muestra. La medición se realiza sin contacto y sin interferencia del sistema de medición. La curva de calibración no es necesaria. [2]

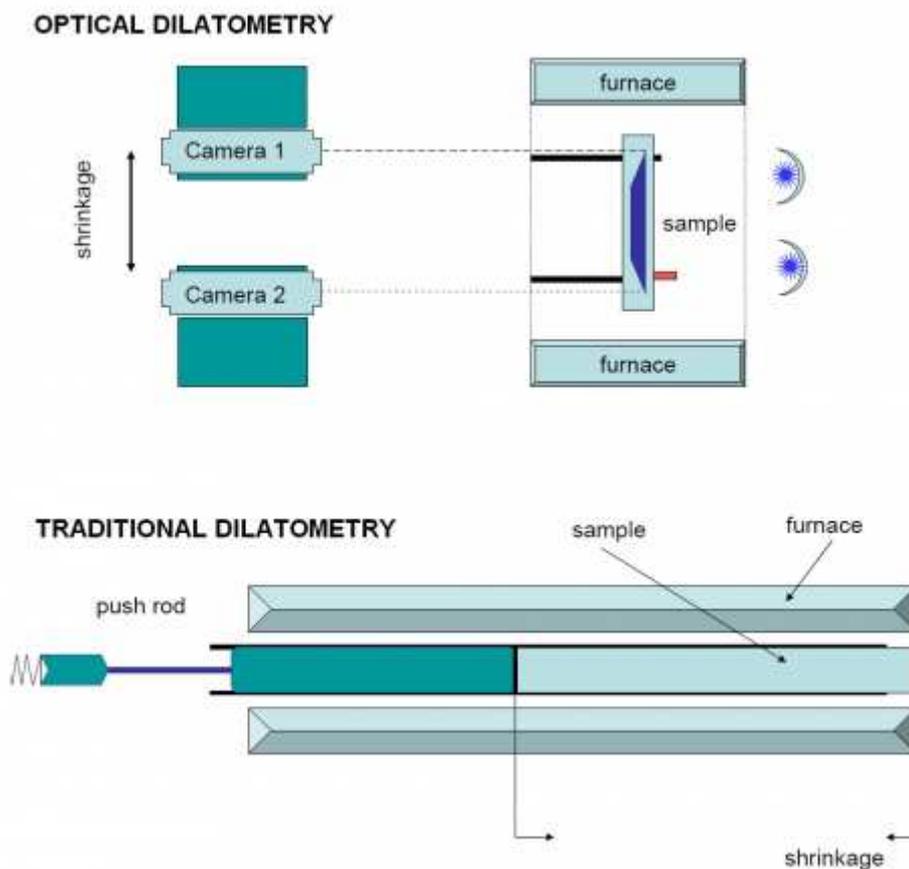


Figura 2.2a: Dibujo esquemático de un dilatómetro tradicional y un dilatómetro óptico

2.2.2 Interferometría

El interferómetro es un instrumento que emplea la interferencia de las ondas de luz para medir con gran precisión longitudes de onda de la misma luz. Un interferómetro Fizeau de tipo extrínseco es construido generando un “gap” en aire entre una fibra óptica monomodal y una superficie reflectante.

Si emplazamos este interferómetro sobre muestras que puedan ser calentadas en forma controlada, de manera que su expansión térmica pueda ser evidenciada mediante el procesado del interferograma correspondiente, se puede estimar el coeficiente de expansión térmica α .

El proceso de medición consiste en tomar el interferograma junto con la variación térmica de la muestra a través de una termocupla embebida en su centro. [3]

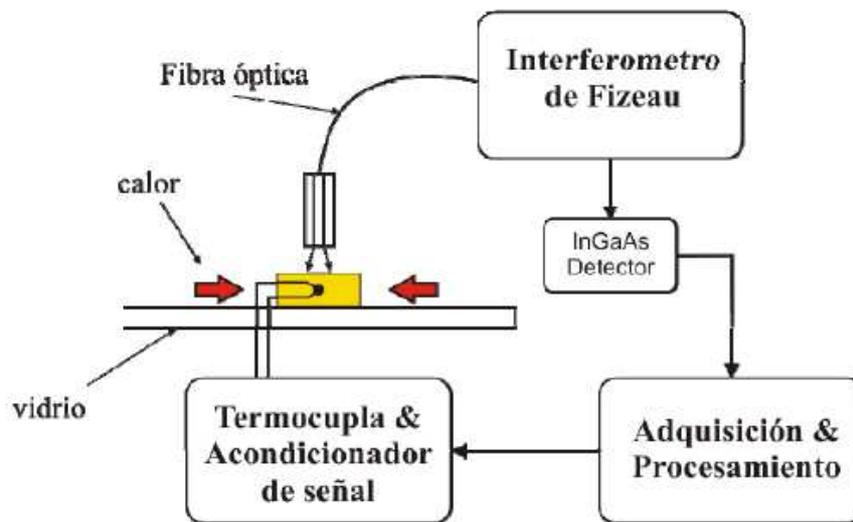


Figura 2.2b: Montaje experimental para la medición del coeficiente de expansión térmica por interferometría

2.2.3 Digital Image Correlation (DIC)

El método DIC es comúnmente empleado para extraer la información de expansión térmica de materiales ya que es relativamente simple, de bajo costo, ofrece muchos puntos de análisis y se puede utilizar para todo tipo de materiales independientemente de sus dimensiones, siempre y cuando éstas se encuentren dentro del rango de observación de los dispositivos ópticos empleados. Con esta técnica se consiguen medir fácilmente los desplazamientos de puntos del material gracias a una serie de imágenes tomadas durante la deformación del mismo. Tomando este campo de deformaciones y, teniendo en cuenta los valores de temperatura asociados, es posible obtener el CET. Este análisis se realiza mediante un estudio de imagen utilizando un programa de ordenador, se suelen tomar como referencias puntos singulares de la muestra (por ejemplo manchas o defectos fácilmente identificables).

El equipo necesario para realizar un experimento con esta técnica se compone de un pequeño calentador con visor óptico, un controlador de temperatura, una fuente de luz de alta intensidad, una plataforma de tres ejes, una cámara de alta resolución con ópticas para distintas distancias de trabajo y una computadora para el análisis de las imágenes.

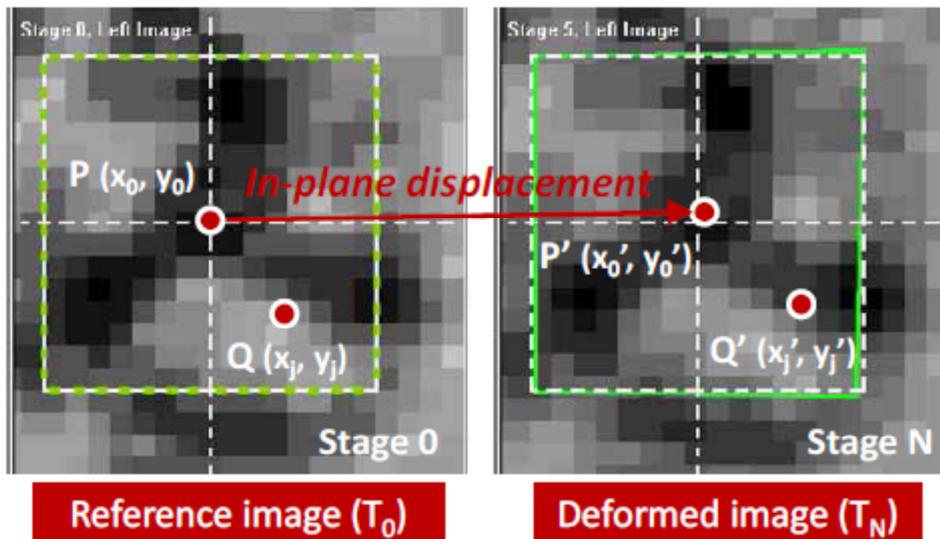


Figura 2.2c: Ilustración esquemática de un sustrato antes (etapa 0) y después (etapa N) del calentamiento. Se observa la diferencia entre la posición inicial del centro del sustrato y la posición de este después del calentamiento



Figura 2.2d: Equipo para la medición por el método de Digital Image Correlation

Ventajas:

- Es una técnica de no contacto, y por tanto no invasiva o destructiva.
- La preparación de las muestras y la puesta en marcha del experimento es sencilla.
- Permite obtener los coeficientes de expansión térmica en las direcciones X e Y.
- El procesamiento de datos es automático y simple.
- Sirve para materiales con poco espesor.

Desventajas:

- Requiere un área mínima (unos mm²).
- Es necesario realizar medidas en varias muestras y en diferentes posiciones de cada una de ellas.

2.2.4 Reflectividad de Rayos X

Analizando la diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados en las dos interfaces paralelas del material a analizar, se puede determinar su espesor. El estudio del espesor en función de la temperatura de la muestra permite calcular el CET. Además, realizando análisis por transformada de Fourier (FFT), también se pueden determinar los espesores de cada capa de una muestra multicapa. Esta técnica se puede utilizar para estudiar films muy finos (entre 5 nm y 2 μm de espesor). Se requiere un área de muestra de 1 cm^2 y una planicidad extrema de cada interfaz de la muestra.

Ventajas:

- Se obtienen resultados correctos con tan solo 2 medidas separadas de 25 °C.
- Sin contacto, no destructivo.
- Permite medir la rugosidad y la densidad de la superficie además del espesor.
- Medición in situ posible dependiendo de la muestra.
- Utilizable para films de varias capas (con análisis FFT).

Desventajas:

- La precisión obtenida no es suficiente para CET bajos.
- Requiere una planicidad de muestra extrema.
- Área de la muestra de 1 cm^2 .

2.2.5 Micromachined Cantilever

El coeficiente de expansión térmica de películas delgadas se puede medir utilizando cantilevers micromecanizados.

La distinta expansión térmica que sufren los pequeños films y el sustrato cuando se aplica calor sobre ellos da lugar a tensiones residuales en las delgadas películas, que se traducen en una deformación de los microcantilevers. Esta deflexión se puede medir con técnicas ópticas de interferometría y un fotodetector similar al de un microscopio de fuerza atómica, AFM, y a partir de ella es posible calcular el CET del material. Físicamente, la deformación se debe a la diferencia de CET y de Módulo de Young entre el microcantilever y el sustrato (material sobre el que se apoya), por lo que, para calcular el CET del material a estudio, se debe conocer perfectamente el módulo de Young de ambos materiales y el CET del sustrato. [4]

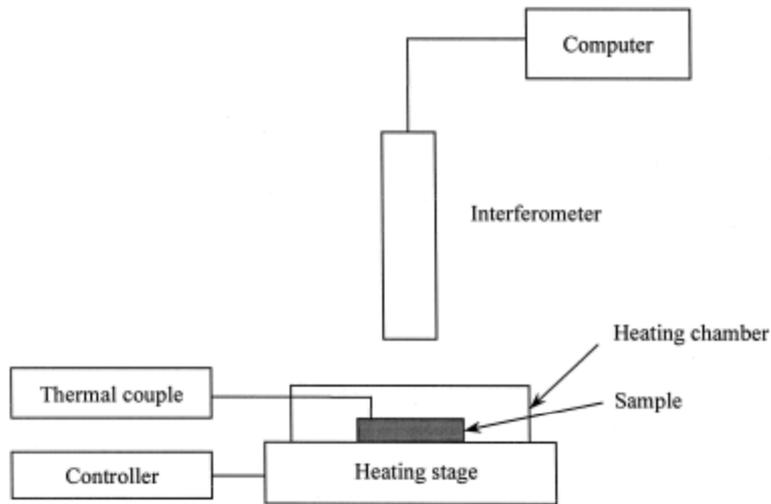


Figura 2.2e: Esquema de la instalación para el experimento

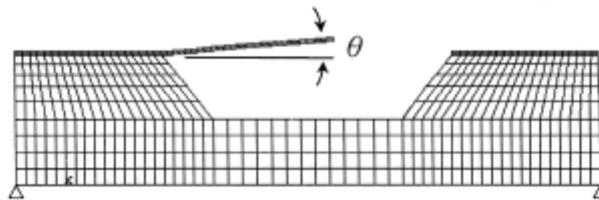
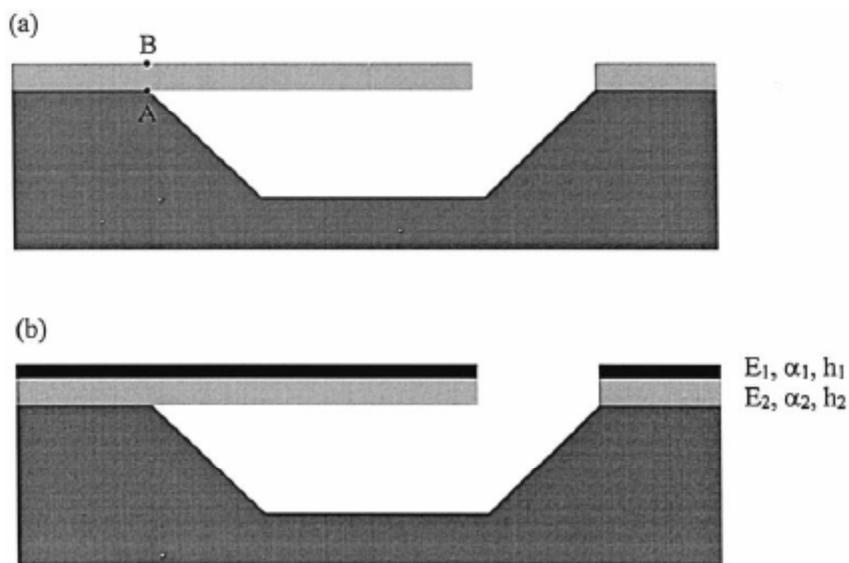


Figura 2.2f: Modelo de elementos finitos donde se observa la deformación del microcantilever al elevar la temperatura

Para medir espesores muy finos es necesario utilizar la técnica de la doble capa o microcantilever doble. En este caso, la deflexión se debe a la diferencia de propiedades (CET y E) entre las dos capas del microcantilever.



Figuras 2.2g y 2.2h: Microcantilever simple (a) y de doble capa (b)

Ventajas:

-Se pueden analizar films muy finos, de hasta 1 μm de espesor.

Desventajas:

-El proceso de preparación de muestras es complicado.

-Es necesario conocer el CET del sustrato y los módulos de Young de todos los materiales.

-Para obtener una precisión aceptable, es necesario una diferencia de CET alta y un ratio entre los módulos de Young próximo a 1, lo que limita los materiales medibles.

-Aparecen fenómenos de fluencia si calentamos el material demasiado tiempo.

2.2.6 Método de capacitancia por doble terminal

Se coloca un electrodo a cada lado de la muestra. Los electrodos son películas metálicas finas. Un cambio en la longitud o espesor de la muestra produce el desplazamiento de un electrodo en relación con el otro dando lugar por tanto a un cambio de capacitancia eléctrica.

Ventajas:

-No se necesita conocer el espesor inicial de la muestra:

$-\Delta L_{\text{Inicial}} = -\Delta C_{\text{Cinicial}} \cdot \alpha$, $\alpha = -\Delta C_{\text{Cinicial}} \cdot \Delta T$

-Resolución de 0.001 pF, lo cual corresponde a 2 nm.

-Se ha llegado a medir el CET de films de entre 4 μm y 100 μm de espesor.

Desventajas:

-Utilización de sputtering (pulverización catódica) para depositar los electrodos.

-La planicidad de los electrodos y de los sustratos tiene que ser extrema.

-Necesidad de realizar el experimento en vacío.

-Medición in situ imposible.

-Dependencia de la capacidad con la temperatura. [5]

2.2.7 Scanning Joule Expansion Microscopy (SJEM)

Esta técnica utiliza la microscopía AFM en modo contacto (la fuerza aplicada por la punta en la muestra es constante). A la muestra, que debe ser conductora, se le aplica un voltaje sinusoidal y por efecto Joule se calienta provocando su correspondiente expansión térmica. El fotodetector del AFM es sensible a la deflexión del cantilever debida tanto a la topografía de la muestra como a su expansión térmica.

Ventajas:

-Obtención de la topografía y del mapa de la expansión en un solo barrido.

-Utilización de una punta estándar de microscopía AFM. Otros métodos similares a este necesitan puntas especiales que también aseguran la función de termopar.

-Utilización de material ya existente (un microscopio AFM) con modificaciones leves.

-Medición in situ posible dependiendo de la muestra.

Desventajas:

-Utilizable solamente para muestras totalmente conductoras (no solo la superficie). [6]

2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

2.3.1 Descripción y fundamentos

Desde su creación en 1986, por quien fuera galardonado con el Premio Nobel de física G. Binnig y H. Rohrer, el microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es una de las grandes aportaciones en el campo de la ciencia de los materiales. Basado en la detección de fuerzas del orden de los nanonewtons, barre la superficie de cualquier material con la punta situada en el extremo de un voladizo (cantiléver), de esta manera se pueden obtener imágenes tridimensionales de precisión nanométrica de distintas superficies con una alta resolución espacial y en tiempo real. [7]

La punta se coloca en contacto con la superficie a analizar y se desplaza sobre la superficie generando un perfil 3D. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra. Un sistema de retroalimentación indica al microscopio que la muestra se sitúe respecto de la punta a una distancia tal que se recupere la deflexión inicial, de esta manera a cada valor de interacción punta-muestra o deflexión le corresponde un desplazamiento en z punta-muestra. Por tanto, los valores asociados de deflexión o desplazamiento en z para cada punto superficial (x, y) permiten tener los resultados asociados a la topografía del material (valores x, y, z). Estas fuerzas entre la punta y la muestra, que provocan la deflexión del cantiléver, son:

- Fuerzas repulsivas de corto alcance (distancias $\approx 0,1$ nm), que son consecuencia de la interacción entre las nubes electrónicas de los átomos de la punta y la muestra.

- Fuerzas de largo alcance (≈ 1 nm), que son provocadas por fuerzas de Van der Waals (atractivas) o por fuerzas eléctricas y/o magnéticas (atractivas o repulsivas).

Estas fuerzas no dependen de la naturaleza de la muestra, por lo que la técnica es aplicable a prácticamente todos los materiales sin necesidad de una preparación previa específica.

La Figura 2.3a muestra la instalación de un microscopio AFM. Los accesorios presentados aquí son imprescindibles para su utilización en buenas condiciones.



Figura 2.3a: Vista previa de un microscopio AFM y sus accesorios

Leyenda:

1. Toma de presión de la mesa amortiguada.
2. Ocular. Sirve para controlar la posición del cantilever con respecto a la muestra y el punto de incidencia del láser en aquél.
3. Mesa XY para el ajuste del punto de mira del ocular.
4. Mesa amortiguada neumática. El microscopio debe estar instalado de manera a aislarlo de las vibraciones del suelo. En caso contrario, el ruido introducido por estas vibraciones volvería las medidas imposibles.
5. Controlador del microscopio (SPM Controller).
6. Monitor de visualización del ocular.
7. Ordenador para procesar los datos brutos enviados por el controlador.
8. Controlador del calentador de muestra y bomba peristáltica (MultiModeHeater).
9. Controlador del ocular.

2.3.2 Principios básicos de trabajo

Los principios básicos por los que se rige el trabajo de un AFM son muy sencillos. Una punta muy fina se barre de manera automática sobre una superficie mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que unos scanners piezoeléctricos mantengan la punta interaccionando con la superficie a fuerza constante (de esta manera se obtiene información de alturas, topográfica), o a altura constante (para obtener información de fuerza) respecto de la superficie de la muestra. Las puntas se fabrican normalmente de silicio o nitruro de silicio extendidas hacia abajo desde el final del cantilever. En general, los cabezales de AFM (donde se encuentra el cantilever, la punta y la muestra, por tanto donde se realiza la medida) poseen un sistema óptico de detección en el cual incide el haz láser reflejado por el cantilever.

