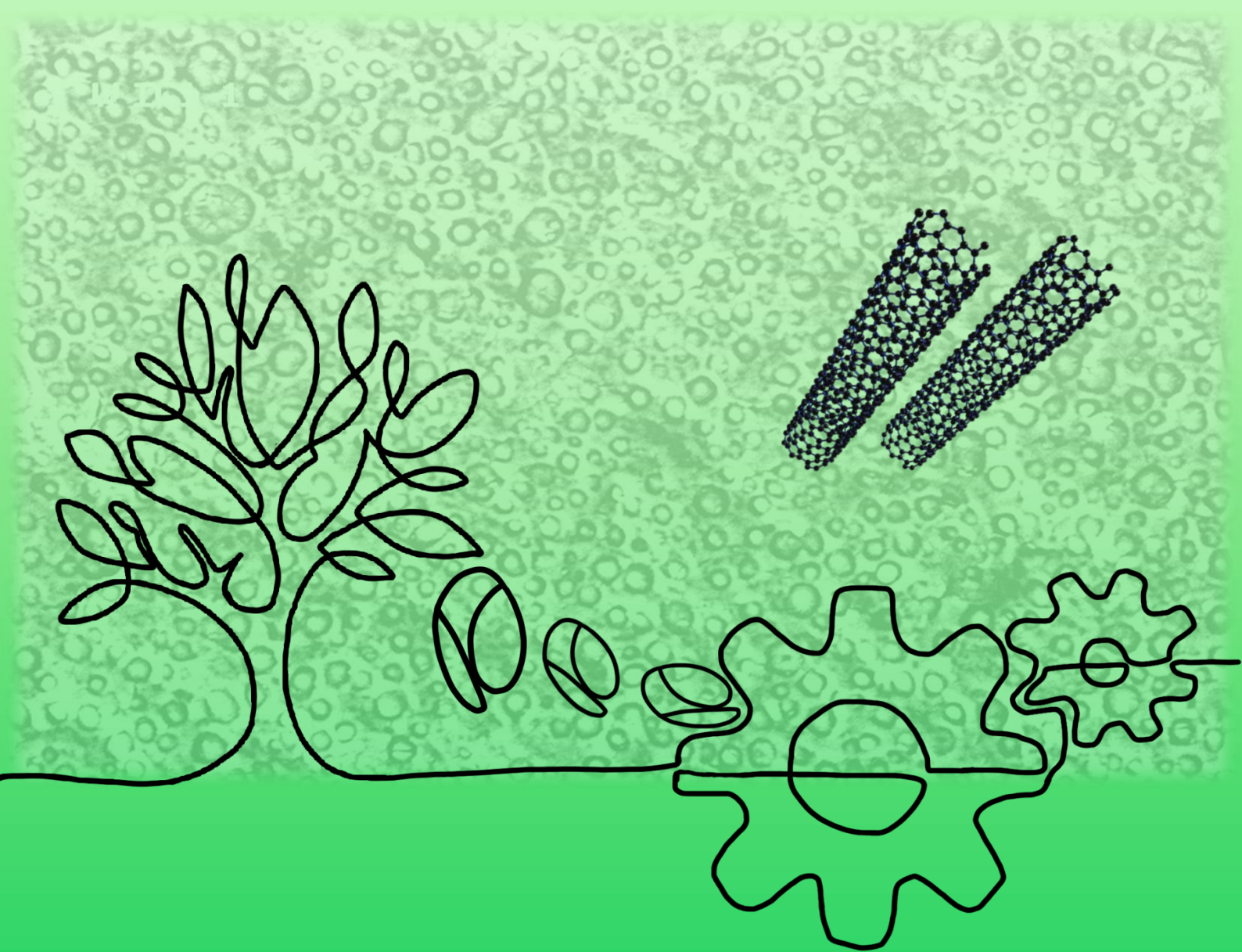


Jatorri berriztagarriko polimeroetan eta karbono-nanokargetan oinarritutako polimero-nahaste eta nanokonpositeak



Itziar Otaegi

Doktorego Tesia

Donostia, 2020

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Jatorri berriztagarriko polimeroetan eta karbono-nanokargetan oinarritutako polimero-nahaste eta nanokonpositeak

Itziar Otaegi Tena

Doktorego Tesia

Donostiako Kimika Fakultatea

Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila

Donostia, 2020

Esker-emateak

Eskerrak eman nahi dizkiet nire zuzendariei, Norari eta Gonzalori, urteotan zehar egindako gidaritza-lanagatik eta laguntzeko beti izan duzuen prestutasunagatik. Iñakiri, bide hau zurekin hasi banuen ere, zoritxarrez, ezin izan dugulako elkarrekin amaitu. Laborategiko lankideei, Lidiari eta Ainhoari, egunerokotasunean hor egoteagatik, eta lankide ohiei –Imanoli, Pablori, Asierri, Ainhoari eta Joni–, zuek irakatsi baitidazue dakidan guztia. Mikeli eta Pedrori, urte hauetan guztietan eskainitako laguntzagatik. Maiderrri, Juleni eta Maryami, zuen kolaborazioagatik, eta bereziki Alvarori, besteak beste Tesiari azal polit hau egiten laguntzeagatik. Unairi eta Xabierri, egindako lan politagatik. Oihaneri eta Juanmiri, estrusio-makina otzantzen laguntzeagatik. Teknikariei –Marianori, Anari, Maiteri, Josebari eta Maiteri–, zuen lana funtsezkoa baita. Maite, Eli eta Zuzen C1+ ikastaroko kide guztiei, Tesi honen euskara-maila hobea izan dadin laguntzeagatik.

Eskerrik asko, era berean, Oihaneri eta Amaiari, etsipen uneetan ihesbide izateagatik, eta Trikuko bazkari guztiengatik. Kuadrilari, beti hor egoteagatik. Aitari eta amari, beti sostengu izan baitzaituztet. Nahikariri, eredu izan zaitudalako beti. Ametsi eta Alaiari, zuek ematen didazuelako lanerako kemena. Eta, azkenik, Mikeli, lan hau, neurri batean, zurea ere badelako. Maite zaituztet.

Egileak SGIkerren (UPV/EHU/ FEDER, EU) laguntza teknikoa eta giza babesa eskertzen ditu.

Ezina ekinez egina.

AURKIBIDEA

1. Sarrera	1
2. Helburuak	3
<i>Lan esperimentalaren eskema</i>	5
3. Berrikuspen bibliografikoa	7
3.1. Poliamidak: biopoliamidak	7
3.1.1. Birprozesatzea	9
3.2. Termoplastiko/elastomero sistema bitarrak	15
3.2.1. Poliamida/elastomero nahasteak	17
3.3. Poliamida/karbono-nanokarga nanokonpositeak: grafenoa eta karbono-nanohodiak	19
3.3.1. Poliamida/grafeno nanokonpositeak	21
3.3.2. Poliamida/CNT nanokonpositeak	23
3.3.2.1. Poliamida/poliamida nahasteak	25
3.3.2.2. CNTen forma-faktorearen eragina Nk-en propietateetan	26
3.4. Polimero-nahasteetan oinarritutako nanokonpositeak	29
3.4.1. Nanopartikulen kokapena polimero-nahaste nahasezinetan	29
3.4.2. Nanopartikulek polimero-nahasteetan eragindako aldaketa morfologikoak	31
3.4.3. Poliamida/elastomero/CNT nanokonpositeak	41
4. Alde esperimentalak	43
4.1. Materialak	43
4.1.1. Poliamida 4,10	43
4.1.2. Poliamida 6	45
4.1.3. Elastomero termoplastikoak	46
4.1.4. Grafenoa	48
4.1.5. Karbono-nanohodiak	50
4.1.6. PA6/CNT masterbatcha	52
4.2. Egoera urtuan prozesatzea	52

4.2.1. Materialen lehortzea	53
4.2.2. Nahasketa jarraitua torloju bikoitzeko estrusio-makinan	54
<i>Estrusio bidezko birprozesatzea</i>	55
4.2.3. Injekziozko moldekatzea	56
4.2.4. Konpresiozko moldekatzea	56
4.3. Karakterizazio- eta saiakuntza-teknikak	58
4.3.1. Trakzio-saiakuntzak	58
<i>PA410-aren girotzea</i>	59
4.3.2. Izod talka-saiakuntzak	60
4.3.3. Eroankortasun elektrikoaren neurketak	60
4.3.4. Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC)	62
4.3.5. Analisi mekaniko-dinamikoa (DMA)	63
4.3.6. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (SEM)	64
4.3.7. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TEM)	65
4.3.7.1. Partikulen analisia: karbono-nanohodien diametro- eta luzera-banaketaren karakterizazioa	65
4.3.8. Dentsitate-neurketak	67
4.3.9. Birrefringentzia	68
5. Emaitzak eta eztabaida	71
5.1. Poliamida 4,10: karakterizazioa, prozesatze-baldintzen zein hezetasunaren eragina, eta birprozesatzea	71
5.1.1. Molde-tenperaturaren eragina	71
5.1.2. Hezetasunaren eragina	76
5.1.3. PA410-aren birprozesatzea	82
Atal amaierako ondorioak	90
5.2. PA410-ean oinarritutako karbono-nanokonposatuak	91
5.2.1. PA410/GR nanokonpositeak	91
5.2.2. PA410/CNT nanokonpositeak	102
5.2.2.1. CNTen forma-faktorearen eragina: PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-ak	102
5.2.2.2. Prestatze-metodoaren eragina: PA410/PA6/CNT sistema	119
5.2.2.2.1. PA410/PA6 nahasteak	119
5.2.2.2.2. PA410/PA6/CNT nanokonposite hirutarrak	136
Atal amaierako ondorioak	149
5.3. Talkarekiko erresistentziaren hobekuntza: elastomeroen gehitzea	151

5.3.1. PA410/Pebax nahasteak	151
<i>PA410/Pebax nahasteetarako Pebax graduaren hautaketa</i>	152
5.3.1.1. PA410/Pebax1 nahasteak	155
5.3.2. PA410/Pebax/CNT nanokonpositeak	168
Atal amaierako ondorioak	186
6. Ondorioak	187
7. Bibliografia	189
8. Laburduren, akronimoen eta sinboloen esanahia	213

1. Sarrera

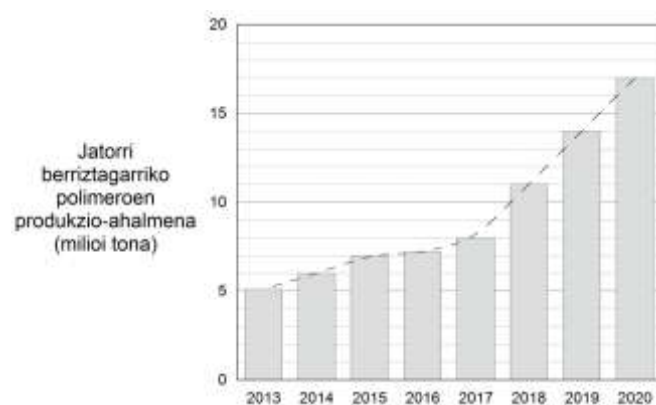
Material polimerikoen garapenak garrantzi handia hartu du azken hamarkadetan. Nahaste polimerikoei esker, neurrira egindako materialak diseina daitezke, eta materialaren propietate espezifikoak hobetu. Bestalde, konpositeen produkzioari esker, erresistentzia handiko material arinak lor daitezke, eta forma anitzeko piezak moldekatu. Hori dela eta, eskakizun altuko sektoreetan erabiltzen dira, hala nola automobilgintzan edo aeronautikan.

Konpositeen artean, nanokonposite polimerikoek ikerketa eta garapen alor garrantzitsua osatzen dute. Egungo ikerlan askotan fase anitzeko nanokonpositeak aztertzen dira, nahaste polimerikoek aurkezten dituzten abantailak eta nanokonpositeenak konbinatzen dituztenak. Era honetako materialek propietate mekaniko bikainak aurkezten dituzte nanokarga kantitate txikiak gehituta (% 10 baino txikiagoak) eta, karbono-nanokargen kasuan, baita propietate termiko eta elektriko onak ere. Gehien erabiltzen direnen artean karbono-nanohodiak (*CNT* deritzenak, ingelesetik hartutako *carbon nanotube* terminotik) eta grafenoa (*GR*) daude, haien prestazio handiengatik. Izaera polimerikoko propietate-aldarazleen artean, elastomeroak asko erabiltzen dira, polimero arrunten talkarekiko erresistentzia hobetzen baitute. Beraz, polimero termoplastikoen, elastomeroen eta nanokarga eroaleen konbinazioa oso interesgarria da.

Bestalde, egungo ingurumen-egoera larriaz ohartuta, gizartea jabetu da eremu guztietan ekoizpen-prozesuak optimizatzeko beharraz, aspalditik eragiten ari garen higadura ekologikoa murriztea helburu. Ikuspuntu horretatik, polimero tradizionalen sintesia ingurumenarekiko teknika ez-arduratsua kontsideratzen da, polimero horiek petrolioaren *cracking*-etik eratorriak izaten baitira nagusiki, zeina, bestalde, erregai fosila den eta, ondorioz, energia-iturri berriztaezina. Hori dela eta, azken urteotan, polimeroen garapen jasangarria sustatzea helburu duten metodoek arreta handia erakarri dute, eta lehengai berriztagarrietatik abiatuta polimeroak lortzea ahalbidetzen duten prozesuak garrantzi handia hartzen ari dira.

Bioplastikoak biodegradagarriak diren edo/eta iturri berriztagarrietatik eratorriak diren polimeroak dira. Hortaz, zenbait bioplastiko iturri berriztagarrietatik eratorritakoak eta biodegradagarriak dira (adibidez, azido polilaktikoa edo PLA); beste batzuk biodegradagarriak dira, baina petroliotik eratorriak (esaterako, polikaprolaktona edo PCL); azkenik, badira iturri berriztagarrietatik eratorriak izan arren biodegradagarriak ez direnak ere (adibidez, lan honetan erabili den poliamida 4,10-a).

Azken urteotako joera erregai fosiletatik eratorritako polimeroak pixkanaka antzeko ezaugarriak dituzten jatorri berriztagarriko polimeroekin ordezkatzeko da. Datu interesgarri moduan, jatorri berriztagarriko polimeroen produkzio-ahalmena 5,1 milioi tonatik (2013an) 17 milioi tonara (2020an) hirukoiztea espero da (1.1 irudia); hazkunde horren zatirik handiena jatorri berriztagarriko polimero ez-biodegradagarriei dagokie, eta, haien artean, biopoliamiden merkatuan hazkunde ertaina aurreikusten da. Beraz, zentzu horretan, aurreikuspenen arabera, material polimeriko iraunkorren garapena nagusitzen da. Ildo horretan, jatorri berriztagarriko polimeroen aplikazio-esparrua zabaltzeko bideetako bat fase anitzeko nanokonpositeen matrize gisa erabiltzea da, haien propietateak hobetzeko.



1.1 irudia. Jatorri berriztagarriko polimeroen produkzio-ahalmenaren garapena.

Azkenik, ezinbestekoa da sortzen diren polimero berri horiek ahalik eta balio-bizitza luzeena izatea, baina berrerabilgarriak izatea ere interes handikoa da. Izan ere, honen guztiaren atzean ondorio nabarmen bezain larria dago: sortzen den plastiko-hondakin kantitatea inoiz baino handiagoa dela gaur egun. Zentzu horretan, material horien birziklagarritasuna kontutan hartu beharreko eta aztertu beharreko faktorea da.

2. Helburuak

Tesi honen abiapuntua eta erdigunea poliamida 4,10 (PA410) komertziala da, partzialki jatorri berriztagarrietatik eratorritako ingeniaritza biopolimero berria. Lanaren helburu **nagusia** ondorengoa da: material hori karakterizatzea eta bere propietate mekaniko eta elektrikoak hobetzea; alegia, jatorrizko materialak baino propietate mekaniko eta eroankortasun elektriko hobeak izango dituzten material berriak lortzea, material berri honen aplikazio-tartea zabaltzeko asmoz. Horretarako, PA410-a oinarritzat hartuta, hainbat polimero-nahaste eta nanokonposite (Nk) prestatu dira. Hainbat gehigarri erabili dira, eta bi bide nagusi jorratu dira: alde batetik, eroankortasun elektriko lortu nahian, karbonoan oinarritutako zenbait nanokarga gehitu dira, zehazki grafenoa (GR) eta karbono-nanohodiak (CNT); bestetik, poliamiden ohiko ezaugarria den talkarekiko erresistentzia txarra hobetu nahian, kautxu edo elastomeroak ere (Pebax motakoak, hain zuzen) erabili dira. Horrela, bada, horiek guztiak gehitzearen eragina aztertu da propietateetan. Horrenbestez, ekarpena egin nahi izan zaio nanokonposite polimeriko berri eta jasagarriagoen garapenari eta haien propietateen inguruko ezagutzari.

Helburu orokor hori zenbait helburu **espezifiko** osatzen dute, eta horiek aztertutako sistema bakoitzarekin dute zerikusia. Izan ere, arestian aipatutako material horiei guztiei atal bana eskaini zaie emaitzen atalean (hots, 5. kapituluuan).

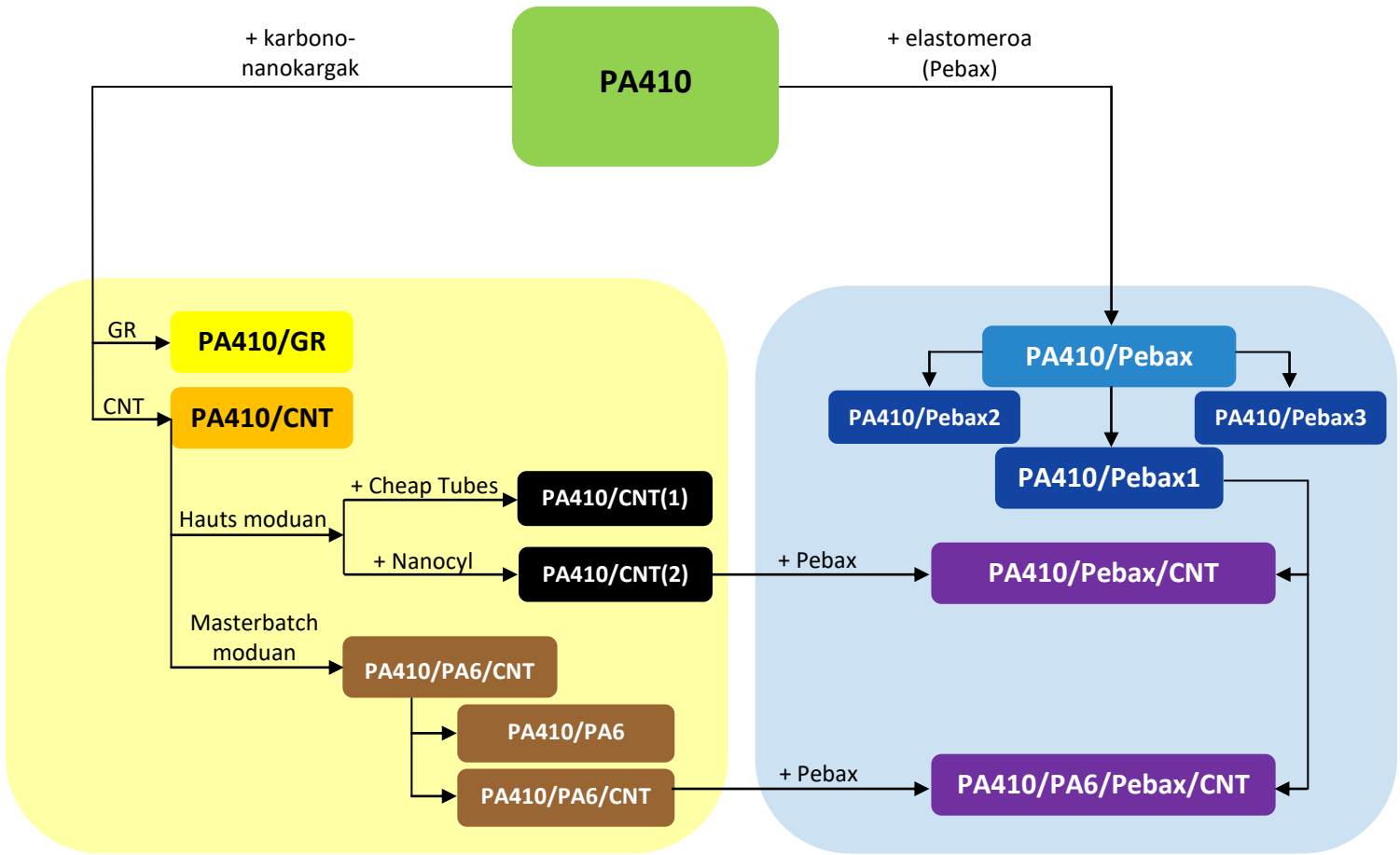
Hala, 5.1 kapituluaren helburua, PA410-a karakterizatzeaz gain, haren bukaerako propietate termiko eta mekanikoetan hainbat faktorek duten eragina aztertzea da: batetik, injekzioz moldekatzean erabiltzen den molde-tenperaturak; bestetik, hezetasunak, eta azkenik, birprozesatzeak, PA410-ak jasan ditzakeen birziklapen-ziklo kopurua aztertzeke asmoz.

5.2 kapituluaren helburua, berriz, karbono-nanokargak (GRa eta CNTak) gehitzeak PA410-aren propietateetan dakarren hobekuntza aztertzea da. CNTen kasuan, gainera, erabilitako CNT motaren eta formatuaren eragina ere aztertu da, bi CNT desberdin (forma-faktore desberdinetakoak) eta bi formatu desberdin (hauts

moduan eta *masterbatch* moduan) erabili baitira. Gaur-gaurkoz ez dagoenez PA410-ean oinarritutako *masterbatch* komertzialik, erabilitako *masterbatch* PA6-an oinarritua da, eta horren harira, *masterbatch*aren matrizearen (hots, PA6-aren) eta nanokonpositeen matrizearen (hots, PA410-aren) nahaskortasuna aztertzea ere helburu izan dugu kapitulu honetan.

Azkenik, 5.3 kapituluaren helburua PA410-aren izaera hauskorrari irtenbidea ematea izan da, horretarako Pebax elastomeroak gehituz. Lan honen interesguneetako bat lehengai berriztagarrietatik eratorritako poliamida baten erabilera izanik, aukeratu diren elastomeroak ere jatorri berriztagarrikoak dira. Era horretan, nahaste eta nanokonpositeen izate berriztagarria ahalik eta gutxien murriztu nahi izan da, ahalik eta izaera berriztagarri handiena duten propietate hobetuko materialak lortzeko. Horrela, hainbat Pebax-ekin prestatutako PA410/Pebax sistema bitarrak aztertu ondoren, PA410-aren portaera hobetzeko eraginkorrena den Pebax gradua hautatu da, horrekin gero PA410/Pebax/CNT sistema anizkoitzak prestatu eta aztertzeko. Beraz, helburua 5.2 kapitulan aztertutako poliamida/CNT sistemei elastomeroa gehitzearen efektua aztertzea da, alde batetik CNT hautsak erabiliz lortutako sistema hirutarra aztertuz (hots, PA410/Pebax/CNT), eta bestetik, *masterbatch* erabiliz lortutako sistema lautarra (hots, PA410/PA6/Pebax/CNT).

Beraz, behin Tesiaren helburuak azalduta, hirugarren kapitulan, PA410-ari ez ezik beste poliamidei eta haien nahaste eta konpositeei buruzko berrikuspen bibliografikoa azalduko da, gaur egungo ezaguera Tesi honen eztabaidaren abiapuntua eta konparazioa izan dadin. Laugarren kapitulan, erabilitako materialak eta prozesatze-, karakterizazio- eta saiakuntza-teknikak deskribatuko dira. Bosgarren kapitulan, Tesi honetan zehar lortutako emaitzak aztertu eta eztabaidatuko dira. Seigarren kapitulan, emaitzetatik ateratako ondorio nabarmenenak bilduko dira. Zazpigarren kapitulan, erabilitako bibliografia jasotzen da. Eta, bukatzeko, zortzigarren kapitulan, idazlanean zehar erabilitako laburdurak, akronimoak eta sinboloak zerrendatzen eta definitzen dira. Hurrengo orrian lan esperimentalaren eskema azaltzen da (2.1 irudia), laburpen gisa.



2.1. irudia. Lan esperimentalaren eskema.

- 5.1. PA410: karakterizazioa, prozesatze-baldintzen zein hezetasunaren eragina, eta birprozesatzea**
- 5.2. PA410-ean oinarritutako karbono-nanokonpositeak**
 - 5.2.1. PA410/GR Nk-ak
 - 5.2.2. PA410/CNT Nk-ak
 - 5.2.2.1. PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-ak: CNTen forma-faktorearen eragina
 - 5.2.2.2. Prestatze-metodoaren eragina: PA410/PA6/CNT sistema
 - 5.2.2.2.1. PA410/PA6 nahasteak
 - 5.2.2.2.2. PA410/PA6/CNT Nk-ak
- 5.3. Talkarekiko erresistentziaren hobekuntza: elasteroen gehitzea**
 - 5.3.1. PA410/Pebax nahasteak
 - 5.3.1.1. PA410/Pebax1 nahasteak
 - 5.3.2. PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT Nk-ak

3. Berrikuspen bibliografikoa

Atal honetan, literaturatik bildutako informazio guztia aurkezten da, lan honetan aztertu diren gai ezberdinak kokatzeko helburuarekin. Informazioa lau bloke nagusitan antolatu da. Lehenengo blokean, poliamidei eta, zehazki, biopoliamidei buruzko ikuspegi orokorra ematen da. Bigarrena termoplastiko/elastomero sistemei buruzkoa da, eta bertan poliamida/kautxu sistema bitarrak dira aztergai. Hirugarrena poliamidetan oinarritutako karbono-nanokonpositeen ingurukoa da, poliamida/grafeno eta poliamida/karbono-nanohodi sistemei buruzkoa, hain zuzen ere. Laugarrena, polimero-nahasteetan oinarritutako nanokonpositeekin erlazionatuta dago eta, besteak beste, fase anitzeko poliamida/karbono-nanohodi/kautxu sistemak aipatzen dira.

Lan honetan erabilitako biopoliamida berria izanik, horren inguruko artikulua oso urriak dira. Hori dela eta, literaturatik bildutako sistema desberdinei buruzko informazioa, oro har, poliamida arruntagoetan (poliamida 6-an edo poliamida 6,6-an, esate baterako) oinarritutako sistemei buruzkoa da, egitura kimiko antzekoak aurkezten baitituzte.

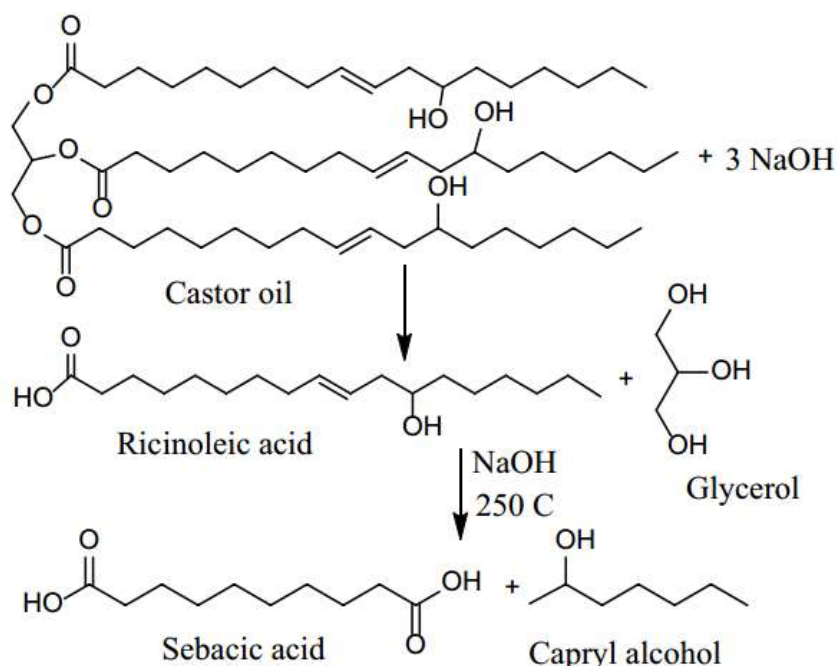
3.1. Poliamidak: biopoliamidak

Poliamidak edo nylonak ingeniaritzako polimero-familia erabilienetakoak dira, haien propietate mekaniko eta termikoen konbinazio paregabea dela eta. Poliamidak 1930eko hamarkadan hasi ziren erabiltzen, zuntz moduan batez ere, baina denborarekin polimeroen merkatuan finkatu dira eta urteen poderioz aplikazio berrietan barneratu dira. Oso erabiliak dira, besteak beste, aplikazio elektriko eta elektronikoetan eta automobilgintzan [1, 2].

Nylonek material sorta zabala barne hartzen dute, haien ekoizpenean erabilitako monomeroen arabera. Diazido eta diaminen arteko kondentsazio-erreakzioen bidez lor daitezke, edo, laktama eraztunetatik abiatuz, eraztun-irekidurazko polimerizazio-erreakzioen bidez. Orokorrean, poliamida komertzialak diamina eta azido

dikarboxilikoaren polikondentsazio-erreakzioen bidez lortzen dira. Diaminak, normalean, petroliotik eratorriak izaten dira; azido dikarboxilikoak, aldiz, lehengai berriztagarrietatik lor daitezke, esaterako, landare-olioetatik, oinarri biologikoko poliamiden ekoizpena ahalbidetuz horrela [3]. Aminak ere lor daitezke iturri berriztagarrietatik [4], eta aurreikusten da etorkizunean % 100ean iturri berriztagarrietatik eratorritako poliamidak eskuragarri izango direla merkatuan.

Biopoliamida komertzialen ekoizpenaren ikuspuntutik, errizino-olioa da landare-olio interesgarrienetakoa. *Ricinus communis* landarearen hazietatik ateratzen da, eta beste landare-olioen aldean egitura kimiko eta propietate apartak ditu. Bere konposizioari dagokionez, olio honen ia % 90 azido errizinoleikoa da, zeinak bere egituran kimikoki eralda daitezkeen lotura bikoitzak eta hidroxilo taldeak aurkezten dituen. Eraldaketa horiek interesgarriak izan daitezkeen monomeroak lortzea ahalbidetzen dute, adibidez, azido sebazikoa, azido errizinoleikoaren eta sodio hidroxidoaren arteko erreakziotik lortzen den konposatua. 3.1 irudian aurkezten da erreakzioaren oinarritzko eskema. Aipatu den moduan, errizino-oliotik lortutako azido sebazikoa oso erabilgarria da poliamida komertzial biologikoen ekoizpenean, besteak beste, bioPA410 eta bioPA1010-aren ekoizpenean [5-8].



3.1 irudia. Errizino-oliotik azido sebazikoa lortzeko erreakzio kimikoaren eskema [5].

Poliamida arrunten antzera, jatorri berriztagarrietatik eratorritako biopoliamidek propietate mekaniko paregabeak aurkezten dituzte; haien artean, erresistentzia mekaniko altua eta urradurarekiko erresistentzia ona nabarmentzen dira, besteak beste [9]. Aitzitik, talkarekiko erresistentzia txikia dute, propietate-aldarazleak gehituz konpon daitekeena. Egonkortasun dimentsional aparta eta erresistentzia kimiko ona ere ezaugarri dituzte. Aurkezten dituzten propietate bikainak direla eta, aplikazio-eremu desberdinetan aurki daitezke, hala nola automobil-ingeniaritzan, aeronautikan, industria-makinetan eta eraikuntzan [10]. PA410-a, adibidez, egokia da ibilgailuetako motorraren konpartimentuko aplikazioetarako. Volkswagen Taldeak beira-zuntzez indartutako PA410-eko birabarki-estalkiak erabiltzen ditu bere azken belaunaldiko diesel-motorretan [11], eta Mercedes Benzek ere beira-zuntzez eta mineralez indartutako PA410-a erabili zuen Clase-A ibilgailuen motor-estalkiak egiteko [11]. Era berean, PA410-az gainestaltako aluminiozko leihoetarako lehenengo profilak Municheko Baumesse eraikuntza-erakustazokan merkaturatu ziren lehenbiziko aldiz 2013an [11], eta MF-Folien GmbH (Alemania) taldeak PA410 filmak garatu ditu, elikagaien paketatze malguan aplikazioa izan dezaketenak lehenengo aldiz [11].

Azkenik, esan beharra dago biopoliamidak berriki garatutako materialak direnez haiekin erlazionatutako argitalpenak urriak direla. BioPA410-ari dagokionez (Tesi honetan erabili den biopoliamida, hain zuzen), argitaratutako lanak gutxi dira [4, 8, 12-16]. Lan horien helburu nagusia biopoliamida ezberdinen edo haietan oinarritutako nahaste edo konpositeen propietateak karakterizatzea da, eta sakonago aztertzen dira berrikuspen bibliografiko honetako ondorengo ataletan.

3.1.1. Birprozesatzea

Aurreko atalean aipatu bezala, material polimerikoen birziklagarritasuna aztertu beharreko gaia da, kontuan hartuta era honetako material berriak garatzen jarraitzen dutela, gero eta eremu gehiagotan erabiltzen direla, eta balio-bizitza luzeko materialak xerkatzen direla batik bat. Material polimerikoen birziklagarritasunaren inguruan egiten diren ikerlanak gero eta gehiago dira [17-19].

Polimeroak birziklatzeko modu desberdinak daude [17]:

- 1) **Birziklatze primarioa.** Hots, produktuak haien jatorrizko forman berrerabiltzea. Metodo honen muga, jakina, zera da: produktuak jasan dezakeen ziklo kopurua mugatua dela.
- 2) **Birziklatze sekundarioa edo mekanikoa.** Hondakin plastikoak bildu eta garbitu ondoren birrindu, urtu eta konformatzean datza. Prozesu fisikoa da, beraz; polimeroaren egoera fisikoa bakarrik aldatzen da, eta bere izaera kimikoa mantentzen. Bistan denez, polimero termoplastikoekin soilik erabil daitekeen metodoa da. Desabantaila nagusia ondorengoa da: materialak, birprozesatze-ziklo batetik bestera, propietateak galtzen dituela degradazioaren eraginez. Hori nolabait saihesteko, material birziklatua material birjinarekin nahas daiteke.
- 3) **Birziklatze kimikoa.** Polimeroa depolimerizatu egiten da erreakzio kimikoen bidez, monomeroak edo oligomeroak lortzeko. Haiekin polimerizazio-erreakzioak egiten dira gero, berriro ere hasierako polimeroa edo beste antzekoren bat lortzeko. Prozesu kimikoa da, beraz. Metodo hau ez dago erabat garatua oraindik, eta horregatik enpresa gutxi batzuek baino ez darabilte. Era honetako prozesuen aplikagarritasuna kondentsaziozko polimeroetara mugatzen da. Gainera, prozesu garestiak izaten dira, oro har. PET da gaur egun metodo hau erabiliz birziklatzen den polimero bakarra.
- 4) **Birziklatze kuaternarioa edo energiaren berreskuratzea.** Polimeroak erraustean datza, horren bidez energia eskuratzeko.

Beraz, birziklatze mekanikoa da gaur egun eskuragarri dagoen metodo merke, eraginkor, ezagun eta ekologikoena. Erronka nagusia, hortaz, hauxe da: irtenbidea ematea birprozesatzeak polimeroetan eragiten duen degradazio termo-mekanikoak dakarren propietate-galerari.

Estrusio bidezko birprozesatzea

Birziklapen-zikloek materialarengan duten eragina *simulatze*ko eta hobeto ulertzeko erabiltzen den metodoetako bat zera da: material birjina estrusio-makinan hainbat aldiz prozesatzea. Metodo horretan, estrusio-ziklo bakoitzeko, materiala

pikorkatu eta lehortzen uzten da, ondoren berriz ere estruitzeko. Estrusio-zikloek birprozesatze-zikloak simulatzen dituzte, eta haiek propietate mekaniko zein termikoetan duten eragina azter daiteke.

Estrusio-teknika erabiltzerakoan garrantzitsua da prozesatze-baldintzak tentuz zehaztea; izan ere, materialak jasango duen degradazio-maila parametro horien menpekoa izango da. Jakina da estrusio-makinaren torlojuaren abiadurak materialaren degradazio termikoarekin lotura zuzena duela [20-23]. Torlojuaren abiadura zenbat eta txikiagoa izan, materialak denbora gehiago pasako du estrusio-makinan (hots, *egonaldia* handiagoa izango da), eta jasango duen degradazio-maila ere handiagoa izango da [20, 21]. Era berean, torloju-abiadura handiak erabiltzeak ere degradazioa eragin dezake, materialean eragindako zizailadura handia dela medio [22, 23]. Beraz, polimeroak estrusio-makinan jasaten duen degradazio-maila egonaldiaren eta zizailadura-mailaren funtzio da [22]. Hori dela eta, azterketa zehatz bat egiterakoan, garrantzitsua da estrusio-makinatik pasako den materiala beti abiadura berean estruitzea.