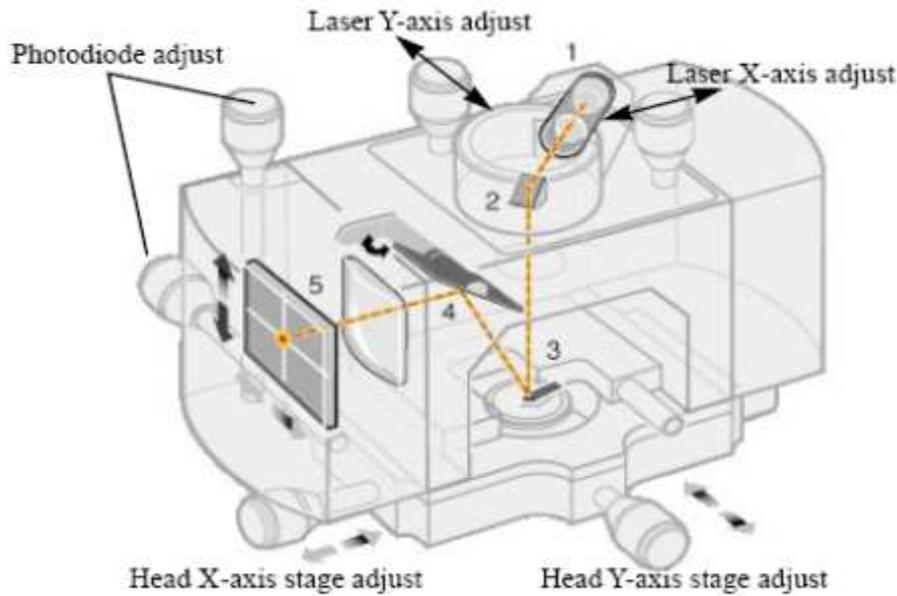


Figura 2.3b: Cabeza del AFM

Un láser de diodo se focaliza sobre la parte trasera del cantilever reflectante. A medida que la punta barre la superficie de la muestra, moviéndose hacia arriba o hacia abajo según el contorno superficial, el haz láser se refleja con un determinado ángulo en función de la deflexión sufrida por el cantilever e incide en una posición concreta de un fotodiodo de dos o cuatro elementos. El fotodetector mide la diferencia en intensidad de luz entre los fotodetectores superiores y los inferiores así como entre los fotodetectores de la derecha y los de la izquierda. Una retroalimentación a partir de la señal diferencial relativa del fotodiodo a través del control mediante un programa de ordenador, permite que la punta se mantenga a fuerza constante o a altura constante sobre la muestra. En el modo de fuerza constante el transductor piezoeléctrico da lugar en tiempo real a una desviación de altura. En el modo de altura constante lo que se recoge es la fuerza de deflexión sobre la muestra. Este último modo de operación requiere que se inserten parámetros de calibración de la punta de barrido en la sensibilidad del cabezal del AFM durante la calibración de fuerza del microscopio.

Algunos AFM pueden trabajar con obleas de 200 mm. El primer propósito de este instrumento es medir cuantitativamente la rugosidad superficial con una resolución nominal lateral de 5 nm y vertical de 0.01 nm en todo tipo de muestras. Dependiendo del diseño del AFM, los scanners se utilizan para trasladar tanto la muestra bajo el cantilever como el cantilever sobre la muestra. Barriendo de cualquiera de las dos maneras, se mide la altura local de la muestra. De esta manera se obtienen mapas tridimensionales de la topografía de la superficie representando la altura local de la muestra frente la posición horizontal y vertical de la punta. [8]

2.3.3 Tipos de puntas

Las puntas de AFM se elaboran mediante procesos de microfabricación, pudiéndose obtener puntas con radios de curvatura de entre 1 y 10 nm. Las dimensiones de la micropalanca (cantilever) varían entre 50 y varios centenares de micras determinando esta longitud su dureza final, es decir, la constante de fuerza del cantilever (k o constante de la sonda) y, por tanto, dependiendo de la aplicación o la superficie a analizar se elegirá una sonda u otra existiendo múltiples combinaciones

entre la geometría y dimensiones de la punta y la longitud del cantilever. En la Figura 2.3c se muestran algunos ejemplos de puntas.

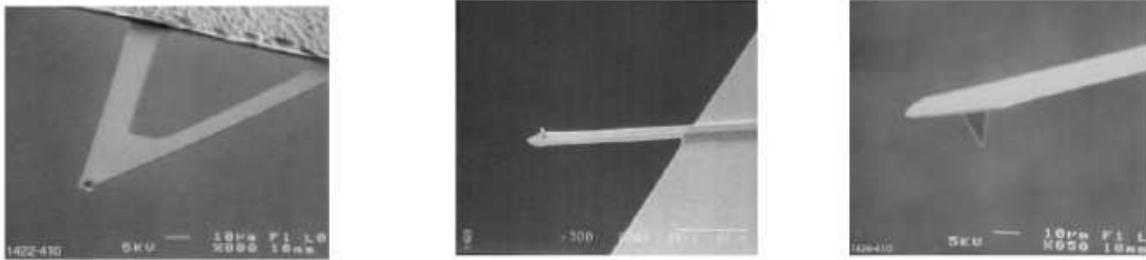


Figura 2.3c: Imágenes de puntas empleadas en AFM

2.3.4 El controlador de temperatura

En la Figura 2.3d se observa la parte frontal del controlador de temperatura.

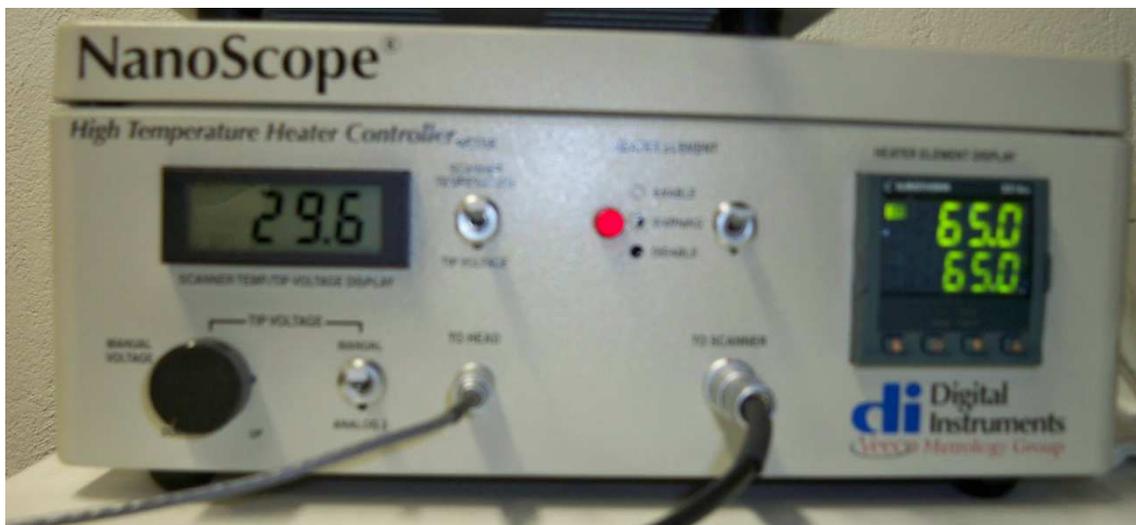


Figura 2.3d: Controlador de temperatura del AFM.

La temperatura de la muestra se selecciona regulando el elemento calefactor y el voltaje de la punta. Además el controlador regula la temperatura en la parte superior del cristal piezoeléctrico (dentro del escáner) ajustando automáticamente el flujo de agua del sistema refrigerante. El controlador incluye un sistema de alarma que se activa cuando se produce un sobrecalentamiento y apaga el sistema calefactor cuando la temperatura supera un valor de referencia. El controlador está integrado por los siguientes elementos:

- Controlador de temperatura. Permite seleccionar la temperatura de trabajo en el display de medida con ayuda de unas flechas que apuntan hacia arriba y hacia abajo.
- Potencia suministrada (HeaterElement). El interruptor (HEATER DISABLE/ENABLE) en el panel frontal del controlador de temperatura controla la potencia suministrada al calefactor. El indicador marca ON cuando el sistema calefactor está funcionando y OFF si no está funcionando.
- Alarma de sobrecalentamiento. Sistema de alarma que se activa cuando se produce un sobrecalentamiento y apaga el sistema calefactor cuando la temperatura del escáner supera un valor de referencia.

- Voltaje de la punta. La temperatura del sistema calefactor de la punta que se encuentra en el soporte está controlado por el voltaje aplicado.
- Sistema de refrigeración. Regula la temperatura del cristal piezoeléctrico dentro del escáner. A medida que cambia la temperatura del escáner la bomba suministra más o menos líquido refrigerante para mantener la temperatura de acuerdo con un valor de referencia previamente fijado.
- Depósito de agua y tubos de silicona. El sistema de refrigeración incluye un depósito que se rellena del líquido refrigerante (generalmente agua) y unos tubos de silicona que lo conectan con el escáner.
- Camisa de seguridad. El escáner y la base están protegidos de posibles escapes de líquido mediante una camisa de seguridad.
- Cables del escáner y el sistema calefactor de la punta. Los cables de escáner y el sistema de calefacción de la punta se unen a los dos conectores Lemo del panel frontal del controlador. Los cables del escáner se enchufan al conector de 7 pins y los de la punta al de 4. El tramo final del cable del sistema calefactor de la punta actúa como adaptador entre la base SPM MultiMode y la cabeza del microscopio.

2.3.5 Modos de trabajo

Modo Contacto:

Consiste en aplicar una fuerza constante de la punta sobre la muestra, de manera que la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra en todo momento. Esta fuerza aplicada está relacionada con la deflexión producida por medio de la constante de fuerza del cantiléver:

$$F = -k \times D$$

Donde F es la fuerza aplicada, k la constante de fuerza del cantiléver y D la deflexión producida. De aquí se puede deducir que trabajar a fuerza constante equivale a trabajar a deflexión constante. El tubo de barrido se encarga de moverse en la vertical para mantener esta deflexión constante. Este movimiento permite obtener una imagen topográfica de la muestra.

Ventajas:

- Velocidad de barrido alta.
- Es el único modo con el que se puede obtener una “resolución atómica”.
- Muestras rugosas (con altos cambios verticales de topografía) pueden a veces ser barridas más fácilmente con este modo.

Desventajas:

- Esfuerzos laterales (de cizalladura) pueden distorsionar la imagen obtenida.
- La combinación de esfuerzos laterales y esfuerzos normales altos puede dañar muestras blandas debido al rozamiento punta/muestra.

Modo No-contacto:

En este modo, la punta nunca llega a tocar la muestra, sino que se queda a una distancia media constante de la superficie. El cantilever oscila a una frecuencia ligeramente por encima de su frecuencia de resonancia, con una amplitud del orden del nanómetro (<10nm). Los esfuerzos de Van Der Waals principalmente (que son máximos entre 1nm y 10nm por encima de la superficie), disminuyen la frecuencia de resonancia del cantilever. El sistema intentará entonces mantener la frecuencia o la amplitud de oscilación constante regulando la distancia punta/muestra.

Ventajas:

- No existe contaminación de la superficie de la muestra, pues no se aplica ninguna fuerza sobre ella.
- Ningún desgaste de la punta.

Desventajas:

- Resolución lateral baja, limitada por la separación punta/muestra.
- Velocidad de barrido menor que en los otros modos.
- Este modo, habitualmente, sólo funciona para superficies muy planas y extremadamente hidrofóbicas, que tienen una capa de fluido adsorbido mínima.

Modo Tapping:

También llamado de contacto intermitente, es el modo más utilizado. Consiste en dar una oscilación de amplitud constante a la punta y a mantener así un contacto intermitente con la superficie. Para mantener esta amplitud constante, el tubo de barrido realiza un movimiento vertical en todo momento. Este movimiento proporciona una imagen topográfica.

Por efecto de la interacción de la punta con los distintos constituyentes de la muestra, se produce un cambio en la fase de la onda sinusoidal aplicada, esto es, un desfase. El registro de este desfase, permite obtener la denominada Imagen de Fase. El cambio en la fase de la señal sinusoidal está relacionado con las propiedades mecánicas y viscoelásticas del material bajo observación. Por ello, la denominada imagen de fase está relacionada con los constituyentes (fases) del material bajo observación.

Desde su descubrimiento, éste ha sido el principal modo de trabajo aplicado al estudio de polímeros. Al aplicar una señal sinusoidal con cierta frecuencia, el tiempo de interacción y las fuerzas de cizalla entre la punta y la muestra son menores que en el caso de contacto continuo. Además, a esto se suma la mayor sensibilidad para el estudio composicional en la muestra.

Ventajas:

- Resolución lateral mayor (entre 1nm y 5nm).
- El daño superficial producido es pequeño debido a que la fuerza aplicada en la muestra es baja.
- Los esfuerzos laterales son prácticamente nulos.

Desventajas:

- Velocidad de barrido ligeramente menor con respecto al modo contacto.

2.3.6 Utilización del AFM para caracterizar plásticos

El AFM es un importante método de análisis para la investigación de plásticos: permite determinar la morfología, la nanoestructura y la arquitectura cristalina. En el campo de los polímeros, tiene un amplio rango de aplicaciones: análisis de termoestables, termoplásticos y elastómeros; de pinturas y barnices; de plásticos reforzados con fibras; de material de empaquetado y de plásticos técnicos.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de caracterización de superficies de alta resolución. El rápido desarrollo de esta instrumentación ha provocado un aumento significativo de sus capacidades, entre las cuales se incluyen medidas topográficas, medidas de propiedades: mecánicas, adhesivas, magnéticas, eléctricas y térmicas.

La cantidad de materiales que pueden ser examinados por el AFM es casi ilimitada. Resultan de especial interés los estudios de materiales blandos, tales como los materiales biológicos y poliméricos, cuya rigidez mecánica es del orden de la rigidez de las puntas comerciales de AFM (pocos N/m). Las primeras investigaciones de análisis con polímeros mediante AFM datan del 1988, poco después del descubrimiento de la técnica (1986).

La mayoría de los estudios de AFM se han realizado a temperatura ambiente. Esto presenta una limitación cuando se desea conocer el comportamiento de las muestras con la temperatura. Los plásticos presentan considerables cambios con la temperatura debido a las transiciones de fase tales como la fusión, la cristalización, la recristalización y la transición vítrea.

El AFM permite realizar la topografía del polímero a diferentes temperaturas, permitiendo así monitorizar in situ la cristalización de un polímero y medir el crecimiento de las lamelas cristalinas. [9]

2.4 MATERIALES. GENERALIDADES

2.4.1 EVA

El etilenvinilacetato (más conocido como EVA) es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo. El porcentaje en peso de acetato de vinilo por lo general varía de 10 a 40%, siendo el resto etileno. Si el acetato de vinilo (VAC) interviene en más de 40 % (en algunos casos este porcentaje puede ser de hasta un 75%) los productos tienen una consistencia blanda y gomosa, pueden reticularse como caucho (y por tanto se consideran elastómeros) o bien pueden utilizarse como aditivos para el caucho, betún, plásticos y ceras. Este proyecto se limitará al estudio de los copolímeros con menos del 40 % de acetato de vinilo.

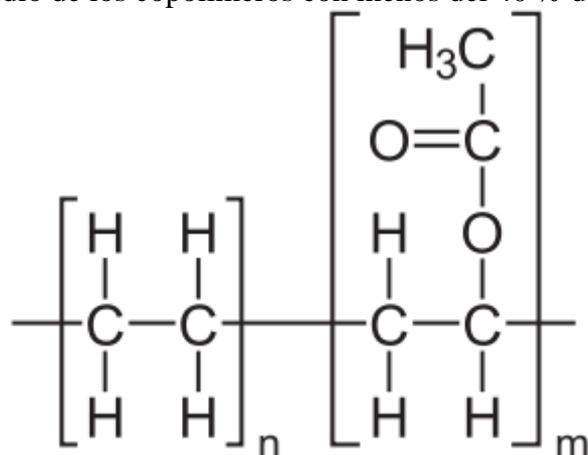


Figura 2.4a: Estructura química del Etileno Vinil Acetato

La copolimerización del etileno y el vinilacetato puede llevarse a cabo por los tres métodos siguientes:

1. Polimerización en emulsión.
2. Polimerización en solución.
3. Polimerización por alta presión

En la producción de EVA mediante polimerización en emulsión se obtienen productos que contienen de 40 a 70% en peso de acetato de vinilo copolimerizado. Los productos contienen residuos de emulsionante que no puede ser completamente eliminado. Por tanto, estos polímeros no son adecuados para muchas aplicaciones.

Por polimerización en emulsión también puede obtenerse EVA que contiene más de 75% en peso de acetato de vinilo. Es un proceso de presión media. Es llevado típicamente a cabo a presiones de 30 a 500 bares y a temperaturas de 20 a 100°C. Los copolímeros así obtenidos tienen un alto contenido de gel y no pueden ser procesados como caucho sólido para la mayoría de los propósitos. En el proceso de polimerización en solución para la producción de EVA se logra obtener productos libres de gel debido, por un lado, a una buena solubilidad de los productos a lo largo del proceso de polimerización y, por otro lado, una transferencia baja constante del disolvente a la cadena de polímero en crecimiento. En consecuencia, terc-butanol o mezclas de tert-butanol, metanol e hidrocarburos, por ejemplo, se utiliza como disolvente en el proceso de polimerización en solución para la producción de EVA que contiene más de 30% en peso de acetato de vinilo. Además, para la producción económica de EVA, la polimerización tiene que llevarse a cabo en altas concentraciones de sólidos en la que se desarrollan viscosidades considerables. Los productos que contienen hasta un 75% en peso de acetato de vinilo se pueden obtener por polimerización en solución.

El EVA de bajo contenido de acetato de vinilo puede ser producido por polimerización en masa de alta presión. La polimerización se lleva a cabo generalmente bajo presiones de 1.000 a 3.000bares y a temperaturas de 150 a 280°C. Los productos obtenidos por este procedimiento, que tienen contenidos de acetato de vinilo de hasta 30% en peso, se puede usar como adhesivos termofusibles y como promotores de flujo para los aceites y combustibles (destilados medios del petróleo) y para el revestimiento de cables.

Al reactor de polimerización se le agrega una corriente controlada de comonomero vinil acetato (VA). Para llevar a cabo la reacción se utilizan autoclaves (también se pueden utilizar reactores tubulares) y agitación. Se prefieren autoclaves con alto contenido de VA (18%) con objeto de controlar mejor la variables críticas, como el peso molecular y el contenido de comonomero. Una diferencia importante entre el proceso común de producción del polietileno de baja densidad (LDPE) y el empleado para EVA es el sistema de terminación. Se requiere equipo especial para manipular el copolímero EVA, que es blando, de baja temperatura de fusión y frecuentemente pegajoso. [10]

Propiedades:

Sus principales características son:

- Es fácil de pegar.
- Es fácil de cortar.
- Es fácil de pintar.
- Baja absorción de agua.
- Es lavable.
- No es tóxico.
- No es dañino al medio ambiente, se puede reciclar o incinerar.
- Fácil de moldear al calor

Además, el material tiene buena claridad y brillo, propiedades de barrera, resistencia a bajas temperaturas, la resistencia al estrés-cracking, propiedades de adhesivo hot-melt a prueba de agua, y resistencia a la radiación UV. El EVA tiene poco o ningún olor y compite con la goma y productos vinílicos en muchas aplicaciones eléctricas.

Teniendo en cuenta el porcentaje de VAC, si el contenido de VAC aumenta:

- Disminuye la rigidez y la dureza
- Aumenta la resistencia a la tracción y al impacto
- Aumenta la flexibilidad y la capacidad de alargamiento
- Disminuye la resistencia a la deformación por calor
- Aumenta la transparencia y el brillo
- Empeora el aislamiento eléctrico, porque los grupos de acetato de vinilo son mucho más polares que el polietileno
- Aumento de la resistencia a la tensofisuración y a la intemperie
- Empeora la resistencia química
- Incrementa la absorción de agua
- Disminuye la cristalización
- Aumenta la densidad

Aplicaciones:

Adhesivos de fusión en caliente

Los adhesivos de fusión en caliente, como las barras de pegamento caliente, son comúnmente hechos de EVA, por lo general con aditivos como la cera y resina



Figura 2.4b: Pistola para aplicación de adhesivos hot-melt

Medicina

El EVA también se utiliza en ingeniería biomédica en aplicaciones como dispositivo para administración de fármacos. El polímero se disuelve en un disolvente orgánico (por ejemplo, diclorometano). El fármaco en polvo y el relleno (por lo general un azúcar inerte) se añaden a la solución líquida y se mezcla rápidamente hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla del medicamento, relleno y polímero es, entonces, vertida en un molde a -80°C y liofilizado hasta que solidifique. Estos dispositivos se utilizan en la administración de fármacos para liberar lentamente un compuesto con el tiempo. Mientras que el polímero no es biodegradable en el cuerpo, es bastante inerte y causa poca o ninguna reacción después de la implantación.

Goma espuma

La goma EVA es uno de los materiales popularmente conocidos como caucho expandido o gomaespuma. La espuma de EVA se utiliza como relleno en los equipos de varios deportes, como las botas de esquí, hockey, boxeo, artes marciales, botas de wakeboard, botas de esquí acuático, empuñaduras de cañas y otros artefactos. Se suele utilizar, por ejemplo, como un amortiguador en el calzado deportivo. Se utiliza para la fabricación de flotadores para las redes de pesca comerciales, tales como redes de cerco y las redes de enmalle. Las zapatillas y sandalias de EVA, hoy en día, son muy populares debido a sus propiedades tales como peso ligero, facilidad para moldear, acabado brillante y un costo más barato en comparación con el caucho natural.

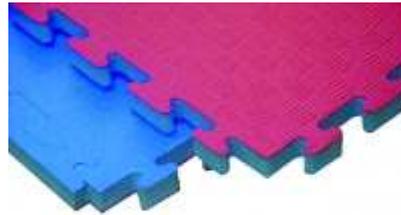


Figura 2.4c: Plancha de puzzle de EVA

Tapones y juntas de hermeticidad

Debido a su elasticidad y buenas propiedades barrera, el EVA se puede utilizar como un sustituto del corcho en muchas aplicaciones y para juntas de estanqueidad en tapas de bebidas carbonatadas.



Figura 2.4e: Juntas de estanqueidad de tapas para botellas de bebidas gaseosas



Figura 2.4f: Tapón

Vidrios de seguridad

Láminas de EVA junto con el PVB (polivinilbutiral) son utilizadas para la fabricación de vidrios de seguridad para mantener unidas las láminas de vidrio y evitar que se astille y se desprendan pedazos de vidrio al romperse.

Recubrimientos

Las emulsiones de EVA son copolímeros de acetato de polivinilo (PVAc) sobre la base de acetato de vinilo (VAM) internamente plastificado con etileno acetato de vinilo. Los copolímeros con PVAc son adhesivos utilizados en embalajes, textiles, encuadernación de libros para la unión de láminas de plástico, superficies de metal y revestimientos de papel.

El copolímero de acetato de vinilo-etileno también se utiliza en la formulación de recubrimientos de buena calidad en pinturas para interiores de base acuosa al 53% de dispersante primario

Producción/modificador de otros polímeros

La hidrólisis de EVA genera el copolímero alcohol vinílico-etileno (EVOH), muy usado en la industria del envasado de alimentos por su excepcional propiedad barrera.

También se utiliza para mejorar el apego de film de polietileno de baja densidad o de policloruro de vinilideno. El LDPE y el PVDC no son lo suficientemente “pegajosos” por su propia cuenta, y no se adhieren a ellos mismos. Para lograr el aferramiento deseado, ciertos polímeros de menor peso molecular se añaden; los dos más comúnmente utilizados son poliisobuteno (PIB) y polietileno-co-vinilacetato (EVA). Sus cadenas fácilmente interactúan unas con otras y su menor peso molecular las hace más móviles dentro de la matriz polimérica.

Otros usos

El EVA se utiliza en la fabricación de balones de fútbol. El EVA se utiliza en aparatos ortopédicos, tablas de surf, almohadillas de tracción para skimboard y para la fabricación de flores artificiales. También se utiliza como aditivo para mejorar el apego excesivo en envolturas de plástico, un mejorador de flujo en frío para combustible diésel y un separador en filtros HEPA (High-Efficiency-Particulate Air). También es usado para hacer los protectores bucales termoplásticos que se ablandan en agua hirviendo para un mejor ajuste en un usuario específico. Usos adicionales se encuentran en la realización de los parches transdérmicos de nicotina. El EVA también se utiliza para la fabricación aislamientos de cables eléctricos.



Figura 2.4g: El EVA se utiliza en la fabricación de balones de fútbol



Figura 2.4h: Recubrimiento de cables

2.4.2 PMMA

El polimetilmetacrilato, de poli (metil 2-methylpropenoate), también conocido por sus siglas PMMA, es un termoplástico atáctico, amorfo y transparente. Químicamente, es el polímero sintético de metacrilato de metilo. Se vende bajo muchos nombres comerciales, incluyendo Policril, plexiglás, Lucite o Acrylex, y se conoce comúnmente como vidrio acrílico. El término acrílico, sin embargo, incluye ésteres, ácidos acrílicos y metacrílicos y otros derivados. El material fue desarrollado en 1928 en varios laboratorios y se lanzó al mercado en 1933 por la empresa Rohm and Haas.

El PMMA se utiliza a menudo como una alternativa al vidrio, y en competencia con policarbonato (PC) o el poliestireno (PS). A menudo es preferido debido a sus propiedades moderadas, fácil manejo y procesamiento, y bajo costo.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el PMMA es un acrílico, y se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo.

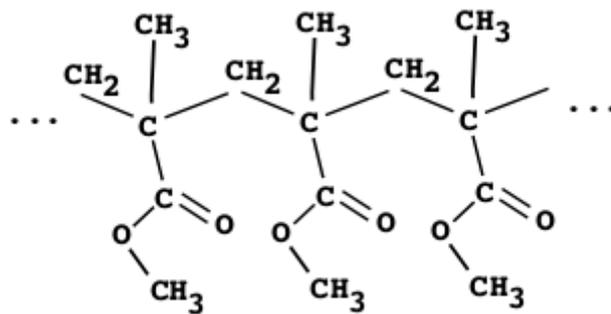
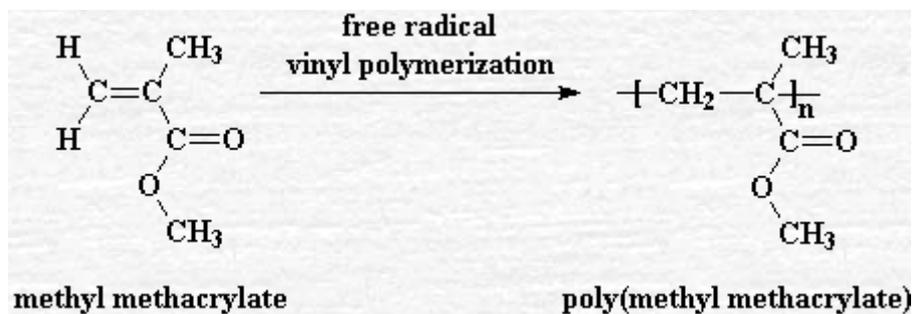


Figura 2.4i: Polimerización y estructura del PMMA

En el laboratorio, el PMMA se puede obtener por vía radical o aniónica, en disolución, en bloque, en suspensión o en emulsión. Industrialmente se obtiene por polimerización radical en bloque o en suspensión. En el primer caso, también llamado de síntesis por colada, el polímero se obtiene en un molde y adopta la forma definitiva con la que será utilizado. Cuando se obtiene por suspensión, forma unas pequeñas partículas esféricas o perlas que pueden ser moldeadas por extrusión o por inyección. [11]

Propiedades:

Entre sus propiedades destacan:

- Transparencia de alrededor del 93%. El más transparente de los plásticos.
- Alta resistencia al impacto, de unas diez a veinte veces la del vidrio.
- Resistente a la intemperie y a los rayos ultravioleta. No hay un envejecimiento apreciable en diez años de exposición exterior.
- Excelente aislante térmico y acústico.
- Ligero en comparación con el vidrio (aproximadamente la mitad), con una densidad de unos 1190 kg/m^3 es sólo un poco más pesado que el agua.
- De dureza similar a la del aluminio: se raya fácilmente con cualquier objeto metálico, como un clip. El metacrilato se repara muy fácilmente con una pasta de pulir.
- De fácil combustión, no se apaga al ser retirado del fuego. Sus gases tienen olor afrutado y crepita al arder. No produce ningún gas tóxico al arder por lo que lo podemos considerar un producto muy seguro para elementos próximos a las personas al igual que la madera.
- Gran facilidad de mecanización y moldeo.
- Se protege su superficie con un film de polietileno para evitar que se raye al manipularlo.
- Se puede mecanizar en frío pero no doblar.(serrado, esmerilado, acuchillado pulido, etc.). Para doblarlo hay que aplicar calor local o calentar toda la pieza. Esto último es un proceso industrial complejo que requiere moldes y maquinaria especializada.
- El metacrilato presenta gran resistencia al ataque de muchos compuestos pero es atacado por otros, entre ellos: Acetato de etilo, acetona, ácido acético, ácido sulfúrico, alcohol amílico, bencol, butanol, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tolueno.

Aplicaciones:

PMMA o acrílico es un material versátil y ha sido utilizado en una amplia gama de campos y aplicaciones.

Las lentes de las luces exteriores de automóviles están comúnmente hechas de PMMA, y esta aplicación consume un alto porcentaje del polimetacrilato de metilo producido con fines comerciales, como polvo de moldeo. Otras aplicaciones de las composiciones de moldeo incluyen: mangos de cepillos, joyería, decoración, lentes y rótulos pequeños. En los establecimientos comerciales se utilizan cada vez más los cajones transparentes, vitrinas, soportes y mostradores de PMMA que permiten ver mejor los artículos disponibles.

El PMMA se utiliza también en los cristales para gafas ligeras de peso y hasta que aparecieron los hidrogeles poliméricos, sustituyó al vidrio en las lentes de contacto llamadas duras.

La odontología también emplea PMMA en las prótesis dentales. Para producir dentaduras y dientes se mezcla el polímero, en polvo, con el monómero, en el que se ha disuelto el iniciador. La masa así formada se empaqueta en el molde y se introduce el conjunto en agua hirviendo. Las dentaduras así obtenidas tienen poca resistencia a la abrasión y tienen cierta adherencia, inconvenientes que se salvan con el empleo de copolímeros de metacrilato de metilo con anhídrido metacrílico o con un entrecruzante como el metacrilato de vinilo o el dimetacrilato de etileno.

Las principales utilidades de las láminas coladas o extruidas son los rótulos, acristalamientos, claraboyas y otros objetos decorativos de la industria de la construcción. La cristalería de ventanas a base de PMMA es especialmente práctica cuando se trata de cristales de grandes dimensiones fácilmente rompibles, como por ejemplo, en escuelas, fábricas, etc. La protección del espectador en

las pistas de hockey sobre hielo también se hace de PMMA. Las planchas de PMMA se están imponiendo también en el mercado de la iluminación a causa de su resistencia al impacto y su estabilidad al calor. En paneles para aviación militar y comercial (ventanillas, mirillas, etc.) el PMMA es actualmente el material más utilizado (junto con el policarbonato) a causa de su resistencia a la luz, a los agentes exteriores y a las grandes diferencias de presión y temperatura. Otras ventajas son su precio asequible, su resistencia a la rotura (superior a la del vidrio) y que se rompe sin astillarse.

Gracias a su solubilidad en las cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos y disolventes clorados, el PMMA sirve para la preparación de pinturas y barnices insolubles en agua, en alcoholes y en los hidrocarburos alifáticos, y resistentes a los aceites y grasas.

Los copolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de etilo y monómeros que contienen grupos funcionales reactivos (acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, metacrilatos de hidroxialquino, metacrilato de glicidilo...) se utilizan con frecuencia como resinas termoestables en aplicaciones de esmaltado al horno.

3. Parte experimental

3.1 MATERIALES UTILIZADOS

3.1.1 EVA

Para este proyecto se ha usado etilvinilacetato (EVA) de la marca comercial ALDRICH®. En la tabla 3.1 se muestran las características del producto facilitadas por la página web de la marca. [12]

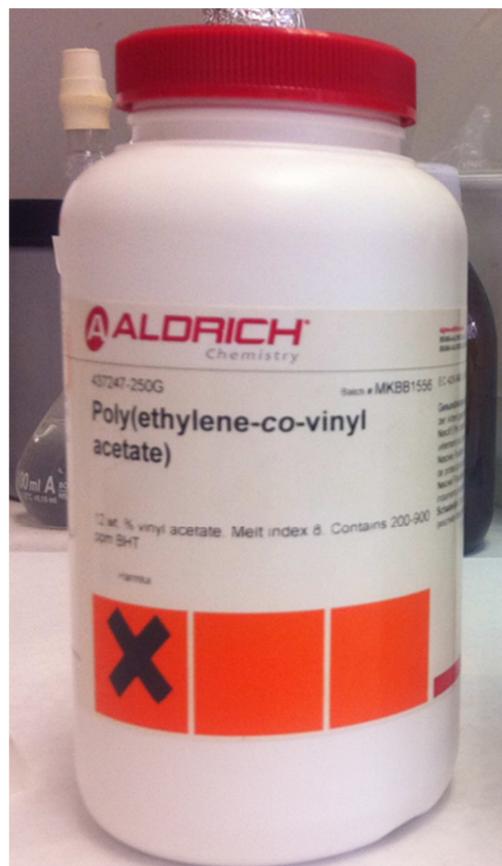


Figura 3.1a: EVA al 12% de VA de la marca ALDRICH®

	EVA 12%	EVA 18%	EVA 25%	EVA 30%	EVA 40%
T ^a de autoignición	500°F ≅ 260°C			-	500°F ≅ 260°C
Índice de fundición	8g/10min (190°C/2.16kg)		19 g/10 min (190°C/2.16 kg)	-	57 g/10 min (190°C/2.16kg)
Dureza	43 (Shore D, ASTM D 2240)	38 (Shore D, ASTM D 2240)	28 (Shore D, ASTM D 2240)	-	40 (Shore A-2, ASTM D 2240)
T ^a de fusión	95°C	87°C	75°C	-	-
T ^a de transición	65°C (Vicat, ASTM D 1525)	61 °C (Vicat, ASTM D 1525)	46 °C (Vicat, ASTM D 1525)	-	T _g -40--30 °C T _m 110-120 °C
Densidad	0.933 g/mL a 25°C	0.94 g/mL a 25°C	0.948 g/mL a 25 °C	-	-

Tabla 3.1a: Propiedades del EVA

3.1.2 PMMA

El PMMA utilizado para los experimentos es de la marca comercial POLYSCIENCES INC.® La tabla 3.1b muestra los datos del producto facilitados por el fabricante en su página web. [13]

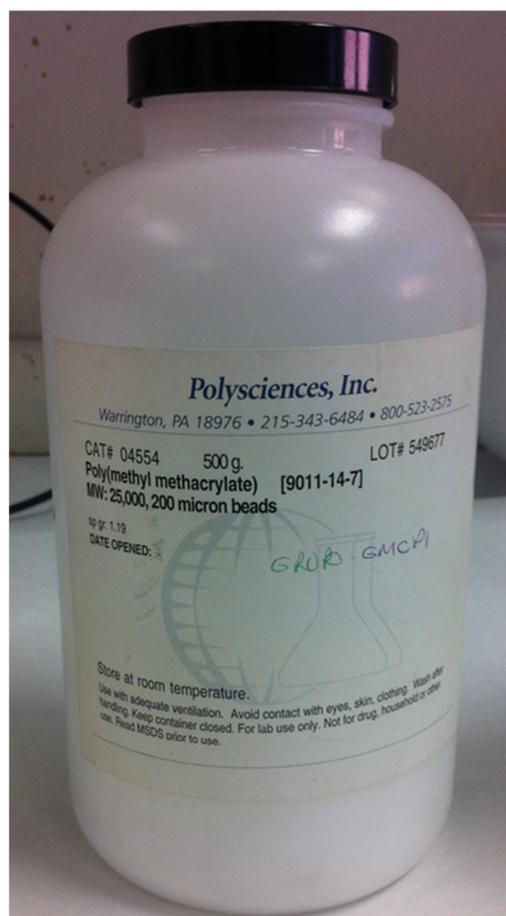


Figura 3.1b: PMMA Mm 25000 de la marca POLYSCIENCES INC®

	PMMA25000	PMMA65000	PMMA75000	PMMA350000
T ^a de transición	105°C	-	105°C	-
Índice de refractividad	n _{20/D} 1.49	-	n _{20/D} 1.49	-
Densidad	1.20 g/mL	-	1.20 g/mL	-

Tabla 3.1b: Propiedades del PMMA

3.2 PREPARACIÓN DE LOS FILMS

El proceso de obtención de los films es el siguiente:

- Colocar dos portas metálicos sobre un porta muestras de vidrio.
- Depositar, haciendo uso de una espátula de laboratorio, una pequeña cantidad del material a estudiar (EVA o PMMA) sobre un porta de microscopio.
- Precalentar la estufa a 130°C.
- Colocar un segundo porta muestras de vidrio encima de los portas metálicos que contienen el material. Utilizar unas pinzas para sujetar los dos porta muestras de vidrio y

mantenerlos unidos, con los dos portas metálicos entre ambos, creando un efecto de presión. De esta forma se consigue que el material, una vez fundido por el calor, fluya por todo el porta metálico. Esta presión ayudará también a conseguir la propia fusión del material.

- Introducir el conjunto en la estufa durante una hora.

Nota: Al abrir la estufa para meter la muestra la temperatura bajará de manera considerable. Por ello se esperará a que vuelva a subir a 130°C y será entonces cuando empezará a contar el tiempo.

- Pasada una hora abrir la estufa y sacar el material para que enfríe.

Es fundamental para la planicidad de la muestra que, tras sacar el conjunto de la estufa y dejarlo enfriar, el material se despegue fácilmente del porta muestras de vidrio utilizado para ejercer presión. El Frekote® es un líquido desmoldante semipermanente el cual permite múltiples desmoldes con una sola aplicación de producto sin contaminar la pieza. Este producto minimiza la acumulación de desmoldante en puntos críticos asegurando una transferencia perfecta. En este caso hará que el material se despegue de los portas de vidrio de la manera más fácil posible para así obtener una muestra con la superficie lisa. [14]

Debe usarse de la siguiente manera:

- Para trabajar es necesario utilizar unos guantes de látex.
- Llevar a la campana de gases el Frekote®, los portas de vidrio que se van a utilizar (es conveniente tratar con Frekote® todos los porta muestras de vidrio, tanto los de arriba como los de abajo, ya que se puede salir el material del porta metálico y quedarse pegado al porta de debajo), algodón y una superficie limpia donde ir colocando los portas para manejarlos bien.
- Utilizando el algodón, se impregna una cara de cada porta de vidrio con Frekote®. Se usará la misma cantidad de Frekote® para cada porta muestras de vidrio.
- Esperar 10 minutos a que seque.
- Repetir las dos operaciones anteriores hasta 6 veces.
- Meter los porta muestras en la estufa a una temperatura entre 110-150°C durante 15 minutos.
- Retirar los portas del horno y dejarlos enfriar. Es recomendable no utilizar estos porta muestras hasta pasado un día.

De esta manera las muestras se despegan sin problemas, consiguiendo así que la superficie quede lo más lisa posible, lo cual beneficiará al estudio notablemente.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL CON EL AFM

Antes de proceder con la realización de las medidas con el microscopio AFM, hay que tener en cuenta una serie de factores que pueden afectar a las mediciones:

- Punta (geometría, constante de fuerza, frecuencia de resonancia).
- Velocidad de barrido.
- Amplitud de trabajo.
- Ruido externo.
- Características intrínsecas de la muestra.

A continuación se explicará paso por paso el procedimiento de trabajo en el laboratorio con el microscopio de fuerza atómica:

El primer paso nada más entrar al laboratorio es encender el equipo (controlador del láser, ordenador y bomba de agua). Es importante comprobar que la bomba de agua se encuentra en buenas condiciones y que funciona correctamente, y asegurarse de que el nivel de agua en el depósito es suficiente (si no habrá que rellenarlo), ya que al estar trabajando con temperaturas mayores que las del laboratorio (en este caso hasta 65 °C) el piezoeléctrico tiene que estar bien refrigerado. La temperatura del escáner nunca debe superar los 35 °C.