Asko dira estrusio bidez birprozesatu diren polimeroak; komertzialki gehien erabiltzen direnak izan dira aztertuenak, besteak beste polietilenoa (PE) [20], polipropilenoa (PP) [20, 24], talkarekiko erresistentzia altuko polipropilenoa (HIPP) [25], polibinil kloruroa (PVC) [26, 27] eta azido polilaktikoa (PLA) [20, 28, 29]. Poliamidei dagokienez, PA6-a izan da ikertuena [30-32].

Bahlouli eta kolaboratzaileek [25] estrusio bidezko 12 birprozesatze-ziklo egin dizkiete bi HIPP komertziali, talkoarekin indartua bata eta talkorik gabea bestea. Ikusi dute birprozesatze-zikloen eraginez pisu molekularra jaitsi egiten dela; hots, polimero-kateak apurtu egiten dira eta materiala, ondorioz, degradatu. Hori materialen propietate mekanikoetan islatzen da: pot-tentsioa, Young-en modulua eta haustura-deformazioa eta -tentsioa jaitsi egiten dira. Halaber, talkoarekin indartu gabeko materialak sentikortasun handiagoa aurkeztu du bere propietateetan birprozesatze-zikloekiko; talkoarekin indartutako materialak egonkortasun handiagoa erakutsi du oro har.

PP isotaktikoa aztertu den ikerlan batean [24] PP/organo-buztin (oMMT) nanokonpositeak (Nk-ak), bateragarrituak batzuk eta bateragarritu gabeak besteak, 4 bider birprozesatu dira. Ikerlanean lortutako emaitzen arabera, estrusio bidezko birprozesatze-zikloi esker organo-buztinaren dispertsio-maila hobea lortzen da, are hobea izanik bateragarritutako sistemetan. Hala ere, horrek ez zuen birprozesatutako materialen errendimendu mekanikoa hobetu, matrizeek degradazio nabarmena jasaten baitzuten, are nabarmenagoa bateragarritzailearen presentzian. Horren ondorioz, birprozesatutako materialen errendimendu mekanikoa eta hasierakoena nahiko antzekoa zen, salbuespenak salbuespen.

La Mantia eta kolaboratzaileek PA6 lehorra eta hezea birprozesatu zituzten [30]. Ikusi zuten birprozesatze-zikloen ondorioz PA6-aren pisu molekularra murriztu egiten zela, material urtuan eragindako esfortzu termomekanikoaren ondorioz, eta jaitziera dramatikoagoa zela PA6 hezearen kasuan, kate polimerikoetan jazotako erreakzio hidrolitikoaren ondorioz. Trakzioarekiko erresistentzia eta haustura-deformazioa ere, ondorioz, jaitzi egiten ziren birprozesatze-zikloen joanean. Aitzitik, modulu elastikoan igoerak ikusi zituzten, bereziki PA6 hezearen kasuan; izan ere, pisu molekularren jaitzierak kristaltze-mailaren igoera ekarri zuen, eta horrek, berriz, elastikotasun moduluaren igoera.

Injekzio bidezko birprozesatzea

Estrusioarekin alderatuta, injekzio bidezko birprozesatzeak degradazio termiko handiagoa eragiten du materialetan [20]. Birprozesatze-metodo horretan, ziklo bakoitzeko, materiala injekzio bidez moldekatu ostean birrindu eta berriro moldekatzen da, probeta berriak lortzeko.

Birprozesatze-teknika honen bitartez aztertu diren polimeroak ugariak dira, baina aztertuenak PA6 [33-35], PET [36] eta PP [37] izan dira. Ikerketa horietan propietate mekaniko eta termikoak aztertu dira, batik bat.

PA6-ari dagokionez, 16 bider birprozesatu da injekzio bidez [35]. Ikerlan horretan frogatu da birprozesatze-zikloek makromolekulen kateen apurketa eragiten dutela,

degradazio-mekanismo nagusia hori dela adierazten baitu pisu molekularren jaitsiera nabarmenak. Horren ondorioz, likatasuna jaitsi egiten da, nahiz eta egitura kimikoa ez den aldatzen. Kateen apurketaren eraginez, mugikortasun handiagoko kate txikiagoak sortzen dira, eta ondorioz, kristaltze-abiadura handitu egiten da, kristal txikiagoak (ez hain perfektuak) sortzen dira eta materialen kristaltze-maila handitzen da. Aldaketa horiek, jakina, propietate mekanikoetan islatzen dira: modulua, pot-tentsioa eta makurduarekiko erresistentzia handitu egiten dira; aldiz, talkarekiko erresistentzia eta haustura-deformazioa jaitsi egiten dira. Hortaz, egileen arabera, esan daiteke hasierako material bigun eta zaila pixkanaka gogor eta hauskor bilakatzen dela birprozesatze-zikloen eraginez.

Injekzio bidez birprozesatutako PA6-aren propietate mekanikoak eta termikoak aztertu dituen beste ikerlan batean [33] orain arte aipatu gabeko fenomeno bat ikusi dute: zikloetan aurrera egin ahala pisu molekularra eta likatasuna handitu egiten direla, hain zuzen ere. Horrek adierazten du makromolekulen kateak, apurtu ondoren, atzera elkartu eta *saretu* egiten direla, apurtutako kateen berkonbinazioa izanik degradazio-mekanismo nagusia kasu honetan. Propietate mekanikoei dagokienez, 8. ziklora arte ia konstante mantentzen dira; hala ere, aldaketak ikusi, ikusi dira, nahiz eta txikiak izan: flexio-moduluak eta trakzioarekiko erresistentziak goranzko joera dute, eta talkarekiko erresistentziak eta haustura-deformazioak, aldiz, beheranzkoa.

Lehenago ere aipatu den moduan, injekzio bidezko birprozesatzeak degradazio termiko handia eragiten du materialetan [20]. Degradazio hori baloratzeko beste modu bat zera da: ziklo bakoitzaren ostean probetek hartzen duten koloreari erreparatzea, hainbat lanetan egin den moduan [20, 33, 34]. Zenbait egilek [33, 38, 39] iradokitzen dute poliamidetan gertatzen den horitzea pirrol taldeen sorreraren ondorio dela, zeinak dikarbonilo eta amina taldeen arteko erreakzioen ondorioz sortzen diren. Propietate hori aztertzerakoan kontuan izan behar da materialak birprozesatzean injekzio-makinaren barruan pasatzen duen denbora edo *egonaldia*, hori zenbat eta handiagoa izan orduan eta degradazio termiko handiagoa jasango baitu materialak. Bide batez, kolore-aldaketaren azterketa hiru estimulutako kolorimetro baten bidez neur daiteke [20].

Beste ikerlan batean [34] PA6/oMMT nanokonpositeak (komertziala bata eta laborategian prestatua bestea) 5 bider birprozesatu dira injekzio bidez. Ziklo bakoitzaren ostean materiala birrindu eta berriro moldekatu da. Nanokonposite horietan nabarmena izan da birprozesatze-ziklo batetik bestera gertatu den kolore-aldaketa. Horrek, esan bezala, materiala degradatzen joan dela adierazten du. Aitzitik, Nk-en egoera solidoko ezaugarriek ez dute aldaketa esanguratsurik jasan: nanokargaren dispersio-maila berdin mantendu da, eta fase kristalinoaren ezaugarriak (hots, kristaltze-maila (χ_c), kristaltze-tenperatura (T_c) eta urtze-tenperatura (T_m)) ez dira ia aldatu. Ondorioz, modulua eta pot-tentsioa ere konstante mantendu dira.

Beste zenbait ikerlanetan, berriz, egitura kristalinoan aldaketak ikusi dira PA6 purua birprozesatzean: T_c -an eta kristaltze-abiaduran igoerak ikusi dira [33, 35], baita kristaltze-mailan (χ_c) ere [30]. Emaiza horiek pisu molekularren jaitsierari egotzi izan zaizkio [30, 35], baita birprozesatze-zikloetan zehar urtu gabe gelditutako partikulek eragin dezaketen efektu nukleatzaileari eta horren ondorio den esferuliten tamainaren txikitzeari ere [33].

Biopolimeroen birprozesatzea

Estrusio bidezko birprozesatzea erabiliz gehien aztertu den biopolimeroa azido polilaktikoa (PLA) izan da. PLA/grafeno-nanogeruza (GnP) nanokonpositeak aztertu diren ikerlan batean [28] ikusi da Nk-en dispersio-maila hobetu egiten dela birprozesatze-zikloekin; izan ere, haiei esker materialak egonaldi luzeagoa egiten du estrusio-makinaren barruan, eta horrek materialak hobeto nahastea ahalbidetzen du, beste hainbat lanetan ere ikusi den moduan [32, 40, 41]. PLA puruaren kristaltze-maila handitu egiten da makromolekulen apurketak kristaltze-zinetika errazten duelako; are gehiago Nk-etan, haietan, gainera, GnP-ek efektu nukleatzailea eragiten baitute, dispersio-maila handitu ahala nabarmenagoa dena. 3. birprozesatze-ziklora arte PLA puruaren elastikotasun modulua igo egiten da; hortik aurrera, ordea, jaitsi egiten da 5. ziklora arte. Birprozesatzean zehar gertatzen diren bi fenomeno arteko lehiari egotzi zaio portaera hori: pisu molekularren jaitsieraren eta kristaltze-mailaren arteko lehiari, hain zuzen ere; izan ere, bi faktore horiek efektu kontrajarria dute PLAn

elastikotasun moduluan. Trakzioarekiko erresistentziaren joera antzekoa da. Hala ere, esan beharra dago aldaketak ez direla oso nabarmenak.

PLAren birziklagarritasunaren ildotik, beste lan batean [29] PLA 10 bider birprozesatu da. Lan horretatik ateratako emaitza interesgarrienak ondorengoak dira: 10 birprozesatze-zikloren ondoren, materialaren degradazioaren ondorioz, trakzioarekiko erresistentzia % 5,2 jaitsi da; haustura-erresistentzia, berriz, % 8,3. Aldaketa handiena talkarekiko erresistentzian igarri da, % 20,2 jaitsi baita. Egoera urtuko fluxu-indizea 10. zikloaren ondoren hiru bider handiagoa da jatorrizko materialarena baino. Eta orain arte aipatu ez den propietatea, ur-lurrunarekiko eta oxigenoarekiko iragazkortasuna, nabarmen handitzen da birprozesatze-zikloen ondorioz. Hala ere, ondorioztatzen da PLA hondakinak aproposak direla eta berrerabili daitezkeela material birjinari gehigarri moduan gehitzeko.

Biopolimeroen birprozesatzearen inguruko ikerketak urriak dira. Haien artean aztertuenetakoa, ikusi den bezala, PLA izan da. Ez da aurkitu lan honetan erabili den bioPA410-aren inguruko birprozesatzeari buruzko erreferentziarik.

3.2. Termoplastiko/elastomero sistema bitarrak

Polimeroen nahasketa metodo moldaerrez eta merkea da merkatuaren eskakizun konplexuak asetzeko gai izan behar duten fase anitzeko sistema polimeriko berriak lortzeko. Nahasketa-teknika desberdinen artean, egoera urtuko nahasketa polimeroen industrian ongi errotuta dagoen teknika da, errentagarria, azkarra eta sinplea delako eta disolbatzailerik erabili beharrik ez dagoelako. Hori dela eta, plastikoen industrian metodo hau hobesten da produktu polimerikoen fabrikaziorako [42].

Ikerlan asko dira azken hamarkadotan material hauskorren talkarekiko erresistentziaren hobekuntza aztertzen dutenak, eta ikusi da matrizeari bigarren osagai bat (propietate-aldarazlea) gehituta lortutako fase anitzeko sistemetan, kasu askotan, matrizearen zailtasuna asko hobetzen dela [43-46]. Zentzu honetan, kautxuek garrantzi handia hartu dute. Hala ere, kautxu edo elastomeroek eragindako hobekuntza horren

zergatia oraindik ez dago oso argi eta, orain arte, hainbat teoria proposatu dira portaera hori azaltzeko.

Perkins-ek argitaratutako ikerlan batean jasotzen dira ordurarte proposatutako kautxu-gehitzearen bidezko sendotze-mekanismoak [47]. Batzuen arabera, haustura-prozesuan zehar, kautxua luzatu egiten da, energia handia xurgatuz. Beste batzuen arabera, matrizean dispersatutako kautxu partikulak tentsio-kontzentratzaile bihurtzen dira, pitzadura asko sorraraziz. Horiek, apurketako prozesuan, hedatu egiten dira, hedapen horretarako behar den energia askoz handiagoa izanik pitzadura bakar baten hedapenerako beharko litzatekeena baino. Teoria hori bat dator Griffith-en hausturaren teorian azaltzen denarekin [48]; alegia, pitzaduren ondorioz sortzen diren azalera berrien sorrerak haustura-energiaren handitzea eragiten duela. Bucknall-ek [49] gaineratzen du kautxu partikulek, tentsio-kontzentratzaile gisa ez ezik, pitzadura-kaptadore moduan ere jokatzeko dutela, pitzadura horiek hedatzea saihestuz. Hortaz, jatorrizko (hots, kautxu gabeko) polimeroan sortuko liratekeen pitzadura bakan eta luzeen kontra, kautxuaren presentzian pitzadura txiki asko agertzen dira. Horrek azalduko luke kautxuekin sendotutako sistemen haustura-saiakuntzetan gertatzen den energia-absortzio handia, baita materialaren zuritzea ere.

Beste batzuek proposatzen dute talka-tentsio bat aplikatzean kautxu partikulek *kabritatu* egiten dutela matrizean [50, 51], tentsio hidrostatiakoak arinduz. Kabritazioaren ondoren, tentsio triaxial horiek desagertu egiten dira, eta matrizea tentsio lau baten pean egongo balitz bezala portatzen da, aise isuriz eta pot-puntua aurkeztuz [51].

Burgisi eta kolaboratzaileek [52] funtzionalizatutako hainbat elastomero gehitu ondorengo PA6-aren zailtasunaren hobekuntza aztertu zuten. Haien arabera, talkarekiko erresistentzia hobetzeko (alegia, tentsio triaxialak arindu eta haustura hauskorra saihesteko), kautxu partikulek matrizean pitzadura sortzeko behar dena baino tentsio baxuagoan kabritatu behar dute. Horrez gain, adierazten dute partikula-tamaina minimo batetik behera ez dela kabritaziorik gertatzen, eta ondorioz, talka-propietateak jatorrizko matrizearen antzekoak izatera mugatzen direla.

Nolanahi ere, egiaztatu da kautxua gehitzeak matrize polimerikoaren

harikortasuna eta apurketarekiko eta talkarekiko erresistentzia handitu egiten dituela, materialaren egonkortasun termikoa kaltetu gabe. Hala ere, beste zenbait propietateetan eragin negatiboa du, esate baterako, materialaren zurruntasunean. Partridge-n arabera [53], kautxuaren eragina positibotzat jo daiteke matrizearen talkarekiko erresistentzia hamar bider handitzen bada eta zurruntasunaren jaitsiera ez bada % 25 baino handiagoa.

3.2.1. Poliamida/elastomero nahasteak

Aurreko atalean aipatu den moduan, poliamidak interes handiko ingeniari-tza-polimeroak dira haien propietate mekaniko, kimiko eta termiko paregabeengatik. Hala ere, portaera *pseudo-harikorra* aurkezten dute [54]; alegia, horrelako materialetan, pitzadura sortzeko erresistentzia askoz handiagoa da pitzaduraren hedapenerako erresistentzia baino. Horren ondorioz, hozkadurarik gabeko piezek talkarekiko erresistentzia oso handia aurkezten dute, baina hozkatutako piezen kasuan, erresistentzia hori drastikoki jaisten da; alegia, *hozkadurarekiko sentikortasuna* deritzona aurkezten dute. Arazo hori konpontzeko asmoz, ikerlan askotan frogatu da polimero horien talkarekiko erresistentzia nabarmen handitu daitekeela matrizean partikula elastomeriko txikiak gehituz [44, 45]. Zentzu horretan, oso ugariak dira poliamida eta hainbat elastomeroen arteko nahasteak aztertu dituzten ikerlanak.

Jakina da matrizearen eta kautxuaren izaerak, fase sakabanatuaren morfologiak (hots, kautxu partikulen tamainak eta haien banaketak) eta kautxu edukiak paper garrantzitsua jokatzen dutela poliamiden zailtasunaren hobekuntzan [44, 54, 55]. Wu-ren arabera [54, 56], polimero harikorraren talkarekiko erresistentzia hobetzeko bete behar den baldintza bakarra honakoa da: partikulen arteko distantzia txikiagoa izatea distantzia kritikoa baino. Azterlan ugariaren arabera [55, 57], elastomero partikulen arteko distantzia zenbat eta txikiagoa izan (kautxu edukiaren igoerarekin korrelazioan), orduan eta hobeak dira talka-propietateak poliamidan. Baina jakina da matrize termoplastikoen eta elastomeroen arteko bateragarritasuna txikia izan ohi dela; afinitate-gabezia horrek, normalean, fase sakabanatuaren morfologia larria (hots, fase horren partikula-tamaina handia) dakar, eta horrek, aldi berean, nahaste polimerikoaren amaierako propietate mekaniko kaskarragoak eragiten ditu morfologia

finagoekin alderatuta [58, 59]. Zentzu horretan, aipatutako bateragarritasuna hobetzeko bide desberdinak erabili izan dira, besteak beste, fase sakabanatua kimikoki eraldatzea [54, 55, 60] edo bateragarritzaileak gehitzea [44, 61-64]. Horiei guztiei esker, fase sakabanatuaren morfologia finagoak lortzen dira (hots, partikula-tamaina txikiagoak eta, ondorioz, partikulen arteko distantzia txikiagoak), eta hori materialaren amaierako propietate mekanikoetan islatzen da [57, 65].

Gure laborategian egindako ikerketa batean [66] PA410/SEBS/SEBS-g-MA nahasteak aztertu ziren. Ikerlan horretan erabilitako poliamida Tesi honetan erabilitako berbera izan zen. Ikusi zen elastomeroa gehitutakoan talkarekiko erresistentzia eta haustura-deformazioa nabarmen hobetzen zirela. Halaber, SEBS-g-MA bateragarritzailea gehitzearen eragina nabarmena izan zen, fase sakabanatuaren partikula-tamaina asko jaitsi baitzen, eta horrek deformazio handiko propietateak are hobekuntza eragin zuen. Talkarekiko erresistentzia onena aurkeztu zuen konposizioa 60/40-% 25 izan zen (non SEBS/SEBS-g-MA proportzioa 75/25 zen): 1000 J/m inguruko balioak aurkeztu zituen, PA410 puruarenaren 30 J/m-ren aurrean. Beraz, sistema *superzaila* lortu zen. Aitzitik, elastomeroak Young-en moduluaren jaitziera handia eragin zuen. Hala ere, egileen beraien esanetan, talkarekiko erresistentziaren hobekuntza handiak konpentsatu egiten du, nolabait, moduluan ikusitako galera.

Orain arte, polimero hauskorren zailtasuna hobetzeko elastomero mota desberdinak erabili badira ere, horietatik oso gutxi dira iturri berriztagarrietatik eratorriak edo biodegradagarriak. Zhou eta kolaboratzaileek [67] bateragarritutako Pebax bat erabili zuten PLA/almidoi termoplastiko (TPS, ingelesetik hartutako *thermoplastic starch* terminotik) nahaste hauskorren talkarekiko erresistentzia hobetzeko, hain zuzen Tesi honetan erabili dugun Pebax-etako bat. Era horretan, ez da PLAREN izaera berriztagarria galtzen eta, gainera, talkarekiko erresistentzia hobetzen da. PLA puruaren talkarekiko erresistentzia % 93 handitzen zen % 30 Pebax gehitutakoan. Halaber, PLA/Pebax/TPS nahaste hirutarraren 70/15/15 konposizioaren talkarekiko erresistentzia ia 5 bider handiagoa zen nahaste berdinenaren 70/12/18 konposizioarena baino.

Guk dakigula, inork ez ditu gaurdaino aztertu lan honetan erabili diren materialen arteko nahasteak, hots bio-PA410/bio-Pebax nahasteak. Hala ere, aipatutako ikerlanetatik ateratako ondorioak probetxuzkoak izan daitezke lan honetarako.

3.3. Poliamida/karbono-nanokarga nanokonpositeak: grafenoa eta karbono-nanohodiak

Gaur egun, nanoteknologiaren arloa ikerkuntza eta garapenera bideratutako ezagutza-arlo hedatuenetarikoa da [68]. Zehazki, matrice polimerikoko nanokonpositeak (*Nk*-ak) oso material erabiliak dira, aplikagarritasun handia baitute automobil- eta garraio-industrian zein aeronautikan, edo isolatzaile elektriko eta termiko gisa. Nanokonposite horiek, pixkanaka, karga inorganikoekin (hala nola silikatoak, talkoa, kearen beltza, etab.) egindako material konposatu tradizionalak ordezkatzuz joan dira, propietate hobek dituzten material nanokonposatuak lortzen baitira nanokarga kontzentrazio oso txikiak (% 10 baino txikiagoak) gehituta [69].

Ildo horretatik, karbono-nanokargen ekarpen garrantzitsuenetarikoa matrice polimerikoetan oinarritutako nanokonpositeen arloan zera da: elektrikoki eroaleak diren materialak lortzea ahalbidetzen dutela [69-71]. Karbono-nanokargen artean erabilienetarikoak karbono-nanohodiak (CNT) eta nanokarga grafitikoak dira, eta azken horien artean grafenoa (GR) eta grafeno-nanogeruzak (GnP, ingelesez hartutako *graphene nanoplatelets* terminotik) nabarmentzen dira [71, 72]. Matrice polimerikoaren barruan elkarri lotutako hiru dimentsioko karbono-nanohodi sarea (CNTen kasuan) edo grafeno-xafla sarea (GRaren kasuan) osatzen denean lortzen da eroankortasun elektrikoa [70, 73], eta hori *perkolazio-ataria* edo *perkolazio elektrikoko kontzentrazioa* (p_c) deritzonera iristean gertatzen da [73, 74]. Gainera, jakina da karbono-nanokarga kantitate txikiak gehitzeak material polimerikoen propietate mekanikoak, termikoak eta barrera-propietateak hobetzen dituela [75, 76]. Polimero/karbono-nanokarga nanokonpositeen errendimendu bikainaren salbuespen nagusia haustura-deformazioa eta talkarekiko erresistentzia dira; izan ere, matrice espezifiko bati nanokargak gehitutakoan, orokorrean, materialaren

deformagarritasuna drastikoki murrizten da [77, 78], eta nahiz eta modulua [77, 79, 80] zein trakzioarekiko erresistentzia [77, 78, 81] hobetu egin ohi diren, hobekuntza hori ez da nahikoa izaten deformagarritasunaren galera handia konpentsatzeko; ondorioz, materialaren haustura-energia, zailtasun moduan neurtzen dena, nabarmen jaisten da. Matrizean ondo sakabanatuta dauden CNTek eta GREk inguruan dituzten polimero kateen mugikortasuna oztopatzen dute, eta horrek polimeroaren deformazio iraunkorra murrizten du. Ondorioz, oraindik gutxi dira era honetako nanokargekin egindako produktu komertzialak, baina polimero-nanokonpositeen teknologia goraka ari da [82, 83].

Polimero/karbono-nanokarga nanokonpositeak prestatzeko hainbat bide garatu dira, hala nola *in situ* polimerizazioa, egoera urtuko nahasketa, edo nahasketa disoluzioan [69, 84]. Haien artean, egoera urtuko nahasketa da tekniarik sinpleena, praktikoena, merkeena eta industria-mailan erabilera handiena duena. Halaber, ingurumenarekiko arduratsuena ere bada, ez baitu, beste metodoetan gertatzen den moduan, disolbatzaile edo monomeroen erabilerarik eskatzen. Egoera urtuan prozesatzean zizailadura-esfortzu eta tenperatura handiak erabiltzen dira nanokarga matrize polimerikoan barna sakabanatzeko, eta metodorik egokiena da serie-fabrikaziorako [83, 85, 86].

Polimero/karbono-nanokarga nanokonpositeen propietateak moldatzeko eta optimizatzeko ezinbestekoa da matrizean nanokargen dispersio homoginoa lortzea. Matrize polimerikoen ohiko likatasun handia dela eta, egoera urtuan prozesatzean lortzen den nanokargaren dispersio-maila ez da beste teknika batzuen bidez (esate baterako *in situ* polimerizazioa edo nahasketa disoluzioan) lortzen dena bezain ona izaten, eta horrek, jakina, eragina du bai propietate mekanikoetan, bai propietate elektrikoetan [87]. Horregatik, hainbat estrategia erabiltzen dira dispersio-maila hori hobetzeko, besteak beste nanokargaren eraldaketa kimikoa edo *masterbatch* deritzenen erabilera. Izan ere, mota honetako nanokargak *masterbatch* moduan gehitzen dira maiz [88, 89], hots, aurrez prestatutako eta nanokarga kontzentrazio altuko pikor edo *pellet* kontzentratu moduan. Masterbatchen erabilerak abantailak aurkezten ditu; batetik, dimentsio nanometrikoko hautsak maneiatzea baino

seguruagoa da, eta bestetik, nanokonpositean nanokargaren dispersio-maila hobek lortzea ahalbidetzen du.

3.3.1. Poliamida/grafeno nanokonpositeak

Grafenoari dagokionez, polimero/GR konpositeek propietate mekaniko, termiko, eta elektriko hobetuak aurkezten dituzte matrize puruarekiko, baita hesi- etaugaratzaile-propietate hobek ere [88]. Hori dela eta, ikerketa-lan handia egin da polimero/GR Nk-en inguruan [90]. Adibide praktikoa asko aurki daitezke literaturan, grafenoa polimero askorekin nahastu baita, besteak beste PP [91, 92], PLA [93], PET [94], PE [95], PMMA [96] eta PPS [97]. Poliamidetan oinarritutako grafeno-nanokonpositeak ere zabal aztertu dira, batez ere PA6-an oinarritutakoak, baina baita PA66, PA11 eta PA12-an oinarritutakoak ere [75]. PA6-ak arreta handia erakarri du grafenoarentzako matrize gisa [98]. Oso polimero erakargarria da bere prozesagarritasun ona eta erresistentzia kimikoagatik, eta asko erabiltzen da ingeniari-tza-plastikoen film eta zuntzetan [99-102]. Jakina da grafenoa gehitzeak, propietate elektrikoek gain, propietate mekanikoak ere hobetu egiten dituela [88]. Hortaz, PA/GR Nk-ak interes handikoak dira ingeniari-tzaren ikuspuntutik.

Propietate elektrikoek dagokienez, matrize polimeriko isolatzaile bati grafeno kantitate txikiak gehituta material erdieroaleak lor daitezke [88]. Pan eta kolaboratzaileek [103] ikusi zuten *in situ* polimerizazio bidez prestatutako PA6/grafito hedatu (EG, ingelesezetik hartutako *expanded graphite* terminotik) Nk-etan EG gehitu ahala materialaren eroankortasun elektrikoa handitu egiten zela: % 0,75 EG bolumen-kontzentrazioarekin perkolazio elektrikoa gertatzen zen, eta % 2,0 EG bolumen-kontzentrazioarekin eroankortasun elektrikoaren balioa 10^{-4} S/cm-koa zen. Zheng eta kolaboratzaileek [104] ikusi zuten *in situ* polimerizazio bidez lortutako PA6/erreduzitutako grafeno oxido (RGO) Nk-etan perkolazio elektrikoa % 0,41 RGO bolumen-kontzentrazioan gertatzen zela, eta % 1,64 RGO bolumen-kontzentrazioarekin eroankortasun elektrikoa 0,028 S/m inguruko balioetara heltzen zela. Pant eta kolaboratzaileek [105] ikusi zuten *electrospinning* bidez lortutako PA6 zuntzen eroankortasun elektrikoa nabarmen handitzen zela grafeno oxidoa (GO) gehitutakoan, eta propietate elektrikoak are hobek zirela GOa erreduzitzeko Nk-ei

egindako tratamendu hidrotermalaren ondoren: PA6/RGO zuntzen eroankortasun elektrikoa PA6 zuntzena baino 300 aldiz handiagoa zen, eta PA6/GO zuntzena baino 3 aldiz handiagoa; horrela, frogatu zuten RGOa eraginkorragoa dela propietate elektrikoak hobetzeko GOa baino. Du eta kolaboratzaileek [106] ikusi zuten PA6-an oinarritutako *in situ* polimerizazio bidez prestatutako nanokonpositeetan GR pisukontzentrazioa % 0,25etik % 3ra handituta eroankortasun elektrikoa 26 bilioi bider handitzen zela, $2,5 \cdot 10^{-14}$ S/cm-tik $6,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm-ra, eta perkolazio-ataria % 1 baino txikiagoa zela.

Ikusten den moduan, aipatutako lan horietan ikusitako perkolazio elektriko kontzentrazioak nahiko txikiak dira (% 1 baino txikiagoak askotan). Egoera urtuan prestatutako Nk-en kasuan, aldiz, perkolazio elektriko kontzentrazioak handiagoak izan ohi dira. Izan ere, dagoeneko aipatu dugun moduan, teknika hori erabiliz lortzen diren dispertsio-mailak ez dira beste teknika batzuekin (*in situ* polimerizazioa, kasu) lortu ohi direnak bezain onak izaten. Hala, bada, Mayoral eta kolaboratzaileek [107] ikusi zuten egoera urtuan prestatutako PA6/GnP Nk-en perkolazio-ataria % 10-15 tartean zegoela (pisuan); Steurer eta kolaboratzaileek [108] ikusi zuten haiek aztertutako PA6/RGO Nk-etan perkolazio elektriko kontzentrazioa % 7,5koa zela (pisuan). Hala ere, zenbait kasutan, nanopartikulen dispertsio-maila oso onak lortu direnean, egoera urtuan prozesatuta ere perkolazio-atari baxuak ikusi dira, beste teknika batzuekin lortzen direnen antzekoak. Yan eta kolaboratzaileek [109], esate baterako, ikusi zuten PA12/GR Nk-etan perkolazio-ataria % 0,3 bolumen-kontzentrazioarekin erdiesten zela, eta % 1,38 bolumen-kontzentrazioarekin eroankortasun elektrikoaren balioa $2,8 \cdot 10^{-14}$ S/m-tik (PA12 puruari dagokion balioa) $6,7 \cdot 10^{-2}$ S/m-ra handitzen zela.

Propietate mekanikoei dagokienez, grafenoa inoiz neurtu den materialik sendoena da [110], eta grafenoan oinarritutako nanokargak hautagai ezin hobeak izan litezke propietate mekaniko hobetuko nanokonposite polimerikoak garatzeko. Aipagarriak dira egoera urtuan prozesatutako hainbat PA6/GR nanokonpositeetan lortutako emaitzak: Steurer eta kolaboratzaileek [108] ikusi zuten PA6-ari % 10 grafeno gehituta Young-en modulua % 47,3 handitzen zela; Zang eta kolaboratzaileek [111]

ikusi zuten PA6-ari karbono-zuntz eta grafeno nahaste bat gehituta (% 13 pisuehunekotan) Young-en modulua % 42,3 handitzen zela, eta erresistentzia mekanikoa, berriz, % 67,3; Thanh eta kolaboratzaileek [112] ikusi zuten PA6-ari % 3 grafitonanogeruza (GnP) gehituta Young-en modulua % 17,2 handitzen zela, eta erresistentzia mekanikoa, berriz, % 14,1.

Ikus daitekeen moduan, poliamida tradizionaletan oinarritutako PA/GR Nk-ak zabal aztertu dira literaturan [75], bereziki PA6/GR Nk-ak [88], baina PA410 bezalako jatorri berriztagarriko poliamida berrietan oinarritutakoak ez dira gaurdaino aztertu.

3.3.2. Poliamida/CNT nanokonpositeak

Karbono-nanohodiei dagokienez, PA/CNT nanokonpositeak ere interes handikoak dira ingeniartzaren ikuspuntutik, eta literaturan zabal aztertu dira. PA/CNT Nk-en fabrikazioan gehien erabiltzen den poliamida komertziala PA6-a da, eta horrekin egindako PA/CNT Nk-ak sakon aztertu dira [77, 79, 113]. Izan ere, egoera urtuan prozesatzean, CNT eduki txikiekin (% 2-2,5 pisan) lor daitezke PA6/CNT Nk elektrikoki eroaleak [114, 115]. Gauza bera gertatzen da beste PA batzuekin, adibidez PA66 [116, 117], PA12 [78], PA610 [118], PA1010 [119] edo PA11 [120]. Azterlan horietan guztietan Nk-en propietate mekanikoak, elektrikoak eta termikoak aztertzen dira, eta CNTek PA matrizearen barruan duten dispertsio-mailarekin erlazionatzen dira.

Arestian aipatu bezala, egoera urtuan prozesatutako polimero/CNT Nk-ak fabrikatzeko ohikoa da masterbatchak erabiltzea, dispertsio-maila onak lortzeko. Masterbatchak aurrez prestatutako eta nanokarga kontzentrazio altuko (normalean % 10-20 pisan) nahasteak dira, pikor edo *pellet* kontzentratu moduan komertzializatzen direnak. Masterbatcharen erabilerak erraztu egiten ditu CNTak polimero matrizean txertatzeko prozesuak, eta CNTen dispertsio-maila ona lortu ohi da [89]. Horretarako, masterbatcharen matrizea eta Nk-arena nahaskorrak edo, gutxienez, bateragarriak izan behar dira.

PAn oinarritutako masterbatchak merkatuan eskuragarri daude. Esate baterako, Jiang eta kolaboratzaileek [118] % 8 CNT edukiko masterbatch batetik abiatuta

prestatutako PA610/CNT Nk-ak aztertu zituzten. Ikusi zuten dilatazio termikoaren koefizientea nabarmen txikitzen zela eta propietate elektrikoak hobetu egiten zirela; perkolazio elektriko kontzentrazioa (p_c) % 2-6 CNT tartean zegoen, eta ondorioztatu zuten hiru dimentsioko CNT sarea osatu izanagatik zela. Meincke eta kolaboratzaileek [121] PA6/CNT Nk-ak prestatu zituzten % 20,3 CNT edukiko masterbatch batetik abiatuta, eta % 4-8 CNT tartean ikusi zuten perkolazio elektriko kontzentrazioa. Young-en modulua handitu egiten zela ikusi zuten CNT edukiarekin batera: % 6 CNT edukiarekin, modulua % 45 handitzen zen. Dasari eta kolaboratzaileek [122] PA6/CNT Nk-ak prestatu zituzten % 20 CNT edukiko PA6/CNT masterbatch batetik abiatuz eta PA6 puruarekin diluituz. Ikusi zuten CNT edukia handitu ahala eroankortasun elektriko handitu egiten zela eta perkolazio elektriko % 4-5 tartean gertatzen zela, eta % 5 CNT edukiarekin PA6-aren modulua % 36 handitzen zela.

Matrize espezifiko batean oinarritutako masterbatchik eskuragarri ez dagoen kasuetan estrategia eraginkorra izaten da, CNT dispersio-maila onak lortzeko, matrize hori beste matrize batean oinarritutako masterbatch batekin nahastea, baldin eta bi matrizeak nahaskorrak (edo bateragarriak, bederen) baldin badira. Gonzalez eta kolaboratzaileek [123] polibutilen tereftalato (PBT)/CNT masterbatch bat polieterimidarekin (PEI) diluitu zuten, PEI an oinarritutako errendimendu handiko Nk-ak lortzeko asmoz. PEI eta PBT erabat nahaskorrak zirela egiaztatu zuten, eta ikusi zuten CNTak modu eraginkorren sakabanatzen zirela PEI an aberatsa zen matrizean, eta banakako nanohodi moduan agertzen zirela, gehienbat. p_c -a % 1 ingurukoa zen, antzeko beste ikerlan batean lortzen zena baino txikiagoa [124], non % 2ko p_c -a lortzen baitzen ultrasoinuz lagundutako egoera urtuko prozesatzea erabiliz. Gainera, moduluaren hobekuntza antzekoa zen bi kasuetan. Arboleda-Clemente eta kolaboratzaileek [125], berriz, zera aztertu zuten: PA66/PA6/CNT Nk-etako CNTen dispersioan poliamiden arteko proportzioak eta erabilitako masterbatchak (hots, PA66/CNT edo PA6/CNT) zuten eragina. PA6/PA66 50/50 nahastean oinarritutako Nk-en eroankortasun-balioak handiagoak zirela ikusi zuten eta, beste zenbait faktoreen artean, konposizio horretan poliamiden arteko nahaskortasun-maila handiagoa izateari egotzi zioten portaera hori.

Lan honetan, PA410-ean oinarritutako masterbatch komertzialik ezean, PA6-an oinarritutako masterbatch bat erabili da. Ondorengo ataletan ikusiko den moduan, PA6 eta PA410 nahaskorrak dira. Bi poliamida alifatiko erdikristalino nahaskorrek osatutako sistemak duen interes zientifiko handia kontuan hartuta, nahaste horiek bereiz aztertu dira lan honetan, eta aparteko atal bat eskaini zaio sistema horren azterketari.

3.3.2.1. Poliamida/poliamida nahasteak

Lan honetan, PA410-ari CNTak gehitzeko hautatu den bideetako bat PA6/CNT masterbatcharen erabilera da. Horrekin lotuta, eta dagoeneko aipatu den moduan, garrantzi handikoa da Nk-aren matrizearen (hots, PA410-aren) eta masterbatcharen matrizearen (hots, PA6-aren) arteko nahaskortasuna aztertzea. Beraz, lan honetan, atal bat eskaini zaie PA410 eta PA6-aren arteko nahaste polimerikoei.

Ohiko poliamida petrokimikoak jatorri berriztagarriko polimeroekin ordezkatzeko balira, material jasangarriagoen sorta zabala garatzeko litzateke, eta hori da, hain zuzen, etorkizuneko joera aurreikuspenen arabera, sarreran aipatu dugun moduan. Bide horretan, hainbeste erabiltzen diren ohiko poliamidak (PA6 edo PA66, esaterako) eta jatorri berriztagarriko biopoliamida komertzial berriak nahastea aukera interesgarria izan daiteke, eta haien arteko nahasteak erdibideko soluzio gisa agertzen zaizkigu; zentzu horretan, sistema horiek ikertzea ezinbestekoa da.

Poliamida-nahasteen inguruko literaturan, neurri handi batean, PA6 eta PP [126-128], ABS [129-131], PE [132-134], PA66 [135], PET [136] eta hainbat kautxuren [137, 138] arteko nahasteak aztertzen dira, eta horietako gehienak sistema nahasezinak dira. Poliamida/poliamida nahastei buruzko ikerlanetan, batik bat, poliamida alifatiko/aromatiko nahasteak ikertzen dira [139-145]; poliamida alifatiko/alifatiko nahasteak aztertzen dituzten lanak, berriz, gutxiengoak dira [146-149]. Lan gutxi egin da, orobat, errendimendu handiko aplikazio iraunkorretarako jatorri berriztagarriko polimero-nahasteen inguruan [150-154]; aitzitik, polimero-nahaste biodegradagarriak zabal aztertu dira, dela aplikazio biomedikoetarako, dela bilgarriratze-aplikazioetarako [150, 155-163].

Nahaskortasuna kontuan hartu beharreko gaia da PA410/PA6 nahasteak aztertzerakoan. Nahasteak nahaskorrak direla frogatzen duten emaitza esperimentaletako bi honakoak dira [4]: beira-trantsizio bakarra egotea eta urtze-temperaturaren beherakada. Polimero-nahaste nahaskorrak ez dira ohikoak, polimero-kateen luzera handiak nahasketa-entropia balio txikietara mugatzen baitu. Nahaste-entalpia ere normalean txikia izaten den arren, nahikoa izan daiteke nahasketaren energia aske positiboa eragiteko, eta horrek adierazten du nahasketa ez dela termodinamikoki espontaneo. Beraz, polimero gehienak fase bereizitan mantentzen dira fisikoki nahasten direnean [4]. Nahaste-entalpia oso txikia edo negatiboa den kasuetan polimero-nahastea nahaskorra da. Jakina da nahaste nahasezinen morfologiak, normalean, nahi ez diren propietate fisikoak dakartzala. Are gehiago, polimero-nahasteen gainean egiten den ikerkuntzak, neurri handi batean, horrelako nahasteen bateragarritzean dihardu, hots, bateragarritzaile ezberdinak gehitzeak eta nahasketa-teknika berriek nahaste nahasezinen morfologian duten eragina aztertzen [126, 129-131, 150, 152, 164-171]. Esan gabe doa bateragarritzea beharrezkoa ez bada nahasketa-prozesua askoz ere azkarragoa eta errentagarriagoa dela. Hortaz, polimero-nahaste nahaskorrak oso interesgarriak dira industriaren ikuspegitik. Poliamidetan oinarritutako nahastei dagokienez, poliamida alifatikoen arteko nahaste nahaskorrak ez dira ohikoak, baina egon, badaude, besteak beste poliamida-4,8/poliamida-6,6 [147], poliamida-6,6/poliamida-6 [149, 172], poliamida-4,10/poliamida-6,10 [4] eta poliamida-11/poliamida-6,10 [146]. Era berean, aipagarria da amida taldeen artean dauden metileno talde kopuruaren batezbestekoa antzekoa dela nahaste nahaskor ezagun horietan.

Beste alderdi interesgarria zera da: aztergai ditugun bi poliamidak, hots, PA410 eta PA6, erdikristalinoak direla. Oraingoz dakigula, polimero erdikristalino gutxi dira elkarren artean nahaskorrak, eta haien arteko nahasteek aparteko propietate zinetiko eta egitura-propietateak aurkezten dituzte [173].

3.3.2.2. CNTen forma-faktorearen eragina Nk-en propietateetan

Aipatu den moduan, dispertsioa polimero/CNT Nk-en bukaerako propietateetan

eragin zuzena duen faktore erabakigarria da, baina ez da bakarra. Neurketa elektrikoak CNTen dispertsioari eta CNT sareen eraketari buruzko informazioa jasotzeko erabiltzen dira askotan, non eroankortasunaren balio altuak ongi eraturako nanohodi-sare eroaleen adierazgarri diren [115]. Dena den, parametro bakarra ez da nahikoa CNTek Nk-en propietate mekaniko eta elektrikoetan duten eragina oso-osoan deskribatzeko. Beste parametro batzuk ere kontuan hartu behar dira, hala nola CNTen luzera, diametroa, gainazalaren ezaugarriak edota nanohodien izaera (hots, horma bakarrekook, horma bikoitzekook edo horma anitzekook diren) [174].

Horretaz ari garela, ezagun da nanokonpositeen bukaerako propietateak definitzen dituzten hiru faktore nagusiak orientazioa, dispertsioa eta forma-faktorea direla, eta horietan guztietan eragina duela egoera urtuan prozesatzean materialean eragiten den zizailadurak [115]. Forma-faktore handiko CNTak dituzten konpositeak eroale elektriko onak dira, eta era horretako materialak puntako erabileretarako balia daitezke, hala nola disipazio elektostatikorako (ESD) eta pantailatze elektromagnetikorako (EMI) [175, 176]. Haggemueller eta kolaboratzaileek [177] adierazi zuten horma bakarrekoo CNTetan (hots, SWCNTetan, ingelesetik hartutako *single-walled carbon nanotube* terminotik) oinarritutako Nk-etan CNTek luzera mantentzen zutela, eta nahiz eta dispertsioa eskasa izan, modulu elastiko eta eroankortasun elektriko hobetuak aurkezten zituztela. Aitzitik, SWCNT funtzionalizatuak, dispertsio hobea aurkeztu arren, laburragoak ziren, eta, logikoki, elkarrengandik bananduago zeuden; ondorioz, propietate mekaniko eta elektrikoak ez ziren hain onak.

CNTen forma-faktoreak paper garrantzitsua jokatzen du polimero/CNT Nk-en perkolazio-atarian. Perkolazioaren teoriaren arabera, bat baino forma-faktore askoz handiagoa duten ausaz orientatutako hagaxka barneragarri monodispertso idealentzat, ondorengo ekuazioa erabil daiteke perkolazioko kontzentrazio kritikoa (bolumenean) auresateko [178-180]:

$$\phi_p = \frac{D}{2L} \quad 1 \text{ ekuazioa}$$

non ϕ_p perkolazio elektriko kontzentrazioa den, D nanohodien diametroa eta L

nanohodien luzera. Ekuazio horrek nahiko ondo aurrezaten ditu horma anitzeko hainbat CNTekin (hots, MWCNTekin, ingelesetik hartutako *multi-walled carbon nanotube* terminotik) esperimentalki lortutako perkolazio elektrikoko kontzentrazioak, Castillo eta kolaboratzaileek adierazitako moduan [179]. Hainbat polikarbonato (PC)/MWCNT Nk-etan behatutako perkolazio-atari txikienak forma-faktore handieneko CNTei egotzi zizkieten. Guo eta kolaboratzaileek [178] ikusi zuten PC/MWCNT Nk-en p_c -a jaitsi egiten zela CNTen forma-faktorea handitzearekin batera. Caamaño eta kolaboratzaileek [180] ikusi zuten PA66/MWCNT Nk-etan diametro handieneko CNTen p_c -a handiagoa zela, luzera eta diametroaren arteko erlazioa (L/D) txikiagoa baitzen haietan. Haggemueller eta kolaboratzaileek [177] frogatu zuten CNT kontzentrazio jakin batean PA66/SWCNT Nk-en eroankortasun elektrikoa handitu egiten zela nanohodien luzerarekin batera, CNT luzeek bide eroaleak osatzeko gaitasun handiagoa dutela frogatuz, CNT laburrekin konparatuta.

Propietate mekanikoetan ere eragina du CNTen forma-faktoreak. Castillo eta kolaboratzaileek [179] azaldu zuten PC/MWCNT Nk-en pilatze-modulua, 180°C eta 200°C-tan, handitu egiten zela CNTen forma-faktorea handitu ahala. Haggemueller eta kolaboratzaileek [177] adierazi zuten nylon/CNT konpositeen modulu elastikoa handitu egiten zela CNTen forma-faktorea handitu ahala. Beste ikerlan batzuetan ere adierazi da nanohodien diametroak eta luzerak, funtzionalizazio-mailarekin batera, bai SWCNTen kasuan, bai MWCNTen kasuan, eragin handia dutela polimero/CNT Nk-en propietate elektrikoetan, termikoetan eta mekanikoetan [174, 177, 180, 181].

Ondorioz, dispersio-maila ona eta forma-faktore handia duten CNTak erabiliz, indartze mekaniko eraginkorra eta propietate elektrikoen hobekuntza lor daitezke polimero/CNT Nk-etan [177].

Ikusten den bezala, eta PA/GR Nk-ekin gertatzen zen moduan, ez da aurkitu PA410/CNT Nk-ei buruzko azterlanik, are gutxiago CNTak gehitzeko estrategia gisa PA410-a eta masterbatch baten konbinazioa aztertzen duenik.

3.4. Polimero-nahasteetan oinarritutako nanokonpositeak

Termoplastiko/termoplastiko/nanopartikula nanokonposite hirutarrak, nahaste polimerikoen eta nanokonposite polimerikoen teknologiak bateratzen dituzten material hibridoak dira. Nahaste polimerikoei nanopartikulak gehituz edo nanokonposite bitarrei bigarren polimero bat gehituz lortzen dira. Material horien azterketa eta garapenari esker, prestazio altuko material berriak sortzen ari dira, propietate termiko-mekaniko hobetuak eta propietate espezifikoak (erabilitako nanopartikula motarekin erlazionatuak) konbinatuz [122, 182, 183].

Bistan denez, nanokonposite hirutarren bukaerako propietateak, batez ere, osagai diren polimero eta nanopartikulen ezaugarri eta propietateekin erlazionatuta daude. Orokorrean, hasierako propietate-balantze egokia aurkezten duten polimeroak erabili ohi dira, eta hainbat nanopartikula gehitzen zaizkie lortu nahi diren ezaugarrien arabera. Fase polimerikoek aurkezten duten morfologia erlazionatuta egon ohi da haien barruan nanopartikulek aurkezten duten kokapenarekin eta dispertsio-mailarekin.

Nanokonposite hirutarren egoera urtuko prozesatzea oso prozesu konplexua da, non nanopartikulak polimeroetako batean koka daitezkeen, bietan, interfaseetan, edo batetik bestera migra dezaketen, morfologia egituratzen doan aldi berean. Hainbat aldagaik ezarriko dute nanopartikulen kokapena eta sakabanatzea nanokonposite hirutarretan, eta beraz, morfologia eta bukaerako propietateak ere horien arabera izango dira.

3.4.1. Nanopartikulen kokapena polimero-nahaste nahasezinetan

Polimero-nahaste nahasezinetan nanopartikulen kokapena eta banaketa, orokorrean, bi polimeroen eta nanopartikulen arteko afinitate kimikoek gobernatzen dute [184, 185]. Normalean, afinitate edo bateragarritasun hori osagaien arteko interfaseko tentsioaren bidez kuantifikatu ohi da, eta hori erraz kalkula daiteke hainbat teknika eta eredu erabiliz [186-188]. Nahiz eta desadostasunak egon badauden modelo

horien baliotasunari dagokionez (interfaseko tentsioa, normalean, egoera solidoan eta giro-tenperaturan determinatzen baita), Nk hirutarrei buruzko ikerlan askotan erabilgarriak izan dira nanopartikulen kokapena aurreratzeko. Alabaina, nanopartikulen kokapena aurreratzeko interfaseko tentsioaren erabilera, teorian, oreka termodinamikoko baldintzetan gauzatutako nahaste-prozesuetara mugatzen da, prozesu industrialetan nekez erdiesten den egoera eta, bestalde, egiaztatzeko zaila dena. Hala, badira kontuan hartu beharreko zenbait parametro, nahaste-prozesuarekin erlazioatuak, nanopartikulen banaketa desberdina inposa dezaketenak afinitate kimikoaren arabera aurreikusitakoarekiko.

Nanokonposite hirutarrak egoera urtuan prestatzen direnean hiru modutara egin daiteke: (1) hiru osagaiak aldi berean gehituz, (2) polimeroak aurrez nahastuz eta, ondoren, bigarren urrats batean, nanopartikulak gehituz, eta (3) polimeroetako bat eta nanopartikulak aurrez nahastuz eta, ondoren, bigarren fase batean, beste polimeroa gehituz. Hiru kasuetan, prozesatzeko erabiltzen den tenperatura behar bezain altua izan behar da materialen likatasuna behar bezain txikia izan dadin, nanopartikulak beraien afinitatearen arabera egoki sakabanatu ahal izan daitezten. Nolanahi ere, erabilitako nahasketa-sekuentziak garrantzia handia izan dezake nanopartikulen bukaerako kokapenean eta, beraz, nanokonpositearen propietate mekaniko eta elektrikoetan.

(1) eta (2) bideak erabilia prestatutako Nk-en kasuan, polimeroen prozesatze-tenperaturak oso desberdinak direnean, nahaste-prozesuaren hasierako uneetan nanopartikulak prozesatze-tenperatura baxueneko polimeroan kokatuko dira orokorrean, haien arteko elkarrekintzak edonolakoak direla ere; izan ere, prozesatze-tenperatura altueneko polimeroa egoera solidoan (edo likatasun handiarekin, gutxienez) egongo da. Prozesatze-tenperatura baxuagoko polimero hori baldin bada nanopartikulekin elkarrekintza-maila handiena duena, horiek hori mantenduko dira, baina hala ez bada, nanopartikulen kokapena erabilitako nahasketa-baldintzen arabera izango da; hau da, *kideko* izaera duen polimerora migratzea erraztu edo zaildu egiten duten, horren baitan egongo da. Gauza bera gertatzen da (3) bidea erabiltzean, nanopartikulak elkarrekintza-maila handieneko polimeroarekin edo

bestearekin aurre-nahastean, hurrenez hurren. Hala, nahasketa-denbora laburregia baldin bada, eta *kideko* polimeroaren likatasuna handiegia baldin bada edota nanopartikulen migrazioa oztopatu dezaketen beste faktore batzuek parte hartzen badute (hala nola nanopartikulen morfologiak [189, 190] edo zizailadura-maila baxuak [184, 191]), nanopartikulak beste polimeroan edo bi polimeroen arteko interfasean kokatu daitezke nahasketa prozesuaren amaieran.

Nanopartikulen kokapenak garrantzi handia du N_k hirutarren bukaerako propietateetan. Propietate mekanikoei dagokienez, nahaste polimerikoa zurrundu nahi bada eraginkorragoa da nanopartikulak fase polimeriko batean edo bestean kokatzea [192, 193] interfasean baino. Era berean, ikusi da nanopartikulak interfasean kokatzeak bi faseen arteko esfortzu-transmisioa galarazi dezakeela, eta ondorioz, nahastearen deformagarritasunean jaitsiera nabarmena eragin dezakeela interfasea guztiz saturatzen bada [192]. Hala ere, morfologia jarraitua duten nahaste polimerikoen kasuan ikusi da karbono-nanohodiak interfasean kokatzea dela modurik eraginkorrena material erdieroaleak lortzeko, perkolazio-balio txikiak horrela lortu baitira [194, 195].

Bestalde, nanopartikulek nahaste polimerikoetan duten kokapenarekin lotutako oinarritzko alderdi bat zera da: haien morfologia eraldatzeko duten gaitasun handia, nanokonpositearen bukaerako propietateetan eragin zuzena izango duena, jakina. Beraz, nanopartikulek nahaste polimerikoen propietateetan duten eragina bikoitza da: alde batetik, nanopartikulen beraien efektua, eta bestetik, fase polimerikoetan eragin ditzaketen aldaketa morfologikoak. Azken horiek ondorengo atalean aztertuko dira sakonago.

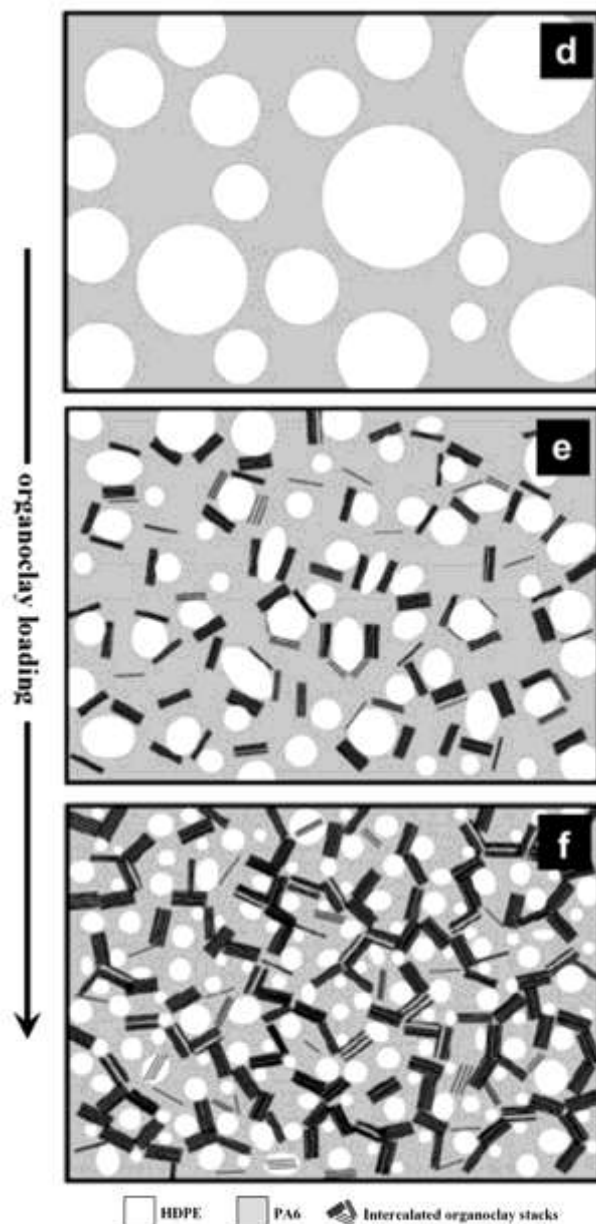
3.4.2. Nanopartikulek polimero-nahasteetan eragindako aldaketa morfologikoak

Aipatu den moduan, ohikoa da polimero-nahastea osatzen duten bi faseetako batean edo interfasean nanopartikulak egoteak jatorrizko nahastearen morfologia eraldatzea [184, 185, 196]. Horregatik, polimero-nahastearen propietateen aldaketa aztertzerakoan, nanopartikulen presentzia ez ezik, haiek eragindako aldaketa

morfologikoak ere kontuan izan behar dira [197-201]. Nanopartikulen presentziak eragindako aldaketa morfologiko horiek erabakigarriak dira amaierako materialak propietate espezifikoren bat aurkez dezan, esate baterako, erdieroankortasun elektrikoa, CNTak dituzten nanokonpositeen kasuan [202, 203].

Nanopartikulek eragiten dituzten aldaketa morfologikoak justifikatzeko askotariko arrazoiak jasotzen dira literaturan, eta horiei helduko diegu jarraian. Hiru kasu bereiziko dira, kontuan hartuta nanopartikulek nagusiki duten kokapena: 1) fase polimeriko jarraituan, 2) interfasean eta 3) fase polimeriko sakabanatuan.

Lehendabiziko kasuan, hots, nanopartikulak fase jarraituan kokatzen direnean, ohikoa izaten da fase sakabanatuaren partikulen tamaina txikitzea, nahiz eta salbuespenak egon, badauden [204]. Hori erlazionatuta egon ohi da, batetik, nanokargaren presentziak eragiten duen matrizearen likatasunaren handitzearekin [182, 205-209], zeinak fase minoritarioan mastekatzeko-efektu handiagoa eragiten baitu; bestetik, nanopartikulek hesi-efektu moduko bat eragiten dute egoera urtuko nahasketan, eta horren ondorioz, oztopatu egiten dute fase sakabanatuaren partikulen koaleszentzia [122, 210-212]. Azken efektu horren eskema 3.2 irudian aurkezten da. Fase sakabanatuaren partikula-tamaina txikitzea bereziki onuragarria da nanokonposite hirutar zailtan, elastomero partikulen txikitzeak jatorrizko nahastearen talkarekiko erresistentziaren handitzea eragin baitezake [182, 198, 200].



3.2 irudia. PA6/HDPE 75/25 nahastearen morfologiaren bilakaeraren eskema oMMT edukiaren baitan. [212] erreferentziatik hartutako irudia.

Bigarren kasuan ere, hots, nanopartikulak polimero-nahastearen interfasean kokatzen direnean, fase sakabanatuaren partikula-tamainaren txikitzea ikusi ohi da, nahiz eta zenbait kasutan ko-jarraitutasunerako trantsizioa ere ikusi den [197, 213]. Matrizean kokatutako nanopartikulen kasuan ikusi den bezala, kasu honetan ere hesi-efektu moduko bat gertatzen da, zeinak eragotzi egiten baitu fase sakabanatuaren partikulen koaleszentzia. Ez dirudi nanopartikulen morfologia erabakigarria denik horretan, efektua berdin gertatzen baita edonolako dela ere nanopartikulen

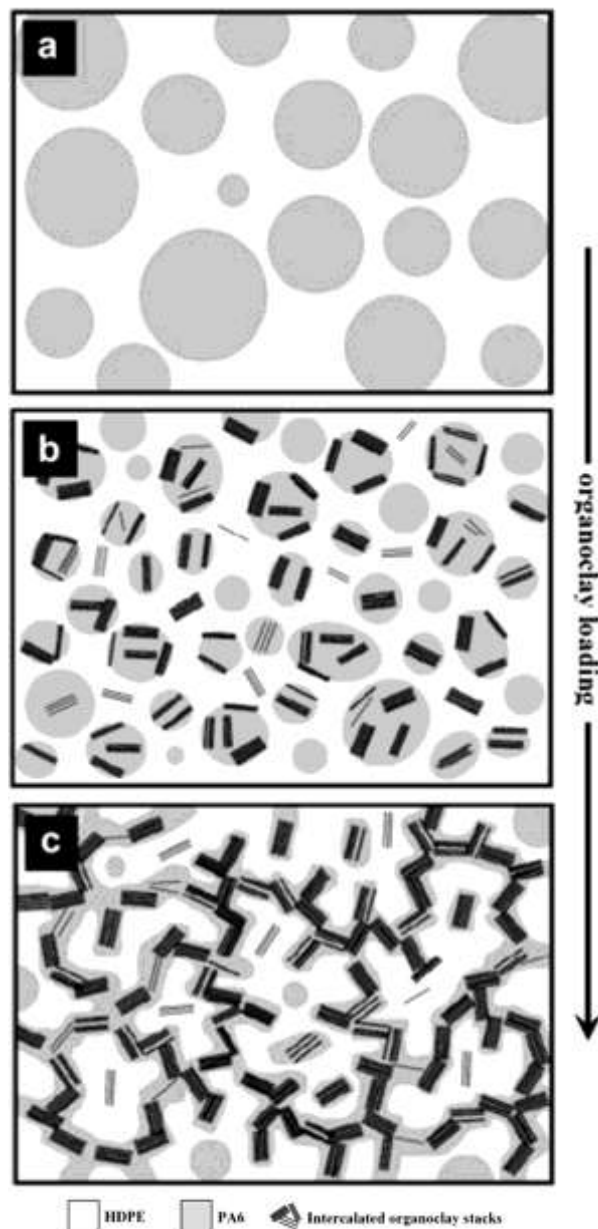
morfologia: tutu-formakoa, karbono-nanohodiak bezala [214, 215]; orri-egiturakoa, nanobuztinak bezala [208, 216]; edo esferikoa, silize nanopartikulak bezala [217, 218]. Interfasean kokatutako nanopartikulek, gainera, nahastea bateragarritu dezakete termodinamikoki; izan ere, hainbat egilek ikusi dute nanopartikulek emulsionatzaile gisa joka dezaketela, haien presentzian matrizearen eta fase sakabanatuaren arteko interfaseko tentsioa jaitsi egiten baita [219-223]. Bestalde, nanobuztinen kasuan ikusi da bi osagai polimerikoen kateak xaflen artean tartekatuta daitezkeela aldi berean, eta ondorioz, egitura osoak blokezeko kopolimero baten portaera aurkezten du [193].

Zenbait kasutan, interfasean kokatutako nanopartikulen efektu bateragarritzaileak bi faseen arteko esfortzu-transferentzia areagotzeko balio izan du, eta, ondorioz, jatorrizko nahastearen trakzioarekiko erresistentzia [221, 224] eta/edo haustura-deformazioa [224] hobetzeko. Matrize/fase sakabanatu morfologiatik morfologia ko-jarraiturako trantsizioak ere laguntzen du bi polimeroen arteko esfortzu-transmisioan, eta horrek talkarekiko erresistentziaren hobekuntza ekartzen duela ikusi da [197].

Hirugarren kasuan, hots, nanopartikulak fase sakabanatu minoritarioan kokatzen direnean nagusiki, ohikoa da nahasteen morfologian aldaketak ikustea, matrize/fase sakabanatu morfologiatik morfologia ko-jarraitura, hain zuzen ere [203, 212, 225-239]. Salbuespenak egon, badaude; izan ere, kasuren batean polimeroen arteko bateragarritasuna handitu egiten dela ikusi da, eta fase sakabanatuaren partikula-tamaina txikitu [223]. Ohiko kasuetan ikusten den efektuak ondorengoa dakar: nanopartikulak fase sakabanatuan kokatzeak jatorrizko nahastearen ko-jarraitutasun tarte zabaltzeko aukera ematen duela, baita faseetako batean oso aberatsak diren konposizioetaraino ere, PLA/PA11 [203] eta ABS/PA6 [239] nahasteetan gertatzen den bezala; alegia, nanopartikulen presentzian, nahasteak morfologia ko-jarraitua aurkez dezake konposizio-tarte zabalagoan. Aldaketa morfologiko horiek laguntzen dituzten faktoreak ezagunak dira, baina haiekin erlazionatutako hainbat aspektuk aztergai izaten jarraitzen dute gaur egun. Adibidez, nanopartikulak fase minoritarioan egoteak horren likatasuna eta egoera urtuko elastikotasuna handitzea eragiten du, beste fasean gertatzen den bezala nanopartikulak matrizean kokatzen direnean. Fase

sakabanatuaren likatasuna handitzeak eragiten duen efektua eta matrizearentzako esplikatutakoa kontrakoak dira, kasu honetan zaildu egiten baita partikula polimeriko minoritarioen apurketa-prozesua Nk-ak egoera urtuan prozesatzean. Horren ondorioz, eremu polimeriko egonkorak sortzen dira, handiagoak eta luzeagoak, egitura erabat jarraitu bilaka daitezkeenak [230-232].

Bai Kontopoulou eta kolaboratzaileek [232], bai Filippone eta kolaboratzaileek [212] oMMT nanopartikulak fase batean eta bestean egotearen efektua ikertu zuten, matrize/fase sakabanatu morfologia zuten polimero-nahaste bifasikoen konposizio desberdinak aztertuz. Bietan, nanobuztinak matrizean kokatzeak partikula sakabanatuen tamainaren txikitzea ekarri zuen; aldiz, fase minoritarioan kokatutakoan, nahastearen morfologia ko-jarraitu bihurtu zuten. Efektu horren eskema 3.3 irudian aurkezten da.



3.3 irudia. HDPE/PA6 75/25 nahastearen morfologiaren bilakaeraren eskema oMMT edukiaren baitan. [212] erreferentziatik hartutako irudia.

Halaber, gauza bera ikusi da PS/PA6 nahaste batean ere: PS matrizean PA6 sakabanatuaren tantak eratzea zailagoa bilakatzen da silize nanopartikulak gehitutakoan [231], azken horiek nagusiki PA6-an kokatzen baitira. Egileek interfaseko tentsioaren gaineko efektuak aztertu zituzten, baita efektu biskoelastikoak ere, eta ondorioztatu zuten kargatutako fase sakabanatuaren likatasunaren handitzea izan zela faktore nagusia kasu honetan. Era berean, PP/PA66 70/30 nahastearen morfologia

aldatu egin daiteke PA66 fase minoritarioan kokatutako nanobuztin edukia kontrolatuz, honen arabera haren likatasuna aldatu egiten baita [230]. Jatorrizko nahasteak matrize/fase sakabanatu morfologia dauka, eta ko-jarraitutasun zati bat % 40aren inguruan. Balio hori ez da aldatzen oMMT edukiak txikiak diren bitartean, baina % 5 oMMT edukitik gora nabarmen handitzen da: % 10 oMMTrekin ko-jarraitutasunaren tarteak % 90era iristen da. Halaber, ikerlan berean ikusi zuten PP/PA66 nahastea bateragarritzeak kontra egiten diola nanobuztina gehitzearen efektuari, horren edukia handiak izanik ere ko-jarraitutasunaren tarteak ez baitu % 50 gainditzen. Beraz, emaitza horiek adierazten dute nanopartikulek polimero-nahasteen morfologia aldatzeko duten gaitasuna osagai polimerikoen arteko bateragarritasunaren arabera dela: hau zenbat eta txikiagoa izan, handiagoa da hura.

Nanokarga gehitutakoan ikusitako likatasun-aldaketek gain, beste faktore batzuk ere aztertu dira, itxuraz morfologia ko-jarraituen eraketan eragina dutenak. Adibidez, nanopartikulek fase polimerikoaren barruan sareak osatzeko duten gaitasuna faktore erabakigarria da, antza, era horretako morfologiak sortzeko [235, 236, 239]. Gainera, fase minoritarioan sakabanatutako nanopartikulek fase horretako partikulen haustura eragotzi dezakete Nk-ak egoera urtuan prozesatzean [212, 233, 234].

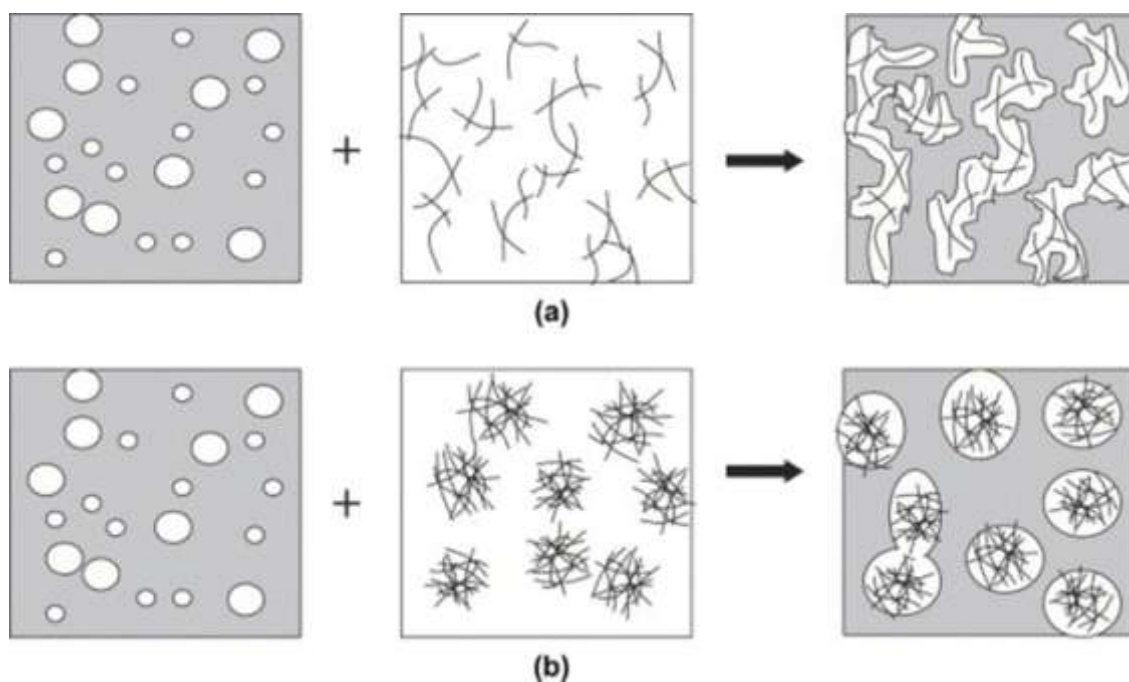
Adibidez, HDPE/PA6 75/25 nahastearen morfologia ko-jarraitu bilakatu zen PA6 fase minoritarioan sakabanatutako nanobuztinarekin, eta faseen propietate biskoelastikoetan gertatutako aldaketek ez zuten eraginik izan prozesu horretan [212]. Sistemaren morfologia ko-jarraitua ahalbidetu zuen oMMT kontzentrazioa bat dator perkolazio erreologikoko kontzentrazioarekin; alegia, sisteman barna oMMT fasearen jarraitutasunak ekarri zuen PA6-aren jarraitutasuna HDPEan barna. Emaitza horiek adierazten dute nanobuztin-xaflek polimero-nahasteen barna zuten dispertsioa izan zela sistemaren morfologia ko-jarraitua gobernatu zuena. Nanopartikulen dispertsioak berak eragin zuen matrize/fase sakabanatu morfologia finagoa, baita perkolazio erreologikorako behar zena baino nanobuztin eduki txikiagoekin ere. 3.3 irudian irudikatzen da prozesua era eskematikoan.

Beste ikerlan batean [235] HDPE/PA6 sistema berdinari karbono-nanohodiak

(CNTak) gehitzearen efektua aztertu zen, nahiz eta kasu honetan aztertutako konposizioa 50/50 izan zen. Lortutako emaitzak lehenago azaldutakoen antzekoak izan ziren: eduki txikiekin, nanopartikulek nahastearen morfologian zuten eragina baztergarria zen, eta nahastearen jatorrizko matrize/fase sakabanatu morfologia mantendu zen. Haatik, CNT eduki handiagoek fase-inbertsioa sustatu zuten; PA6 fasearen egitura CNTek fase horretan zuten dispersioak gobernatu zuen. Eredu matematikoak ere proposatu dira [240] zilindro-formako nanopartikulek fase minoritarioen morfologia esferikoa aldatzeko eta elkarri lotutako eremu luzanga bilakatzeko duten gaitasuna aurreratzeko.

Urquijo eta kolaboratzaileek [241] PLA/PBAT/CNT Nk-ak aztertu zituzten. Ikusi zuten CNTak PBAT fase sakabanatuan bakarrik kokatzen zirela, afinitate handiagoagatik. Ondorioz, PBAT partikula sakabanatuen tamaina handitu egiten zen CNTak gehitutakoan. Horrela, PLA/PBAT 80/20 eta 60/40 nahasteen morfologiak (*sea-island* edo “itsaso-uharte” erakoa eta fase-inbertsioaren hurbilekoa, hurrenez hurren) ia ko-jarraitu bilakatzen ziren CNTak PBAT fase sakabanatuan kokatzearen ondorioz, eta CNT edukia zenbat eta handiagoa izan, orduan eta nabarmenagoa zen morfologia-aldaketa hori.