Ya con el equipo conectado se levanta el cantiléver cuidadosamente, utilizando el volante roscado de la parte trasera, y se introduce la muestra a estudiar en el cilindro. Hay que tener especial cuidado al colocar de nuevo el cantilever porque podríamos golpear la punta contra la muestra, siendo muy probable que se rompa esta. Es recomendable en este sentido asegurarse de que el cilindro está lo bastante abajo presionando el botón de Up del AFM que hace que el cilindro baje. Una vez colocada la muestra se recomienda esperar una hora con el equipo encendido para que la máquina se caliente y funcione de manera óptima.

Se conecta la cámara y se intenta buscar la posición de la punta sobre la muestra con ayuda del monitor. Al tener la muestra muy separada de la punta puede que sea necesario jugar con el enfoque de la cámara para encontrarla. Una vez localizada, se baja el enfoque hasta la muestra. Al llegar a este punto se sube mínimamente el enfoque de la cámara (la muestra quedará borrosa) y se baja la punta con el botón Down del AFM hasta que se vea nítida en el monitor (en realidad la punta no se mueve nunca de posición, lo que se mueve es el cilindro que sube o baja, pero para subir el cilindro hay que apretar el interruptor Down y para bajarlo el Up). Con esto se consigue tener la punta cerca de la muestra y poder pasar a utilizar el ordenador.

El programa informático que utiliza el microscopio es el NANOSCOPE 6. Se abre el programa pulsando en su icono de acceso directo situado en el escritorio. Lo primero es conectar el escáner al ordenador pulsando el botón Real Time.

Una vez conectado se comprueba cómo está situado el láser y el fotodetector. Para saber si el láser incide bien en la punta y da señal se mira el valor SUM en el display del AFM. Este valor siempre tiene que ser mayor que cero, esto indicará que está llegando la señal. De no ser así se debe mover el láser con los microposicionadores en los ejes X e Y hasta obtenerla. Para conseguir que esta sea máxima se prueba a lo largo de uno de los ejes hasta que encontremos el número máximo de señal (número situado en SUM) y después se realiza el mismo procedimiento con el otro eje. Para este proyecto no es necesario trabajar con la SUM máxima, por lo que se intenta siempre trabajar con una SUM de valor 2,00 aproximadamente en todas las mediciones. Para ello, al conseguir el máximo se separa ligeramente el eje X en la punta hasta obtener la SUM deseada. Para ajustar el fotodetector se cambia el modo del AFM para que el display muestre en la parte izquierda VERT

(eje vertical) y en la derecha HOR (eje horizontal). Los números asociados a estos términos indican la posición en la que incide el láser en el fotodetector en el eje de coordenadas XY. Lo ideal es que el láser incida lo más próximo al centro posible, por lo que moviendo de nuevo los microposicionadores se intenta que estos números se aproximen a 0,00. Tras hacer esto se cambia de nuevo el modo y se verá que solo se queda un eje (VERT). Se vuelve a ajustar este eje de la misma manera y con esto queda calibrado.

Ahora, con el equipo ya calibrado y la punta cerca de la muestra, se despliega el menú Scan Dual. Aparecerán dos ventanas en el monitor con dos gráficas debajo de ellas y un medidor de posición en verde. Click en el botón derecho del ratón y se selecciona Show parameter list 1 y acto seguido Show parameter list 2 (listas de parámetros como velocidad de barrido, líneas de barrido, fuerza de golpeteo de la punta...).

Después se busca el icono con un diapasón azul llamado Tune. Al pulsarlo se abrirá un cuadro de diálogo, pulsar entonces en Auto Tune. De esta manera se buscará la frecuencia de resonancia. La gráfica que muestra es la amplitud frente a la frecuencia. Se trabaja a una frecuencia de resonancia determinada por el fabricante que es del orden de los 300 KHz para las micropalancas de silicio.

Con todo preparado se pulsa el icono Engage que hace que la punta descienda de una manera muy lenta hasta que haga contacto con la muestra. A partir de este momento se verá que en las gráficas de la pantalla empiezan a aparecer unas líneas. En la gráfica de la izquierda saldrá el contorno de la superficie de nuestra muestra, con una línea roja se plasma la ida de la punta en su barrido y con una línea azul la vuelta. De esta manera para que las mediciones tomadas sean correctas estas dos líneas tienen que estar lo más próximas posible entre sí, siendo importante que para que los datos sean óptimos estén superpuestas completamente. Este es un sistema muy sensible al ruido, por lo que es importante minimizarlos. Pequeños ruidos serán reflejados en la gráfica pudiendo alterar las mediciones (Figura 3.3a).

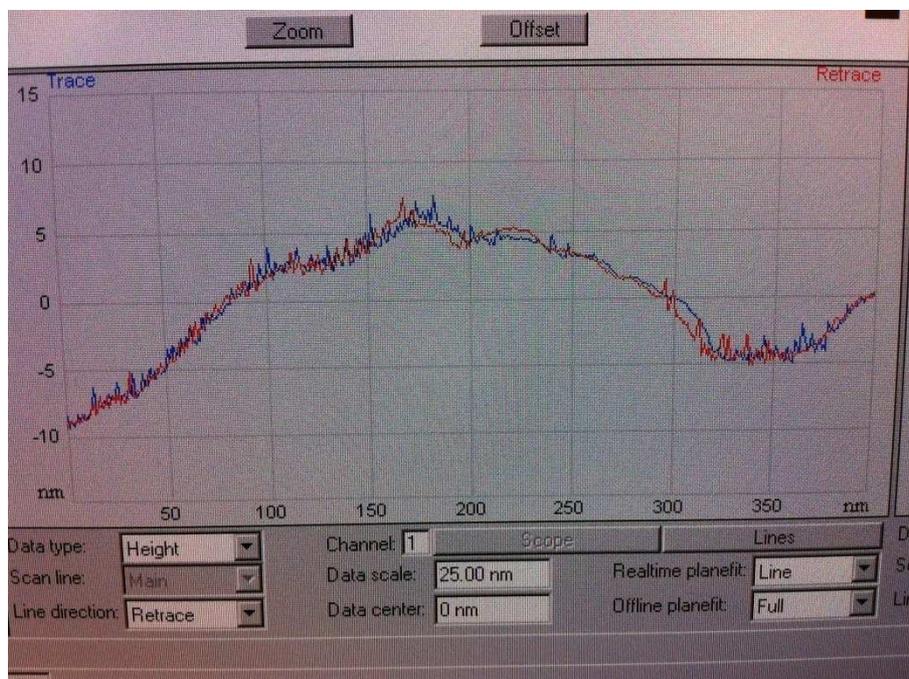


Figura 3.3a: Ruido en el sistema

En cuanto las líneas estén juntas ya se puede pasar a la toma de datos. Si se quiere realizar una imagen de la superficie de una pieza solo hay que esperar a que el ordenador la realice dependiendo

de la velocidad de barrido con la que se esté trabajando y el número de líneas que se consideren en ese barrido.

En la esquina inferior derecha del monitor se puede observar un número que está constantemente cambiando. Ese número es el voltaje en voltios que se le está dando al piezoeléctrico para que baje o suba de tal manera que el láser siempre incida en el centro del fotodetector. Este dato es el que se va a utilizar en el proyecto porque el cambio de voltaje a la hora de subir un grado de temperatura está ligado a la expansión del material por una constante que vale 13.9 nm V^{-1} .

A continuación se explicará el procedimiento que se ha utilizado para obtener los datos de este proyecto. Todos los datos están agrupados de manera ordenada en el Anexo I.

3.4 TOMA DE DATOS

La intención de este proyecto es obtener los coeficientes de expansión térmica de los distintos materiales de la forma más precisa posible que permita el AFM. Se ha establecido un rango de temperatura de entre 30 y 65°C para realizar las mediciones.

Tras un análisis de los primeros resultados se decidió proceder de la siguiente manera:

- Para conseguir una estabilidad casi total en el valor de voltaje que nos proporciona el AFM para cada grado, se mantendrá la temperatura 10 minutos en cada grado, tiempo durante el cual se tomarán datos de voltaje, que más tarde podrán ser convertidos a datos de espesor.
- Para garantizar la fiabilidad de los datos, durante estos 10 minutos se tomará un dato de voltaje cada 10 segundos. Así, podremos representar de una manera precisa la curva tiempo-voltaje.
- Una vez se tienen estas gráficas para cada uno de los grados, se puede observar en ellas que el voltaje cambia de una forma brusca cada vez que se varía la temperatura un grado, estabilizándose con el tiempo. Es por ello que se toma la decisión de eliminar para el estudio los datos de voltaje obtenidos durante los 3 primeros minutos en cada uno de los grados. Estos datos se mantendrán tanto en las tablas como en las gráficas para poder observar su evolución.

Este trabajo de laboratorio requiere 350 minutos para cada muestra (alrededor de 6 horas), ya que es necesario tomar datos durante 10 minutos en cada uno de los grados. A esto hay que añadir que el rango de movimiento del piezoeléctrico no es infinito, por lo que cuando este no puede subir (o bajar) más, es necesario levantar la punta, esperar unos 15 minutos a que la muestra se enfríe y volver a repetir la toma de datos de la última temperatura hecha. Esto último es importante, pues al repetir la última temperatura, se consigue el incremento entre este grado y el siguiente, que no sería posible de obtener sin esta repetición.

A continuación se describe cómo se han utilizado estos datos para poder calcular el coeficiente de expansión térmica (CET). Sólo se va a explicar una muestra como ejemplo y para todas las demás, que se realizan de la misma forma, se agruparán los datos tomados en el Anexo I y los cálculos para obtener los CET en el Anexo II.

4. Resultados y discusión

4.1 CÁLCULO DEL CET

Una vez se tienen todos los datos de la muestra, en este caso se utilizarán los datos de la muestra EVA 12%, se representan en una hoja de un procesador de cálculo la temperatura (de 30 a 65°C) y el tiempo (de 0 a 600 segundos). Tras esto se realiza la media de los voltajes para cada uno de los grados (sin tener en cuenta los 180 primeros segundos) y este valor se multiplica por el factor del piezoeléctrico que indica cuánto es el desplazamiento longitudinal sobre su eje Y en virtud del voltaje que se le suministra. La tabla 4.1a muestra todos los datos recogidos para el EVA 12% y las gráficas posteriores la evolución del voltaje frente al tiempo.

Tiempo	31 °C	32 °C	33 °C	34 °C	35 °C
0	-13,35	-18,08	-26,43	-35,54	-44,07
10	-14,02	-18,96	-27,38	-36,27	-44,94
20	-14,68	-19,47	-28	-36,72	-45,62
30	-14,74	-19,79	-28,35	-36,91	-45,94
40	-14,77	-19,97	-28,53	-37,08	-46,08
50	-14,68	-19,97	-28,55	-37,18	-46,08
60	-14,47	-20,04	-28,66	-37,29	-46,08
70	-14,34	-20,05	-28,74	-37,22	-46,16
80	-14,27	-20,04	-28,79	-37,21	-46,37
90	-14,15	-20,13	-28,86	-37,09	-46,41
100	-14,14	-20,19	-28,84	-37,1	-46,38
110	-14,08	-20,14	-28,86	-37,08	-46,4
120	-13,91	-20,04	-28,81	-37,11	-46,36
130	-13,76	-19,97	-28,68	-37,12	-46,43
140	-13,68	-19,98	-28,76	-37,21	-46,33
150	-13,61	-19,96	-28,69	-37,26	-46,28
160	-13,52	-19,98	-28,61	-37,32	-46,25
170	-13,38	-19,96	-28,59	-37,23	-46,33
180	-13,3	-19,84	-28,45	-37,18	-46,31
190	-13,21	-19,73	-28,41	-37,15	-46,16
200	-13,22	-19,65	-28,44	-37,08	-46,23
210	-13,05	-19,6	-28,41	-37,1	-46,11
220	-12,95	-19,5	-28,42	-37,09	-46,01
230	-12,81	-19,52	-28,4	-37,02	-46,06
240	-12,71	-19,5	-28,27	-36,96	-45,96
250	-12,57	-19,44	-28,19	-36,9	-45,81
260	-12,47	-19,48	-28,07	-36,83	-45,8
270	-12,39	-19,34	-27,94	-36,75	-45,73
280	-12,33	-19,35	-27,91	-36,75	-45,7
290	-12,29	-19,28	-27,86	-36,71	-45,62
300	-12,23	-19,27	-27,72	-36,66	-45,5
310	-12,17	-19,33	-27,64	-36,48	-45,46
320	-11,98	-19,25	-27,62	-36,41	-45,54
330	-11,82	-19,17	-27,54	-36,43	-45,58
340	-11,66	-19,04	-27,45	-36,43	-45,58

350	-11,57	-18,91	-27,43	-36,29	-45,45
360	-11,38	-18,83	-27,45	-36,27	-45,45
370	-11,36	-18,78	-27,32	-36,11	-45,49
380	-11,43	-18,67	-27,28	-36,16	-45,44
390	-11,35	-18,66	-27,2	-36,15	-45,45
400	-11,34	-18,68	-27,18	-36,12	-45,3
410	-11,25	-18,72	-26,99	-36,11	-45,18
420	-11,12	-18,57	-26,84	-36,08	-45,06
430	-11,05	-18,49	-26,88	-36	-45,05
440	-11	-18,45	-26,82	-35,93	-45,09
450	-10,94	-18,43	-26,8	-35,91	-45,06
460	-10,78	-18,46	-26,85	-35,76	-44,98
470	-10,74	-18,43	-26,85	-35,75	-44,95
480	-10,61	-18,42	-26,9	-35,75	-44,97
490	-10,56	-18,44	-26,87	-35,66	-44,95
500	-10,45	-18,35	-26,83	-35,57	-44,96
510	-10,37	-18,31	-26,72	-35,48	-45
520	-10,37	-18,3	-26,71	-35,34	-44,93
530	-10,33	-18,24	-26,62	-35,38	-44,85
540	-10,32	-18,14	-26,62	-35,28	-44,9
550	-10,3	-18,17	-26,47	-35,16	-44,92
560	-10,28	-18,12	-26,49	-35,14	-44,96
570	-10,18	-18,01	-26,52	-35,14	-45,01
580	-10	-17,97	-26,57	-35,09	-44,97
590	-9,94	-17,82	-26,56	-34,99	-45,07
600	-9,94	-17,9	-26,55	-34,88	-45,2
Media	-11,44	-18,80	-27,33	-36,13	-45,39
Conversión	1,39E-08				
Espesor (m)	1,59081E-07	2,6137E-07	3,7984E-07	5,0216E-07	6,3093E-07
Espesor (nm)	159,08	261,37	379,84	502,16	630,93

Tiempo	36 °C	37 °C	38 °C	39 °C	40 °C
0	-54,32	-63,03	-71,86	-80,4	-89,27
10	-55,09	-63,87	-72,75	-81,12	-90,04
20	-55,61	-64,38	-73,25	-81,52	-90,33
30	-55,89	-64,44	-73,44	-81,68	-90,38
40	-55,96	-64,4	-73,61	-81,66	-90,46
50	-56,21	-64,46	-73,68	-81,78	-90,55
60	-56,17	-64,43	-73,79	-81,86	-90,57
70	-56,1	-64,6	-73,89	-81,97	-90,58
80	-56,04	-64,64	-73,93	-81,93	-90,61
90	-56,05	-64,73	-74,06	-82	-90,6
100	-56,21	-64,74	-74,11	-82,19	-90,67
110	-56,16	-64,7	-74,13	-82,28	-90,52
120	-56,11	-64,59	-74,12	-82,29	-90,49
130	-56,08	-64,49	-74,08	-82,18	-90,67
140	-55,99	-64,47	-74,08	-82,23	-90,48
150	-55,95	-64,41	-74,09	-82,18	-90,31
160	-55,85	-64,41	-74,14	-82,16	-90,46
170	-55,78	-64,26	-74,09	-82,19	-90,38

180	-55,89	-64,31	-74,03	-82,09	-90,34
190	-55,83	-64,33	-73,98	-82	-90,25
200	-55,73	-64,26	-74,01	-82,09	-90,22
210	-55,68	-64,14	-73,98	-81,92	-90,15
220	-55,64	-64,15	-73,91	-81,92	-90,07
230	-55,65	-64,06	-73,91	-81,93	-89,97
240	-55,56	-63,94	-73,95	-81,94	-89,76
250	-55,52	-63,79	-73,95	-81,86	-89,86
260	-55,53	-63,84	-73,95	-82,03	-89,75
270	-55,48	-64,01	-73,81	-82,08	-89,77
280	-55,42	-63,99	-73,72	-82	-89,84
290	-55,48	-64	-73,62	-81,87	-89,81
300	-55,57	-63,86	-73,53	-81,86	-89,78
310	-55,5	-63,81	-73,58	-81,79	-89,66
320	-55,39	-63,78	-73,52	-81,71	-89,59
330	-55,31	-63,66	-73,57	-81,63	-89,51
340	-55,18	-63,67	-73,52	-81,6	-89,52
350	-55,31	-63,69	-73,62	-81,73	-89,5
360	-55,32	-63,53	-73,48	-81,68	-89,43
370	-55,27	-63,37	-73,52	-81,66	-89,43
380	-55,2	-63,39	-73,48	-81,42	-89,31
390	-55,17	-63,38	-73,42	-81,37	-89,14
400	-55,19	-63,43	-73,3	-81,36	-89,2
410	-55,11	-63,31	-73,2	-81,31	-89,07
420	-55,07	-63,29	-73,18	-81,25	-89,02
430	-55,06	-63,36	-73,02	-81,18	-89,02
440	-55,07	-63,34	-73,05	-81,16	-88,87
450	-54,96	-63,37	-73,01	-81,25	-88,91
460	-54,89	-63,28	-72,84	-81,18	-89,01
470	-54,77	-63,18	-72,75	-81,23	-89,04
480	-54,79	-63,26	-72,71	-81,25	-89,05
490	-54,7	-63,21	-72,69	-81,13	-89,03
500	-54,75	-63,18	-72,71	-81,09	-89
510	-54,88	-63,28	-72,75	-81,04	-89,03
520	-54,83	-63,17	-72,76	-81,04	-88,94
530	-54,83	-63,13	-72,8	-81,13	-88,81
540	-54,71	-63,15	-72,74	-81,07	-88,86
550	-54,56	-63,19	-72,79	-80,99	-88,85
560	-54,54	-63,11	-72,73	-80,97	-88,82
570	-54,58	-63,09	-72,78	-80,84	-88,87
580	-54,47	-63,04	-72,69	-80,64	-88,79
590	-54,41	-62,88	-72,69	-80,73	-88,77
600	-54,36	-62,77	-72,56	-80,72	-88,71
Media	-55,14	-63,53	-73,30	-81,46	-89,36
Conversión	1,39E-08				
Espesor (m)	7,6649E-07	8,8313E-07	1,0188E-06	1,1323E-06	1,2421E-06
Espesor (nm)	766,49	883,13	1018,84	1132,28	1242,06