Zou eta kolaboratzaileek nanopartikulen dispersioaren eragina aztertu zuten PPS/PA66/CNT Nk-en bukaerako morfologian [238]. CNTak PA fasean kokatu ziren, eta edukiaren arabera sakabanatu ziren. Eduki txikiekin, CNTek PA66 fasean era homogeneoan barreiatzeko joera zuten, eta PA66 fase sakabanatuaren morfologia aldatu egin zen PPS matrizean barna CNTen dispersio-maila ona mantentzeko; ondorioz, PA66ak egitura interkonektatua eta jarraitua osatu zuen PPS matrizearen barruan. Eduki handiekin, ordea, CNTek morfologia esferikoko agregatuak osatu zituzten, eta horrek *sea-island* erako morfologia ekarri zuen. 3.4 irudian irudikatzen dira prozesuok era eskematikoan.



3.4 irudia. Nanopartikulen dispersioaren eragina PPS/PA66 60/40 nahastearen bukaerako morfologian. [238] erreferentziatik hartutako irudia.

Era berean, Li eta kolaboratzaileek [234] nanopartikulen morfologiak egitura ko-jarraituaren eraketan duen eragina ikertu zuten PS/PVME nahasteetan. CdS nanoesferen eta nanohodien eraginkortasuna alderatu zuten, eta ikusi zuten nanopartikulen tutu-formako morfologia eraginkorragoa dela morfologia esferikoa baino [234]. Nanohodiek polimeroetan egitura perkolutuak osatzeko erraztasun handiagoa dutela esanez azaldu zuten hori.

Nuzzo eta kolaboratzaileek [203] matrize/fase sakabanatu morfologiatik abiatuta morfologia ko-jarraitua lortzera daramaten hainbat faktore aztertu zituzten, PLA/PA11 70/30 nahasteari bi nanobuztin ezberdin (sepiolita eta montmorillonita) eta CNTak gehitzearen efektua konparatuz, hain zuzen. Hiru nanopartikula motak PA11 fase sakabanatuan kokatu ziren nagusiki; beraz, kasu guztietan ikusi zen morfologia ko-jarraiturako trantsizioa nanokarga eduki kritiko jakin batetik gora. Haatik, trantsizio hori eta perkolazio erreologikoko puntua bat datoz *soilik* nanobuztinen kasuan; CNTen kasuan, perkolazio elektrikoa erdiesteko baino CNT eduki handiagoa behar izan zen perkolazio erreologikoa erdiesteko. Gainera, nanobuztinek gaitasun handiagoa erakutsi zuten aldaketa morfologikoa eragiteko CNTek baino, nahiz eta hauek errazago osatu zituzten egitura erabat perkolutuak haiek baino. Emaidza horiek adierazten dute

nanopartikulek eragindako aldaketa morfologiko hauetan badaudela faktore gehiago tartean; proposatu direnen artean, besteak beste, nanopartikulen beraien ezaugarri mekanikoak (zurruntasuna-deformagarritasuna) eta osagai polimerikoen arteko interfaseko tentsioaren aldaketa (nanokargaren eraginez) daude.

Atal honen hasieran aipatu den moduan, nanopartikulek nahasteen morfologia eraldatzeko duten gaitasuna funtsezkoa da, nanokonpositeen berezko ezaugarriak are gehiago hobetu baititzake. Alde batetik, egitura ko-jarraituek zurruntasun handiagoa [226, 228, 229] edo zailtasun handiagoa [197, 201, 237] aurkez dezakete matrize/fase sakabanatu egiturek baino; bestetik, materialen egonkortasun termiko handiagoa [212, 242] eta erdieroankortasuna ekar ditzakete, *perkolazio bikoitza* deritzon efektuaren ondorioz [203, 237]. Perkolazio bikoitzak zera adierazten du: nanokarga fase batean perkolatuta dagoela (lehen perkolazioa), eta fase hori, aldi berean, bi polimeroen nahastean barna perkolatuta dagoela (bigarren perkolazioa). Ildo horretatik, karga eroaleak (CNTak, esaterako) nahaste polimeriko nahasezinetan gehitzea gero eta gehiago ikertzen den estrategia da, perkolazio elektrikoa nanokarga eduki are txikiagoekin erdiestea ahalbidetzen baitu.

O. Meincke eta kolaboratzaileek egindako ikerketa batean [121] PA6/CNT eta PA6/ABS/CNT Nk-ak aztertu zituzten. PA6/CNT Nk-etan, perkolazio-ataria % 3-7 CNT pisu-kontzentrazio tartean zegoen. PA6/ABS/CNT Nk-etan, berriz, balio hori % 2-4era jaitسي zen, arestian aipatutako perkolazio bikoitzaren efektuaren ondorioz, CNT guztiak PA6 fasean kokatzen baitziren. Zurruntasuna handitu egiten da Nk-en CNT edukia handitu ahala: % 7 CNT edukiarekin, % 27ko igoera ikusten da PA6/ABS nahastearekiko. Talkarekiko erresistentzia, aldiz, jaitسي egiten da, baina CNT eduki handienarekin ere, PA6 puruarena baino nabarmen handiagoa da.

Bose eta kolaboratzaileek ere PA6/ABS/CNT Nk-ak aztertu zituzten [243]. Perkolazio elektrikoa % 3-4 CNT pisu-kontzentrazio tartean gertatzen zen. CNTei tratamendu berezia egin zitzaie PA6 fasean mantentzeko eta fase horren baitan haien dispersio-maila hobea izan zedin, eta horren ondorioz, perkolazio-ataria % 0,25era jaisteaz lortu zuten.

3.4.3. Poliamida/elastomero/CNT nanokonpositeak

Gonzalez eta kolaboratzaileek kautxuarekin eraldatutako PA6/CNT Nk-ak, hots, PA6/mSEBS/CNT Nk-ak aztertu zituzten [182]. Ikusi zuten PA6/CNT sistemaren perkolazio-ataria % 4-5 CNT edukian kokatzen zela. % 30 mSEBS gehitutakoan, berriz, perkolazio-ataria % 3,5era jaitsi zen, bolumen-esklusio efektuaren ondorioz. Bestalde, ikusi zuten CNTak PA6 matrizean kokatzen zirela. Horrek matrizearen likatasunaren handitzea eragin zuen, eta horrek, aldi berean, fase sakabanatuaren (hots, mSEBS-aren) partikulen tamainaren txikitzea. % 5 CNT eta % 25 mSEBS gehituta, sistema *superzaila* lortzen dute, PA6 puruak baino 14 bider talkarekiko erresistentzia handiagoa duena, oso deformagarria eta elektrikoki eroalea, eta moduluan galera handirik aurkezten ez duena.

Dasari eta kolaboratzaileek PA6/POE-g-MA/CNT Nk superzail eta eroaleak lortu zituzten [122]. Nk horietan, CNTak PA fase jarraituan kokatzen ziren. Horrek, batetik, fase sakabanatuaren partikula-tamaina txikitzea eragin zuen (PA6/POE-g-MA nahaste bitarrekiko), eta bestetik, eroankortasun elektrikoaren balioak hobetzea, bolumen-esklusio efektuaren ondorioz. Aitzitik, erabilitako kautxu kantitatea (% 20) handia izanik, horrek galera esanguratsua eragiten du moduluan. Perkolazio-ataria % 2,5 eta % 5 CNT pisu-kontzentrazioen tartean zegoela ikusi zuten. Ateratako ondorioen artean zera nabarmendu zuten: eroankortasun elektrikoari eta zailtasunari dagokionez, oinarritzkoa dela mikroegitura egokia eta kontrolatua lortzea materialen funtzionaltasuna hobetzeko.

Gure laborategian egindako ikerlan batean [244] PA410/Pebax/CNT Nk-ak aztertu ziren. PA410-a Tesi honetan erabilitako berbera zen, eta Pebax-a, Tesi honetan aztertutako bat. Bi motatako CNTak erabili ziren, Tesi honetan ere erabili direnak eta formatu desberdinekoak: bata hautsa zen, eta bestea, berriz, PA6-an oinarritutako masterbatcha. Ikusi zuten CNTak PA410 matrizean bakarrik kokatzen zirela. Halaber, ikusi zuten masterbatcha erabiliz CNTen dispertsio-maila hobea lortzen zela CNT hautsekin baino. Era berean, p_c -a txikiagoa zen masterbatcha erabilia (% 0,25–0,5) CNT hautsak erabilia baino (% 1-2). Talkarekiko erresistentzia nabarmen handitzen zen PA410 puruarekiko. Aitzitik, moduluan jaitsiera nabarmena ikusi zuten Pebax

gehitzearen ondorioz.

Horrenbestez, eta guk dakigula, beste inork ez ditu lan honetan aztertu diren jatorri berriztagarriko PA410/Pebax nahaste bitarrak aztertu, ezta PA410/CNT Nk bitarrak ere. Beraz, PA410/Pebax/CNT Nk hirutarrak ere ez dira ikertu, are gutxiago PA6/CNT masterbatcha erabiliz lortutako PA410/PA6/Pebax/CNT Nk lautarrak.

4. Alde esperimentalak

Atal honetan, Tesian erabilitako materialaren deskribapena egingo da. Era berean, erabilitako prozesatze-, karakterizazio- eta saiaketa-teknikak ere azalduko dira.

4.1. Materialak

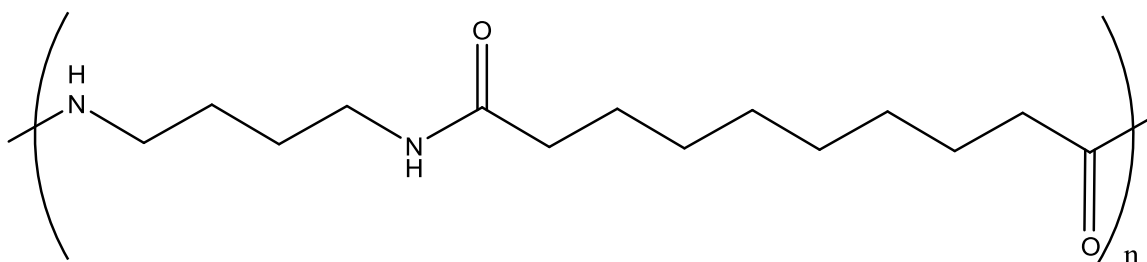
Tesi honetan erabilitako polimero guztiak komertzialak dira. Ondoren, material bakoitzaren deskribapen laburra aurkeztuko da, eta baita haien propietate eta aplikazio batzuk ere.

4.1.1. Poliamida 4,10

Poliamida 4,10-a (*PA410*) ingeniari-tza-polimeroa da, termoplastikoa, azido sebazikoa eta butilen diamina-ren arteko polikondentsazioz lortua. 75°C inguruko T_g -a duen polimero erdikristalinoa da, horixka eta zeharrargitsua. Izaera berriztagarria du; izan ere, polimero horren % 70 azido sebaziko blokeek osatzen dute, eta azido hori errizino-olioaren deribatua da, *Ricinus communis* landaretik lortzen dena, zeina herrialde tropikaletan hazten den, lur elkor samarretan eta elikadura katearekin lehiatu gabe.

Poliamida hau ia guztiz karbono-neutrala da sehaskatik atera (*cradle-to-gate*). Horrek esan nahi du polimeroaren ekoizpen-prozesuan eratzen den karbono dioxidoa erabat konpentsatzen dela haziek hazkuntza-prozesuan xurgatzen duten karbono dioxidoarekin. Hori dela eta, bere karbono-aztarna ia % 100 murrizten da bere lehiakideekiko, hala nola poliamida 6 (*PA6*) edo poliamida 6,6 (*PA66*). Unitate errepikakorraren egitura kimikoa 4.1 irudian aurkezten da.

Lan honetan, DSM etxe-ko EcoPaXX® Q150-D izen komertziala duen PA410-a erabili da, eta bere propietate interesgarrienak 4.1 taulan ageri dira.



4.1 irudia. PA410-aren unitate errepikakorren egitura kimikoa.

PA410-aren propietate-konbinazioari esker, materialaren errendimendua ona da eskakizun handiko ingurune-baldintzetan. Propietate mekaniko bikainak ez ezik, egonkortasun termiko handia aurkezten du, baita zurruntasun altua eta erresistentzia hidrolitiko eta kimiko handiak ere. Aitzitik, hozkatutako materialaren talkarekiko erresistentzia oso txikia da, poliamidetan ohikoa den moduan.

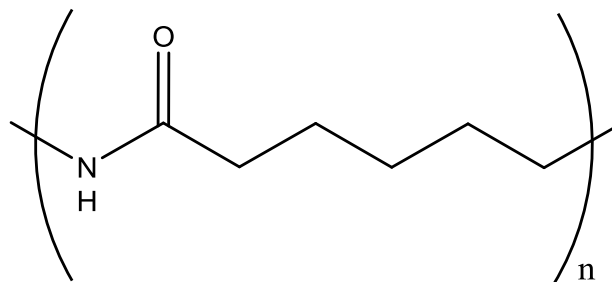
PROPIETATEAK	BALIOA	UNITATEA	ARAUA
Lehorra / Girotua			
Propietate termikoak			
Urtze-tenperatura (10°C/min)	250 / *	°C	ISO 11357-1/-3
Kargapeko deflexio-tenperatura (1,80 MPa)	77 / *	°C	ISO 75-1/-2
Kargapeko deflexio-tenperatura (0,45 MPa)	175 / *	°C	ISO 75-1/-2
Propietate mekanikoak			
Modulua	3100 / 1700	MPa	ISO 527-1/-2
Pot-tentsioa	85 / 60	MPa	ISO 527-1/-2
Haustura-deformazio nominala	16 / >50	%	ISO 527-1/-2
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, 23°C)	5 / 13	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, -30°C)	4 / -	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Beste propietate batzuk			
Dentsitatea	1090 / -	kg/m ³	ISO 1183
Hezetasunaren xurgapena	2 / *	%	ISO 62
Jatorri berriztagarriko edukia	70	% (Bio C/Total C)	ASTM D6866-12 Method B
Materialaren propietate espezifikoak			
Likatasun zenbakia	150/*	cm ³ /g	ISO 307, 1157, 1628

4.1 taula. EcoPaXX® Q150-D PA410-aren zenbait propietate, materialaren datu-fitxatik ateratakoak.

Aipatutako guztia kontuan hartuta, hainbat eremutan erabiltzeko polimero egokia da, gehienbat automobilgintzan, industria elektrikoan zein elektronikokoan eta bilgarriratze- zein kirol-aplikazioetan.

4.1.2. Poliamida 6

Poliamida 6-a (PA6) termoplastiko erdikristalinoa da, ϵ -kaprolaktamaren polimerizazioz lortzen dena. Bere egitura kimikoa ondorengoa da (4.2 irudia):



4.2 irudia. PA6-aren unitate errepikakorraren egitura kimikoa.

PA6-a zuria eta opakoa da, itxura adarkara duen gainazal distiratsukoa, eta 220-225°C-ko urtze-tenperatura duena. Propietate-konbinazio ona aurkezten du, hala nola erresistentzia mekaniko eta zailtasun altuak, urradurarekiko erresistentzia aparta, beroagatiko deformazioaren aurreko egonkortasun ona, eta hidrokarbuo, olio eta koipeekiko egonkortasun bikaina. Hala ere, oso material higroskopikoa da, eta horrek modu esanguratsuan murriztu dezake bere propietate-balantze bikaina.

PA6-a asko erabiltzen da hainbat sektoretan: industria elektronikokoan, makinaren eraikuntzan eta doitasunezko mekanikan, automobilgintzan, etxeko gailuetan eta paketatzean. Egoera urtuan likatasun txikia du, eta transformaziorako portaera bikaina aurkezten du; beraz, eskakizun altuko piezen moldekatzerako material egokia da.

Lan honetan erabili den PA6-a Bayer etxekoa da, eta bere izen komertziala Durethan® B30S da. Bere pisu molekularra $M_v=29000$ da (biskosimetriaz determinatua azido formiko/ur 85/15 nahastean 25°C-tan). Injekziozko moldekatzerako berariazko gradua da, jariakortasun handikoa eta desmoldekatzeko erraza. 4.2 taulan jasotzen dira bere propietate esanguratsuenak.

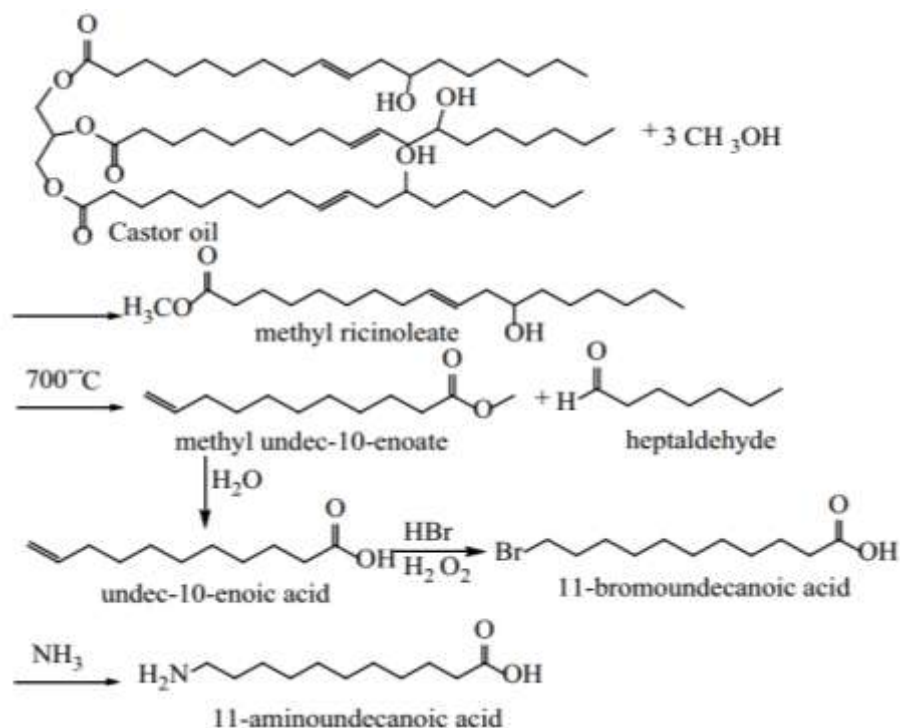
PROPIETATEAK	BALIOA	UNITATEA	ARAUA
Mekanikoak			
Young-en modulua	3200	MPa	ISO 527
Flexio-modulua	2900	MPa	ISO 178
Flexioarekiko erresistentzia	110	MPa	ISO 178
Hautura-deformazioa, flexioan	6	%	ISO 178
Izod talkarekiko erresistentzia, hozkatua	<10	KJ/m ²	ISO 180/1A
Fisikoak eta termikoak			
Dentsitatea	1,14	g/cm ³	ISO 1183
MVR, 260°C, 5 kg	110	cm ³ /10 min	ISO 1133
Hezetasun-xurgapena, 23°C, % 50 HE	3	%	ISO 62
Urtze-tenperatura	222	°C	ISO 11357

4.2 taula. Durethan B30S PA6-aren propietateak.

4.1.3. Elastomero termoplastikoak

Pebax® Rnew® elastomero termoplastikoek ingelesetik hartutako *polyether-block-amide* terminoari zor diote beren izena, eta poliamida 11 bloke zurrunez eta polieter bloke malguz osatutako masa-kopolimeroak dira. Bloke horien erlazio erlatiboak material sorta zabala lortzea ahalbidetzen du, material oso gogor eta zurrunetatik material bigun eta malguetaraino malgutasun-espektra barne hartzen duena, plastifikatzaileen beharrik gabe. Polimero paregabe hauek, poliamidekin tradizionalki erlazionatutako gogortasunaren eta polieterrekin erlazionatutako malgutasun eta elastikotasunaren konbinaketa guztiz desiragarria mantentzen dute. Elastomero termoplastikoen artean, errendimendu mekaniko zein kimiko handienetako kopolimeroak dira.

Lan honetan hiru Pebax® Rnew® elastomero desberdin erabili dira, hirurak Arkema etxeak: Pebax® Rnew® 25R53 SP 01, 40R53 SP 01 eta 63R53 SP 01. Haien arteko desberdintasuna, hain zuzen, bakoitzaren amino-11 eta polieter segmentuen arteko proportzioan datza. Amino-11 segmentua errizino-oliotik eratorria denez kasu guztietan, partzialki jatorri berriztagarriko polimeroak dira. 4.3 irudian irudikatu da errizino-oliotik azido 11-aminoundekanoikoa lortzeko erreakzioaren eskema.



4.3 irudia. Errizino-oliotik azido 11-aminoundekanoikoa lortzeko erreazioaren eskema.

Gainera, argiarekiko eta beroarekiko egonkorak dira, eta aire zabaleko iraunkortasuna aurkezten dute. 4.3, 4.4 eta 4.5 tauletan jasotzen dira haien propietate garrantzitsuenak.

PROPIETATEAK	BALIOA	UNITATEA	ARAUA
Termikoak			
Urtze-tenperatura (10°C/min)	136	°C	ISO 11357-1
Vicat biguntze-tenperatura (50°C/h, 50 N)	62	°C	ISO 306
Mekanikoak			
Young-en modulua	15	MPa	ISO 527-1
Haustura-deformazioa	>50	%	ISO 527-1
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, 23°C)	NB ¹		ISO 179
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, -30°C)	NB		ISO 179
Besteak			
Dentsitatea	1010	kg/m ³	ISO 1183
Karbono berriztagarri edukia	17-21	%	ASTM D 6866

4.3 taula. Pebax® Rnew® 25R53 SP 01 elastomeroaren propietateak.

¹ Ingelesetik (*no break*) hartutako laburdura; hausten ez dela adierazten du.

PROPIETATEAK	BALIOA	UNITATEA	ARAUA
Termikoak			
Urtze-tenperatura (10°C/min)	148	°C	ISO 11357-1
Vicat biguntze-tenperatura (50°C/h, 50 N)	121	°C	ISO 306
Mekanikoak			
Young-en modulua	75	MPa	ISO 527-1
Haustura-deformazioa	>50	%	ISO 527-1
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, 23°C)	NB		ISO 179
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, -30°C)	NB		ISO 179
Besteak			
Dentsitatea	1030	kg/m ³	ISO 1183
Karbono berriztagarri edukia	44-48	%	ASTM D 6866

4.4 taula. Pebax® Rnew® 40R53 SP 01 elastomeroaren propietateak.

PROPIETATEAK	BALIOA	UNITATEA	ARAUA
Termikoak			
Urtze-tenperatura (10°C/min)	180	°C	ISO 11357-1
Vicat biguntze-tenperatura (50°C/h, 50 N)	168	°C	ISO 306
Mekanikoak			
Young-en modulua	245	MPa	ISO 527-1
Haustura-deformazio nominala	>50	%	ISO 527-1
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, 23°C)	NB		ISO 179
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, -30°C)	22	kJ/m ²	ISO 179
Besteak			
Dentsitatea	1030	kg/m ³	ISO 1183
Karbono berriztagarri edukia	77-81	%	ASTM D 6866

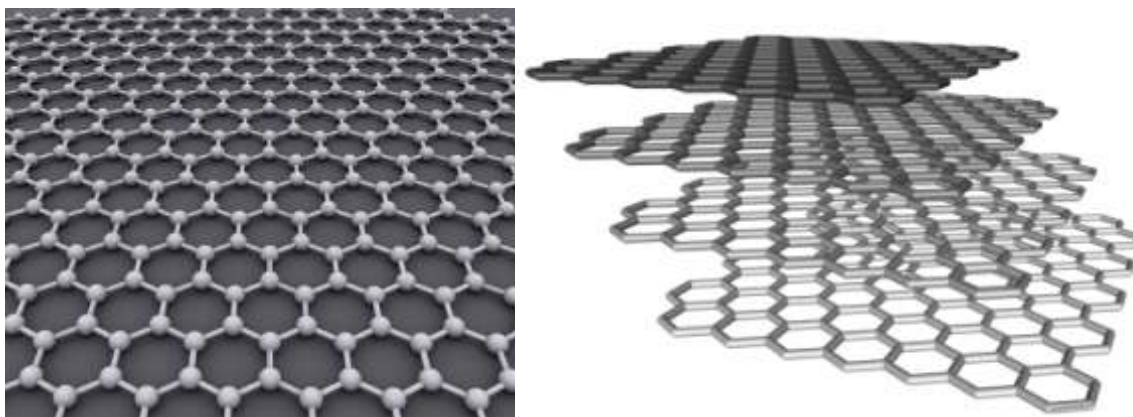
4.5 taula. Pebax® Rnew® 63R53 SP 01 elastomeroaren propietateak.

Lehenengo bi materialak (Pebax® Rnew® 25R53 SP 01 eta Pebax® Rnew® 40R53 SP 01) injektatutako pieza malguak lortzeko promozionatzen dira, eta hirugarrena (Pebax® Rnew® 63R53 SP 01), berriz, eski-oinetakoak eta kirol-oinetakoetarako osagaiak egiteko.

4.1.4. Grafenoa

Grafenoa karbonoaren forma alotropikoetako bat da. Grafitoak grafeno-geruzez osatutako orri-egitura aurkezten du. Beraz, grafitoa osatzen duten geruzetako bakoitzari grafenoa deritzo. Geruza horietan, karbono atomoak lotura kobalentez

lotuta daude, eta sp^2 hibridazioa aurkezten dute (4.4. irudia).



4.4 irudia. Grafenoaren egitura (ezkerrean) eta grafeno-nanogeruzak (eskuinean).

Grafenoak geruza bakarreko egitura (*single sheet*) zein geruza askoko orri-egitura (*multi sheet*) aurkez dezake (4.4 irudia). Azken egitura horri *grafeno-nanogeruzak* (*graphene nanoplatelets*, GnP) deritze, eta orri-egituran pilatutako grafeno geruza ugari (1-10 geruza) moduan definitzen dira, geruzen arteko tartea grafitoan aurkezten dutena baino handiagoa izanik.

Grafeno-geruzak ondorengo lau metodoen bidez lor daitezke nagusiki:

- Esfoliazio mekanikoa: beirazko punta bat erabiltzen da grafitozko kristal bat esfoliatzeko edo ijztereko, ondoren nahi den lekuan ezartzeko. Zinta itsaskorra erabiliz ere egin daiteke.
- Hazkunde epitaxiala: grafenoa zuzenean haz daiteke gainazal solidoetan. Hori karburoen deskonposizioaren bidez edo hidrokarburoen lurrun-faseko jalkitze kimikoa (*chemical vapor deposition* edo CVD) deritzon teknikaren bidez egin daiteke.
- Grafeno oxidoa eta bidezidor hezeak: grafito-geruzen artean erreaktiboak sartzean datza, adibidez potasio kloratoa, azido nitriko eta sulfurikoan. Horrek geruzen arteko Van der Waals indarren ahultzea eragiten du, eta kimikoki eraldatutako

grafeno-geruzak lortzen dira.

- Planteamendu molekularra: grafenoaren sintesia aitzindari desberdinetatik abiatuta.

GnP-en abantaila handienetarikoa zera da: CNTak baino merkeagoak izan arren, propietate mekaniko, elektriko eta termiko antzekoak aurkezten dituztela. 3000 W/m·K-eko eroankortasun termikoa, 1060 GPa-eko zurruntasuna planoan eta 50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ inguruko erresistibitatea [245] aurkezten dituzte. Hori dela eta, CNTetan oinarritutako nanokonpositeetan, CNTen parte bat ordezkari dezakete, eta horrela bukaerako produktua merkatu, nanokonpositeen propietate paregabeak galdu gabe [246].

Lan honetan erabili den grafenoa 1-2 geruzakoa da, Avanzare etxeko avanGRAPHENE izenekoa. Bere purutasuna % 98,5 baino handiagoa da eta dentsitatea 0,2 g/cm³ baino txikiagoa.

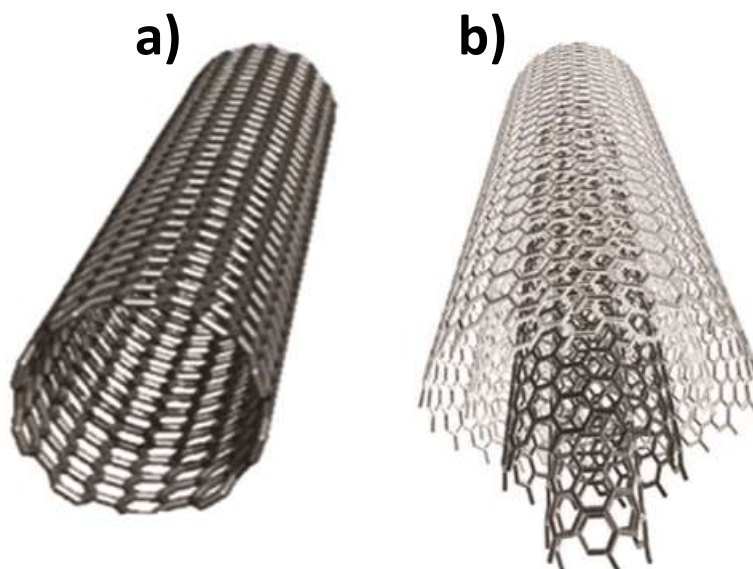
4.1.5. Karbono-nanohodiak

Nanohodiak (CNT) karbonoaren beste forma alotropikoetako bat dira, eta eskala nanometrikoko diametroa aurkezten dute. Beren baitan kiribildutako grafeno-xaflak dira, non lotura kobalentez lotutako karbono atomoek egitura hexagonala aurkezten duten.

Karbono nanohodiek propietate bikainak dituzte. Haien artean, propietate elektriko onak nabarmentzen dira, egitura hexagonalean gertatzen den elektroien deslokalizazioaren ondorioz. Horrez gain, propietate mekaniko onak aurkezten dituzte. Hori dela eta, errefortzu gisa erabiltzen dira material nanokonposatuetan, matrize polimerikoaren propietate mekaniko eta elektrikoak hobetzea ahalbidetzen baitute karbono-nanohodi kantitate oso txikiak erabilia.

Karbono-nanohodiak bi talde handitan sailka daitezke: batetik, horma bakarreko karbono-nanohodiak (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT), eta bestetik, horma anitzeko karbono-nanohodiak (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT). SWCNTek

nanohodi bakarra dute. MWCNTak, berriz, diametro desberdineko hodi zentrokide ugariz osatuta daude, 4.5 irudian aurkezten den moduan. Azken horien kasuan, hodiaren arteko distantzia 0,34 nm ingurukoa izaten da, gutxi gorabehera.



4.5 irudia. a) Horma bakarreko (SWCNT) eta b) horma anitzeko (MWCNT) karbono-nanohodiak.

Lan honetan bi motatako funtzionalizatu gabeko horma anitzeko karbono-nanohodiak erabili dira, bi etxe desberdinetakoak: batetik, Cheap Tubes etxeakoak, aurrerantzean *CNT(1)* deituko diegunak, eta bestetik, Nanocyl etxeakoak, *CNT(2)* deituko diegunak. Bi kasuetan, CNTak hauts beltz moduan aurkezten dira, eta lurrun-faseko jalkitze kimiko katalitikoaren (*catalytic chemical vapor deposition, CCVD*) bidez lortu dira. 4.6 eta 4.7 tauletan laburbiltzen dira haien ezaugarri nagusiak.

PROPIETATEA	BALIOA	UNITATEA
Kanpoko diametroa	20-30	nm
Barneko diametroa	5-10	nm
Luzera	10-30	μm
Karbono-purutasuna	>95	% (pisuan)
Kalkulatutako forma-faktorea (L/D)	333-1500	-
Gainazal-azalera espezifikoa	110	m^2/g
Dentsitatea	2,1	g/cm^3

4.6 taula. Horma anitzeko Cheap Tubes nanohodien propietateak, hots, *CNT(1)*-enak.

PROPIETATEA	BALIOA	UNITATEA
Batezbesteko diametroa	9,5	nm
Batezbesteko luzera	1,5	µm
Karbono-purutasuna	90	%
Kalkulatutako forma-faktorea (L/D)	158	-
Gainazal-azalera espezifiko	250-300	m ² /g
Dentsitatea	1,75 [178, 179]	g/cm ³

4.7 taula. Horma anitzeko Nanocyl NC7000TM nanohodien propietateak, hots, CNT(2)-enak.

4.1.6. PA6/CNT masterbatcha

Lan honetan erabilitako masterbatcha Plasticyl® PA 1503 izenarekin merkaturatzen da, eta Nanocyl etxekoa da. Masterbatcha elektrikoki eroalea da, poliamida 6 (PA6) matrizean oinarritua eta horma anitzeko karbono nanohodiz (MWCNT) kargatua. Nahaste kontzentratu horren MWCNT edukia % 15ekoa da pisuan, eta nanohodiak Nanocyl NC7000TM dira, hots, hauts moduan erabili diren CNT(2)-en berdinak, hain zuzen ere. 4.7 taulan aurkezten dira haien ezaugarri nagusiak.

Masterbatcha pikor edo *pellet* beltz moduan aurkezten da. Bere jariakortasun altua dela eta, Plasticyl® PA 1503 injekziozko moldekatzerako eta estrusio-prozesuetarako egokia da. Izpi ultramareekiko erresistentzia ona aurkezten du, eta gehitzen zaion matrizearen zenbait propietate nagusi atxikitzea ahalbidetzen du. 4.8 taulan jasotzen dira bere propietate garrantzitsuenak.

PROPIETATEA	BALIOA	UNITATEA	ARAU
Dentsitatea	1175	g/L	ISO 1183
Urtze-tenperatura	221	°C	ISO 11357-1
MFI (280°C, 20 kg)	3,16	g/10 min	ISO 1133

4.8 taula. Plasticyl® PA 1503 masterbatcharen propietateak.

4.2. Egoera urtuan prozesatzea

Atal honetan, orain arte aipatutako lehengaien transformaziorako erabili diren hainbat teknika deskribatzen dira, bukaerako produktuak edo *probetak* lortzea helburu dutenak. Ondoren, probeta horien karakterizazioa burutu da.

Fase anitzeko sistemei dagokienez, prozesatzea faktore erabakigarria da faseen morfologian eta, beraz, materialaren bukaerako propietateetan. Egoera urtuko nahasketa etapa garrantzitsua da, faseen arteko elkarrekintza-maila baldintzatzen baitu neurri handi batean. Gainera, prozesatzean nanopartikulen dispersioa edo orientazioa bezalako parametroak ezartzen dira. Horrenbestez, lortzen den produktua erabilitako prozesatze-baldintzen arabera izango da. Jarraian, erabilitako prozesatze-teknikak eta baldintzak azalduko dira.

4.2.1. Materialen lehortzea

Zenbait material polimerikok inguruneko hezetasuna xurgatzeko ahalmena dute. Polimero batek xurgatzen duen hezetasun maila, polimero motaren arabera izango da, batez ere bere egitura kimikoaren arabera, eta baita inguruneko baldintzen arabera ere, hala nola temperatura eta hezetasun erlatiboa. Polimeroa hezea egoteak akats estetiko zein funtzionalak ez ezik, materialaren degradazio hidrolitiko ere ekar dezake egoera urtuan prozesatzean. Hori dela eta, prozesatu aurretik, materialak ondo lehortu behar dira, hala behar izanez gero. Horregatik, nahaste zein moldekatze prozesuen aurretik, materialei lehortze-tratamendu egokiak egiten zaizkie.

Lehortzeak, zehazki, garrantzi handia du PA410 bezalako kondentsaziozko polimeroak prozesatzen direnean, mota horretako polimeroek gaitasun handia baitute inguruneko hezetasuna xurgatzeko, aurrez aipatutako akatsak agertzeko aukerak handiak izanik.

Bestalde, lan honetan erabilitako elastomero termoplastikoek (hots, Pebax® Rnew® 25R53 SP 01, Pebax® Rnew® 40R53 SP 01 eta Pebax® Rnew® 63R53 SP 01) eta masterbatchak (Plasticyl™ PA 1503) poliamida 11 eta poliamida 6 eduki handiak dauzkate, hurrenez hurren. Hortaz, material horiek lehortzea ere ezinbestekoa da.

Aipaturiko arrazoiak medio, prozesatu aurreko lehenengaien lehortze-tratamenduak garrantzi handia du lan honetan. Erabilitako lehortze-baldintzak 4.9 taulan jasotzen dira. Hurrengo atalean azalduko den moduan, PA410, PA6 eta masterbatcharentzako lehortze-baldintzak PA410-arentzako lehortze-baldintza

optimoen azterketaren ondoren aukeratu dira.