Tiempo	41 °C	42 °C	43 °C	44 °C	44 °C
0	-97,06	-105,32	-113,73	-122	-12,21
10	-97,96	-106,18	-114,6	-122,95	-13,43
20	-98,39	-106,67	-115	-123,4	-13,74
30	-98,37	-106,77	-115,16	-123,48	-13,83
40	-98,47	-107	-115,27	-123,63	-13,88
50	-98,51	-107	-115,29	-123,7	-13,86
60	-98,45	-107,07	-115,32	-123,87	-13,63
70	-98,5	-107,16	-115,27	-123,8	-13,53
80	-98,41	-107,11	-115,36	-123,75	-13,41
90	-98,38	-107,05	-115,24	-123,75	-13,37
100	-98,42	-107	-115,29	-123,69	-13,18
110	-98,62	-107,06	-115,43	-123,72	-13
120	-98,72	-106,99	-115,23	-123,67	-13,13
130	-98,66	-107,01	-115,22	-123,48	-13
140	-98,56	-106,87	-115,29	-123,55	-12,73
150	-98,52	-106,97	-115,28	-123,61	-12,53
160	-98,48	-106,85	-115,04	-123,52	-12,39
170	-98,41	-106,85	-115,06	-123,55	-12,34
180	-98,56	-106,7	-115,09	-123,44	-12,15
190	-98,47	-106,8	-114,87	-123,57	-11,9
200	-98,46	-106,71	-114,84	-123,54	-11,73
210	-98,31	-106,67	-114,67	-123,72	-11,76
220	-98,47	-106,63	-114,59	-123,61	-11,47
230	-98,3	-106,62	-114,57	-123,58	-11,26
240	-98,31	-106,48	-114,54	-123,52	-11,36
250	-98,18	-106,53	-114,48	-123,41	-11,23
260	-98,16	-106,54	-114,47	-123,42	-11,09
270	-98,04	-106,46	-114,38	-123,23	-10,92
280	-98,13	-106,43	-114,43	-123,15	-10,64
290	-97,91	-106,65	-114,32	-123,32	-10,53
300	-97,82	-106,59	-114,16	-123,12	-10,27
310	-97,77	-106,47	-114,04	-123,14	-10,36
320	-97,71	-106,48	-113,92	-123,16	-10,18
330	-97,73	-106,4	-113,98	-123,2	-10,06
340	-97,62	-106,32	-114	-123,02	-9,88
350	-97,62	-106,4	-113,93	-123	-9,89
360	-97,66	-106,37	-113,92	-123,01	-9,81
370	-97,66	-106,33	-113,87	-122,89	-9,76
380	-97,57	-106,13	-113,76	-122,81	-9,78
390	-97,7	-106,16	-113,75	-122,79	-9,37
400	-97,6	-106	-113,72	-122,67	-9,29
410	-97,7	-106,04	-113,72	-122,52	-9,21
420	-97,54	-106	-113,88	-122,72	-9,12
430	-97,6	-105,86	-113,74	-122,61	-9,01
440	-97,68	-105,73	-113,58	-122,48	-8,93
450	-97,52	-105,74	-113,58	-122,5	-8,95
460	-97,59	-105,58	-113,53	-122,51	-8,83
470	-97,52	-105,54	-113,52	-122,35	-8,61
480	-97,33	-105,48	-113,39	-122,35	-8,63
490	-97,22	-105,41	-113,41	-122,25	-8,65

500	-97,18	-105,48	-113,44	-122,23	-8,56
510	-97,09	-105,49	-113,57	-122,16	-8,51
520	-97,08	-105,45	-113,56	-122,18	-8,43
530	-97,17	-105,36	-113,54	-122,18	-8,47
540	-97,11	-105,32	-113,32	-122,05	-8,49
550	-97,07	-105,18	-113,28	-121,83	-8,45
560	-97,06	-105,11	-113,23	-121,74	-8,29
570	-97,05	-105	-113,02	-121,59	-8,2
580	-96,9	-104,93	-113,16	-121,46	-7,94
590	-96,84	-104,92	-113,29	-121,42	-7,81
600	-96,82	-104,88	-113,15	-121,36	-7,74
Media	-97,65	-105,99	-113,89	-122,72	-9,66
Conversión	1,39E-08				
Espesor (m)	1,3573E-06	1,4732E-06	1,5831E-06	1,7058E-06	1,3432E-07
Espesor (nm)	1357,30	1473,20	1583,05	1705,76	134,32

Tiempo	45 °C	46 °C	47 °C	48 °C	49 °C
0	-16,34	-24,21	-32,7	-42,07	-55,29
10	-17,58	-25,47	-33,71	-43,5	-56,12
20	-18,08	-26,18	-34,17	-43,86	-56,55
30	-18,28	-26,45	-34,38	-44,25	-56,9
40	-18,18	-26,51	-34,68	-44,4	-56,91
50	-18,38	-26,64	-34,9	-44,6	-57,12
60	-18,26	-26,76	-34,86	-44,82	-57,23
70	-18,3	-26,8	-35,05	-45,06	-57,23
80	-18,41	-26,94	-35,13	-45,27	-57,36
90	-18,35	-26,92	-35,12	-45,19	-57,61
100	-18,39	-26,87	-35,06	-45,24	-57,65
110	-18,54	-26,84	-35,26	-45,42	-57,68
120	-18,56	-26,8	-35,12	-45,49	-57,73
130	-18,58	-26,83	-35,21	-45,4	-57,61
140	-18,48	-26,8	-35,16	-45,49	-57,41
150	-18,4	-26,55	-35,01	-45,31	-57,36
160	-18,38	-26,41	-34,93	-45,29	-57,3
170	-18,38	-26,14	-34,97	-45,16	-57,1
180	-18,03	-25,95	-35,08	-45,1	-56,97
190	-17,89	-25,93	-34,91	-45,07	-56,75
200	-17,95	-25,99	-34,8	-45,08	-56,72
210	-17,99	-25,84	-34,64	-45,1	-56,87
220	-17,93	-25,69	-34,45	-45	-56,67
230	-17,76	-25,45	-34,42	-44,97	-56,46
240	-17,71	-25,31	-34,34	-44,7	-56,52
250	-17,69	-25,15	-34,26	-44,84	-56,24
260	-17,54	-25,16	-34,29	-44,92	-56,16
270	-17,49	-25,08	-34,23	-44,85	-56,22
280	-17,32	-25,04	-34,28	-44,76	-55,95
290	-17,34	-25,01	-34,04	-44,6	-55,84
300	-17,19	-24,96	-34,07	-44,39	-55,63
310	-17,03	-24,94	-33,98	-44,39	-55,64
320	-16,91	-24,81	-33,91	-44,47	-55,61

330	-16,83	-24,62	-33,89	-44,27	-55,4
340	-16,84	-24,63	-33,84	-44,18	-55,32
350	-16,68	-24,43	-33,68	-44,16	-55,23
360	-16,7	-24,43	-33,55	-44,21	-55,26
370	-16,59	-24,3	-33,33	-44,24	-55,2
380	-16,39	-24,32	-33,46	-44,31	-55,13
390	-16,46	-24,21	-33,38	-44,53	-55,13
400	-16,37	-24	-33,33	-44,45	-55,2
410	-16,17	-23,85	-33,43	-44,47	-55,2
420	-15,93	-23,81	-33,21	-44,51	-55,13
430	-15,92	-23,79	-33,15	-44,62	-54,99
440	-15,86	-23,69	-33,13	-44,67	-55,01
450	-15,74	-23,48	-33	-44,67	-54,98
460	-15,74	-23,55	-32,97	-44,84	-54,91
470	-15,66	-23,43	-32,84	-44,69	-55,08
480	-15,73	-23,48	-32,72	-44,76	-54,96
490	-15,68	-23,43	-32,48	-44,8	-54,91
500	-15,46	-23,47	-32,48	-44,9	-54,79
510	-15,5	-23,45	-32,46	-44,96	-54,73
520	-15,3	-23,49	-32,43	-44,99	-54,79
530	-15,23	-23,38	-32,39	-44,96	-54,75
540	-15,09	-23,23	-32,32	-44,94	-54,71
550	-14,85	-23,28	-32,28	-44,92	-54,49
560	-14,74	-23,08	-32,11	-44,84	-54,24
570	-14,65	-23,06	-31,99	-44,88	-54,37
580	-14,51	-23,14	-32	-45	-54,39
590	-14,47	-23,17	-31,83	-45,06	-54,38
600	-14,45	-23,22	-31,99	-44,96	-54,27
Media	-16,36	-24,27	-33,38	-44,72	-55,38
Conversión	1,39E-08				
Espesor (m)	2,2735E-07	3,3739E-07	4,6399E-07	6,2163E-07	7,6974E-07
Espesor (nm)	227,35	337,39	463,99	621,63	769,74

Tiempo	50 °C	51 °C	52 °C	53 °C	54 °C
0	-64	-76,04	-84,44	-93,12	-101,68
10	-65,43	-77,17	-85,78	-93,99	-103,22
20	-65,83	-77,54	-86,17	-94,38	-103,6
30	-66,09	-77,57	-86,34	-94,55	-103,69
40	-66,26	-77,72	-86,45	-94,64	-103,85
50	-66,43	-77,98	-86,48	-94,73	-104,02
60	-66,58	-77,85	-86,79	-94,55	-104,01
70	-66,68	-77,79	-86,76	-94,77	-104,18
80	-66,63	-77,71	-86,69	-94,78	-104,3
90	-66,93	-77,97	-86,69	-94,56	-104,61
100	-67,1	-78,03	-86,81	-94,67	-104,62
110	-67,12	-77,87	-86,71	-94,67	-104,62
120	-67,1	-77,76	-86,52	-94,58	-104,99
130	-67,05	-77,71	-86,55	-94,5	-105,34
140	-66,95	-77,89	-86,5	-94,57	-105,27
150	-66,84	-77,86	-86,48	-94,48	-105,53

160	-67,03	-78,07	-86,43	-94,49	-105,39
170	-66,84	-77,92	-86,25	-94,49	-105,3
180	-66,7	-77,86	-85,99	-94,55	-105,36
190	-66,63	-77,96	-85,78	-94,5	-105,44
200	-66,5	-78	-85,78	-94,24	-105,55
210	-66,45	-77,75	-85,64	-94,22	-105,44
220	-66,48	-77,75	-85,64	-94,38	-105,34
230	-66,48	-77,83	-85,58	-94,28	-105,16
240	-66,6	-77,53	-85,36	-94,26	-104,85
250	-66,84	-77,63	-85,5	-94,14	-104,92
260	-66,76	-77,49	-85,52	-94,11	-104,85
270	-66,9	-77,47	-85,39	-94,16	-104,99
280	-66,9	-77,47	-85,34	-94,04	-104,88
290	-66,89	-77,38	-85,3	-94,01	-104,58
300	-67,06	-77,26	-85,28	-94,08	-104,63
310	-67,1	-77,11	-85,17	-93,86	-104,72
320	-67,11	-76,95	-85,27	-93,84	-104,48
330	-67,21	-76,85	-85,38	-93,9	-104,62
340	-67,33	-76,63	-85,12	-93,88	-104,7
350	-67,03	-76,74	-85,31	-93,64	-104,38
360	-67,11	-76,61	-85,26	-93,63	-104,79
370	-67,14	-76,65	-85,19	-93,51	-104,81
380	-67,07	-76,51	-85,09	-93,32	-104,88
390	-66,96	-76,59	-85,03	-93,4	-104,82
400	-66,9	-76,44	-84,98	-93,15	-104,83
410	-66,63	-76,52	-84,96	-93	-104,92
420	-66,56	-76,77	-84,92	-92,94	-104,94
430	-66,56	-76,81	-84,83	-92,96	-104,78
440	-66,55	-76,71	-84,79	-93,04	-104,99
450	-66,7	-76,6	-84,73	-92,96	-105,01
460	-66,5	-76,62	-84,73	-92,88	-105,01
470	-66,5	-76,57	-84,77	-92,77	-104,97
480	-66,58	-76,43	-84,73	-92,75	-104,75
490	-66,78	-76,43	-84,78	-92,7	-104,74
500	-66,76	-76,28	-84,3	-92,75	-104,75
510	-66,95	-76,16	-84,26	-92,73	-104,94
520	-66,84	-76,02	-84,17	-92,48	-104,76
530	-67,07	-75,79	-84,19	-92,42	-104,71
540	-67,07	-75,92	-83,97	-92,2	-104,8
550	-66,93	-75,82	-83,93	-92,19	-104,68
560	-66,88	-75,78	-83,77	-92,12	-104,67
570	-66,94	-75,65	-83,74	-92,12	-104,61
580	-66,89	-75,4	-83,78	-92,21	-104,56
590	-66,97	-75,47	-83,73	-92,15	-104,5
600	-66,8	-75,4	-83,52	-92,2	-104,4
Media	-66,83	-76,74	-84,90	-93,32	-104,85
Conversión	1,39E-08				
Espesor (m)	9,2891E-07	1,0666E-06	1,18E-06	1,2971E-06	1,4574E-06
Espesor (nm)	928,91	1066,62	1180,05	1297,12	1457,40

Tiempo	55 °C	56 °C	57 °C	58 °C	59 °C
0	-114,25	-123,29	-129,38	-139,58	-147,99
10	-115,27	-124,08	-130,16	-140,71	-149,18
20	-115,43	-124,58	-130,66	-141,13	-149,49
30	-115,62	-124,8	-130,88	-141,22	-149,44
40	-115,91	-124,44	-131,01	-141,32	-149,6
50	-115,96	-124,48	-131,02	-141,16	-149,7
60	-116,08	-124,64	-130,84	-141,18	-149,92
70	-116,27	-124,38	-130,94	-141,26	-149,86
80	-116,43	-124,32	-131,07	-141,37	-149,64
90	-116,47	-124,06	-130,92	-141,16	-149,54
100	-116,43	-124,06	-130,9	-141,34	-149,59
110	-116,53	-123,93	-130,73	-141,3	-149,72
120	-116,5	-123,86	-130,94	-141,38	-149,79
130	-116,57	-123,64	-130,97	-141,2	-149,62
140	-116,45	-123,8	-130,89	-141,05	-149,43
150	-116,43	-123,36	-130,96	-140,97	-149,43
160	-116,2	-123,41	-131,14	-140,74	-149,4
170	-116,15	-123,44	-131,08	-140,6	-149,34
180	-116,27	-123,22	-130,94	-140,4	-149,55
190	-116,28	-123,02	-130,86	-140,43	-149,42
200	-116,21	-122,86	-131	-140,53	-149,44
210	-116,2	-122,84	-130,78	-140,33	-149,31
220	-116,28	-123	-130,8	-140,17	-148,91
230	-116,22	-122,85	-130,73	-140,01	-148,88
240	-116,2	-122,78	-130,76	-139,8	-148,7
250	-116,33	-122,7	-130,9	-139,7	-148,55
260	-116,3	-122,43	-130,86	-139,6	-148,58
270	-116,27	-122,39	-130,58	-139,8	-148,32
280	-116,04	-122,36	-130,53	-139,52	-148,1
290	-116,08	-122,21	-130,78	-139,42	-148,12
300	-115,95	-122,43	-130,77	-139,39	-148,08
310	-115,88	-122,31	-130,82	-139,47	-148,01
320	-116	-122,21	-130,78	-139,03	-147,84
330	-115,82	-121,85	-130,57	-139,07	-147,59
340	-115,74	-121,6	-130,67	-139,11	-147,47
350	-115,7	-121,64	-130,57	-139,01	-147,49
360	-115,75	-121,62	-130,55	-138,81	-147,32
370	-115,56	-121,59	-130,25	-138,7	-147,46
380	-115,52	-121,28	-130,27	-138,56	-147,37
390	-115,35	-121,28	-130,19	-138,41	-147,28
400	-115,43	-121,4	-130,19	-138,62	-147,3
410	-115,13	-121,17	-130,03	-138,6	-147,3
420	-115,06	-121,14	-129,8	-138,53	-147,22
430	-114,99	-121,16	-129,95	-138,45	-147,08
440	-114,91	-121,14	-129,92	-138,42	-146,97
450	-115	-120,96	-129,83	-138,05	-146,86
460	-114,82	-120,74	-130,06	-137,99	-146,73
470	-114,85	-120,58	-130,14	-137,84	-146,81
480	-114,62	-120,82	-129,96	-138,05	-146,4
490	-114,63	-120,61	-129,85	-138,2	-146,34

500	-114,7	-120,58	-130,06	-138,48	-146,49
510	-114,44	-120,64	-129,86	-138,4	-146,48
520	-114,55	-120,56	-130,14	-138,48	-146,04
530	-114,59	-120,43	-129,84	-138,48	-146,02
540	-114,37	-120,44	-130,18	-138,47	-146,21
550	-114,42	-120,22	-130,23	-138,4	-146,08
560	-114,5	-120,28	-130,19	-138,72	-145,73
570	-114,49	-120,06	-130,25	-138,79	-145,53
580	-114,43	-120,38	-130,27	-139,01	-145,7
590	-114,34	-120,25	-130,14	-138,91	-145,45
600	-114,25	-120,21	-130,27	-139,15	-145,46
Media	-115,36	-121,49	-130,37	-139,01	-147,35
Conversión	1,39E-08				
Espesor (m)	1,6035E-06	1,6888E-06	1,8122E-06	1,9322E-06	2,0481E-06
Espesor (nm)	1603,50	1688,77	1812,21	1932,20	2048,15

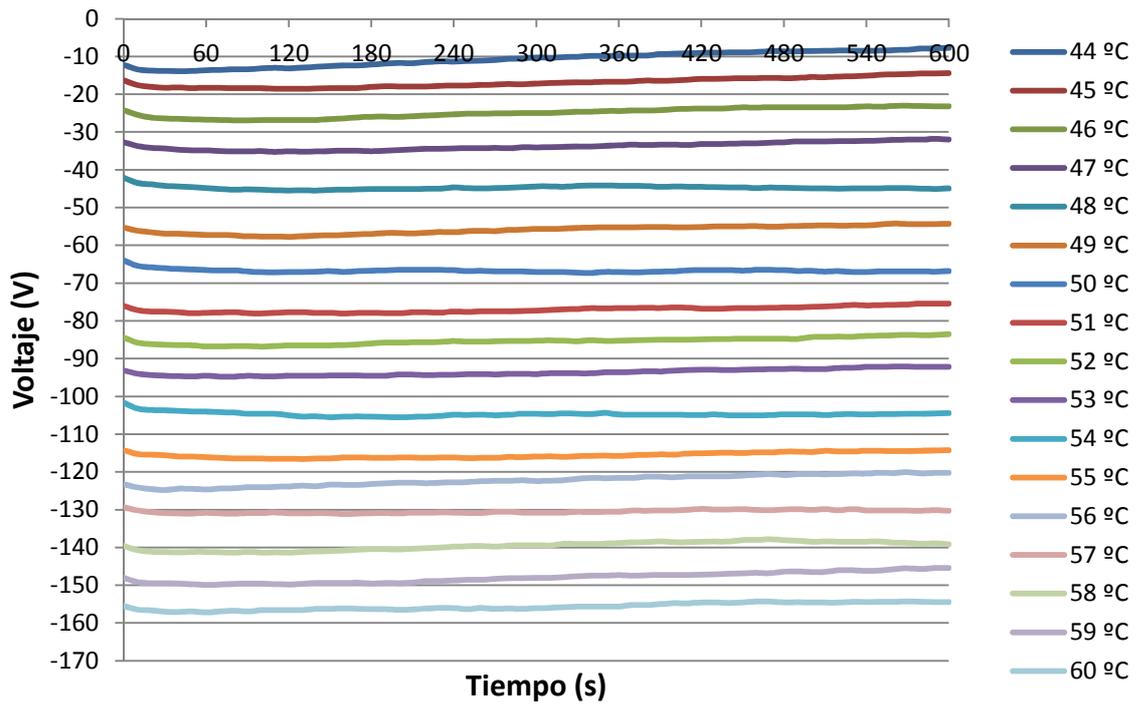
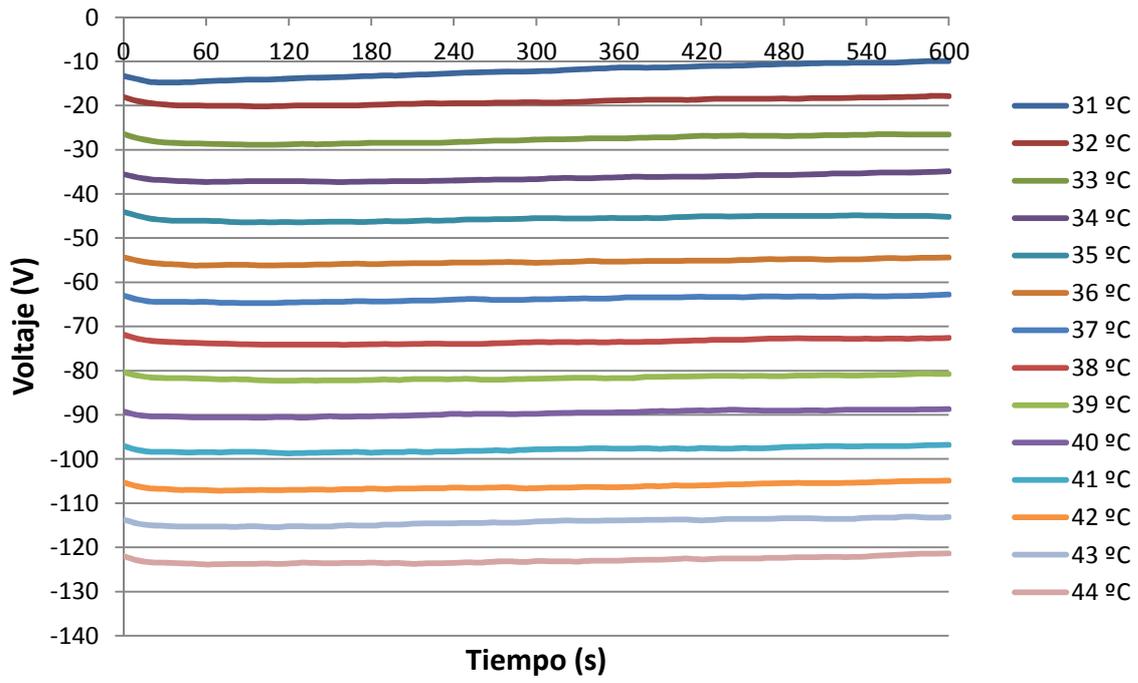
Tiempo	60 °C	60 °C	61 °C	62 °C	63 °C
0	-155,49	-33,7	-41,41	-49,8	-57,79
10	-156,44	-35,26	-42,69	-50,76	-59
20	-156,64	-35,88	-43,42	-51,06	-59,33
30	-157,01	-35,86	-43,45	-51,57	-59,56
40	-157,06	-36,06	-43,43	-51,91	-59,76
50	-156,95	-36,35	-43,51	-52,22	-59,74
60	-157,21	-36,81	-43,59	-52,17	-60,19
70	-156,96	-37,02	-43,81	-52,15	-60,45
80	-156,75	-37,18	-43,91	-52,64	-60,27
90	-156,96	-37,45	-44,21	-52,77	-60,35
100	-156,61	-37,77	-44,04	-52,44	-60,32
110	-156,59	-37,75	-43,96	-52,65	-60,36
120	-156,6	-37,86	-43,93	-52,77	-60,47
130	-156,56	-38,28	-43,98	-53,19	-60,62
140	-156,25	-38,35	-43,92	-53,28	-60,47
150	-156,28	-38,59	-43,93	-53,16	-60,56
160	-156,13	-38,75	-44,09	-53,11	-60,68
170	-156,26	-38,86	-44,1	-53,03	-60,78
180	-156,32	-38,83	-44,11	-53,28	-60,68
190	-156,33	-39,14	-44,44	-53,15	-60,59
200	-156,53	-39,21	-44,31	-53,13	-60,43
210	-156,43	-38,99	-44,22	-53,05	-60,67
220	-156,13	-39	-44,15	-52,7	-60,6
230	-156,01	-39,1	-43,93	-52,89	-60,87
240	-156,04	-39,27	-44,26	-53,21	-60,76
250	-156,35	-39,43	-44,2	-53,1	-60,58
260	-156,03	-39,31	-44,25	-53,25	-60,56
270	-156,26	-39,26	-44,2	-53,14	-60,58
280	-156,17	-39,24	-43,91	-53,28	-60,63
290	-156,26	-39,25	-44,47	-53,39	-60,84
300	-156,08	-39,33	-44,73	-53,3	-60,84
310	-156	-39,7	-44,36	-53,2	-60,68
320	-155,81	-39,54	-44,4	-53,15	-60,62

330	-155,69	-39,33	-44,22	-53,11	-60,7
340	-155,64	-39,26	-44,48	-53,01	-60,93
350	-155,68	-38,92	-44,33	-52,93	-60,62
360	-155,63	-39,17	-44,5	-53	-60,6
370	-155,23	-39,22	-44,34	-53	-60,58
380	-155,24	-39,24	-44,36	-52,81	-60,52
390	-154,99	-39,16	-44,32	-52,48	-60,6
400	-154,76	-38,88	-44,32	-52,73	-60,69
410	-154,78	-39,01	-44,3	-52,58	-60,79
420	-154,55	-39,19	-44,1	-52,65	-60,63
430	-154,53	-38,92	-44,12	-52,74	-60,7
440	-154,68	-39,26	-44,23	-52,78	-60,71
450	-154,52	-39,02	-44,16	-52,47	-60,56
460	-154,31	-38,91	-44,2	-52,46	-60,5
470	-154,33	-39,08	-43,96	-52,19	-60,41
480	-154,53	-39,3	-44,03	-52,22	-60,45
490	-154,5	-39,21	-43,87	-52,4	-60,39
500	-154,56	-39,23	-43,91	-52,15	-60,27
510	-154,59	-39,1	-43,87	-52,3	-60,22
520	-154,59	-39,23	-43,7	-52,25	-60,08
530	-154,42	-39,18	-43,67	-52,26	-60,02
540	-154,43	-39,31	-43,68	-52,36	-60
550	-154,42	-39,29	-43,71	-52,2	-59,98
560	-154,41	-39,3	-43,61	-52,13	-60
570	-154,27	-39,14	-43,4	-52,52	-60
580	-154,38	-39,1	-43,36	-52,25	-59,93
590	-154,44	-39,16	-43,34	-52,05	-59,84
600	-154,49	-39,26	-43,5	-52,28	-59,86
Media	-155,24	-39,19	-44,08	-52,73	-60,48
Conversión	1,39E-08				
Espesor (m)	2,1578E-06	5,4468E-07	6,1274E-07	7,3299E-07	8,4063E-07
Espesor (nm)	2157,84	544,68	612,74	732,99	840,63

Tiempo	64 °C	65 °C
0	-65,87	-73,1
10	-66,84	-74,52
20	-67,08	-74,84
30	-67,53	-75,07
40	-67,56	-75,07
50	-67,53	-75,14
60	-67,57	-75,43
70	-67,63	-75,58
80	-67,81	-75,71
90	-67,72	-75,67
100	-67,78	-75,53
110	-67,98	-75,62
120	-68,08	-75,62
130	-68,14	-75,71
140	-67,93	-75,55
150	-67,91	-75,6

160	-67,74	-75,86
170	-67,72	-76,16
180	-67,83	-76,17
190	-67,82	-76,15
200	-67,75	-76,06
210	-67,65	-76,14
220	-67,71	-76,09
230	-67,66	-76,24
240	-67,82	-76,03
250	-67,66	-76,05
260	-67,51	-75,96
270	-67,63	-75,88
280	-67,46	-75,64
290	-67,49	-75,22
300	-67,38	-75
310	-67,18	-74,92
320	-67,14	-74,72
330	-67	-74,82
340	-67,1	-74,54
350	-67,1	-74,38
360	-66,8	-74,03
370	-66,7	-74,07
380	-66,58	-74,28
390	-66,58	-74,07
400	-66,55	-73,99
410	-66,55	-73,81
420	-66,35	-73,82
430	-66,36	-73,63
440	-66,35	-73,67
450	-66,43	-73,56
460	-66,36	-73,58
470	-66,56	-73,5
480	-66,5	-73,28
490	-66,36	-73,3
500	-66,41	-73,1
510	-66,44	-73,11
520	-66,52	-73,3
530	-66,31	-73,35
540	-66,48	-73,3
550	-66,55	-73,35
560	-66,77	-73,31
570	-66,74	-73,6
580	-66,87	-73,35
590	-66,46	-73,38
600	-66,58	-73,42
Media	-66,9313953	-74,399302
Conversión	1,39E-08	
Espesor (m)	9,3035E-07	1,0342E-06
Espesor (nm)	930,346395	1034,1503

Tabla 4.1a: Datos recogidos muestra EVA 12%



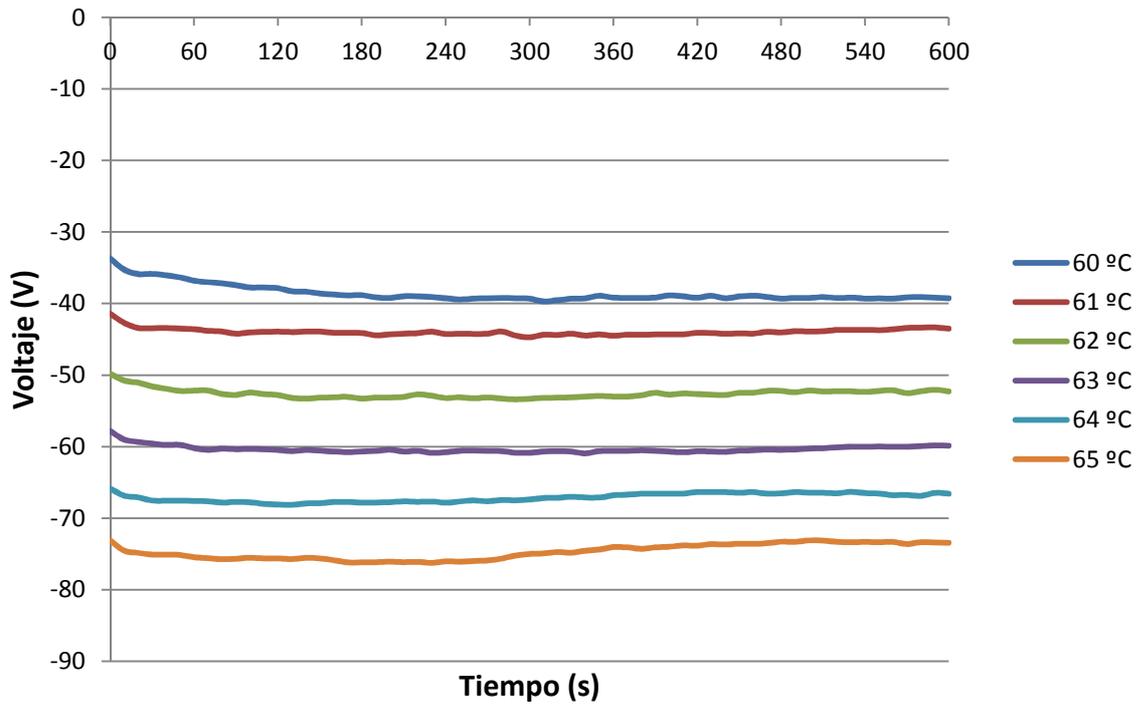


Figura 4.1a: Gráficas voltaje-tiempo

En las gráficas es posible observar que el valor del voltaje tiende a estabilizarse con el tiempo tras unas variaciones significativas en los primeros segundos, las cuales, como se explicó anteriormente, no serán tenidas en cuenta para el estudio.

De estas curvas se obtiene el valor medio de voltaje para cada uno de los grados, que posteriormente se multiplica por el factor de conversión del piezoeléctrico para poder obtener el valor de espesor. En la Figura 4.1b se muestran los valores de espesor para cada grado.

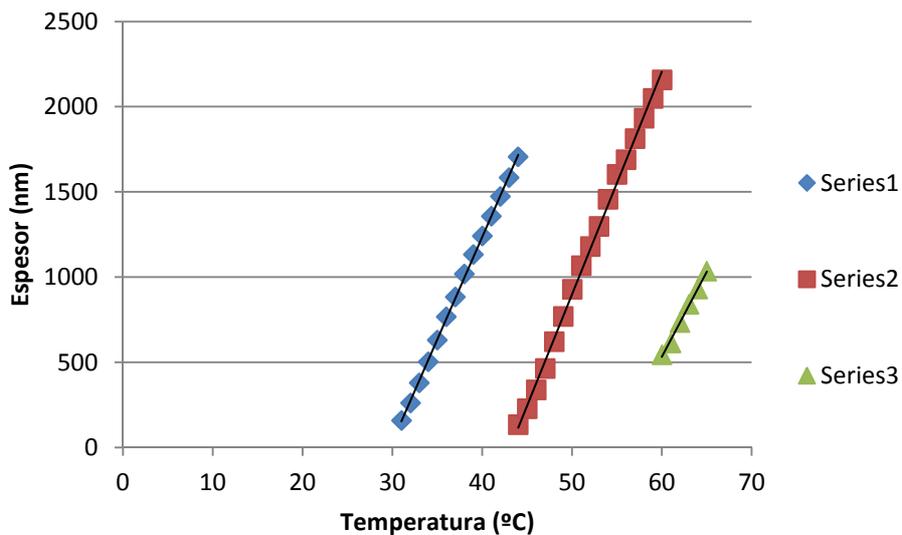


Figura 4.1b: Gráfica espesor-temperatura

Es posible ver en la gráfica que hay dos puntos a 44 y a 60 °C. Esto se debe a que en esos puntos ha sido necesario levantar la punta del AFM, por haber alcanzado el límite de rango del piezoeléctrico. Como se explicó anteriormente, en este caso es necesario repetir la última medición completa para poder hacer el montaje siguiente:

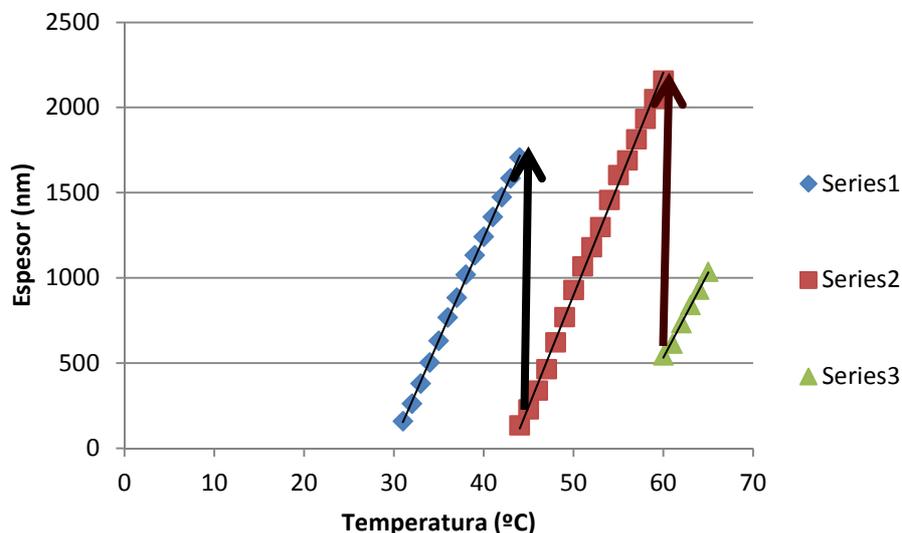


Figura 4.1c: Detalle del montaje de la gráfica espesor-temperatura

Ahora ya con los valores totales de cambio de longitud se puede calcular la variación de longitud para cada grado, por ejemplo, para calcular el valor de la longitud en el grado 33 ha de realizarse la resta de su longitud total en ese grado menos la del anterior. De esta manera se consigue saber lo que ha aumentado el espesor de la muestra al subir un grado (del 32 al 33 en este caso). Tras obtener estos valores se irán sumando o acumulando de tal manera que al final se puedan representar en una gráfica donde la temperatura estará en el eje de abscisas y el aumento de espesor, ΔL , en el eje de las ordenadas. A raíz de esta gráfica y realizando un ajuste lineal por mínimos cuadrados de los puntos a una línea recta, se puede obtener la pendiente de dicha recta y finalmente, al dividir por la longitud inicial de la muestra, el Coeficiente de Expansión Térmica.

Es muy importante destacar que al tener el porta de metal debajo de la muestra, el AFM nos va a dar el cambio de espesor de ambos (porta + muestra). Cuando se calcule la pendiente del conjunto, para obtener la de la muestra sola habrá que restarle siempre la pendiente asociada al porta.

La tabla 4.1 indica los valores de espesor de la muestra EVA 12%. La primera columna muestra el aumento de espesor que aparece en cada grado, la segunda es la acumulación de todos estos espesores, la tercera corresponde a la acumulación de espesor del porta metálico y la última muestra los datos específicos de la muestra estudiada.

ΔT (°C)	Δ espesor en cada grado (nm)	Δ espesor acumulado conjunto (nm)	Δ espesor acumulado porta metálico (nm)	Δ espesor acumulado muestra (nm)
1	102,291	102,291	33,192	69,099
2	118,473	220,764	73,605	147,159
3	122,310	343,075	107,062	236,012
4	128,775	471,850	138,580	333,270
5	135,561	607,411	177,561	429,849
6	116,637	724,048	196,032	528,016
7	135,712	859,760	228,804	630,957
8	113,440	973,200	271,739	701,462
9	109,774	1082,975	308,425	774,550
10	115,241	1198,216	346,556	851,659
11	115,900	1314,116	391,935	922,181
12	109,855	1423,971	449,280	974,691
13	122,708	1546,679	521,399	1025,280
14	93,030	1639,709	562,766	1076,943
15	110,043	1749,751	637,040	1112,711
16	126,600	1876,351	652,059	1224,293
17	157,639	2033,990	693,513	1340,477
18	148,106	2182,096	768,596	1413,501
19	159,174	2341,271	823,847	1517,424
20	137,707	2478,978	856,095	1622,883
21	113,427	2592,405	906,952	1685,453
22	117,074	2709,479	957,545	1751,933
23	160,283	2869,762	998,372	1871,389
24	146,099	3015,860	1057,337	1958,523
25	85,265	3101,126	1118,113	1983,013
26	123,445	3224,570	1149,149	2075,422
27	119,989	3344,560	1212,080	2132,480
28	115,945	3460,505	1277,817	2182,688
29	109,697	3570,202	1315,153	2255,049
30	68,062	3638,264	1396,533	2241,731
31	120,251	3758,515	1456,885	2301,630
32	107,638	3866,152	1507,503	2358,649
33	89,716	3955,869	1595,355	2360,514
34	103,804	4059,673	1659,081	2400,591

Tabla 4.1b: Espesores EVA 12%

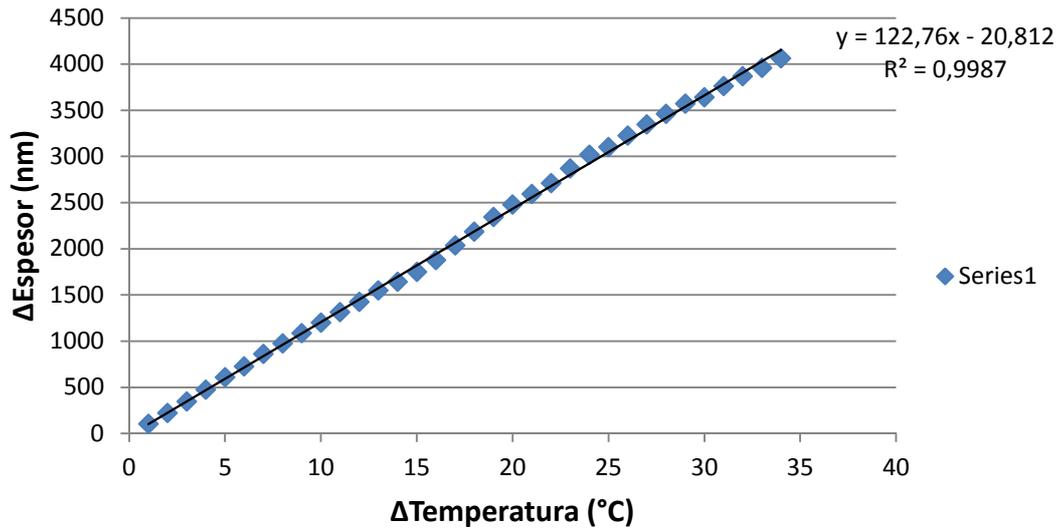


Figura 4.1d: Gráfica Δ espesor acumulado conjunto (nm)

En la figura se puede observar que los datos obtenidos tienen una gran linealidad y que se ajustan muy bien a una línea recta. Como se ha comentado anteriormente en esta gráfica se tiene el cambio de espesor de todo el conjunto (porta de metal + muestra).

La pendiente de la gráfica de la variación de espesor del EVA 12% es $m_{\text{Conjunto}} = 122.76 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$. Para conseguir los datos de cada muestra (ya sin el porta) habrá que conseguir la misma gráfica para el porta metálico.