MATERIALA	LEHORTZE-BALDINTZAK
PA410, PA6, masterbatch	48-72 h 80°C-tan aire lehorreko hezetasuna kentzeko makinan
GR, CNT	Ez da behar lehortzea
Elastomero termoplastikoak	24 h 60°C-tan aire behartuzko labean

4.9 taula. Erabilitako materialen lehortze-baldintzak.

4.2.2. Nahasketa jarraitua torloju bikoitzeko estrusio-makinan

PA410-ean oinarritutako sistemak prestatzeko Collin ZK25 torloju bikoitzeko estrusio-makina erabili da. Torlojuen diametroa 25 mm-koa da, 30eko luzera/diametro (L/D) erlazioarekin. Bi torlojuak elkarren artean engranatuak daude eta noranzko paraleloan biratzen dute.

PA410-a birprozesatzeko eta nanokargarik gabeko sistemak (hots, PA410/PA6 eta PA410/Pebax nahasteak) prestatzeko, berriz, Collin ZK 25T SCD 15 Teach-Line torloju bikoitzeko estrusio-makina erabili da. Hemen ere torlojuen diametroa 25 mm-koa da, baina L/D erlazioa txikiagoa da (18). Estrusio-makina honetan ere, aurrekoan bezala, bi torlojuak engranatuak daude eta noranzko paraleloan biratzen dute.

Materiala kono-formako tobera batetik elikatzen da, zeinak bi torloju dosifikatzaile dituen. Material urtua estrusio-makinatik ateratzen deneko pitak zirkuliformako ebakidura du. Behin estraunita, materiala ur-bainu batean pasaratzen da, bertan hoztu eta solidotzeko. Azkenik, Collin CSG-171/1 pikorkatzeko makina erabiliz, estraunita pikorkatu egiten da, berriz ere pikorretan desegiteko eta ondoren injekzio-makinara elikatu ahal izateko eta konpresioz moldekatzeko.

Estrusio-makinak aukera ematen du tenperatura zona desberdinetan aukeratzeko. Collin ZK25 (D=25 mm; L/D=30) estrusio-makinan zona guztietan (6 zona) tenperatura bera ezarri da (260°C edo 270°C, sistemaren arabera). Collin ZK 25T SCD 15 Teach-Line estrusio makinan (D=25 mm; L/D=18), berriz, 1. zona (pita) 150°C-ko tenperaturan ezarri da, eta gainontzeko hiruek 260°C-tan. Torlojuen biraketa-

abiadurari dagokionez, materialen nahasketa-maila egokia eta pitan zehar irteerako fluxu homogeneoa eskaintzen zituena ezarri da. 4.10 taulan laburbiltzen dira sistema desberdinetarako erabilitako estrusio-baldintzak.

Estrusio bidezko birprozesatzea

PA410-a birprozesatzeko, lehenik eta behin, material kantitate handi bat lehortu da hezetasuna kentzeko makinan, eta ondoren, estruitu eta pikorkatu egin da. Kantitate horretatik 500 g gorde egin dira, ondoren injektatu eta 1. zikloko materialaren karakterizazio osoa egin ahal izateko. Gainontzeko material guztia aire lehorreko hezetasuna kentzeko makinan gorde da berriro, lehortzeko. Beraz, estrusio-ziklo bat amaitutakoan, material gehiena hurrengo ziklorako gordetzen da.

Gordetako materiala (500 gramoak), lehortu ondoren, injekzio bidez moldekatu da. Lortutako probetekin 1. zikloko materialaren karakterizazio mekaniko eta termiko osoa egin da. Gainontzeko materiala berriz ere estruitu eta pikorkatu egin da. 500 g gorde dira beste behin, gero 2. zikloko materiala injektatzeko eta karakterizatzen. Gainontzeko materiala berriro hezetasuna kentzeko makinan gorde da, 3. ziklorako. Horrela, 10 birprozesatze-ziklo burutu dira. 0. zikloko materiala estrusio-makinatik pasa ez dena da, hots, material birjina, lehortu ondoren zuzenean injekzioz moldekatu dena.

SISTEMA	ZILINDROAREN TEMPERATURA (°C)	TORLOJUEK BIRATZE-ABIADURA (rpm)
PA410 (birprozesatzea)	260	200
PA410/CNT(1)	270	200
PA410/CNT(2)	270	200
PA410/GR	270	200
PA410/PA6	260	200
PA410/PA6/CNT	270	200
PA410/Pebax	260	200
PA410/Pebax/CNT	260	200
PA410/PA6/Pebax/CNT	260	200

4.10 taula. Erabilitako estrusio-baldintzak.

4.2.3. Injekziozko moldekatzea

Estrusioaren aurretik materialen egokitzea egiten den modu berean, injekzioz moldekatu aurretik ere garrantzitsua da estrusio bidez lortutako pikor desberdinak ondo lehortzea. Lehortze-baldintzak berdinak izan dira lan honetan aztertutako sistema guztientzat, hots, 48-72 ordu 80°C-tan aire lehorreko hezetasuna kentzeko makinan.

Lehortu ostean, estrusio bidez lortutako materialak moldekatu egin dira haien karakterizaziorako beharrezkoak diren probetak lortuz. Horretarako, molde egokiaz hornitutako Battenfeld PLUS 350/75 injekzio-makina erabili da. Injekzio-makina honek 25 mm-ko diametroko joan-etorriko plastifikazio-torlojua dauka, zeinaren L/D erlazioa 14koa den. Injekzio-makinaren ixte-indar maximoa 350 kN-ekoa da.

Erabilitako moldeak bi barrunbe ditu. Bata, ASTM D638 arauaren arabeko trakzio-probetak lortzeko (IV mota), eta bestea, ASTM D256 arauaren arabeko talka-probetak lortzeko. Erabilitako injekzio-baldintzak 4.11 taulan jasotzen dira.

SISTEMA	INJEKZIO-TENPERATURA (°C)	MOLDEAREN TENPERATURA (°C)	INJEKZIO-ABIADURA (cm ³ /s)
PA410 (birprozesatzea)	260	30	42
PA410/CNT(1)	270	85	42
PA410/CNT(2)	270	85	42
PA410/GR	270	85	42
PA410/PA6	260	85	42
PA410/PA6/CNT	270	85	42
PA410/Pebax	260	30	42
PA410/Pebax/CNT	260	30	42
PA410/PA6/Pebax/CNT	260	30	42

4.11 taula. Erabilitako injekzio-baldintzak.

4.2.4. Konpresiozko moldekatzea

Konpresiozko moldekatzea Collin P200E prentsa hidraulikoan burutu da. Konpresiozko moldekatzearen bidez, zirkulu-formako xaflak lortu dira, 7 cm-ko

diametroa eta 1 mm-ko lodierakoak gutxi gorabehera, nanokonposite desberdinen eroankortasun elektrikoak neurtzeko beharrezkoak. Erabilitako moldeak altzairu herdoilgaitzarekin egina da.

Aipaturiko xaflak lortzeko jarraitutako prozedura ondorengoa izan da: lehenik eta behin, prentsa hidraulikoaren platerak alde aurretik berotzen dira. Gero, materiala moldean sartzen da, zeina alde aurretik aluminio-paperekin estaltzen den polimeroa moldearen plaketara itsatsita gera ez dadin. Ondoren, moldeak, materiala barruan duela, prentsan sartzen da, eta plastifikazioari ekiten zaio. Horretarako, prentsaren bi platerak elkarrengana hurbiltzen dira moldearen bi plakak kontaktuan ipini arte, polimeroaren urtzea ahalbidetzeko moduan, bi minutuz. Denbora hori igaro ondoren, minutu batean zehar presioa pixkanaka igotzen da, 130 bar-era iritsi arte, eta hiru minutuz mantentzen da presiopean, moldearen betetzea eta materialaren kontsolidatze egokia gerta daitezen. Azkenik, presiopeko hozte-sistemari esker, materiala hoztu egiten da sei minutuz. Bukatzeko, lortutako xafla desmoldekatu egiten da eta itsatsita gelditu ahal izan den aluminio-papera kentzen zaio.

Xaflak lortzeko, konposizio bakoitzeko 9 gramo inguru erabili dira. Moldekatzeko erabilitako tenperatura 270°C-koa izan da, eta presioa, aurrez aipatu bezala, 130 bar-ekoa.

Esan bezala, konpresiozko moldekatze bidez lortutako probetak (zirkulu formako xaflak, alegia) eroankortasun elektrikoa neurtzeko erabili dira. Gainerako propietateak karakterizatzeko injekziozko probetak erabili dira. Ondorioz, CNTen dispersio-maila, orientazioa eta/edo forma-faktorea ere desberdinak izatea espero daiteke injekzioz moldekatutako probetekiko. Hala ere, Tesi honetan aztertutako sistemen propietate elektrikoak neurtzeko konpresioz moldekatutako probetak erabili direnez kasu guztietan, eroankortasun elektrikoaren emaitzak baliozkoak dira sistemen arteko konparaziorako.

4.3. Karakterizazio- eta saiakuntza-teknikak

Atal honetan deskribatzen dira lan honetan aztertutako nahaste eta nanokonposite desberdinen karakterizaziorako erabili diren teknikak, baita erabilitako baldintza esperimentalak eta lortutako emaitzetatik ateratako parametroak ere.

4.3.1. Trakzio-saiakuntzak

Trakzio-saiakuntza, tentsio-deformaziozko saiakuntza mekanikoen artean garrantzitsuena da. Saiakuntza horietatik lortzen diren emaitzak material plastikoen diseinurako erabiltzen diren datu-taula gehienetan azaltzen dira.

Probeta luzapen-abiadura konstantean deformatzean datza probetaren hausturaraino, horretarako beharrezkoa den indarra eta probetan emandako luzapena aldi berean neurtuz. Indar-luzapen kurba esperimentalak ($F - \Delta l$), tentsio-deformazio kurba nominal bilaka daitezke ($\sigma - \varepsilon$), ondorengo erlazioen bidez:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \qquad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

non F aplikatutako indarra den, A_0 probetaren hasierako sekzioa, Δl probetan eragindako luzapena eta l_0 probetaren hasierako luzera (probeta eusten duten barailen arteko hasierako distantzia, alegia). Kurba horietatik hainbat propietate mekaniko determinatu dira, hala nola elastikotasun modulua edo Young-en modulua (E), pot-tentsioa (σ_y) eta deformagarritasuna edo haustura-deformazioa (ε_r). Young-en modulua, tentsio-deformazio kurbaren hasierako zona linealarekiko (% 0,05 eta % 0,25eko deformazio-tartea) zuzen ukitzailaren malda maximotik lortu da. Pot-tentsioa indar-luzapen kurbetatik kalkulatu da, ondorengo erlazioen bitartez:

$$E = \tan \beta \cdot \frac{l_0}{A_0} \qquad \sigma_y = \frac{F_y}{A_0}$$

non $\tan \beta$ tentsio-deformazio kurbaren zuzen ukitzailaren malda maximoa den, l_0 luzametroaren hasierako distantzia, A_0 probetaren hasierako sekzioa eta F_y pot

puntuko indarra.

Deformagarritasuna, haustura-deformazio gisa neurtu zen, ondorengo espresioaren bidez:

$$\varepsilon_r = \frac{\delta_r}{l_0} \times 100$$

non δ_r hausturako luzapena den eta l_0 barailen arteko hasierako distantzia.

Trakzio-saiakuntzak Instron 5569 saiakuntza mekanikoetarako makina unibertsalean egin dira. Saiakuntza-parametroen ezarpena eta datu-atzematea eta -erregistroa ordenagailu bidez egin dira Bluehill softwarearen bidez. Konposizio bakoitzeko bost probeta saiatu dira, ASTM D638 IV mota arauaren arabera moldekatuak. Aurkeztutako emaitza bakoitza, beraz, bost neurketen batezbestekoa da. Barailen arteko distantzia 64 mm-koa izan da, eta zubiaren desplazamendu abiadura, berriz, 10 mm/min-koa, elastikotasun moduluaren neurketarako izan ezik; kasu horretan, neurketa luzametro baten bidez burutu da, 1 mm/min-ko desplazamendu-abiadura erabiliz. Neurketak ingurune-baldintzetan burutu dira, probetak injektatu ostean gau batez lehorgailu batean eduki ondoren.

PA410-aren qirotzea

Giroko hezetasunak PA410-ean duen eragina aztertzeke asmoz, material horren trakzio- eta talka-probetak ingurune hezean jarri ziren. Ingurune heze hori simulatzeko, beirazko edukiontzi itxi baten barruan urez betetako hauspeakin-ontzi bat ipini zen, eta haren gainean zulodun erretilu zeramiko bat. Probetak erretilu horren gainean gorde ziren sei hilabetez, giro tenperaturan.

90 eta 180 egunen buruan, probetak pisatu eta karakterizatu egin ziren, materialak xurgatutako hezetasuna zenbatesteko eta bere propietate termiko eta mekanikoen bilakaera aztertzeke.

4.3.2. Izod talka-saiakuntzak

Talka-saiakuntzak abiadura handiko haustura-saiakuntzak dira, eta material baten hausturarako energia neurtzen dute, zeina material horren hausturarekiko erresistentziarekin, deformagarritasunarekin eta zailtasunarekin erlazionatuta dagoen. Talkarekiko erresistentzia material edo egitura batek bat-bateko karga baten aplikazioa hautsi gabe jasateko duen ahalmenaren neurketa bezala defini daiteke.

Izod talka-saiakuntzetan, zehazki, probeta hozkatu bat saiatzeko da, hegala posizioan ipintzen dena, probeta hausteko behar dena baino energia handiagoa duen mailu batekin.

Saiakuntzak gauzatzeko behar diren probetak injekzioz moldekatu dira ASTM D256 arauaren arabera. Ondoren, probetak hozkatu egin dira CEAST AN50 hozkadurak egiteko makinarekin. Hozkadura estandarrek egin zaizkie probetei, hots, 2,54 mm-ko sakonera, 0,25 mm-ko hondoaren erradioa eta 45°-ko angelukoak.

Izod talka-saiakuntzak giro-tenperaturan burutu dira CEAST 6548/000 pendulua erabiliz, zeinari 1J-eko mailua akoplatu zaion. Salbuespen bakarra PA410/Pebax1 eta PA410/Pebax3 sistemak izan dira, non 70/30 konposizioa saiatzeko 2 J-eko mailua erabili den. Konposizio bakoitzeko zortzi probeta saiatu dira, beraz, aurkeztutako emaitza bakoitza zortzi neurketen batezbestekoa da.

Konposizio desberdinen talkarekiko erresistentzia penduluak saiakuntzan galdutako energia eta hozkaduraren inguruko probetaren lodieraren arteko zatidura gisa kalkulatu da. Ekuazioa era honetan gelditzen da:

$$R_i (J / m) = \frac{\text{Energia}}{\text{lodiera}}$$

4.3.3. Eroankortasun elektrikoaren neurketak

Matrize polimeriko bati grafeno edo karbono nanohodi kantitate txikiak gehitzeak materialaren propietate elektrikoaren hobekuntza nabarmena ekar dezake,

material erdieeroaleak lortzea ahalbidetuz hainbat aplikazio aurreratu eta espezifikotarako. Horretarako, nanokargaren perkolazio-ataria edo perkolazio elektrikoko kontzentrazioa (p_c) erdiestea beharrezkoa da.

Nanokonpositeen eroankortasuna aztertzeko, Keithley 8009 probetak kokatzeko erresistibitate-ganberak eta Keithley 6487 pikoanperimetroak osatutako ekipoa erabili da. Probetak kokatzeko ganbera, kautxu eroalearekin egindako zirkulu formako bi elektrodo paralelok eta babes-elektrodo batek osatzen dute.

Neurketak egiteko, konpresioz moldekatutako 7 cm-ko diametroa eta 1 mm inguruko lodiera duten xaflak erabili dira. Probetak Keithley 8009 ganberan kokatzen dira. Behin deskargatuta, korrante zuzeneko 1 V-eko potentzial diferentzia aplikatzen da eta, minutu bateko elektrifikazio-denboraren ostean, probeta zeharkatzen duen korrontearen intentsitatea neurtzen da. Azkenik, erresistibitate bolumetrikoa (ρ) eta bere alderantzizkoa, eroankortasun bolumetrikoa (σ), kalkulatu dira, Ohm-en legearen bitartez:

$$\rho = \frac{(22,9 \times V)}{\text{lodiera} \times I} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

non 22,9 probetak kokatzeko ganberaren konstante geometrikoa den, V aplikatutako potentzial-diferentzia eta I neurtutako korrontearen intentsitatea.

Tesi honetan aztertutako sistema ezberdinen perkolazio elektrikoko kontzentrazioak datu esperimentaletatik kalkulatu dira, ondorengo ekuazioa erabiliz [247]:

$$\sigma(p) = B(p - p_c)^t$$

non $\sigma(p)$ eroankortasun esperimentalak den, B proportzionaltasun konstantea, t berretzaile kritikoa, p nanokarga-kontzentrazioa eta p_c perkolazio-kontzentrazioa, p beti p_c baino handiagoa izanik ($p > p_c$).

4.3.4. Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC)

DSC bidezko analisi termikoa polimeroak karakterizatzeko metodo azkar eta zehatza da. Bi lagin, aztertu beharrekoa eta erreferentziakoa, abiadura berean berotzen edo hozten diren bitartean tenperatura berean mantentzeko beropotentiaren doikuntza automatikoa oinarritzen den teknika esperimental da. Teknika baliagarria da material polimerikoen propietate termiko esanguratsuenak determinatzeko. Teknika horren bitartez, tenperatura abiadura konstantean igo edo jaisten den bitartean sustantzia baten baitan gertatzen diren aldaketa fisiko zein kimikoekin lotutako efektu termikoak neur daitezke (ekorketa dinamikoak), baita laginaren tenperatura konstante mantenduz denboraren funtzioan eman daitezkeen efektuak ere (ekorketa isotermoak).

Berotze- eta hozte-ekorketen bidez, ekorketazko kalorimetria diferentzialari esker material polimerikoen beira-trantsiziozko tenperatura (T_g), urtze-tenperatura (T_m) eta kristaltze-tenperatura (T_c) determina daitezke. Urtze- eta kristaltze-prozesuei lotutako entalpien bidez, polimeroaren kristaltze-maila kalkula daiteke. Hala ere, T_g -aren determinazioa zaila izaten da, trantsizio horrek ematen duen seinalearen intentsitatea txikia izaten baita. Horregatik, beira-trantsizioa analisi mekaniko-dinamikoaren bidez aztertu da, aurrerago ikusiko den moduan. Beraz, lan honetan, DSCa urtze- eta kristaltze-prozesuak baino aztertzeke ez da erabili.

Lan honetan erabili den ekorketazko kalorimetro diferentziala Perkin Elmer DSC 7 izan da. Aztertutako lagin polimerikoak 8 eta 12 miligramo tartekoak izan dira, eta injekzioz moldekatutako trakzio-probeten erdigunetik hartuak, injektatutako materialaren ezaugarriak aztertzeke asmoz. Lagin bakoitza aluminiozko zulodun kapsula batean sartzen da, eta ondoren, prentsa baten laguntzaz, zigilatu egiten da. Ondoren, kapsula kalorimetrora eramaten da eta dagokion konpartimentuan sartzen da. Beste konpartimentuan, kapsula huts bat sartzen da erreferentzia moduan, aurrekoaren berdina.

Erabilitako prozedurari dagokionez, lagin bakoitzari berotze- eta hozte-ekorketa

banan egin zaizkio, 30°C-tik 300°C-ra eta 300°C-tik 30°C-ra, hurrenez hurren. Berotze-ekorketaren bidez, injekzioz moldekatutako materialaren propietate termikoak aztertzen dira, eta horrez gain, materialaren historia termikoa ezabatzen da. Hozte-ekorketaren bidez, berriz, materialaren kristaltze-prozesua aztertzen da. Zenbait sistemen kasuan (birprozesatutako PA410-aren kasuan eta PA410/PA6 nahasteen kasuan, zehazki), materialei bigarren berotze-ekorketa bat ere egin zaie hozte-ekorketaren ondoren, honako helburuarekin: behin materialaren historia termikoa ezabatuta, materialaren berezko propietateak (hots, propietate intrintsekoak) karakterizatzea. Ekorketa guztietan erabilitako abiadura 20°C/min-koa izan da.

Emaitzak termograma moduan aurkezten dira. Urtze-prozesuak maximo moduan agertzen dira, eta kristaltze-prozesuak, aldiz, minimo moduan. Gailur bakoitzaren azpiko azaleratik trantsizio horrekin lotutako entalpia ateratzen da. PA410-aren kristaltze-maila urtzeari eta kristaltze hotzari dagozkien entalpietatik kalkulatu da, PA410 erabat kristalinoari dagokion urtze-entalpia (ΔH_f^∞) 269 J/g hartuta [4], eta 255 J/g PA6-aren kasuan [248]. PA6 duten sistemetan (hots, PA410/PA6/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT), aztertutako konposizio-tartean nahaskorrak diren bi poliamida desberdin egonik, zaila da matrizearen kristaltze-maila zuzenean kalkulatzeko. Beraz, kasu horietan, urtze-entalpiak konparatu dira.

4.3.5. Analisi mekaniko-dinamikoa (DMA)

Analisi mekaniko-dinamikoaren teknika (DMA) lagin bati denboran zehar sinusoidalki aldatzen doan deformazioa aplikatzean datza, ondoriozko esfortzua eta desfasea erregistratuz. Aplikatutako indarraren eta ondoriozko erantzunaren arteko desfasearen neurketaren bidez, polimeroaren portaera biskoelastikoa azter daiteke, eta pilotze-modulua (E'), galera-modulua (E'') eta galera-tangentea ($\tan\delta$) determinatu tenperaturarekiko, haien arteko erlazioa ondorengoa izanik:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Teknika honi esker, materialaren baitako trantsizio mekanikoak azter daitezke, hala nola T_α , beira-trantsiziozko tenperatura edo T_g -arekin lotuta dagoena. Trantsizio

hau maximo moduan aurkezten da galera-moduluari (E'') eta galera-tangenteari ($\tan\delta$) dagozkien kurbetan, edo erorketa handi moduan, pilotze-moduluari (E') dagozkien kurbetan. Bigarren mailako trantsizioak ere determina daitezke (T_β edo T_γ), baina intentsitate txikiagoarekin aurkezten dira.

Lan honetan saiakuntza mekaniko-dinamikoak egiteko DMA Q800 ekipoa erabili da, TA Instruments etxekoa. Saiakuntzaren oinarria laginari anplitude eta maiztasun konstanteko deformazio oszilatzaile bat aplikatzean datza, tenperatura handitzen doan bitartean. Probeta angeluzuzenak saiatu dira, trakzio-probeten erdigunetik lortuak hain zuzen, *single cantilever* geometriarekin. Kasu guztietan, ekorketak -100°C -tik 150°C -ra egin dira, $4^\circ\text{C}/\text{min}$ -ko berotze-abiadura erabiliz. Oszilazioaren anplitudea eta maiztasuna $15\ \mu\text{m}$ y $1\ \text{Hz}$ -ekoak izan dira, hurrenez hurren.

4.3.6. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (SEM)

Ekorketazko mikroskopia elektronikoa material polimerikoen egitura eta morfologia aztertzeko erabiltzen den teknika da. Teknika honen bidez, topologia eta konposizio mailako desberdintasunak bereiz daitezke, materialaren egitura eta propietateen arteko loturak eraikitze laguntza handikoak izan daitezkeenak.

Teknika honen oinarria azeleratutako elektroioi-sortaren igorpenean datza; horiek uhin elektromagnetiko gisa jokatzen dute, abiadurarekiko alderantziz proportzionala den uhin-luzerarekin. Lente-multzo batek elektroioi-sorta laginerantz zuzentzen du, eta sistema elektronikoa batek elektroioi-sortak lagina erasotzearen efektuak jaso eta bistaratzen ditu.

Lan honetan, irudi edo mikrografiak atera aurretik, trakzio-probetak kriogenikoki apurtu dira erdigunetik. Ondoren, Sputter Coater Microscience Division SC500 makina urreztatzailea erabiliz, probeten apurketa-gainazalak urreztatu dira, hau da, $100\ \text{nm}$ inguruko lodierako urre-geruza batez estali dira. Urrezko geruza mehe horrek bi funtzio ditu: alde batetik, behatu nahi den gainazala babesten du, energia altuko elektroioi-sortaren erasoaren ondorioz degradatu egin baitaiteke; bestetik, ingurune eroalea denez, gehiegizko elektroioen barriadura errazten du, eta elektroioiak laginean metatzea

saihesten; horrela, irudia osatzen duten elektroien sekundarioen igorpena errazten da. Horrez gain, zilarrezko bide eroalea ere egin zaie laginei, euskarriarekin kontaktu elektrikoan mantentzeko eta horrela elektroien disipazioa errazteko.

Azkenik, nahaste eta nanokonposite desberdinen morfologia aztertzeko Hitachi S-2700 ekorketazko mikroskopia elektronikoa erabili da. Aplikaturako azelerazio potentzial-diferentzia 15 kV-ekoa izan da.

4.3.7. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TEM)

Transmisiozko mikroskopia elektronikoan, lagina zeharkatzen duen elektroien sortatik abiatuta sortzen da irudia. Transmittitutako elektroien sorta pantailan proiektatzen da eta irudi bilakatzen da, eta milioi bateko handipenak lor daitezke. Horrek materialaren barne-mikroegituraren xehetasunak behatzea ahalbidetzen du, oso erabilgarria dena material nanokonposatuak aztertzerako garaian, nanokargen dispersioa, orientazioa zein antolamendua (luzatuta dauden edo kiribilduta, alegia) aztertu baitaitezke, eta egitura-propietate erlazioak ezarri.

Teknika hau erabili ahal izateko laginek oso meheak izan behar dute, 30-60 nm inguruko lodierakoak. Lan honetan, laginak trakzio-probeten erdigunetik moztu dira Leica EM UC6 ultramikrotomoa erabiliz, zeinak diamantezko sorbatzaz hornitutako hortza duen. Ebaketak 45°-ko angeluarekin egin dira ingurune-baldintzetan, PA410/Pebax sistemaren kasuan izan ezik; kasu horretan, ebaketak kriogenikoki burutu dira. Laginak Tecnai G2 20 Twin transmisiozko mikroskopia elektronikoan behatu ziren, 200 kV-eko azelerazio potentzial-diferentzia erabiliz.

4.3.7.1. Partikulen analisia: karbono-nanohodien diametro- eta luzera-banaketaren karakterizazioa

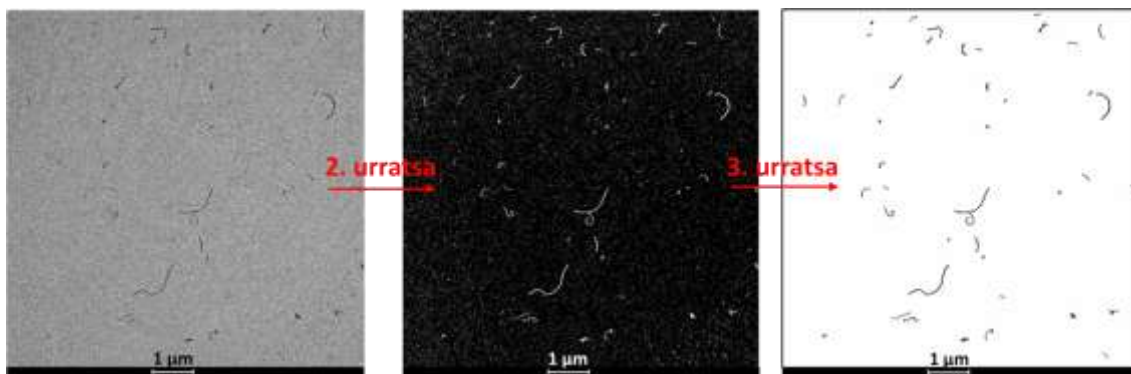
Jakina da karbono-nanohodien forma-faktoreak (ingelesez *aspect ratio* edo *AR*) eragin handia izan dezakeela nanokonpositeen propietateetan [16]. Prozesatu ondorengo nanohodien diametro- eta luzera-banaketak N_k -en bukaerako propietate mekaniko eta elektrikoetan duen eragina aztertu nahian, PA410/CNT(1), PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT sistemetak material ekoiztuen azterketa egin da, karbono-

nanohodiak erauziz eta haien dimentsioak, hots, diametroen eta luzeren banaketak, karakterizatuz.

% 2 CNT kontzentrazioko konposizioak hautatu dira, alegia, PA410/CNT sistemen kasuan, 98/2 konposizioak, eta sistema hirutarren kasuan, 87/11/2 konposizioa, eta 0,1 g/L kontzentrazioko dispertsioak prestatu dira. Horretarako, aipatutako konposizio bakoitzetik 50 mg pikor hartu eta 10 ml azido formikotan disolbatu dira ordubetez giro tenperaturan irabiaketarekin. Ondoren, lortutako dispertsioak 3 minutuz sonikatu dira J. P. Selecta Ultrasons ekipoa erabiliz. Sonikazioak nanohodien luzeran aldaketa esanguratsurik eragiten ez duela onartu da. Bukaerako dispertsioak TEM bidez behatu dira, Krause-k bere lanean jarraitutako prozedura bera jarraituz [249].

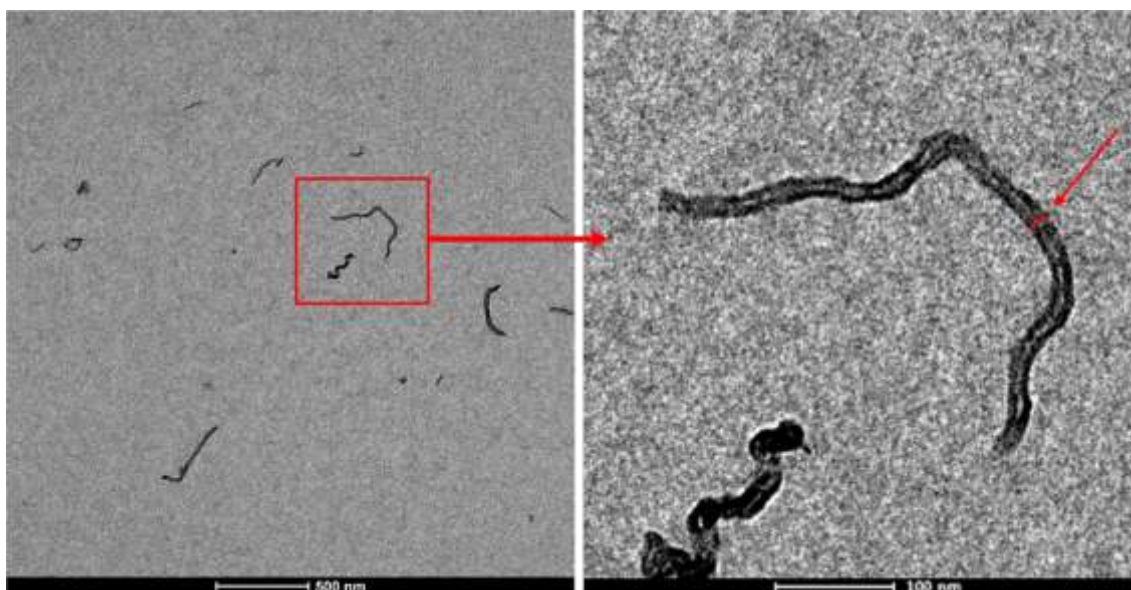
TEM behaketetarako, dispertsio prestatu berriaren tanta bat TEMerako 300 koadrante ko kobrezko sareta baten gainean jartzen da (karbonoz gainestalitakoa eta behar bezala deskargatutakoa), eta giro-tenperaturan lehortzen uzten da. TEM mikrografiak karbono-nanohodien geometriaren (luzera eta diametroa) karakterizazio kuantitatiborako erabili dira. Irudi-analisia Fiji software librearen [250] bidez egin da. Nanohodien luzerak karakterizatzeko 2,1 nm/pixel-eko pixel tamainako TEM mikrografiak erabili dira. Lagin bakoitzeko bost TEM mikrografia aztertu dira (kuantifikatutako nanohodi-kopurua 223 eta 1281 tartekoa izan da, laginaren arabera), ondorengo prozedura jarraituz:

- 1- Mikrografien atzealdea homogeneousatu egin da, atzealdea kenduz eta Gauss-en iragazkiak aplikatuz.
- 2- Mikrografiak binarizatu egin dira (interesa duten objektuak, CNTak, atzealdetik bereizi dira). Binarizazioa gris-maila atari bat erabiliz gauzatu da (4.6 irudia).
- 3- Partikulen tamainan oinarrituta, artefaktuak kendu egin dira (4.6 irudia).
- 4- Transformazio morfologikoak burutu dira binarizatutako partikulen kalitatea hobetzeko.
- 5- Partikulak eskeletonizatu egin dira.
- 6- Eskeletoaren analisi kuantitatiboa egin da, partikula bakoitzarentzako eskeleto-luzera kalkulatzuz.



4.6 irudia. Partikulen analisirako erabilitako prozedurako 2. eta 3. urratsen irudikapena.

Nanohodien lodiera neurtzeko handipen handiagoko mikrografiak erabili dira, 0,75 nm/pixel-eko pixel tamainakoak. Lagin bakoitzeko bost mikrografia azertu dira eta 60-70 neurketa egin dira guztira. Nanohodien forma irregularra dela eta, nanohodi bakoitzean 3-4 neurketa egin dira. Neurketak eskuz egin dira jatorrizko TEM mikrografietan (4.7 irudia).



4.7 irudia. Karbono-nanohodien diametroa neurtzeko prozedura.

4.3.8. Dentsitate-neurketak

Material polimeriko puruen edo nahasteen dentsitateen neurketen bitartez, molekulen paketatze-mailan dauden aldaketak ezagutu daitezke. Aldaketa horiek polimero nahasteen propietate mekanikoekin erlazionatuta daude. Neurketak

desplazamendu metodoaren bidez egin dira, erreferentzi likido gisa *n*-butanola erabiliz. Solidoen dentsitatea determinatzeko, AD-1653 modeloko eta AND markako osagarri multzoa duen MIRAGE SD-120L dentsimetro elektronikoa erabili da. Erreferentzi likidoaren temperatura $\pm 0,1^\circ\text{C}$ -ko zehaztasunez neurtu da. Erabilitako laginak injekzioz moldekatutako talka-probetak izan dira. Laginaren dentsitatea kalkulatzeko, hurrengo ekuazioa erabili da:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \rho_0$$

non ρ laginaren dentsitatea den, *A* laginak airean duen pisua, *B* laginak *n*-butanolean murgildutakoan duen pisua, eta ρ_0 *n*-butanolaren dentsitatea, ondorengo eran kalkulatu:

$$\rho_0 = 0,82458 - 0,0007548 \cdot T$$

non *T* temperaturaren balioa den, $^\circ\text{C}$ -tan. Aparatuak dentsitatearen neurrian egindako errore esperimentalak neurketan erabilitako laginaren pisuaren menpekoea da, eta 0,0003-0,002 g/cm^3 tartean dago. Tesi honetan, neurketa horiek PA410 puruan eta PA410/PA6 sisteman egin dira. Emandako dentsitatearen balio bakoitzeko, bi talka-probeta pisatu dira.

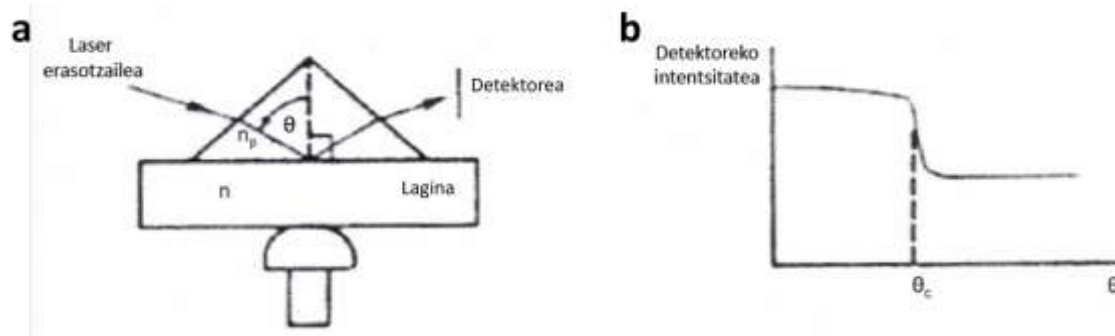
4.3.9. Birrefringentzia

Birrefringentziaren neurketek orientazioaren berri ematen dute modu ez zuzenean. Nanokonpositeen eta nahaste polimerikoen orientazioaren neurketa garrantzitsua da, propietate mekanikoetan eragina duelako.