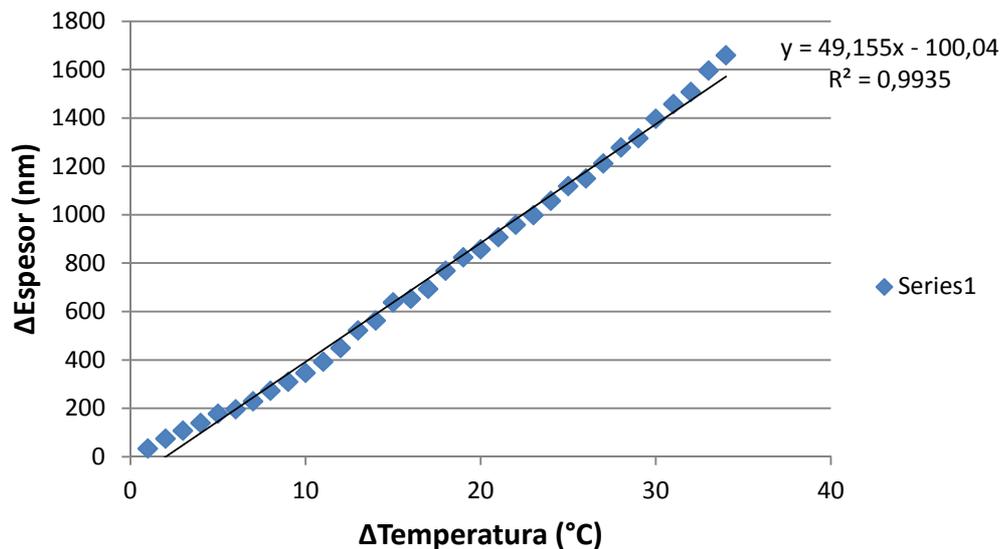


Figura 4.1f: Gráfica porta metálico

La pendiente de la variación del espesor (Porta metálico) es $m_{\text{Porta metálico}} = 49.155 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$.

El siguiente paso es restarle la pendiente del porta metálico ($m_{\text{Porta metálico}}$) a todo el conjunto (m_{Conjunto}) y de esta manera se obtiene la pendiente de la muestra estudiada ($m_{\text{EVA12\%}}$):

$$m_{\text{EVA 12\%}} = m_{\text{Conjunto}} - m_{\text{Porta metálico}} = 122.76 \text{ nm}/^{\circ}\text{C} - 49.155 \text{ nm}/^{\circ}\text{C} = 73.605 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$$

A partir de este dato de pendiente corregido se puede obtener el coeficiente de expansión térmica simplemente dividiéndolo por la longitud inicial de la muestra, para el caso de la muestra EVA + 12% se tiene (consultar longitudes iniciales en la Tabla 4.2a, apartado 4.2.6):

$$CET (\text{EVA 12\%}) = \frac{73.605 \cdot 10^{-9} \text{ m}/^{\circ}\text{C}}{180.33 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 4.09 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Este proceso se repite para todas las muestras estudiadas (cálculos adjuntos en Anexo II). En las Tablas 4.1c y 4.1d se muestran los valores de CET obtenidos experimentalmente para todas las muestras bajo estudio, con sus errores asociados, calculados en el siguiente apartado:

Muestra	$10^{-4} \text{CET}_{\text{Práctico}} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
EVA 12%	$4,09 \pm 0.37$
EVA 18%	$4,36 \pm 0.17$
EVA 25%	$4,71 \pm 0.18$
EVA 30%	$5,11 \pm 0.32$
EVA 40%	$5,56 \pm 0.23$

Tabla 4.1c: Valores del CET de las muestras de EVA

Muestra	$10^{-4} \text{CET}_{\text{Práctico}} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
PMMA 25000	$1,54 \pm 0.13$
PMMA 65000	$1,39 \pm 0.10$
PMMA 75000	$1,28 \pm 0.11$
PMMA 350000	$0,99 \pm 0.07$

Tabla 4.1d: Valores del CET de las muestras de PMMA

4.2 CÁLCULO DE ERRORES

Ahora pasaremos a realizar el cálculo de los errores cometidos en la medida del CET. Partimos de la fórmula principal del CET:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

El error de α_L viene dado en este caso por una propagación de errores porque tanto L_0 como $\Delta L/\Delta T$ tienen sus propios errores de medida. Consideramos $\Delta L/\Delta T$ como una pendiente y la trataremos así a la hora de calcular su error.

Para estimar el error de α_L podríamos utilizar la regla de las derivadas parciales o la regla del neperiano. En este proyecto hemos elegido la primera.

4.2.1 Regla de las derivadas parciales

Si suponemos que el error Δx_i de las variables x_i ($y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$) es suficientemente pequeño, puede demostrarse que el error Δy viene dado aproximadamente por:

$$\Delta y = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right|_{x_i} \cdot \Delta x_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right|_{x_i} \cdot \Delta x_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right|_{x_i} \cdot \Delta x_n$$

Obsérvese que todos los términos deben tomarse en valor absoluto; los Δx_i se consideran positivos. Nuestra fórmula quedaría de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{err } \alpha_L &= \left| \frac{\partial \alpha_L}{\partial L_0} \right| \cdot \text{err } L_0 + \left| \frac{\partial \alpha_L}{\frac{\Delta L}{\Delta T}} \right| \cdot \text{err } \frac{\Delta L}{\Delta T} \\ \text{err } \alpha_L &= \left| -\frac{1}{L_0^2} \right| \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \cdot \text{err } L_0 + \left| \frac{1}{L_0} \right| \cdot \text{err } \frac{\Delta L}{\Delta T} \end{aligned}$$

Nota: hemos puesto la denominación error como err para no confundirla con los incrementos (Δ). De la última fórmula tenemos todos los datos menos los relacionados con los errores específicos de L_0 y $\Delta L/\Delta T$, que son los primeros que tenemos que calcular.

4.2.2 Cálculo de errores de L_0 y $\Delta L/\Delta T$

Para obtener el error de L_0 debemos tener en cuenta tanto el error de precisión (ϵ_p , cometido al realizar una sola medida de una magnitud) como el error accidental (ϵ_{acc} , cometido al realizar n medidas de una magnitud). Para el cálculo de $\Delta L/\Delta T$ utilizaremos el método de mínimos cuadrados y sacaremos el error de la pendiente m .

4.2.3 Error de precisión

Cuando realizamos una única medida de una magnitud x , el error cometido viene dado únicamente por el error de precisión, $\text{err } x = \epsilon_p$, del aparato utilizado. Para determinar ϵ_p se distinguen dos casos según el aparato sea analógico o digital:

- Analógico: el error de precisión es la mitad de la división más pequeña magnitud que puede medir el aparato.

$$\epsilon_p = \text{división mas pequeña} \times \frac{1}{2}$$

- Digital: el error de precisión es la mínima magnitud que puede medir el aparato

$$\epsilon_p = \text{mínima magnitud medible}$$

4.2.4 Error accidental

En general, efectuar una única medida de una magnitud es poco fiable. Muchos factores pueden influir en que sea incorrecta, como por ejemplo haber leído mal la escala del aparato, un despiste a la hora de apuntar la medida, etc.

Para evitarlo se debe repetir la medición de la misma magnitud x varias veces. Como resultado obtendremos una serie de valores x_1, x_2, \dots, x_n , cada uno afectado por el error de precisión ϵ_p . Pero, ¿cuál de estos valores es el más fiable? ¿Con cuál de todos nos quedamos? La mejor aproximación al verdadero valor de x vendrá dada por la media aritmética (\bar{x}) de las n medidas:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

El error cometido al aproximar el valor verdadero de x a \bar{x} es el llamado error accidental ϵ_{acc} , que se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\epsilon_{acc}(\bar{x}) = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Para estimar el error final (err_{final}) de muestras medidas usaremos el máximo entre el error de precisión y el error accidental calculado:

$$err_{final} = \max(\epsilon_p, \epsilon_{acc})$$

4.2.5 Método de mínimos cuadrados

En este apartado solo nos fijaremos en el cálculo del error de la pendiente, aunque el método calcula tanto la pendiente como su ordenada en el origen y sus respectivos errores, a partir de la siguiente expresión:

$$err\ m = \sqrt{\frac{n \cdot \sigma}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}}$$

Nota: se ha supuesto que sólo las y_i tienen error, y todas el mismo. Es decir, $err(x_i) = 0$ para todo x_i y $err(y_i) = \sigma$ para toda y_i . Si los errores σ_{y_i} no son iguales para toda y_i utilizaremos la aproximación de sustituir dichos errores por la media [15,16]:

$$\sigma = \overline{\sigma_y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \sigma_{y_i}$$

4.2.6 Procedimiento matemático

Comenzamos calculando el error asociado a L_0 . La longitud inicial de todos los *films* ha sido medida con un medidor de espesores de recubrimientos digital utilizando una escala de μm . El error de precisión será entonces:

$$\epsilon_p = 1 \mu m$$

Como hemos realizado varias mediciones el error accidental se determinará a partir de la tabla:

Muestra	Medición 1 (μm)	Medición 2 (μm)	Medición 3 (μm)	Media (μm)
EVA 12%	188	190	163	180.33
EVA 18%	170	180	177	175.67
EVA 25%	189	183	194	188.67
EVA 30%	173	189	193	185.00
EVA 40%	196	184	188	189.33

Tabla 4.2a: Medidas de espesor de las muestras EVA

$$\epsilon_{acc}(EVA\ 12\%) = \sqrt{\frac{(188 - 180.33)^2 + (190 - 180.33)^2 + (163 - 180.33)^2}{3}} = 12.28\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(EVA\ 12\%) = \text{máx}(1, 12.28) = 12.28\ \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(EVA\ 18\%) = \sqrt{\frac{(170 - 175.67)^2 + (180 - 175.67)^2 + (177 - 175.67)^2}{3}} = 4.19\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(EVA\ 18\%) = \text{máx}(1, 4.19) = 4.19\ \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(EVA\ 25\%) = \sqrt{\frac{(189 - 188.67)^2 + (183 - 188.67)^2 + (194 - 188.67)^2}{3}} = 4.50\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(EVA\ 25\%) = \text{máx}(1, 4.50) = 4.50\ \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(EVA\ 30\%) = \sqrt{\frac{(173 - 185)^2 + (189 - 185)^2 + (193 - 185)^2}{3}} = 8.64\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(EVA\ 30\%) = \text{máx}(1, 8.64) = 8.64\ \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(EVA\ 40\%) = \sqrt{\frac{(196 - 189.33)^2 + (184 - 189.33)^2 + (188 - 189.33)^2}{3}} = 4.99\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(EVA\ 40\%) = \text{máx}(1, 4.99) = 4.99\ \mu\text{m}$$

Muestra	Medición 1 (μm)	Medición 2 (μm)	Medición 3 (μm)	Media (μm)
PMMA 25000	162	173	173	169.33
PMMA 65000	183	184	183	183.33
PMMA 75000	191	178	185	184.67
PMMA 350000	201	202	194	199.00

Tabla 4.2b: Medidas de espesor de las muestras PMMA

$$\epsilon_{acc}(PMMA\ 25000) = \sqrt{\frac{(162 - 169.33)^2 + (173 - 169.33)^2 + (173 - 169.33)^2}{3}} = 5.19\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(PMMA\ 25000) = \text{máx}(1, 5.19) = 5.19\ \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(PMMA\ 65000) = \sqrt{\frac{(183 - 183.33)^2 + (184 - 183.33)^2 + (183 - 183.33)^2}{3}} = 0.47\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(PMMA\ 65000) = \text{máx}(1, 0.47) = 1\ \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(PMMA\ 75000) = \sqrt{\frac{(191 - 184.67)^2 + (178 - 184.67)^2 + (185 - 184.67)^2}{3}} = 5.31\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(PMMA\ 75000) = \text{máx}(1, 5.31) = 5.31\ \mu\text{m}$$

$$\epsilon_{acc}(PMMA\ 350000) = \sqrt{\frac{(201 - 199)^2 + (202 - 199)^2 + (194 - 199)^2}{3}} = 3.56\ \mu\text{m}$$

$$err\ L_0(PMMA\ 350000) = \text{máx}(1, 3.56) = 3.56\ \mu\text{m}$$

Ahora se calcula el error en la pendiente ($\Delta L/\Delta T$):

$$err\ \frac{\Delta L}{\Delta T} = \sqrt{\frac{n \cdot \sigma}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}}$$

- EVA:

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA 12\%) = \sqrt{\frac{34 \cdot 8.69 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.63 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA 18\%) = \sqrt{\frac{34 \cdot 4.63 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.19 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA 25\%) = \sqrt{\frac{34 \cdot 5.83 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.33 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA 30\%) = \sqrt{\frac{34 \cdot 7.97 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.56 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (EVA 40\%) = \sqrt{\frac{34 \cdot 7.21 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.48 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

- PMMA:

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (PMMA 25000) = \sqrt{\frac{34 \cdot 6.72 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.43 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (PMMA 65000) = \sqrt{\frac{34 \cdot 10.22 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.77 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (PMMA 75000) = \sqrt{\frac{34 \cdot 6.22 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.38 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

$$err \frac{\Delta L}{\Delta T} (PMMA 350000) = \sqrt{\frac{34 \cdot 3.65 \cdot 10^{-3}}{34 \cdot 13685 - (595)^2}} = 1.06 \cdot 10^{-3} \mu m / ^\circ C$$

Nota: σ ha sido calculada como la desviación de cada valor con la media de voltaje para cada grado y luego se ha hecho una media de esos valores.

Por último ha de calcularse el error de α_L con la siguiente fórmula:

$$err \alpha_L = \left| -\frac{1}{L_0^2} \right| \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \cdot err L_0 + \left| \frac{1}{L_0} \right| \cdot err \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

- EVA:

$$err \alpha_L(EVA 12\%) = \left| -\frac{1}{(180.33)^2} \right| \cdot 73.60 \cdot 10^{-3} \cdot 12.28 + \left| \frac{1}{180.33} \right| \cdot 1.63 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA 12\%) = 3.68 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA 18\%) = \left| -\frac{1}{(175.67)^2} \right| \cdot 76.58 \cdot 10^{-3} \cdot 4.19 + \left| \frac{1}{175.67} \right| \cdot 1.19 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA 18\%) = 1.72 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA 25\%) = \left| -\frac{1}{(188.67)^2} \right| \cdot 88.80 \cdot 10^{-3} \cdot 4.50 + \left| \frac{1}{188.67} \right| \cdot 1.33 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA 25\%) = 1.83 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA 30\%) = \left| -\frac{1}{(185)^2} \right| \cdot 94.49 \cdot 10^{-3} \cdot 8.64 + \left| \frac{1}{185} \right| \cdot 1.56 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA 30\%) = 3.23 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(EVA 40\%) = \left| -\frac{1}{(189.33)^2} \right| \cdot 105.29 \cdot 10^{-3} \cdot 4.99 + \left| \frac{1}{189.33} \right| \cdot 1.48 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(EVA 40\%) = 2.25 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

- PMMA:

$$err \alpha_L(PMMA 25000) = \left| -\frac{1}{(169.33)^2} \right| \cdot 26.08 \cdot 10^{-3} \cdot 5.19 + \left| \frac{1}{169.33} \right| \cdot 1.43 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(PMMA 25000) = 1.32 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(PMMA 65000) = \left| -\frac{1}{(183.33)^2} \right| \cdot 25.46 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + \left| \frac{1}{183.33} \right| \cdot 1.77 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(PMMA 65000) = 1.04 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(PMMA 75000) = \left| -\frac{1}{(184.67)^2} \right| \cdot 23.65 \cdot 10^{-3} \cdot 5.31 + \left| \frac{1}{184.67} \right| \cdot 1.38 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(PMMA 75000) = 1.12 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

$$err \alpha_L(PMMA 350000) = \left| -\frac{1}{(199)^2} \right| \cdot 19.77 \cdot 10^{-3} \cdot 3.56 + \left| \frac{1}{199} \right| \cdot 1.06 \cdot 10^{-3}$$

$$err \alpha_L(PMMA 350000) = 0.71 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$$

4.3 RESULTADOS FINALES

A continuación se muestra la evolución de todos los resultados para determinar cómo varía el espesor y el coeficiente de expansión térmica del EVA con la temperatura en función del porcentaje de VA de la muestra.

Variación espesor muestras EVA

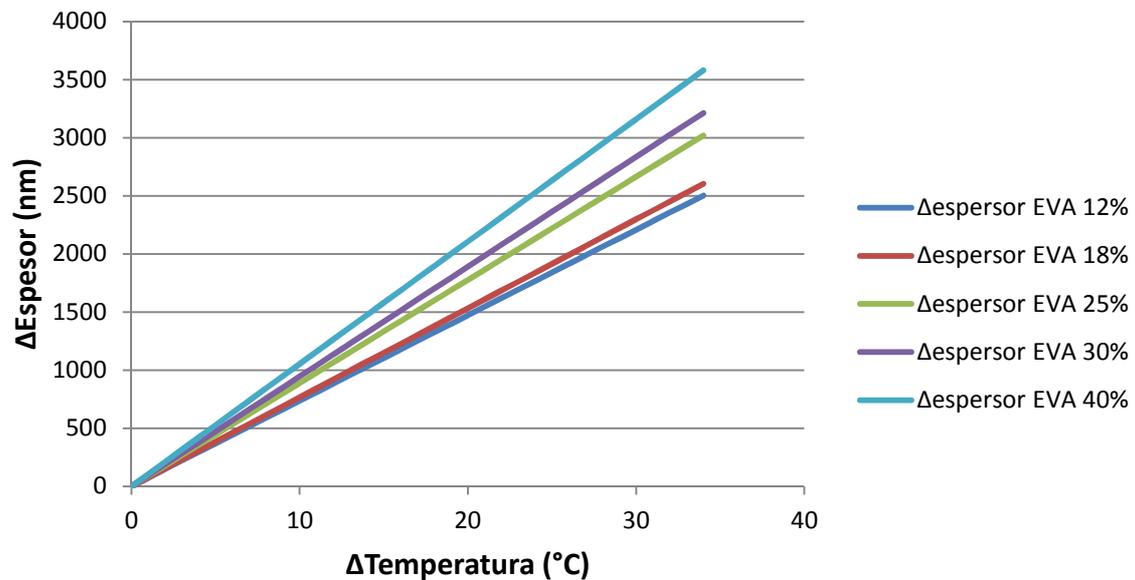


Figura 4.3a: Variación espesor muestras EVA

Coeficiente de expansión térmica EVA

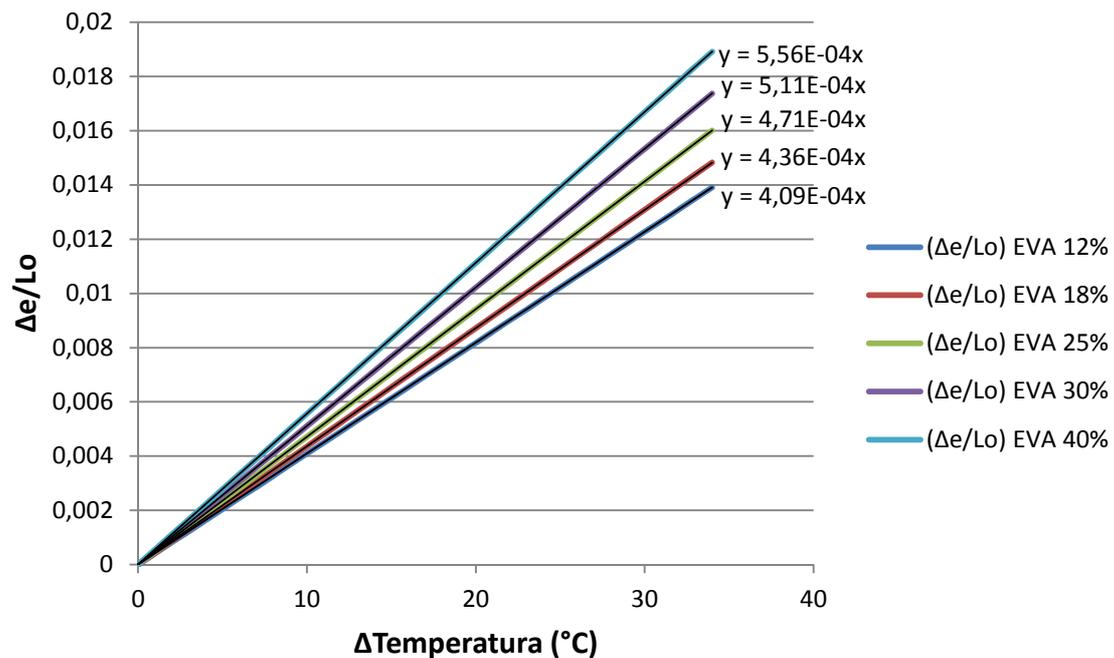


Figura 4.3b: Coeficiente de expansión térmica EVA

Evolución CTE EVA

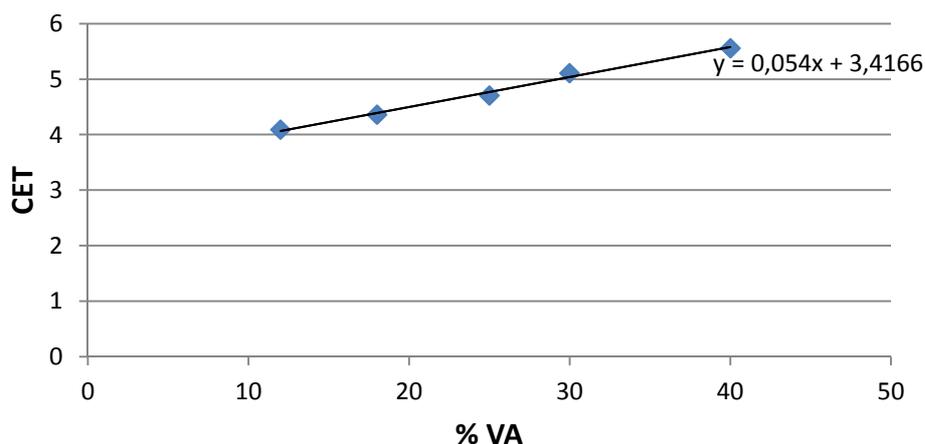


Figura 4.3c: Evolución coeficiente de expansión térmica EVA

Es posible observar a la vista de las gráficas que el coeficiente de expansión térmica aumenta de una manera lineal a medida que aumenta el porcentaje de VA de la muestra.