Tesi honetako materialen orientazioa ezagutu ahal izateko, laser irradiazio bidez neurtutako birrefringentziaren balioak erabili dira. FTIR eta X-izpi bidez ere orientazioa neur daiteke, baina, horiekin alderatuta, teknika hau sinpleagoa eta azkarragoa da. Bestalde, mikroskopio optikoarekin ez bezala, material gardenentzat nahiz opakuentzat baliagarria da.

1550 nm-ko uhin-luzerako laser infragorria duen Metricon Modelo 2010

aparatuan egin dira neurketak. Trakzio-probetetako erdigunetik moztu dira aztertutako laginak, Leica 1600 mikrotomoa eta 1,2 mm/min-ko abiadura erabilita. Lortutako balio bakoitzerako, hiru puntu ezberdinetan egin dira neurketak. PA410/PA6 sisteman egin dira neurketa horiek.



4.8 irudia. a) Muntaketa experimentalaren diagrama eta b) neurketa bakoitzean lortzen den grafika mota.

n_p errefrakzio-indize ezaguneko prismako oinarriari eraso egingo dio laser-argiak (4.8 irudia). Era berean, prisma hori n errefrakzio-indizeko laginarekin kontaktuan egongo da. Laser-argia guztiz islatuko da, erasotze-angelua (θ), erasotze-angelu kritikoa (θ_c) baino handiagoa den bitartean (4.8 irudia). Erasotze-angelu kritikoa honela adieraziko da:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n}{n_p}\right)$$

Teknika horren bitartez erraza da θ_c angelu kritikoa ezagutzea. Izan ere, laserraren erasotze-angelua balio kritikoa baino baxuagoa denean, detektorera heltzen den intentsitatea nabarmen jaitsiko da, irradiazioaren zati bat laginean barneratuko delako. θ_c ezagututa, aurreko espresiotik n lortuko da.

n laginaren errefrakzio-indizea fluxu-norabidean eta horrekiko elkarzuta den norabidean neurtuko da. Horretarako, neurketak egiteko aparatuan, lagina prismarekin kontaktuan jartzean, bi norabide horietan kokatuko da. Bi norabide elkarzut horietako (n_1 eta n_2) errefrakzio-indizeekin birrefringentzia (Δn) kalkulatu da:

$$\Delta n = n_1 - n_2$$

5. Emaitzak eta eztabaida

5.1. Poliamida 4,10: karakterizazioa, prozesatze-baldintzen zein hezetasunaren eragina, eta birprozesatzea

Atal honetan, Tesian zehar aztergai izango dugun biopoliamida komertzial berria, hots, poliamida 4,10 (aurrerantzean *PA410*) karakterizatzeko gain, haren bukaerako propietateetan zenbait faktorek duten eragina aztertu da.

Jakina da prozesatze-baldintzek materialaren bukaerako propietateetan eragina izan dezaketela. Polimero erdikristalinoen kasuan, poliamidak tarteko, moldearen tenperatura erabakigarria da injekziozko moldekatzean, materialaren kristaltze-prozesuan eragin dezakeelako [251].

Halaber, jakina denez, poliamidak material higroskopikoak dira [252]. Hezetasunak poliamidetan eragiten duen plastifikazio-efektua zabal aztertu da PA6 eta PA66 bezalako poliamida tradizionaletan [252, 253], ez ordea aztergai duguna bezalako biopoliamida berrietan.

Azkenik, berrikuspen bibliografikoaren atalean azaldu den moduan, birprozesatzeak eragina izan ohi du materialen bukaerako propietateetan. Biopolimeroen birprozesatzeari buruzko ikerketak urriak dira; are gehiago, bibliografian ez dago PA410-aren birprozesatzearen inguruko argitalpenik. Beraz, atal hau baliatuko dugu PA410-aren birprozesatzearen ondoren lortutako emaitzak azaldu eta eztabaidatzeko eta, horrela, material berri honen birziklagarritasuna determinatzeko.

5.1.1. Molde-tenperaturaren eragina

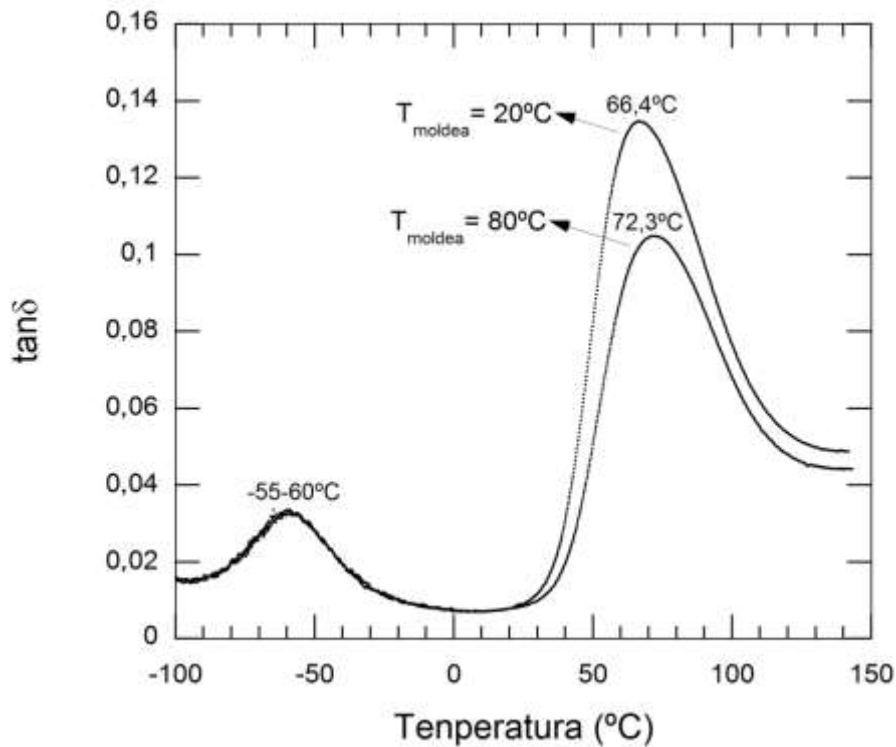
Fase-egitura

5.1 irudian, $\tan\delta$ tenperaturaren aurrean irudikatuta ageri da, 20°C zein 80°C-ko molde-tenperatura erabiliz injektatutako PA410 puruarentzat. Bi gailur ikusten dira:

temperatura altuko gailurra, nagusia, 70°C inguruan azaltzen da, eta α erlaxazioa edo trantsizio nagusiari dagokio; temperatura baxuko gailurra, berriz, sekundarioa, -56°C inguruan azaltzen da, eta β erlaxazioa edo bigarren mailako trantsizioari dagokio [8, 14]. α erlaxazioa fase amorfoko polimero-kate segmentuen mugimenduekin erlazionatuta dago [14], eta beira-trantsiziozko temperaturaren (T_g) adierazpen mekanikoa da [8]. β erlaxazioa, berriz, fase amorfoko kate polimerikoen baitako tokiko eskalako mugimenduekin erlazionatuta dago, hain zuzen hidrogeno-loturaz lotu gabeko amida-taldean mugimenduekin [8, 254], eta zehazki karbonilo-taldean mugikortasunarekin [14].

5.1 irudian ikusten den bezala, molde beroan (80°C) injektatutako materialaren T_g -a altuagoa da molde hotzean (20°C) injektatutakoarena baino. Izan ere, molde-temperatura handian injektatutako materiala motelago hozten da, hots, bere hozte-abiadura txikiagoa da; horrela, molde beroan injektatutako materialaren fase amorfoko polimero-kateek hobeto egituratzeko astia dute, eta beraz, beren trinkotasuna handiagoa da, eta bolumen askea txikiagoa [251]; areago, kristaltze-maila handiagoak erdiets daitezke [251, 255]. Horrek guztiak T_g -a handiagoa izatea ekar dezake [256]. Gure kasuan, bolumen askearen ekarpena determinatzeko materialaren dentsitate-neurketak egin dira, eta nahiz eta desberdintasun txikia ikusi den molde hotzean eta beroan injektatutako materialen artean, ikusi da molde beroan injektatutako laginen dentsitatea handiagoa dela (0,0015 g/cm³ handiagoa, zehazki). Dentsitate-aldaketa horren adierazgarritasuna propietate mekanikoei dagokien atalean eztabaidatuko da.

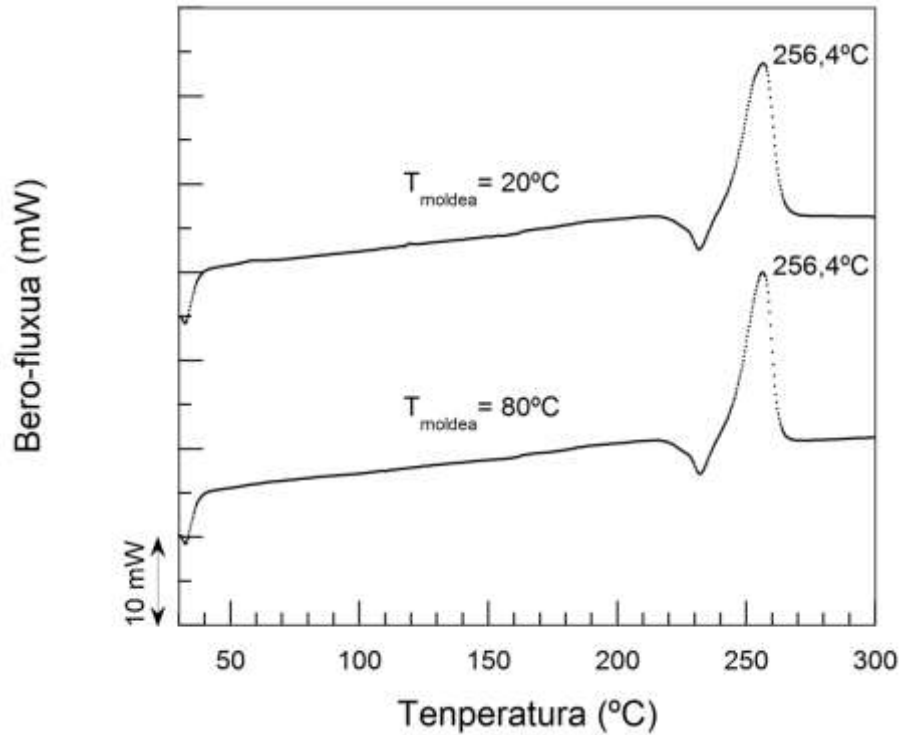
Bigarren mailako trantsizioa, aldiz, temperatura berdintsuan azaltzen da bi kasuetan. Izan ere, β trantsizioa, arestian aipatu bezala, fase amorfoko karbonilo-taldean mugimenduekin dago erlazionatuta, eta eskala horretako mugimenduetan, moldekatzeko erabilitako temperaturak ez du eraginik.



5.1 irudia. 20°C -tan eta 80°C -tan injektatutako PA410-aren $\tan \delta$ vs temperatura irudikapenak, DMAtik lortuak.

Moldearen tenperaturak PA410-aren ezaugarri kristalinoetan izan dezakeen eragina aztertzeko, 5.2 irudian 20°C -tan eta 80°C -tan injektatutako PA410-aren DSC termogramak aurkezten dira (lehen berotze-ekorketari dagozkionak). 5.1 taulan, berriz, horietatik ateratako parametro kalorimetrikoak aurkezten dira, hots, lehen berotze-ekorketari dagozkion urtze-tenperatura (T_m^1), urtze-entalpia (ΔH_m^1) eta kristaltze-maila (χ_c^1), zeinak injektatutako materialen benetako propietate termikoen adierazgarri diren.

Bi kasuetan urtze-gailur bat ikusten da 256°C inguruan, eta baita hotzeko kristaltze-gailur bat ere, 230°C inguruan. Materialak hotzeko kristaltze-gailurra aurkezteak adierazten digu molde-tenperatura zeinahi izanda ere PA410-ak moldean kristaltzen duena bere kristaltzeko ahalmenaren azpitik dagoela. Gainera, kristaltze-maila ere berdina da bi kasuetan.



5.2 irudia. DSCtik lortutako termogramak, 20°C eta 80°C-ko molde-temperaturan injektatutako PA410-arentzat. Kurbak ardatz bertikalean desplazatuta daude.

Molde-temperatura (°C)	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c^1 (%)
20	256,4	57,1	21,2
80	256,4	56,4	21,0

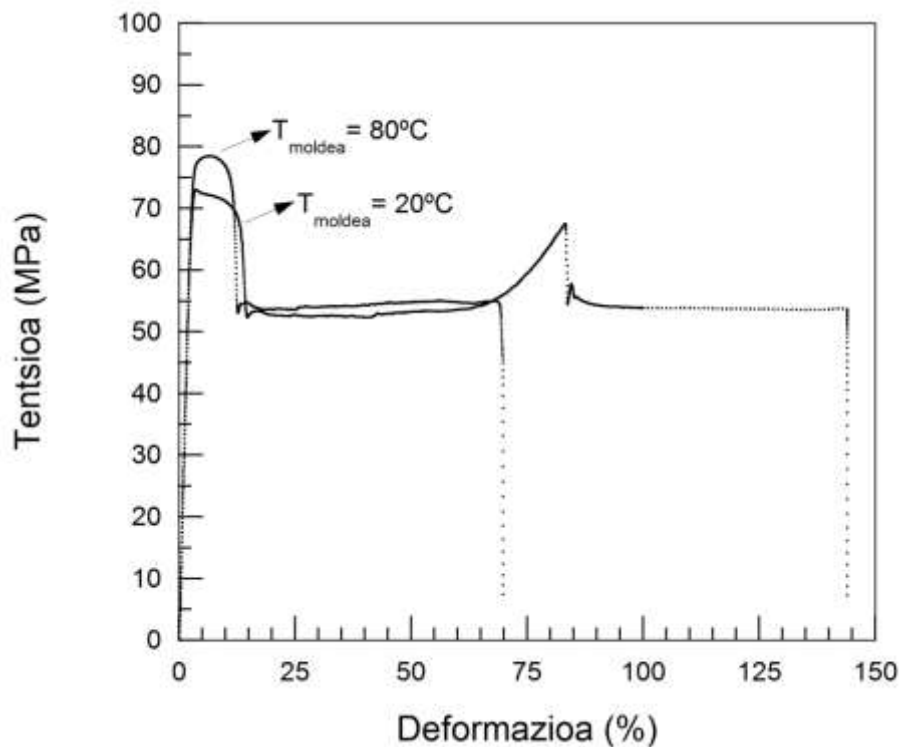
5.1 taula. Molde hotzean (20°C) eta molde beroan (80°C) injektatutako PA410-aren parametro kalorimetrikoak.

Jakina da polimero erdikristalinoen fase kristalinoaren ezaugarriak prozesatze-baldintzen menpekoak direla [251]. Horrela, molde-temperaturak eta, ondorioz, material urtuaren hozte-abiadurak kristaltze-mailan eragina izan dezake; hozte-abiadura zenbat eta handiagoa izan (hots, molde-temperatura zenbat eta baxuagoa izan), orduan eta txikiagoa da kristaltze-maila [255]. Hala ere, zenbait kasutan, ikusitako aldaketak oso txikiak dira, eta ezin dira aintzakotzat hartu [251]. Beraz, PA410-aren kasuan, esan daiteke molde-temperaturak eragina duela fase amorfoan; ez, ordea, fase kristalinoan.

Propietate mekanikoak

5.3 irudian, 20°C-tan eta 80°C-tan injektatutako PA410-aren tentsio-deformazio kurba erakusgarriak aurkezten dira, eta 5.2 taulan, berriz, horietatik lortutako propietate mekanikoak laburbiltzen dira.

Ikusten den bezala, molde beroan injektatutako materialak propietate mekaniko hobetuak aurkezten ditu: Young-en moduluari dagokionez, % 2,5 handiagoa da, eta pot-puntua % 12 handiagoa. Aitzitik, haustura-deformazioa % 53 murriztu da; hala ere, materialak oso deformagarria izaten jarraitzen du. Talkarekiko erresistentziari dagokionez, ez dago ia desberdintasunik bien artean: bi materialak era hauskorrean apurtzen dira, poliamidak material *pseudo-harikorrak* baitira [54] eta, beraz, hozkadurarekiko sentikortasuna aurkezten baitute.



5.3 irudia. 20°C-ko eta 80°C-ko molde-temperatura erabilita injektatutako PA410-aren tentsio-deformazio kurba erakusgarriak.

Molde hotzean eta molde beroan injektatutako materialen propietate mekanikoen arteko desberdintasun horiek ezin zaizkio fase kristalinoari egotzi, DSC-ko emaitzak ikusita kristal-egitura bi kasuetan antzekoa dela baitirudi. Hortaz, fase

amorfoa izan behar da propietate mekanikoen arteko desberdinasunaren erantzule.

Dentsitate-neurketen bidez ikusi da materialaren dentsitatea zertxobait handiagoa dela molde beroan injektatutako materialean. Dentsitate handiagoa erlazionatuta egon daiteke moduluaren eta pot-puntuaren balio handiagoeekin, hainbat lanetan ikusi den moduan [257-262]. Ikusitako dentsitate-aldaketa ($0,0015 \text{ g/cm}^3$, % 0,13) esanguratsua da, antza [257, 259-262]. Vallejo eta kolaboratzaileek [257], esaterako, PEI/PBT nahaste nahaskorrak aztertu zituzten konposizio-tarte osoan; $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ inguruko aldaketa maximoa ikusi zuten nahaste horien bolumen espezifikoan, dentsitatera bihurtuta $0,03 \text{ g/cm}^3$ inguruko aldaketa suposatzen duena, eta 900 MPa ingurukoa Young-en moduluan. Gure kasuan, $0,0015 \text{ g/cm}^3$ -ko igoera ikusi dugu dentsitatean, eta 70 MPa inguruko igoera Young-en moduluan. Ikusten den bezala, bi kasuetan ikusitako aldaketen magnitudeak konparagarriak dira.

Beraz, molde beroan injektatuta materialaren propietate mekanikoak hobeto direla ikusita, datozen ataletan aztertuko diren nanokonpositeak ere molde beroa erabilita injektatzea erabaki da, horrela propietate mekanikoak hobeto lortuko direlakoan.

Molde-temperatura (°C)	Young-en modulua (MPa)	Potentsioa (MPa)	Haustura-deformazioa (%)	Talkarekiko erresistentzia (J/m)
20	2780±40	71,5±1,1	148±30	31,7±1,3
80	2850±60	80,1±0,5	70±23	33,1±1,1

5.2 taula. Molde hotzean eta molde beroan injektatutako PA410-aren propietate mekanikoak.

5.1.2. Hezetasunaren eragina

Lehenago aipatu den moduan, urak efektu plastifikatzailea eragiten du poliamidetan [256]. Atal esperimentalean azaldu den bezala, giroko hezetasunak PA410-ean duen eragina aztertzeko, injektatutako trakzio- eta talka-probetak ingurune hezean jarri ziren. 90 eta 180 egunen buruan, probetak pisatu egin ziren, materialak xurgatutako hezetasunaren jarraipena egiteko asmoz. 90 egunen buruan, trakzio-probetek % 4,8ko igoera aurkeztu zuten pisuan, eta talka-probetek % 3,5ekoa. 180

egunen buruan, berriz, trakzio-probetek % 5,3koa, eta talka-probetek % 4,8koa.

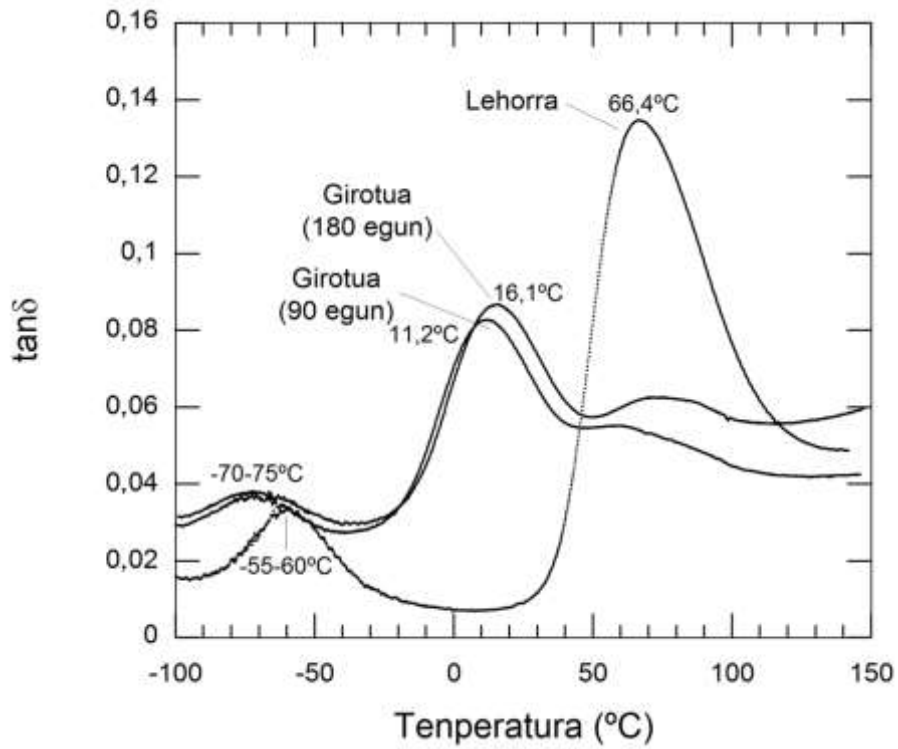
Fase-egitura

5.4 irudian, $\tan\delta$ temperaturaren aurrean irudikatuta ageri da PA410 lehorrarentzat eta 90 eta 180 egunez girotutakoentzat. PA410 lehorraren kasuan bi gailur ikusten dira, bata T_g -ari dagokiona (66,4°C-tan) eta bestea bigarren mailako trantsizioari (β trantsizioari) dagokiona (-56°C-tan). PA410 girotuen kasuan, berriz, gailur horiek tenperatura baxuagoetan azaltzen dira, 15°C eta -73°C inguruan, hurrenez hurren.

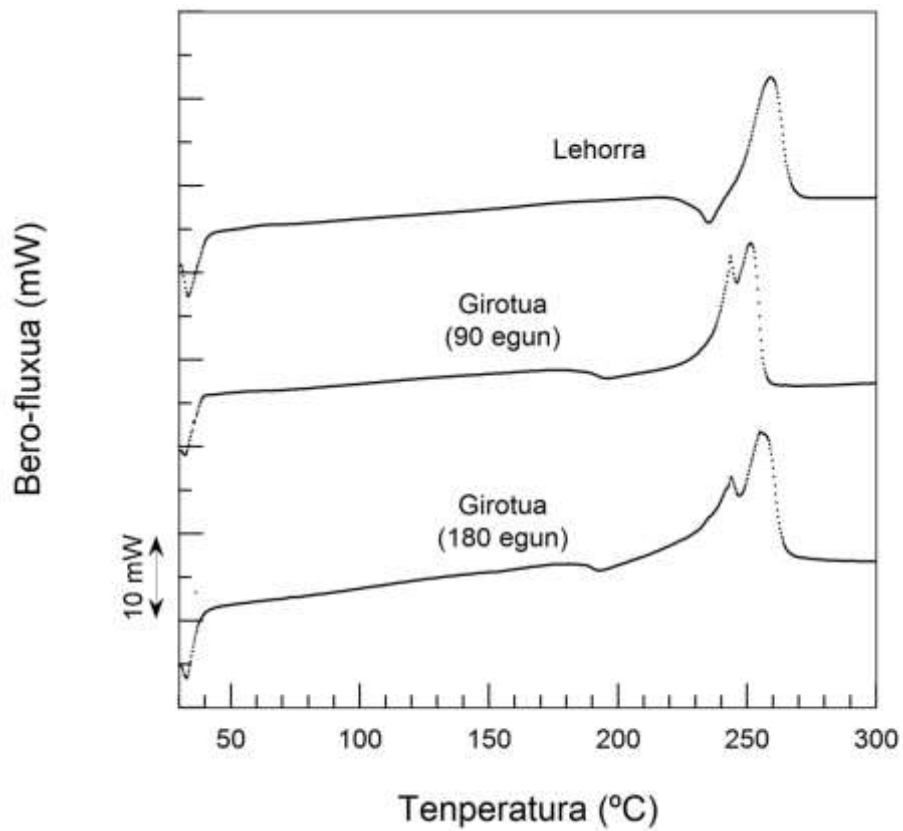
Beira trantsiziozko tenperaturan –eta β trantsizioan– bi efektu nagusik eragiten dute: batetik, giroko hezetasunak poliamidan eragiten duen efektu plastifikatzaileak (T_g -aren jaitsiera eragiten duena), eta bestetik, girotutako materialen kristaltze-mailak.

Lehenengoari dagokionez, jakina da urak efektu plastifikatzailea eragiten duela poliamidetan, eta haien T_g -a jaitsarazten duela [256, 263]. Gure kasuan, efektu plastifikatzaile hori oso nabaria da, girotutako materialen T_g -a askoz ere txikiagoa baita ($\approx 15^\circ\text{C}$) material lehorrarena baino ($\approx 66^\circ\text{C}$). Girotutako materialen arteko desberdintasuna txikia da (5°C eskas). Alabaina, 180 egunez girotutako materialaren T_g -a handiagoa da (16,1°C) 90 egunez girotutakoarena baino (11,2°C), eta hori, hasiera batean behintzat, harrigarria da; izan ere, 180 egunez girotutako materialak hezetasun gehiago xurgatu du girotik, eta horrek T_g -a are txikiagoa izatea eragin beharko luke. Emaizta hori azaltzeko bada kontuan hartu beharreko parametro bat: kristaltze-maila. Hala, PA410 lehorraren eta girotutakoen kristaltze-mailaren inguruko lehen aztarna 5.4 irudiko DMA kurbek beraiek ematen digute: beira-trantsiziozko gailurren intentsitateak ikusita aurrean daiteke kristaltze-maila handiagoa dela girotutako materialetan material lehorrean baino. Dena den, hori hobeto aztertuko da ondorengo paragrafoetan, DSCari dagokion atalean.

5.5 irudian DSCtik lortutako 1. berotze-ekorketari dagozkion termogramak irudikatu dira PA410 lehorrarentzat eta 90 eta 180 egunez girotutakoentzat. Haiei dagozkien parametro kalorimetrikoak 5.3 taulan laburbiltzen dira. Hozte-ekorketei dagokienez, ez da desberdintasun esanguratsurik ikusi hiruen artean.



5.4 irudia. PA410 lehorraren eta girotuaren termogramak, DMA bidez lortuak.



5.5 irudia. PA410 lehorraren eta girotuaren termogramak, DSC bidez lortuak. Kurbak ardatz bertikalean desplazatuta daude.

Material lehorrak urtze-gailur eta kristaltze hotzeko gailur bana aurkezten ditu. Girotutako materialek, aldiz, bi urtze-gailur aurkezten dituzte, eta ia ez dute kristaltze hotzeko gailurrik aurkezten. Bi urtze-gailur egoteak zera adierazten du: bi fase kristalino desberdin daudela materialaren baitan, hots, fase kristalino berri bat sortu dela girotzearen ondorioz. Kristaltze hotzeko gailurra desagertzeak, berriz, ondorengoa adierazten du: material girotuen kasuan, kristaltzeko gai den material ia guztia jadanik kristalduta dagoela berotze-ekorketa hasi aurretik. Alegia, material lehorren kasuan ez bezala, giro tenperaturan, material girotuak beraien T_g -az gaindiko tenperaturan daude, eta beraz, fase amorfoko makromolekulek mugikortasuna dute, eta egitura ordenatuetan antolatzeko eta kristalak osatzeko ahalmena dute, suberaketa-prozesu batean gertatzen den bezala. Horregatik, material girotuen kristaltze-maila, 5.3 taulan ikusten den moduan, material lehorrena baino handiagoa da, eta berotze-ekorketan ez dira gehiago kristaltzeko gai. Material lehorra, aldiz, injekziozko prozesatzean zehar ez da *ongi* kristaltzen, eta beraz, berotze-ekorketan, bere T_g -a gaindituta eta urtze-tenperaturara heldu aurretik, gehiago kristaltzen da (*hotzeko kristaltzea*), eta hotzeko kristaltze gailur bat aurkezten du [264, 265]. Era berean, 180 egunez girotutako materiala denbora gehiagoz *suberatu* denez, bere kristaltze-maila handiagoa da 90 egunez girotutakoarena baino, eta baita bere T_g -a ere.

Beraz, antza denez, xurgatutako hezetasun kantitate jakin batetik aurrera, PA410-aren T_g -an eragin kontrajarria duten bi efekturen arteko lehia gertatzen da: batetik, uraren efektu plastifikatzailea, fase amorfoan eragiten duena eta T_g -aren jaitziera eragiten duena, eta bestetik, kristaltze-mailaren handitzea, materialaren suberaketaren ondorio dena eta T_g -aren igoera eragiten duena. Dirudienez, PA410-aren kasuan, materiala luzaroan girotzen denean, bigarrena gailentzen da, eta beraz, kristaltze-mailan gertatutako aldaketak dira T_g -aren igoeraren erantzule. Beste era batera esanda, badirudi materiala urez *saturatu* egin dela, eta hortik aurrera kristaltze-mailak gobernatzen duela T_g -a.

PA410	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c^1 (%)
Lehorra	256,4	57,1	21,2
Girotua (90 egun)	243,4; 251,4	80,0	29,7
Girotua (180 egun)	243,7; 255,1	90,4	33,6

5.3 taula. PA410 lehorren eta girotuaren parametro kalorimetrikoak.

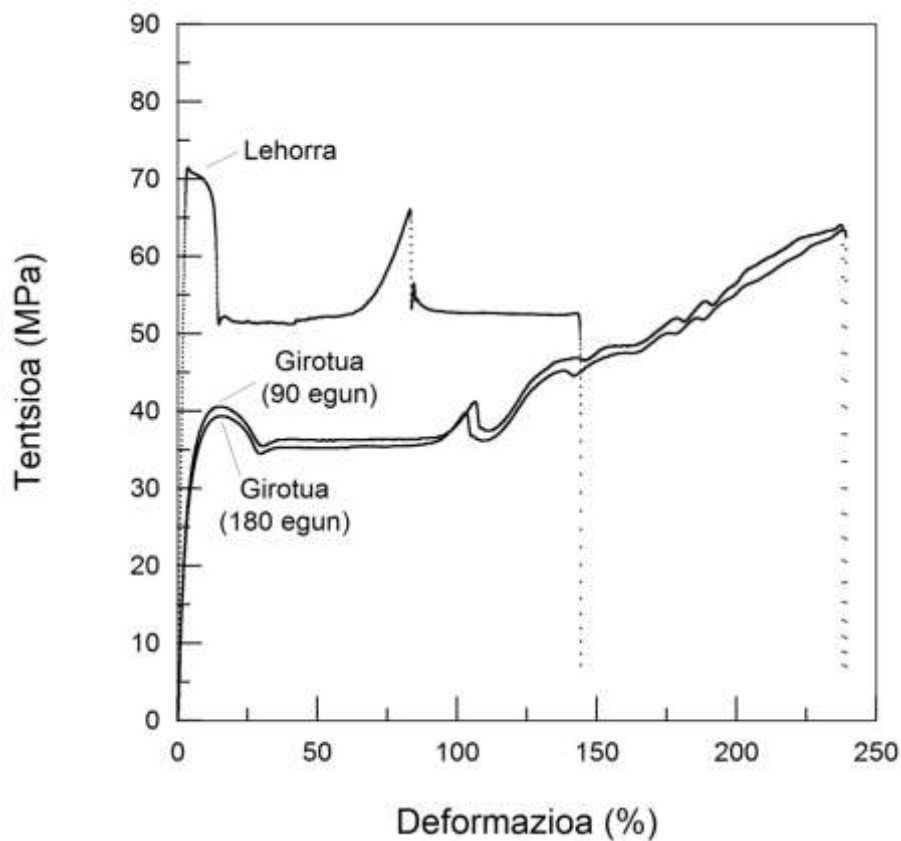
Propietate mekanikoak

5.6 irudian PA410 lehorren eta girotuaren tentsio-deformazio kurbak aurkezten dira; 5.4 taulan, berriz, haien propietate mekanikoak laburbiltzen dira. Ikusten den bezala, ageri-agerikoa da hezetasunak materialarengan duen efektu plastifikatzailea. Izan ere, 90 egunez girotutako materialak % 60ko jaitsiera aurkeztu du Young-en moduluan eta % 43koa pot-puntuan material lehorrekiko, eta % 61eko igoera haustura-deformazioan. 180 egunez girotutako materialak antzeko propietateak aurkeztu ditu. Ondorioz, ikusten da PA410 girotuaren trakzioko portaera mekanikoa ez dela ia aldatzen 90 egunez girotutako materialetik 180 egunez girotutakora.

Talkarekiko erresistentziari dagokionez (5.4 taula), desberdintasuna argia da: material lehorra era hauskorrean apurtzen da; 90 egunez girotutako materialak, berriz, talkarekiko erresistentzia handiagoa aurkezten du (% 56 handiagoa); azkenik, 180 egunez girotutako materiala material lehorra baino ia 8 bider erresistenteagoa da, eta 90 egunez girotutakoa baino ia 5 bider erresistenteagoa.

Talkarekiko erresistentziaren aldaketa horiek azaltzeko bi efektu hartu behar dira kontuan: batetik, fase amorfoaren plastifikazioa, eta bestetik, kristaltze-mailaren aldaketa. Girotutako PA410-a material lehorrekin konparatzen baldin badugu, garbi dago fase amorfo plastifikatuak, bere T_g -aren gainetik dagoenak, material lehorren plastifikatu gabeko fase amorfoarekin alderatuta, materiala askoz ere deformagarriago (eta, beraz, zailago) bilakatzen duela. Girotutako bi materialen arteko konparaketa, ordea, korapilatsuagoa da; izan ere, bi kasuetan dauzkagu bai plastifikatutako fase amorfo bat, bai fase kristalino bat, eta aldaketak, txikiak izan arren, bietan gertatzen

dira: plastifikatutako fase amorfoan, xurgatutako ur kantitatea desberdina delako, eta fase kristalinoan, bataren eta besteren kristaltze-mailak desberdinak direlako. Baldintza horietan, zaila da efektu bakoitzaren ekarpena zein den determinatzea. Hala ere, badirudi materialaren hauskor-deformakor trantsizioaren gertuko eremu batean gaudela, eta trantsizioaren hurbileko eremu horretan litekeena da fase amorfoan edo fase kristalinoan jazotako desberdintasun txikiek aldaketa benetan esanguratsuak eragitea talkarekiko erresistentzian eta, beraz, materialaren zailtasunean.



5.6 irudia. PA410 lehorren eta girotuaren tentsio-deformazio kurbak.

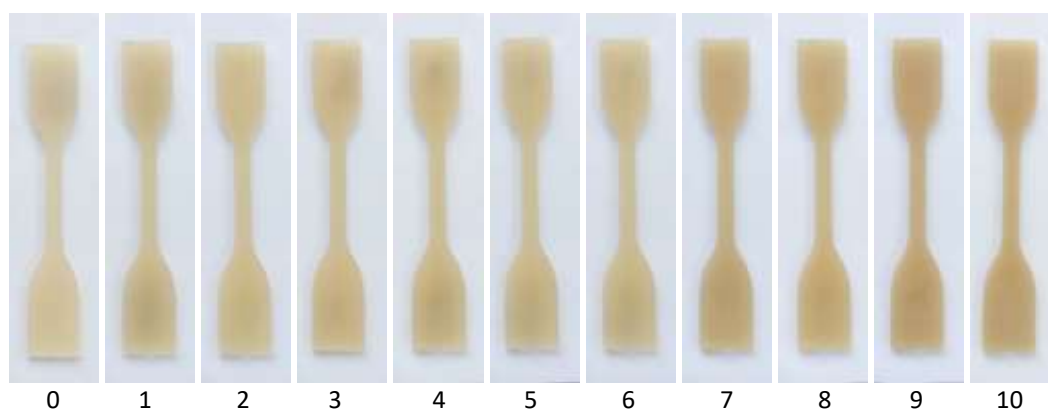
PA410	Young-en modulua (MPa)	Pot-tentsioa (MPa)	Haustura-deformazioa (%)	Talkarekiko erresistentzia (J/m)
Lehorra	2780±40	71,5±1,1	148±30	31,7±1,3
Girotua (90 egun)	1120±20	40,4±0,4	239±2	49,4±1,0
Girotua (180 egun)	1240±20	39,5±0,2	233±8	244±11

5.4 taula. PA410 lehorren eta girotuaren propietate mekanikoak.

5.1.3. PA410-aren birprozesatzea

Propietate optikoak

Atal honetan birprozesatze-ziklo batetik bestera PA410-aren probetek jasan duten kolore-aldaketa aztertu da. 5.7 irudian ikusten den bezala, material birjinaren probetek kolore horixka dute, eta zeharrargitsuak dira; 10. birprozesatze-zikloko probetek, aldiz, kolore hori ilunagoa dute, eta tarteko zikloei dagozkien probetek tarteko koloreak aurkezten dituzte. Oro har, esan daiteke materialak jasandako kolore-aldaketa ez dela oso handia. Estrusio bidez birprozesatutako PLAk ere portaera berbera aurkeztu du [20], baita injekzio bidez birprozesatutako PA6-ak ere [33, 34]. Alabaina, azken lan horretan ikusitako kolore-aldaketa oso handia izan zen, 10. zikloko materiala oso iluna baitzen. Hala ere, kontuan izan behar da injekzio bidez birprozesatutako materialek degradazio-maila handiagoa jasaten dutela estrusio bidez birprozesatutako materialek baino [20]. Poliamiden kasuan, kolore-aldaketa hori karbonilo- eta amina-taldean arteko erreakzioek birprozesatze-zikloetan zehar sortutako pirrolari egotzi izan zaio [33, 38, 39].



5.7 irudia. Ziklo bakoitzean lortutako probeten argazkiak.

Propietate termikoak

Beira-trantsiziozko tenperaturari dagokionez, ez da joera garbirik ikusi; 0. ziklotik 10. ziklora ez da aldaketa esanguratsurik igarri, nahiz eta tartean balioen gorabeherak ikusi diren. 10 birprozesatze-ziklo jasan ondoren T_g -an horren aldaketa txikia ikusita

esan daiteke materialak jasan duen degradazio-maila txikia dela. Bigarren mailako trantsizioan ere ez da aldaketa adierazgarri ikusi.

5.5 taulan birprozesatutako PA410-aren parametro kalorimetrokoak jasotzen dira: lehen berotze-ekorketari dagozkion urtze-tenperatura (T_m^1), -entalpia (ΔH_m^1) eta kristaltze-maila (χ_c^1), zeinak injektatutako materialen benetako propietate termikoen adierazgarri diren; hozte-ekorketako kristaltze-tenperatura (T_c) eta -entalpia (ΔH_c), eta bigarren berotze-ekorketari dagozkion urtze-tenperatura (T_m^2), -entalpia (ΔH_m^2) eta kristaltze-maila (χ_c^2), zeinak materialen propietate intrintsekoen adierazgarri diren.

Ziklo kopurua	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c^1 (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m^2 (°C)	ΔH_m^2 (J/g)	χ_c^2 (%)
0	254,1	54,2	20,1	223,9	-36,9	252,1	61,4	22,8
1	253,1	75,0	27,9	223,9	-46,2	252,4	77,8	28,9
2	253,1	65,0	24,2	224,9	-36,0	250,4	67,5	25,1
3	254,3	37,9	14,1	225,3	-22,9	255,1	39,7	14,8
4	251,7	37,5	13,9	225,9	-24,5	250,4	47,4	17,6
5	257,7	43,5	16,2	227,3	-22,1	253,7	46,3	17,2
6	252,0	44,0	16,4	225,3	-27,5	252,1	48,4	18,0
7	252,3	58,9	21,9	224,9	-34,7	251,4	63,8	23,7
8	252,1	59,6	22,2	225,3	-36,1	251,1	66,1	24,6
9	259,1	57,8	21,5	227,3	-30,0	255,4	56,1	20,9
10	254,4	64,8	24,1	224,9	-34,0	253,4	64,1	23,8

5.5 taula. DSC bidez lortutako parametro kalorimetrokoak.

5.5 taulan ikusten den bezala, hozte-ekorketako kristaltze-parametroei dagokienez, ez dirudi birprozesatze-zikloek eragin handirik dutenik materialean: kristaltze-tenperatura (T_c) ia konstante mantendu da, eta kristaltze-entalpiak (ΔH_c), gorabehera handiagoak aurkeztu baditu ere, ez du joera garbirik erakutsi. Hainbat egilek aipatu dute degradazioak eragindako polimero-kateen apurketaren ondorioz kristaltze-abiadura eta kristaltze-maila handitu egiten direla, kate txiekiek erraztasun handiagoa dutelako kristalak osatzeko [28, 35]. Dena den, kristaltze-zinetikan eragina izan dezaketen faktore gehiago ere badaude, besteak beste birprozesatze-ziklo batetik bestera urtu gabe gelditutako partikulek eragin dezaketen efektu nukleatzailea eta horren ondorio den esferuliten tamainaren txikitzea [33].

Urtze-parametroei dagokienez, lehenik eta behin, esan beharra dago urtze-

entalpiak kalkulatzekoan egiten den errore esperimentalak handia dela; izan ere, lehenago azaldu den moduan, PA410-ak kristaltze hotza aurkezten du justu urtu aurretik, eta bi prozesuak gainezari egiten direnez, zaila da biak ondo bereiztea. Hori argituta, lehen eta bigarren berotze-ekorketetan ikusten den joera antzekoa da: birprozesatze-zikloetan zehar urtze-tenperaturaren balioak (T_m) ia konstante mantentzen dira; kristaltze-mailan (χ_c), berriz, aldaketak ikusten dira. 1 eta 2 zikloetako materialek material birjinak baino kristaltze-maila handiagoa aurkezten dute; 3-6 zikloetako materialek, aldiz, txikiagoa, eta 7-10 zikloetakoek, berriz, material birjinarenaren antzekoa. Hortaz, 10 birprozesatze-ziklo jasan ondoren, kristaltze-mailari dagokionez, aldaketa ez da oso esanguratsua.

Kristaltze-mailan ikusten diren aldaketak materialaren degradazioaren baitan argitu daitezke: birprozesatze-zikloen joanean polimero-kateak apurtu egiten dira, eta sortzen diren kate txikiago horiek mugikortasun handiagoa dutenez egoera urtuan, kristal-egiturak osatzeko erraztasun handiagoa dute. Hortaz, kristal kopurua handitu egiten da, eta horrekin batera, kristaltze-maila [30, 35]. Hala ere, beste fenomeno bat ere gerta daiteke, Lozano-González eta kolaboratzaileek ikusi zuten bezala [33]; alegia, kateak, apurtu aurretik, saretzea, eta ondorioz, pisu molekularra, txikitu ordez, handitzea, baldin eta hori baldin bada kateen degradazio-mekanismo nagusia.

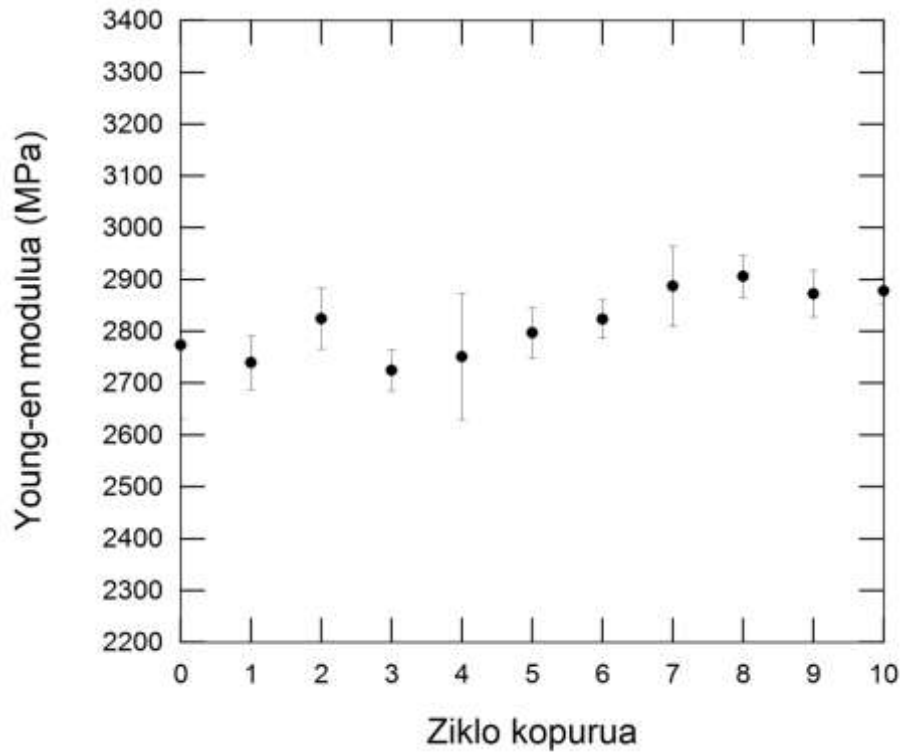
Lan honetan ez da pisu molekularren bilakaera aztertu, eta birprozesatze-zikloetan zehar gerta daitekeen degradazioari buruzko informazioa propietate mekanikoen neurketari esker lortuko dugu.

Propietate mekanikoak

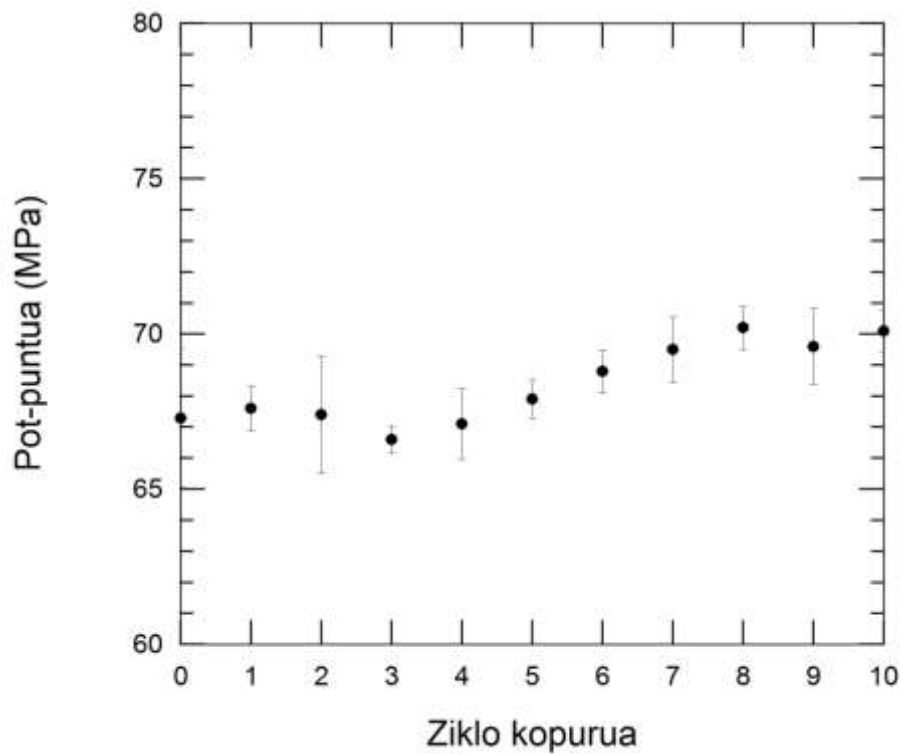
5.8, 5.9 eta 5.10 irudietan 10 birprozesatze-ziklo jasandako PA410-aren elastikotasun moduluak, pot-tentsioa eta deformatagarritasuna aurkezten dira, hurrenez hurren. 5.6 taulan aipatutako parametroen balioak jasotzen dira.

5.8 irudian eta 5.6 taulan ikusten den bezala, ziklo kopurua handitu ahala, moduluak goranzko joera du, bereziki 5-10 zikloetan, nahiz eta aldaketak oso txikiak diren. Hots, 0-4 zikloetako balioak ia berdinak dira, eta 5-10 zikloetan ikusten den

igoera oso txikia da.



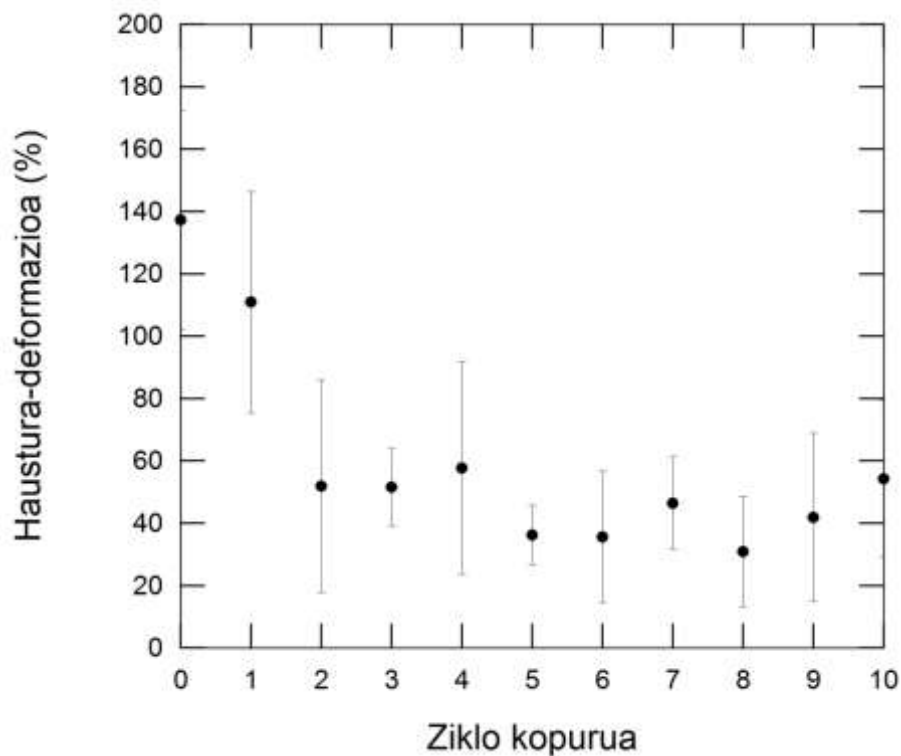
5.8 irudia. PA410-aren Young-en modulua, ziklo kopuruaren aurrean irudikatuta.



5.9 irudia. PA410-aren pot-puntua, ziklo kopuruaren aurrean irudikatuta.

5.9 irudian ikusten den moduan, pot-tentsioak aurkezten duen joera Young-en moduluarenaren oso antzekoa da. Hori da, hain zuzen ere, portaerarik ohikoena [266], deformazio txikiko propietateak baitira biak ala biak [257].

Deformagarritasunari dagokionez, birprozesatze-zikloetan aurrera egin heinean, haustura-deformazioaren balioak txikituz joan dira (5.10 irudia). Trakzio bidez aztertu diren propietateen artean aldaketa handiena erakutsi duena izan da, zalantzarik gabe: jaitsierarik handiena 0. ziklotik 2. ziklora ikusten da, deformagarritasuna % 140 ingurutik % 50 ingurura jaisten baita; 2-10 zikloetako materialek, balioetan gorabehera batzuk aurkezten badituzte eta, oro har, beheranzko joera aurkezten badute ere, antzeko balioak aurkezten dituzte.



5.10 irudia. PA410-aren haustura-deformazioa, ziklo kopuruaren aurrean irudikatuta.

Esan bezala, lehenengo bi birprozesatze-zikloetan deformagarritasunaren murrizketa oso nabarmena izan da. Baliteke joera hori pisu molekularren galera handiena hasierako ziklo horietan gertatzearen ondorio izatea. Bestalde, lehenago aipatu den moduan eta 5.5 taulan ikusten den moduan, 1. eta 2. zikloetako materialen

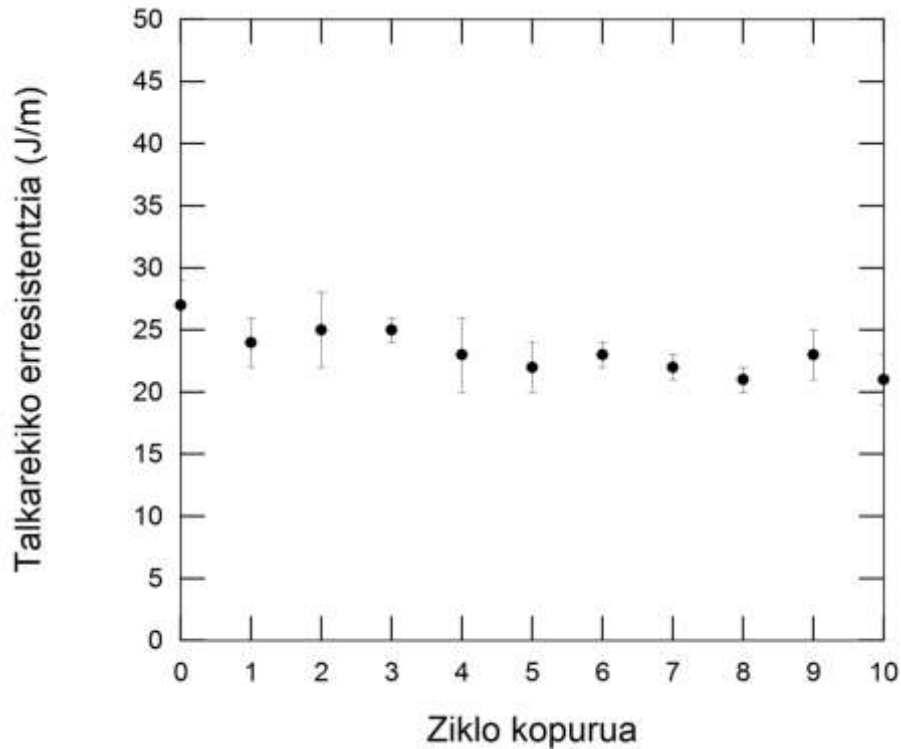
kristaltze-maila handiagoa da material birjinarena baino. Jakina da kristaltze-mailaren handitzeak eta pisu molekularren jaitzierak kontrako efektua eragiten dutela elastikotasun moduluan, Botta eta kolaboratzaileek frogatu zuten moduan [28]. Hortaz, baliteke 1. eta 2. zikloetan kristaltze-mailak polimero-kateen apurketaren eragina konpentsatzea, eta horregatik aldaketa esanguratsurik ez igartzea modulu elastikoan. Areago, badirudi 2. zikloan kristaltze-mailak gainditu egiten duela kateen apurketaren eragina, modulua zertxobait handiagoa baita kasu horretan.

Bigarren ziklotik aurrera, Young-en moduluaren (eta pot-puntuaren) balioek kristaltze-mailaren antzeko joera erakusten dute. Deformagarritasunari dagokionez, 2-10 zikloetan beheranzko joera mantentzen bada ere, balioak berdintsuak dira, % 50 ingurukoak, zehazki. Emaitza horiek adierazten digute 2. birprozesatze-ziklotik aurrera degradazioaren ondoriozko kristaltze-zinetikaren erraztea dela gailentzen den faktorea, polimero-kateen apurketaren kontra, beharbada 2. ziklotik aurrera kateak ez direlako hainbeste apurtzen. Horregatik, 2-10 zikloetan, kristaltze-maila pixkanaka handitzen doan hein berean handitzen dira Young-en modulua eta pot-puntua, eta haustura-deformazioa, aldiz, jaitzi. Hala ere, azpimarratu beharra dago aipatutako propietate mekanikoetan ikusten diren aldaketak, deformagarritasuna salbu, oso txikiak direla. Era berean, aipagarria da, deformagarritasunari dagokionez, 10 birprozesatze-ziklo jasan ondoren materialak deformagarria izaten jarraitzen duela. 2-10 zikloetako materialei dagozkien balioen artean aldaketak badaude, nahiz eta txikiak izan, eta horien arrazoia ondorengoa izan daiteke: degradazioaren ondorioz apurtutako polimero-kateetatik sortutako zatikien tamaina eta kopurua homogenea ez izatea.

5.11 irudian 10 birprozesatze-ziklo jasan dituen PA410-aren talkarekiko erresistentzia irudikatzen da. 5.7 taulan talkarekiko erresistentziaren balioak jasotzen dira.

Ziklo kopurua	Modulua (MPa)	Pot-tentsioa (MPa)	Haustura-deformazioa (%)
0	2770±140	67,3±2,2	137±35
1	2740±50	67,6±0,7	111±35
2	2830±60	67,4±1,9	52±34
3	2730±40	66,6±0,4	52±12
4	2750±120	67,1±1,1	58±34
5	2800±50	67,9±0,6	36±10
6	2820±40	68,8±0,7	36±21
7	2890±80	69,5±1,1	46±15
8	2910±40	70,2±0,7	31±18
9	2870±40	69,6±1,2	42±27
10	2880±30	70,1±0,7	54±25

5.6 taula. 10 zikloetako modulua, pot-tentsioa eta haustura-deformazioaren balioak.



5.11 irudia. PA410-aren talkarekiko erresistentzia, ziklo kopuruaren aurrean irudikatuta.

5.7 taulan ikusten den moduan, talkarekiko erresistentziaren balioek behar bezainko joera aurkezten dute birprozesatze-ziklo kopuruarekin, nahiz eta aldaketak ez diren esanguratsuak. Izan ere, kontuan izan behar da material birjina ere era hauskorrean apurtzen dela.

Hainbat ikerlanek frogatu dute birprozesatzeak eragin negatiboa duela talkarekiko erresistentzian [29, 33, 35]. Alde batetik, degradazio-mekanismo nagusia makromolekulen apurketa denean, horrek eragiten duen kristaltze-mailaren handitzeak talkarekiko erresistentzia txikitzea dakar [35], eta bestetik, efektua berdina da degradazio-mekanismo nagusia kateen birkonbinatzea edo saretzea denean, pisu molekularren handitzeak ere talkarekiko erresistentzia jaisteak eragiten baitu [33]. Hortaz, bi faktoreek eragin negatiboa dute talkarekiko erresistentzian.

Ziklo-kopurua	Talkarekiko erresistentzia (J/m)
0	27±2
1	24±2
2	25±3
3	25±1
4	23±3
5	22±2
6	23±1
7	22±1
8	21±1
9	23±2
10	21±2

5.7 taula. PA410-aren talkarekiko erresistentziaren balioak, ziklo bakoitzerako.

Atal amaierako ondorioak

Horrenbestez, 5.1. atal honen laburpen gisa esan dezakegu bai molde-tenperaturak, bai giroko hezetasunak, bai birprozesatzeak eragina dutela PA410-aren bukaerako propietate termiko zein mekanikoetan.

Molde tenperaturari dagokionez, molde-tenperatura altuak erabiltzeak hobetu egiten ditu injektatutako PA410-aren T_g -a, Young-en modulua eta pot-tentsioa. Deformagarritasuna txikiagoa da molde hotzean injektatutako materialarena baino; hala ere, oso deformagarria izaten jarraitzen du. Talkarekiko erresistentzian eta parametro kalorimetrikoetan, aldiz, ez da molde-tenperaturaren eragin esanguratsurik nabaritu.

Hezetasunari dagokionez, PA410-ak giroko hezetasuna xurgatzen du. Horrek efektu plastifikatzailea eragiten du materialean: T_g -a, Young-en modulua eta pot-tentsioa nabarmen jaisten dira; deformagarritasuna eta talkarekiko erresistentzia, aldiz, handitu egiten dira. Materialaren kristaltze-maila ere handitu egiten da, bereziki materiala denbora luzez girotzen bada.

Birprozesatzeari dagokionez, PA410-a degradatu egiten da birprozesatze-zikloen ondorioz, baina degradazioaren ondoriozko propietateen galera ez da oso handia; hamar birprozesatze-zikloren ondoren, materialaren propietateak gutxi gorabehera mantendu egiten dira. Beraz, emaitzak onak dira, eta PA410-aren birziklatze mekanikoa bideragarria dela adierazten digute.

5.2. PA410-ean oinarritutako karbono-nanokonpositeak

Dagoeneko aipatu den bezala, karbono-nanokargetan oinarritutako Nk-ak, orokorrean, eta bereziki poliamida-matrizeetan oinarritutakoak, potentzial handiko materialak dira hainbat aplikaziotarako. Atal honetan PA410/GR eta PA410/CNT Nk-ak aztertuko dira. PA410/CNT Nk-en kasuan, bi faktore nagusiren eragina aztertuko da bukaerako materialaren propietateetan: batetik, erabilitako CNTen forma-faktorearena, eta bestetik, Nk horiek prestatzeko erabilitako metodoarena (hots, CNTak hauts moduan edo masterbatch moduan gehitzearena).

5.2.1. PA410/GR nanokonpositeak

Azpiatal honetan, PA410/GR Nk-ak aztertuko dira. Atal esperimentalean deskribatzen dira horiek prestatzeko erabilitako grafenoaren ezaugarriak eta prozesatze-baldintzak. Nk horien fase-egitura, nanoegitura eta propietate elektriko zein mekanikoak aztertuko dira.

Fase-egitura

5.8 taulan PA410/GR Nk-en T_g balioak azaltzen dira, DMA erabiliz $\tan\delta$ vs temperatura irudikapenetatik lortutakoak. Ikusten den bezala, ez zen aldaketa handirik ikusi matrizearen beira-trantsiziozko tenperaturan GRa gehitu ondoren; igoera txiki bat, beharbada, esanguratsua izateko muga-mugan dagoena. Zenbait ikerlanetan ikusi da grafeno-erako egiturek matrize polimerikoen T_g -a igoarazi egiten dutela fase amorfoko makromolekulen mugimendua oztopatzen dutelako [267, 268]; hala ere, gehienetan T_g -a berdintsu mantentzen da grafenoa gehitutakoan [107, 269-271].

PA410/GR konposizioa	T_g (°C)
100/0	72,8±0,9
99,5/0,5	74,1±1,3
99/1	73,1±0,1
98,5/1,5	74,6±0,2
98/2	74,0±0,7
96/4	75,4±0,4
94/6	74,8±0,6
92/8	74,2±1,1

5.8 taula. PA410/GR Nk-en T_g balioak.

5.12 irudian PA410/GR Nk-en hozte-ekorketak aurkezten dira, DSC bidez lortuak, eta 5.9 taulan, berriz, Nk horien parametro kalorimetrikoak: lehen berotze-ekorketari dagozkion urtze-temperatura (T_m^1), urtze-entalpia (ΔH_m^1) eta kristaltze-maila (χ_c^1), eta hozte-ekorketako kristaltze-temperatura (T_c).

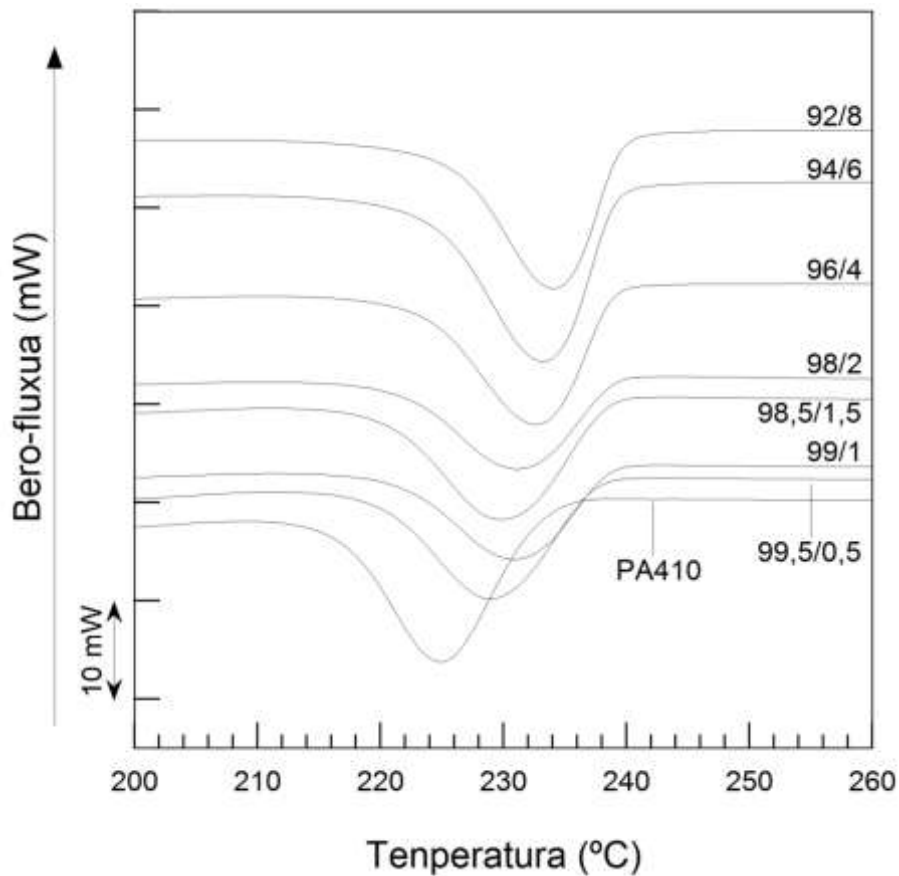
Ikusten den moduan, kristaltze-temperatura (T_c) igo egiten da GRa gehitutakoan. Gainontzeko parametroak (urtze-temperatura, -entalpia eta kristaltze-maila) berdintsu mantentzen dira, hots, GRak ez dauka eragin esanguratsurik PA410-aren urtze-parametroetan.

Ikusi da nanopartikula inorganikoen presentziak bi efektu kontrajarri eragiten dituela matrize polimerikoaren kristaltze-prozesuan [79, 272]: batetik, matrizean nanopartikulak sartzeak nukleazio-abiadura bizkortu dezake nukleazio heterogeneoa dela medio, zeinak T_c igotzea ekarriko lukeen [272]; bestetik, hazkunde-abiadura moteldu dezake polimero-kateen mugikortasuna oztopatzen dutelako, zeinak T_c jaistea ekarriko lukeen [272]. Esan bezala, kristaltze-prozesuan eta -mailan efektu kontrajarria duten bi faktore dira, beraz, kristaltzearen joera orokorra bata edo bestea izango da, gailentzen den prozesua zein den.

Printzipio horretan oinarrituta, hain zuzen, Meng eta kolaboratzaileek [79] egiaztatu zuten nanopartikulen dispertsio-maila zenbat eta hobeia izan, orduan eta altuagoa dela T_c (nukleazio heterogeneoagatik) eta, halaber, nanopartikulen eta matrizearen arteko elkarrekintza-maila zenbat eta hobeia izan, orduan eta txikiagoa

dela kristaltze-maila (oztopatze-efektuagatik).

Kasu honetan, badirudi GR geruzek nukleatzaile heterogeneo gisa jokatzen dutela, hots, efektu nukleatzailea dutela PA410-ean, bere T_c igoarazi egiten baitute. Antzeko emaitzak ikusi dira beste hainbat ikerlanetan [107, 270, 273], PA6, PBS eta PCL matrizeekin, hurrenez hurren. Hala ere, kristaltze-maila nahiko konstante mantentzen da. Antza denez, GRaren dispertsio- eta elkarrekintza-mailak nahiko onak dira arestian aipatutako oztopatze-efektua eragiteko kristaltze-prozesuan, eta horregatik kristaltze-maila ez da handitzen nanokarga gehitutakoan. Beste lan batzuetan ere ikusi da GRak T_c igoarazi arren urtze-parametroetan eraginik ez izatea [273].



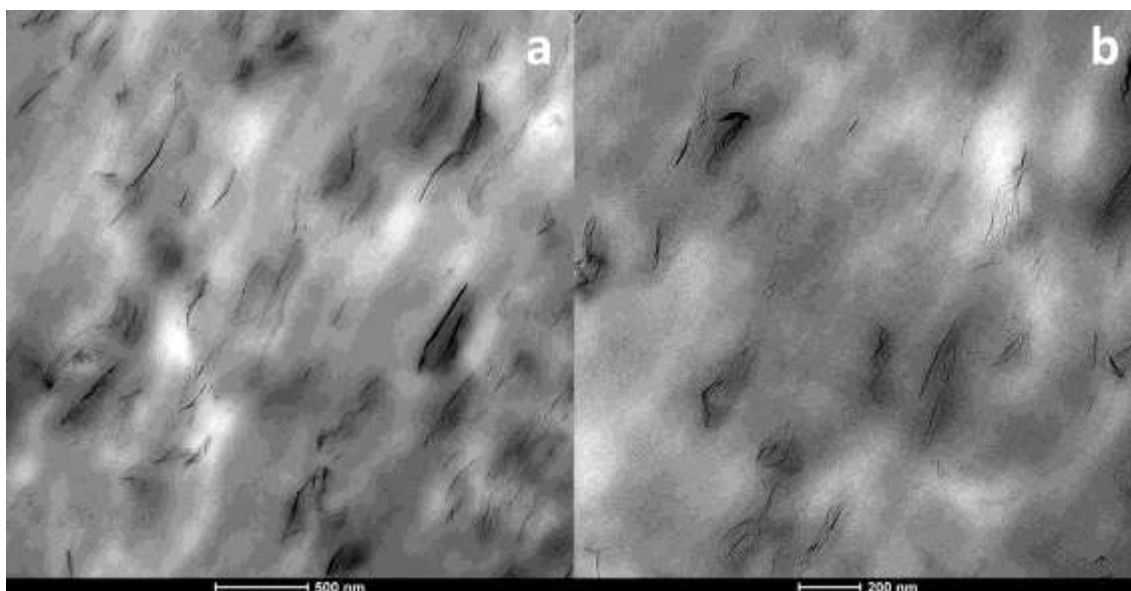
5.12 irudia. PA410/GR Nk-en DSCko hozte-ekorketak. Kurvak ardatz bertikalean desplazatuta daude.

% GR	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c^1 (%)	T_c (°C)
0	254,1	57,3	21,3	224,9
0,5	255,4	59,6	22,2(22,3)	228,9
1	252,7	53,9	20,0(20,2)	231,3
1,5	255,7	54,4	20,2(20,5)	229,9
2	254,1	55,8	20,7(21,2)	231,6
4	252,7	56,9	21,1(22,0)	232,6
6	251,1	54,0	20,1(21,4)	233,3
8	254,1	56,4	21,0(22,8)	234,3

5.9 taula. PA410/GR Nk-en parametro kalorimetrikoak. Parentesi arteko balioak normalizatuak daude Nk-etako PA410-aren pisu frakzioarekiko.

Nanoegitura

Grafenoaren dispersio-maila determinatzeko TEM mikroskopia erabili zen. 5.13 irudian 96/4 PA410/GR Nk-aren TEM mikrografiak aurkezten dira, handipen desberdinetan. Grafeno geruzak matrizean nahiko ondo sakabanatuak daudela ikusten da, nahiz eta agregatu txiki batzuk ere badauden. Geruzetako asko isolaturik agertzen dira, banakako geruza moduan, eta horrek dispersio-maila ona dela adierazten du. Bestalde, badirudi gehienbateko orientazioa dagoela, fluxuaren norabidean, hain zuzen ere.



5.13 irudia. PA410/GR Nk-en 96/4 konposizioaren TEM mikrografiak, a) x14500 handipenarekin eta b) x25000 handipenarekin.

Polimero/GR nanokonpositeetan, grafeno-geruzak agregatuta, matrizean tartekatuta edo erabat esfoliatuta ager daitezke. Hori hainbat faktoreren arabera izango da, hala nola matrizearen beraren izaera, Nk-en GR edukia eta erabilitako prozesatze-baldintzak [274].

Jin eta kolaboratzaileek antzeko nanoegitura ikusi zuten egoera urtuan prozesatutako PA11/GR eta PA12/GR Nk-etan [275], non GR geruzak nahiko ongi dispersatuak agertzen baitziren –nahiz eta 10-30 nm-ko lodierako zenbait agregatu ere bazeuden–, eta fluxuaren norabidean orientatuak. Aranburu eta kolaboratzaileek egoera urtuan prozesatutako bioTPU/GR Nk-ak aztertu zituzten [271], eta lan honetan erabili den grafeno berbera erabili bazuten ere (hots, 1-2 geruzako grafeno hedatua), lortutako dispersio-maila ez zen espero zitekeena bezain ona izan; agregatu handi samarrak ikusi zituzten, hau da, ez zuten GRaren erabateko esfoliazioa lortu. Bestalde, GR geruzak fluxuaren norabidean orientatuta agertzen zirela ikusi zuten. Mittal eta kolaboratzaileek [276] ikusi zuten egoera urtuan prozesatutako eta hainbat matritzetan oinarritutako grafeno-nanokonpositeen artean, poliamida bat zela, hain zuzen ere, GRaren dispersio-maila onena aurkezten zuena, esfoliazio-maila altua eta banakako GR xafla kopuru handia aurkeztu baitzituen, eta propietate horiek GRaren eta matrizearen arteko elkarrekintza-mailaren arabera zirela.