4.3.1 Modelo de la regla de las mezclas, RM (CTERM)

Existe una expresión matemática para relacionar el módulo elástico con la fracción de volumen de las fases constituyentes de un material compuesto de dos fases. La ecuación de la regla de las mezclas predice que el valor del módulo elástico será:

$$E_{\text{máx}} = \phi_p \cdot \alpha_p + \phi_m \cdot \alpha_m$$

En este caso se calculará el coeficiente de expansión térmica para la mezcla de PE y VA, los componentes del EVA:

$$\alpha_{\text{cop}} = \phi_{\text{PE}} \cdot \alpha_{\text{PE}} + \phi_{\text{VA}} \cdot \alpha_{\text{VA}}$$

$$\alpha_{\text{cop}} = \alpha_{\text{PE}} \cdot (1 - \phi_{\text{VA}}) + \alpha_{\text{VA}} \cdot \phi_{\text{VA}}$$

$$\alpha_{\text{cop}} = \alpha_{\text{PE}} - \alpha_{\text{PE}} \cdot \phi_{\text{VA}} + \alpha_{\text{VA}} \cdot \phi_{\text{VA}}$$

$$\alpha_{\text{cop}} = (\alpha_{\text{VA}} - \alpha_{\text{PE}}) \cdot \phi_{\text{VA}} + \alpha_{\text{PE}}$$

El resultado de la expresión despejada es la ecuación de una recta. Representamos los resultados obtenidos experimentalmente:

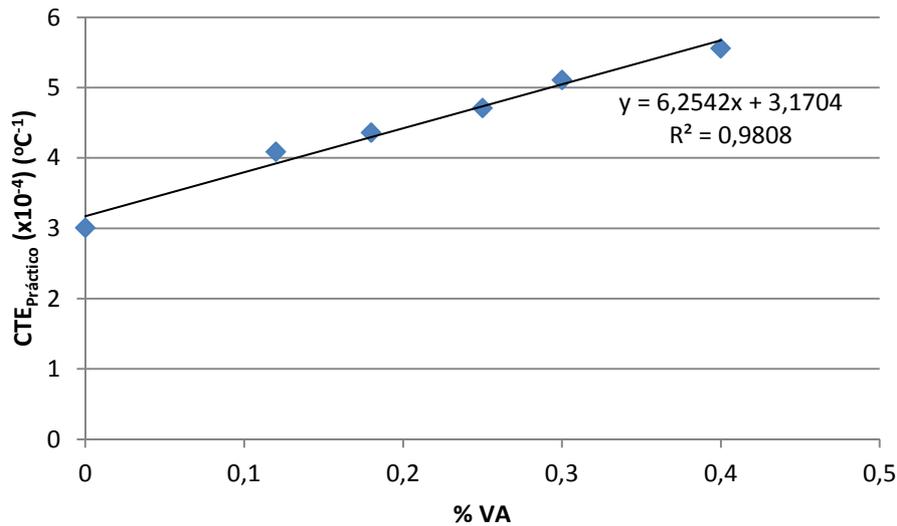


Figura 4.3d: Gráfica regla de las mezclas

Nótese que se ha añadido el dato del CET al 0% VA, obtenido experimentalmente en el mismo laboratorio en el que se realizó este proyecto, y cuyo valor experimental es $3,01 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

De esta gráfica es posible obtener el CET del PVA, cuyo valor experimental, calculado alargando la recta a %VA=1 es $\text{CET} = 9,424 (\times 10^{-4}) \text{ } (^\circ\text{C}^{-1})$.

Según referencias bibliográficas, se ha encontrado que el CET para el PVA en un volumen grueso o “*bulk*” es $70 (\times 10^{-6}) \text{ } (^\circ\text{C}^{-1})$ a $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ y $220 (\times 10^{-6}) \text{ } (^\circ\text{C}^{-1})$ por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g . [17]

En cambio, para películas finas de PVA de unos 100nm de espesor, las referencias bibliográficas encontradas indican que, midiendo el CET por reflectividad de rayos X, este es $730 (\times 10^{-6}) \text{ } (^\circ\text{C}^{-1})$. [18]

Si se comparara el dato obtenido experimentalmente con estos valores hallados en bibliografía, se observa que este es del mismo orden de magnitud y se acerca bastante al valor de bibliografía para películas finas, por lo que podemos concluir que las medidas realizadas experimentalmente y el método utilizado son correctos, y que el comportamiento del material se ajusta al modelo de la regla de las mezclas.

A continuación se muestra la evolución de los resultados para determinar cómo varía con la temperatura el espesor y el coeficiente de expansión térmica del PMMA en función del peso molecular de la muestra.

Variación espesor muestras PMMA

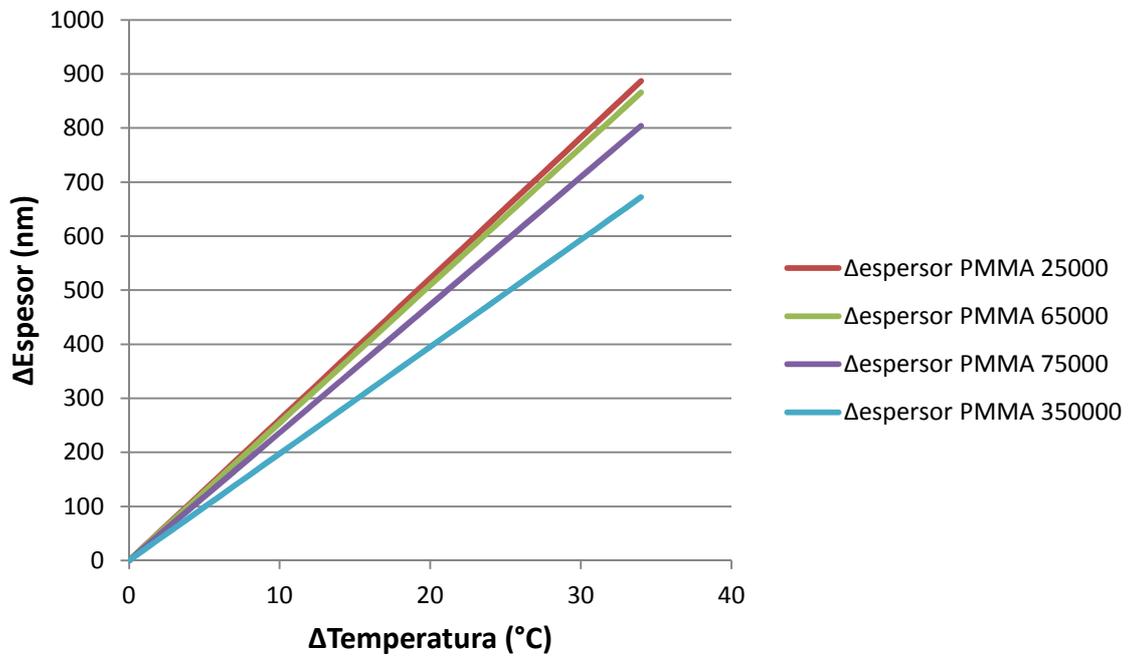


Figura 4.3e: Variación espesor muestras PMMA

Coefficiente de expansión térmica PMMA

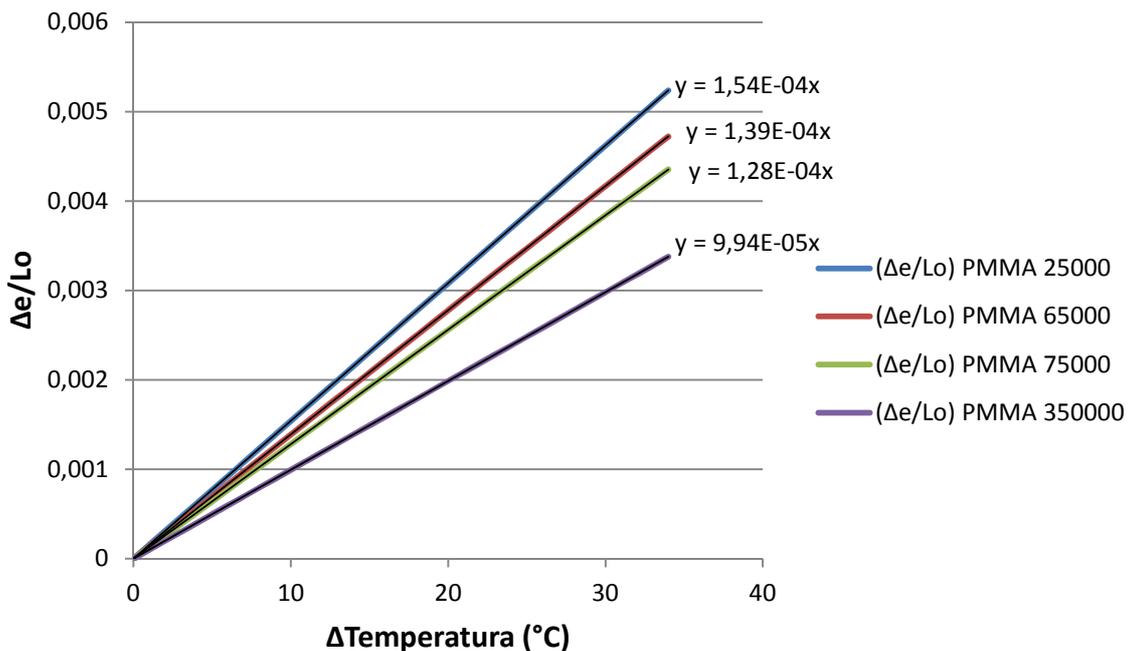


Figura 4.3f: Coeficiente de expansión térmica PMMA

Evolución CTE PMMA

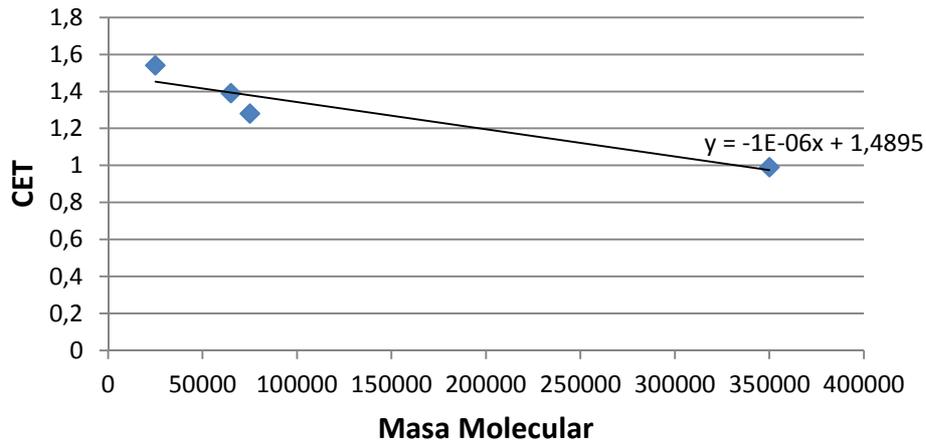


Figura 4.3fg: Evolución coeficiente de expansión térmica PMMA

Se observa a la vista de las gráficas que el coeficiente de expansión térmica de las muestras disminuye a medida que su masa molecular aumenta.

4.3.2 Teoría del volumen libre

Para explicar los resultados obtenidos, se puede recurrir a la teoría del volumen libre. Según esta, al disminuir la masa molecular, las cadenas del polímero son más cortas. Por lo tanto, para una misma masa de polímero, hay más moléculas (son más pequeñas) y un mayor número de extremos de cadena. Como los extremos de cadena tienen menos ligaduras que los eslabones del interior, tienen más grados de libertad, lo que implica un mayor volumen libre asociado. Si tienen mayor volumen libre asociado la expansión térmica tiene que ser cada vez mayor para esos eslabones de los extremos. [19]

5. Conclusiones

Tras las mediciones realizadas, se puede comprobar que es fundamental una buena elección del material para cada aplicación, ya que, tanto en el caso del EVA como en el del PMMA, el coeficiente de expansión térmica tiene una relación de dependencia con el material elegido:

- En el caso del EVA, se puede observar que el CET tiene una dependencia directa con el porcentaje de vinil acetato que contiene la muestra. Así, una muestra de EVA con el 40% de VA tiene un coeficiente de expansión térmica considerablemente mayor a una muestra con el 12% de VA.
- Para el PMMA, se comprueba que existe una relación inversa entre el peso molecular y el CET. Así, una muestra con un peso molecular alto tiene un coeficiente de expansión térmica menor que una con un peso molecular bajo.

Existen aplicaciones donde el coeficiente de expansión térmica del material es muy importante, por ejemplo:

- En los plásticos para recubrimientos en invernaderos, es beneficioso que la dilatación del material sea pequeña, ya que conseguiremos una menor degradación, lo que conllevará una mejor protección frente a los rayos ultravioleta durante más tiempo, y por tanto una mayor vida útil de los plásticos.
- En aplicaciones donde un metal está adherido a un polímero y se trabaje a altas temperaturas. En estas condiciones pueden surgir problemas como la separación de ambos materiales debido a la distinta dilatación de estos, por lo que es conveniente que el CET del metal y del plástico sea lo más parecido posible.

Es importante, por tanto, la elección del material a utilizar, ya que esta puede reportarnos grandes beneficios en nuestras aplicaciones. El estudio de estos materiales nos puede llevar en un futuro a la fabricación de materiales “a la carta”, a medida para cada aplicación. Así, para el caso del EVA por ejemplo, podríamos conseguir un material de cualquier CET requerido, simplemente actuando sobre su composición de VA, siguiendo el modelo de la regla de las mezclas.

Las mediciones con microscopio de fuerza atómica no son comúnmente usadas para la medición de coeficientes de expansión térmica, como sí lo son los métodos expuestos en el Apartado 2.2 de este proyecto. Sin embargo, tras la realización de los experimentos, se puede comprobar que presenta una serie de ventajas con respecto a otros métodos:

- Es una técnica no destructiva en la mayoría de los casos y aplicable *in situ* en ciertos casos. El uso del modo AFM Tapping nos asegura no dañar la superficie de las muestras poliméricas, pero en algunos casos el contacto de la punta con la muestra puede hacer que se contamine.
- La preparación de las muestras es bastante simple. No necesita ningún área mínimo como en los casos de las mediciones por análisis de reflectividad de rayos X y por correlación de la imagen digital (DIC). No requiere una gran planicidad ni ningún montaje adicional como en otras técnicas.
- Es aplicable a películas poliméricas finas. En contra, por ejemplo, del SJEM que requiere muestras conductoras para su calentamiento por efecto Joule.

- Es una técnica automatizable. La toma de medidas podría ser realizada por un proceso informático, donde se reduciría la influencia del operador.

Se han encontrado, sin embargo, las siguientes desventajas:

- El scanner del microscopio está sujeto a expansión térmica.
- Mide la expansión térmica de todas las capas presentes. En nuestro caso la suma del porta de metal y la muestra.
- Medición del CET posible según un solo eje.
- El AFM no es capaz de medir el espesor inicial de la muestra, lo cual podría disminuir considerablemente los errores en el experimento.

6. Bibliografía

- [1] Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Callister, William D. Editor: Reverté; Fecha de pub: D.L. 1995-1996
- [2] <http://www.expertsystemsolutions.com/busqueda-y-documentacion/glosario/d-es-ES/dilatometria-optica-vs-dilatometria-tradicional/> (Consulta 2 Marzo 2014)
- [3] “Aplicaciones de un sensor de fibra óptica a la medición no invasiva de desplazamientos y vibraciones en el rango micro y sub-micrométrico” Arenas Gustavo, Noriega Sergio, Vallo Claudia, Duchowicz Ricardo. AAENDE. IV Conferencia Panamericana de Ensayos No Destructivos. Buenos Aires – Octubre 2007
- [4] “Determining thermal expansion coefficients of thin films using micromachined cantilevers”. Weileun Fang, Hsin-Chung Tsai, Chun-Yen Lo. Elsevier. Sensors and Actuators 77, 1999
- [5] An electrical method for the measurement of thermal expansion of thin films, J. Phys. E: Sci. Instrum., 14 (1981) (1378-1380). H. V. Tiwary & G. D. Sao
- [6] Scanning Joule expansion microscopy at nanometer scales, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) (37-39). J. Varesi & A. Majumdar.
- [7] Binnig, G.; Quate, C. F. Atomic Force Microscope. Phys. Rev. Lett. 56, 930-933 (1986)
- [8] Microscopía de Efecto Túnel y Microscopía de Fuerza Atómica. OpenCourseWare UC3M.
- [9] "AFM Study of in situ Real Time Polymer Crystallization and Spherulite Structure". T. J. Mc Master, J. K. Hobbs, P. J. Barham, M. J. Miles. ProbeMicroscopy, 1, 43 (1997)
- [10] <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2012/06/etilvinilacetato-eva.html> (Consulta 2 Marzo 2014)
- [11] Los plásticos más usados. Arturo Horta Zubiaga, Carmen Sánchez Renamayor, Ángel Pérez Dorado, Inés Fernández de Piérola. UNED ediciones, primera edición, junio 2000
- [12] <http://www.sigmaaldrich.com/> (Consulta 6 Abril 2014)
- [13] www.polysciences.com (Consulta 6 Abril 2014)
- [14] Catálogo General Loctite® HENKEL
- [15] Análisis de errores. C. Sánchez del Río. EUEDEMA, 1989
- [16] Statistics. R. J. Barlow. John Wiley and Sons, 1989
- [17] Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA (Editors), Abe A, Bloch DR (associate editors). Polymer Handbook, fourth edition 1999; vol.1. John Wiley & Sons Inc.
- [18] Mizusawa M, Sakurai K. Mat SciEng 2011
- [19] Polímeros. Javier Areizaga. Editor: Síntesis, 2002