Horrenbestez, era honetako nanoegiturak –alegia, fluxuaren norabidearekiko orientazioa eta hainbat tamainatako agregatuak zein banakako GR xaflak konbinatzen dituztenak– arruntak dira egoera urtuan prozesatutako grafeno-nanokonpositeetan [277-279]; izan ere, batetik, egoera urtuan prozesatzean matrizeak likatasun handia du, eta horrek GRaren erabateko esfoliazioa eragozten du [277], eta bestetik, estrusioan zein injekziozko moldekatzean fluxu-norabidea oso nabarmena da, eta horrek nanokargaren orientazioa errazten du [279].

Propietate elektrikoak

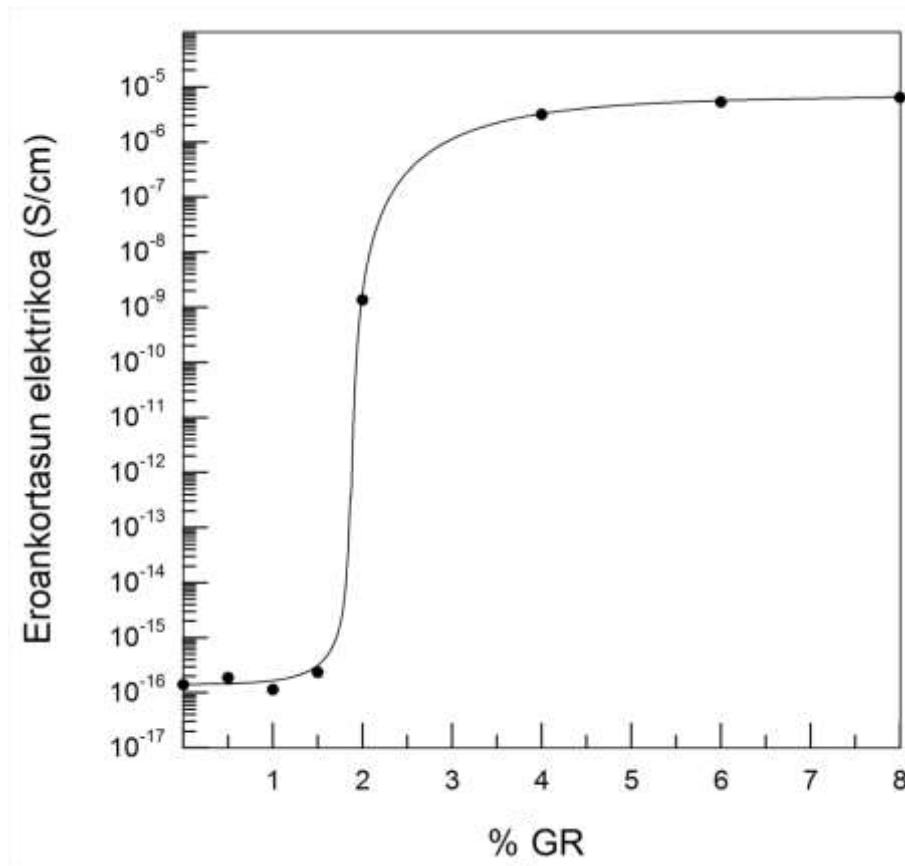
5.14 irudian PA410/GR Nk-en eroankortasun elektrikoa aurkezten da, GR edukiaren aurrean irudikatuta. Ikusten den bezala, eroankortasun elektrikoa igo egiten da GR edukiarekin (10 hamarkada inguru), eta perkolazio elektrikoko kontzentrazioa %

1,5 eta % 2 GR edukien artean dago. Perkolazio elektrikoko kontzentrazioa edo p_c kalkulatzeko atal esperimentalean azaldutako prozedura jarraitu da, eta lortutako balioa % 1,99 izan da.

Literaturan asko dira egoera urtuan prozesatutako PA/GR sistemen propietate elektrikoak aztertu dituzten ikerlanak. Mayoral eta kolaboratzaileek [107], esate baterako, PA6/GnP Nk-ak aztertu zituzten, eta ikusi zuten perkolazio-ataria % 10-15 tartean zegoela (pisuan); Steurer eta kolaboratzaileek, berriz, PA6/RGO Nk-ak aztertu zituzten [108], eta ikusi zuten p_c -a % 7,5ekoa zela (pisuan). Zenbait kasutan, nanopartikulen dispertsio- eta esfoliazio-maila oso onak lortu direnean, egoera urtuan prozesatuta ere perkolazio-atari baxuak ikusi dira, beste teknika batzuekin lortzen direnen antzekoak. Adibidez, Yan eta kolaboratzaileek [109] ikusi zuten PA12/GR Nk-etan perkolazio-ataria % 0,3 bolumen-kontzentrazioarekin erdiesten zela, eta $6,7 \cdot 10^{-2}$ S/m-ko eroankortasun elektrikoaren balio maximoa neurtu zuten.

Era berean, bestelako matrizeetan oinarritutako eta egoera urtuan prozesatutako Nk-en kasuan, antzeko emaitzak ikusi dira. Aranburu eta kolaboratzaileek aztertutako bTPU/GR Nk-en kasuan [271], adibidez, perkolazio-ataria % 3,21 GR edukiarekin erdiesten zen Tesi honetan erabili den grafeno berbera erabilia, eta balio hori % 1,99raino jaisten zen GRa likido ionikoarekin eraldatuta. Kalaitzidou eta kolaboratzaileek PP/xGnP Nk-ak aztertu zituzten [280], eta perkolazio-ataria % 7 bolumen-kontzentrazio inguruan erdietsi zen. Kumari eta kolaboratzaileek PBS/GR Nk-ak aztertu zituzten [270], eta ikusi zuten p_c -a % 2-5 ingurukoa zela pisuan; hala ere, balio horiek gainazal-eroankortasunari dagozkio, eta ez bolumen-eroankortasunari, gure kasuan bezala. Zhou eta kolaboratzaileek PP/GnP Nk-ak aztertu zituzten [281], eta ikusi zuten p_c -a % 7-10 ingurukoa zela pisuan.

Ondorioz, lan honetan ikusitako p_c -a nahiko baxua da egoera urtuan prozesatutako antzeko sistemekin konparatuta, eta hori, seguruenik, lortutako dispertsio- eta esfoliazio-maila onagatik da.



5.14 irudia. PA410/GR Nk-en eroankortasun elektrikoa. Kalkulatutako p_c -ren balioa % 1,99 da.

Propietate mekanikoak

5.10 taulan PA410/GR Nk-en zenbait propietate mekanikoren balioak jasotzen dira, hain zuzen Young-en moduluarenak, trakzioarekiko erresistentziarenak eta haustura-deformazioarenak. 5.15 irudian PA410/GR Nk-en Young-en moduluak irudikatu dira GR edukiaren aurrean.

Ikusten den bezala, eta ondo dispertsatutako GRekin indartutako Nk-etan espero den moduan, zurruntasuna handitu egiten da GR edukia handitu ahala. Hau da, grafenoa gehitzeak Young-en moduluaren igoera lineala eragiten du, % 8 GR edukiarekin % 31ko igoera, hain zuzen, matrize puruarekiko. Antzeko emaitzak ikusi dira egoera urtuan prozesatutako eta PA6-an oinarritutako beste hainbat Nk-etan ere: Steurer eta kolaboratzaileek [108] ikusi zuten PA6-ari % 10 grafeno gehituta Young-en moduluak % 47,3 handitzen zela; Thanh eta kolaboratzaileek [112] ikusi zuten PA6-ari % 3 grafeno-ganogera (GnP) gehituta Young-en moduluak % 17,2 handitzen zela; Zang

eta kolaboratzaileek [111] ikusi zuten PA6-ari karbono-zuntz eta grafeno nahaste bat gehituta (% 13 pisu-ehunekotan) Young-en modulua % 42,3 handitzen zela.

Nanopartikulekin indartutako sistemetan, oro har, interfaseko azalera eta fase sakabanatuaren bolumenaren arteko erlazioa oso handia da. Horrek erraztu egiten du faseen arteko elkarrekintza [182] eta, horrenbestez, baita energia mekanikoaren transferentzia ere matrize polimerikotik modulu altuko nanokargara [282]. Ondorioz, Young-en modulua igoera orokorra gertatzen da [282]. Bestalde, kontuan izan behar da era honetako materialetan nanokarga-kontzentrazioa oso txikia izan ohi dela; beraz, Young-en modulua igoera ezin zaio nanokargaren modulu altuari egotzi soil-soilik [282]; nanopartikulek, horrez gain, matrizean ongi sakabanatuta daudenean, polimero-kateen mugikortasun molekularra murriztu egiten dute [267, 282], eta horrek Young-en modulua igoera eragiten du [16, 182, 282]. Grafenoaren kasuan ere horixe gertatzen da [88, 267].

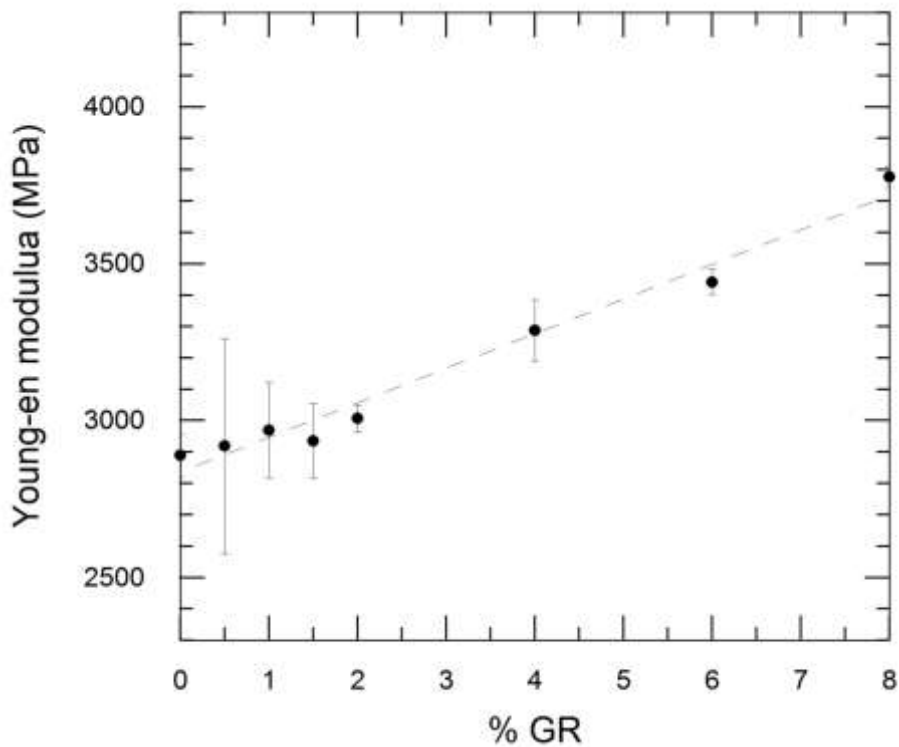
Hala ere, zurruntasunean ikusitako hobekuntza horiek guztiak ez dira espero zitezkeenak bezain handiak, kontuan hartuta GRa existitzen den materialik sendoena dela [110]. Konparazio batera, Mittal eta kolaboratzaileek aztertutako PA1010/GR Nk-etan [276] Young-en modulua % 80 handitzen zen % 5 GR gehitutakoan; Tesi honetan, berriz, % 6 GR edukiarekin Young-en modulua igoera % 19koa izan da. Desberdintasuna agerikoa da, beraz. Esan beharra dago, halaber, Mittal eta kolaboratzaileek erabilitako PA1010-aren Young-en modulua nabarmen txikiagoa zela Tesi honetan erabili den PA410-arena baino.

Bibliografiaren arabera, grafeno-erako nanopartikulek matrize polimerikoetan eragiten duten zurruntzea hainbat faktoreren menpekoa da, hala nola dispertsio-maila, forma-faktorea, kontzentrazioa edo interfaseko elkarrekintza-maila [88]. Hori dela eta, literaturan aurki daitezkeen Young-en modulua hobekuntzak oso desberdinak dira, eta oso tarte zabala barne hartzen dute. Egoera urtuan prozesatutako hainbat polimero/GR Nk aztertu dituzten ikerlanetan [274, 276] frogatu da polimeroaren izaerak, polimeroaren eta nanokargaren polaritateen bat etortzeak zein prozesatze-baldintzek eragina dutela grafenoaren dispertsio-mailan, eta beraz, propietateen

hobekuntzan [274, 276]. Arestian aipatutako Mittal eta kolaboratzaileen ikerlanean [276], preseski, zera ikusi zuten: grafenoaren eta PA1010-aren interfaseko elkarrekintza handia zela, baita grafenoaren esfoliazio-maila ere, eta horregatik Nk horien errendimendu orokorra gainerakoena baino hobea zela.

Jakina da egoera urtuko prozesaketa metodo erraza eta sinplea dela polimero/GR Nk-ak prestatzeko. Aitzitik, aparteko tratamendurik egin ezean, polimeroaren eta grafenoaren arteko elkarrekintza eskasa izan ohi da [88]. Matrizearen eta grafenoaren arteko elkarrekintza sendoa lortzeko, grafenoa tratatu egin behar da; horrela, matrizearen eta nanokargaren artean lotura kimikoak osatzen dira, eta haien arteko itsaspena hobetzen; ondorioz, matrizearen eta nanokargaren arteko esfortzu-transferentzia eraginkorragoa da, eta propietateen hobekuntza handiagoa [283, 284]. Muturreko adibide bat jarriko dugu: Nguyen eta kolaboratzaileek [285] PA6/GO Nk-ak prestatu zituzten egoera urtuan, horretarako kimikoki eraldatutako GOarekin *in situ* polimerizazio bidez prestatutako masterbatch batetik abiatuta. GO geruzak PA6 kateetan txertatzea lortu zuten, eta ondorioz, elkarrekintza sendoa lortu zen GOaren eta PA6-aren artean. Horrek itzelezko hobekuntza eragin zuen moduluan: % 139ko igoera, zehazki, % 0,015 GO edukiarekin (pisan). Hobekuntza hori dispertsio-maila onari eta matrizearen eta grafenoaren arteko elkarrekintza sendoari egotzi zizkieten.

Gure kasuan, ikusi dugu grafenoaren dispertsioa ona dela, baina ez diogu inolako tratamendurik egin, eta beraz, GRaren eta PA410-aren arteko elkarrekintza eskasa izatea espero daiteke. Hori propietate mekanikoetan nabaritzen da; izan ere, moduluaren igoera ez da espero zitekeen bezain ona, grafenoaren ezaugarriak kontuan hartuta. Faseen arteko elkarrekintza ez bada ona, esfortzu-transferentzia ere ez da ona matrizearen eta grafenoaren artean, eta ondorioz, ikusitako moduluaren hobekuntza grafenoaren errefortzu-ahalmenaren azpitik dago.



5.15 irudia. PA410/GR Nk-en Young-en modulua vs % GR irudikapena.

Aztergai dugun PA410/GR sistema honetan, trakzio-erresistentzia bat dator pot-tentsioarekin, hori baita, konposizio guztien kasuan, tentsio-deformazio kurbaren puntu maximoa. 5.10 taulan ikusten den moduan, trakzio-erresistentzia –edo pot-puntua– jaitsi egiten da GR edukiarekin. Normalean, grafenoarekin indartutako sistema polimerikoetan, pot-tentsioak aurkezten duen joera Young-en moduluak aurkeztu ohi duen goranzko joeraren antzekoa izan ohi da, bai PA matrizeen kasuan [88, 111, 112, 276], bai bestelako matrizeen kasuan [271, 274, 276]. Alabaina, sarritan, isurpen-prozesuaren izaera lokala dela eta –Young-en moduluaren kasuan ez bezala, non probetaren zati osoak parte hartzen duen–, pot-tentsioaren balioek bestelako joerak aurkez ditzakete; alegia, balioak konstante mantentzen daitezke [274, 276] edo beheranzko joera aurkeztu [274, 276] grafeno edukia handitu ahala. Azkeneko hori da, hain zuzen ere, gure kasua.

Deformagarritasunari dagokionez, bat-batean galtzen da GR eduki txikiarekin ere, eta konposizio guztiak doi-doi pot-puntuaren ondoren apurtzen dira, 92/8 konposizioan izan ezik; kasu horretan probeta gehienak pot-puntura iritsi aurretik

apurtzen baitira. Deformagarritasunaren murrizketa hori ohikoa da GRarekin indartutako PA/GR Nk-etan, batetik, GR geruzek matrizeko polimero-kateen mugikortasuna murrizten dutelako, eta apurketa sustatzen, eta bestetik, poliamiden berezko pitzadurekiko izaera sentikorragatik [57, 286, 287].

PA410/GR konposizioa	Young-en modulua (MPa)	Trakzioarekiko erresistentzia (MPa)	Haustura- deformazioa (%)
100/0	2890±70	79,0±0,3	96±15
99,5/0,5	2920±340	79,3±0,7	6,8±0,7
99/1	2970±150	77,8±0,6	5,7±0,4
98,5/1,5	2940±120	76,5±0,4	4,3±0,6
98/2	3010±40	73,0±0,7	4,1±0,3
96/4	3290±100	73,2±0,4	2,9±0,2
95/6	3440±40	72,1±1,1	2,6±0,1
94/8	3780±30	70,9*	2,1±0,2

5.10 taula. PA410/GR Nk-en propietate mekanikoak. *Probeta bakarrak aurkeztu zuen pot-puntua; gainontzekoak lehenago apurtu ziren.

5.2.2. PA410/CNT nanokonpositeak

Azpiatal honetan, PA410/CNT Nk-ak aztertuko dira. Bi faktore nagusiren eragina aztertuko da bukaerako materialaren propietateetan: 1) erabilitako CNTen forma-faktorearena eta 2) Nk-ak prestatzeko erabilitako metodoarena. Lehenaz aztertzeko, bi etxe desberdinetako CNT komertzialak erabili dira, eta haiekin prestatutako PA410/CNT Nk-en propietateak aztertu eta konparatu dira. Bigarrena aztertzeko, berriz, etxe bereko CNTak erabili dira, baina formatu desberdinetan: hauts moduan eta masterbatch moduan, alegia.

5.2.2.1. CNTen forma-faktorearen eragina: PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-ak

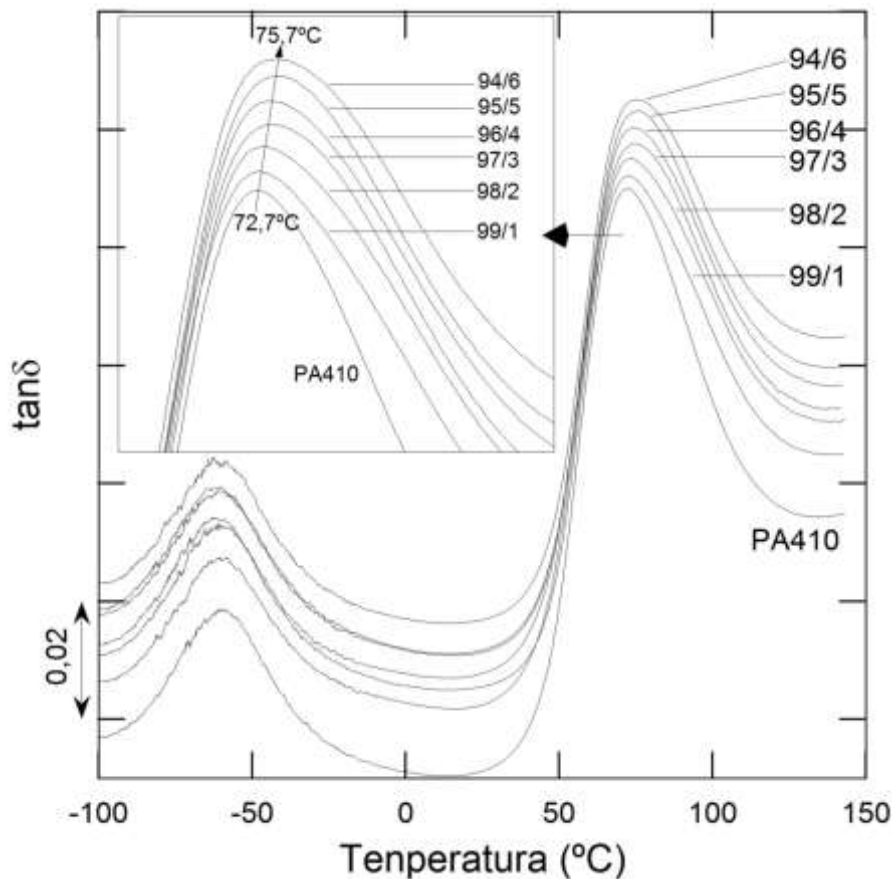
Berrikuspen bibliografikoan azaldu den moduan, CNTen forma-faktorea erabakigarria da bukaerako materialen propietateetan. Forma-faktoreak PA410/CNT Nk-en propietateetan duen eragina aztertzeko asmoz, bi CNT komertzial desberdin erabili dira PA410/CNT Nk-ak prestatzeko, dimentsio desberdinekoak: 1) Cheap Tubes etxeko nanohodiak (aurrerantzean CNT(1) izango direnak) eta 2) Nanocyl etxeko NC7000TM nanohodiak (aurrerantzean CNT(2) izango direnak). Atal esperimentalean deskribatzen dira bakoitzaren ezaugarriak.

Hala, bada, PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-ak prestatu eta karakterizatu dira, lehenak % 0-6 CNT kontzentrazio-tartean eta bigarrenak % 0-8 CNT kontzentrazio-tartean. Atal esperimentalean deskribatzen dira Nk-ak prestatzeko erabili diren prozesatze-baldintzak. Azpiatal honetan, beraz, Nk horien fase-egitura, nanoegitura eta propietate elektriko zein mekanikoak aztertuko dira. Era berean, CNTen diametro- eta luzera-banaketak karakterizatuko dira.

Fase-egitura

5.16 irudian, $\tan\delta$ tenperaturaren aurrean irudikatuta azaltzen da PA410 puruarentzat eta PA410/CNT(1) Nk-entzat. PA410 puruan ikusten diren bi gailurrak PA410/CNT Nk-etan ere ikusten dira. PA410 puruaren T_g -ari dagokion gailurraren

posizioa eta PA410/CNT Nk-en gailurren posizioa konparatzen baldin badira, ikusten da azken horietan T_g -a pixka bat handiagoa dela CNT edukia handitu ahala (3°C -raino 94/6 konposizioan). CNTek fase amorfoko polimero-kateen mugimenduan eragiten duten oztopatzeari, batetik, eta bolumen askearen murrizketari, bestetik, egotzi izan zaio portaera hori bibliografian, beste PA/CNT Nk batzuetan ikusi den moduan [77, 79, 288]. β trantsizioari dagokionez, ez da aldaketa esanguratsurik ikusi.



5.16 irudia. PA410 puruaren eta PA410/CNT(1) Nk-en DMA kurbak. Kurbak ardatz bertikalean desplazatuak daude.

PA410/CNT(2) Nk-ei dagokienez, ikusitako joera oso antzekoa da. 5.11 taulan laburbiltzen dira PA410 puruaren eta PA410/CNT(2) Nk-en T_g balioak. Ikusten den bezala, CNT edukia handitu ahala, T_g -a pixka bat handitzen da ($3\text{-}4^\circ\text{C}$ -raino 93/7 konposizioan), PA410/CNT(1) sistemaren kasuan ikusitakoaren antzera.

Konposizioa	T_g (°C)	β (°C)
100/0	72,5±0,4	-53,8±1,6
99,5/0,5	73,1±0,2	-52,4±1,0
99/1	74,1±0,3	-53,8±0,9
98/2	74,1±0,0	-53,2±0,2
97/3	73,4±0,1	-53,7±0,9
96/4	75,2±0,4	-52,4±1,5
95/5	75,8±1,1	-51,3±0,7
94/6	75,1±0,0	-54,2±1,1
93/7	75,9±0,2	-53,9±0,7
92/8	74,8±0,4	-54,2±1,9

5.11 taula. PA410/CNT(2) Nk-en T_g eta β balioak.

5.12 taulan PA410/CNT(1) Nk-en parametro kalorimetrikoak aurkezten dira: lehen berotze-ekorketako urtze-tenperatura (T_m), -entalpia (ΔH_m) eta kristaltze-maila (χ_c), zeinak injektatutako materialen benetako propietate termikoen adierazgarri diren, eta hozte-ekorketako kristaltze-tenperatura (T_c) eta -entalpia (ΔH_c).

5.12 taulan ikusten den moduan, PA410/CNT(1) Nk-en T_m eta χ_c -etan ez zen aldaketa adierazgarri ikusi, CNT edukia edozein izanik ere. Horrek adierazten digu, espero bezala, CNTek ez dutela eraginik izan PAREN urtze-portaeran. Portaera hori beste PA/CNT Nk batzuetan ere ikusi da [78, 79, 81, 113, 115]. T_c eta ΔH_c -an, aldiz, igoera esanguratsua ikusi zen PA410 puruaren balioekin konparatuta. T_c -ren igoera 11-12°C-koa izan zen. Horrek adierazten du CNTek nukleazio-efektua eragiten dutela PA matrizean, eta horrek PA410-aren kristaltze-abiadura ez-isotermo orokorra handitzen du. Beste PA/CNT Nk-etan ere gauza bera ikusi da [77, 78, 81, 116, 118, 182].

PA410/CNT(1) konposizioa	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
100/0	256,7	59	22	224,3	-39
99/1	257,1	61(62)	23	233,6	-46
98/2	256,7	59(60)	22	234,9	-49
97/3	255,4	59(61)	23	235,9	-51
96/4	257,4	57(59)	22	235,3	-53
95/5	255,7	60(63)	23	235,3	-55
94/6	253,7	55(58)	22	235,6	-55

5.12 taula. PA410/CNT(1) Nk-en parametro kalorimetrikoak. ¹Lehen berotze-ekorketa. Parentesi arteko balioak normalizatuta daude Nk-etako PA410-aren pisu frakzioarekiko.

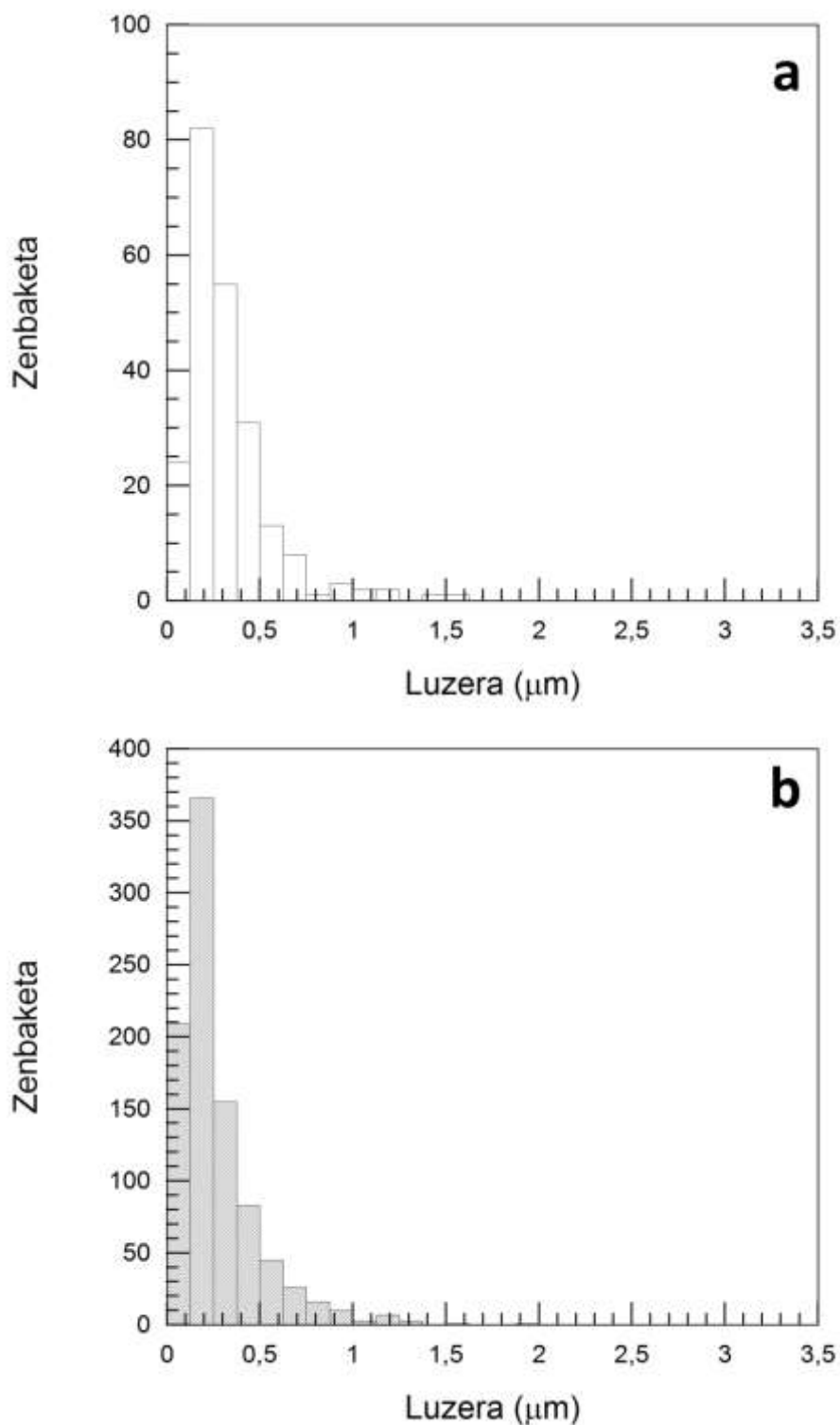
Emaidzak oso antzekoak izan ziren PA410/CNT(2) sisteman ere. 5.13 taulan laburbiltzen dira PA410/CNT(2) Nk-en parametro kalorimetrikoak. Ikusten den moduan, PA410/CNT(2) Nk-en kasuan ere, T_m eta χ_c -etan ikusitako aldaketak ez dira adierazgarriak. T_c eta ΔH_c -an, aldiz, igoera nabaria ikusi da PA410 puruaren balioekiko. T_c -ren igoera 9°C-koa izan da. Horrek adierazten du PA410/CNT(2) Nk-en kasuan ere CNTek efektu nukleatzailea dutela PA matrizean.

PA410/CNT(2)	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
100/0	256,7	64	24	224,9	-37
99,5/0,5	257,1	61(62)	23	234,3	-45
99/1	255,1	64(64)	24	234,9	-51
98/2	258,1	60(61)	23	235,3	-53
97/3	254,4	68(70)	26	234,6	-55
96/4	252,1	63(65)	24	233,6	-60
95/5	252,7	68(71)	26	235,3	-63
94/6	250,7	62(66)	24	233,9	-60
93/7	253,7	64(68)	25	235,3	-59
92/8	252,4	59(64)	24	233,9	-59

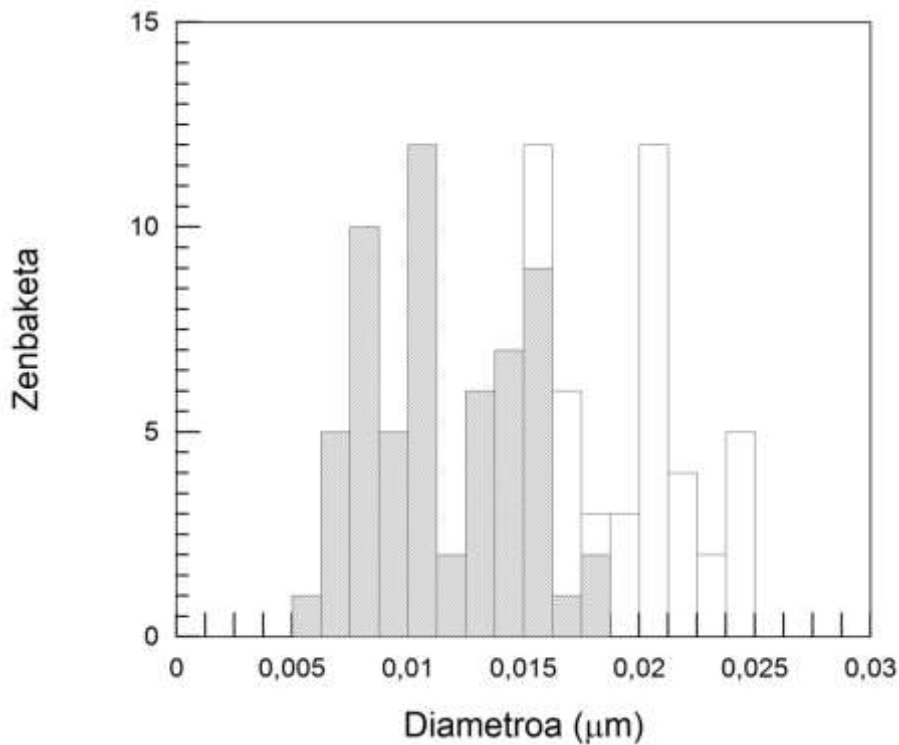
5.13 taula. PA410/CNT(2) Nk-en parametro kalorimetrikoak. ¹Lehen berotze-ekorketa. Parentesi arteko balioak normalizatuta daude Nk-etako PA410-aren pisu frakzioarekiko.

Karbono-nanohodien diametro- eta luzera-banaketaren karakterizazioa

5.17 eta 5.18 irudietan CNT(1) eta CNT(2) nanohodien luzera- eta diametro-banaketak aurkezten dira, hurrenez hurren, hain zuzen egoera urtuan estruitutako (hots, prozesatu ondorengo) PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-etatik berreskuratutakoenak, eta atal esperimentalean azaldutako partikulen irudi-analisiaren prozedurari jarraikiz TEM mikrografietatik neurtuak. 5.14 taulan jasotzen dira bien batezbesteko luzeren eta diametroen balioak, esperimentalki neurtuak, eta haiekin kalkulaturako forma-faktoreak (L/D).



5.17 irudia. PA410/CNT(1) 98/2 (a) eta PA410/CNT(2) 98/2 (b) Nk-en prozesatu ondorengo karbono-nanohodien luzera-banaketak, estruitutik berreskuratu ondoren neurtuak. Partikula kopuru totala: 223 eta 925, hurrenez hurren.



5.18 irudia: PA410/CNT(1) 98/2 eta PA410/CNT(2) 98/2 Nk-etako Cheap Tubes (barra zuriak) eta Nanocyl NC7000TM (barra grisak) nanohodien prozesatu ondorengo diametro-banaketak, estrapulatu berreskuratu ondoren neurtuak. Partikula kopuru totala: 65 eta 60, hurrenez hurren (3–4 neurketa nanohodi bakoitzean).

Nk	Diametroa (nm)	Luzera (µm)	Forma-faktorea (L/D)
PA410/CNT(1)	18	0,32	18
PA410/CNT(2)	11	0,27	25

5.14 taula. Prozesatu ondorengo PA410/CNT(1) 98/2 eta PA410/CNT(2) 98/2 Nk-en estrapulatu berreskuratu Cheap Tubes eta Nanocyl NC7000TM nanohodien diametroen eta luzeren batezbesteko balioak, TEM mikrografietatik neurtuak, eta kalkulatuak forma-faktoreak.

5.17 iruditik eta 5.14 taulatik ondorioztatzen den moduan, CNTen batezbesteko luzera berdintsua da aztergai ditugun bi sistemetan. Emaitza hori bereziki esanguratsua da, kontuan hartuta PA410/CNT(1) Nk-etako prozesatu aurreko Cheap Tubes CNTak 7-20 bider luzeagoak direla (10-30 µm, 4.6 taula) PA410/CNT(2) Nk-etako Nanocyl CNTak baino (1,5 µm, 4.7 taula). Literaturan maiz frogatu da egoera urtuan prozesatzeak CNTen haustura eragiten duela CNTetan oinarritutako Nk-etan [115, 289] prozesatze-metodo horretan berezkoa den zizailadura-esfortzua dela eta. Aztertutako bi sistemak baldintza berberak erabiliz prozesatu direnez eta, beraz, biek zizailadura-esfortzu bera jasan dutenez, emaitza horrek zera adierazten digu: zizailadura-esfortzu

maila jakin batetik gora, CNTak batezbesteko luzera berera murrizten direla, haien hasierako luzera edozein izanik ere. Lehenago ere ikusi dira antzeko emaitzak PC/CNT Nk-etan [178].

Nanohodien diametroari dagokionez, 5.18 iruditik ondorioztatzen den bezala eta 5.14 taulan ikusten den moduan, TEM bidez neurtutako balioak nahiko ongi egokitzen dira nanohodien datu-fitxetan jasotzen direnekin (4.6 eta 4.7 taulak). Beraz, esan liteke, espero bezala eta luzeran ez bezala, egoera urtuan prozesatzean aplikatutako zizailadura-esfortzuak ez duela ia eraginik izan CNTen diametroan.

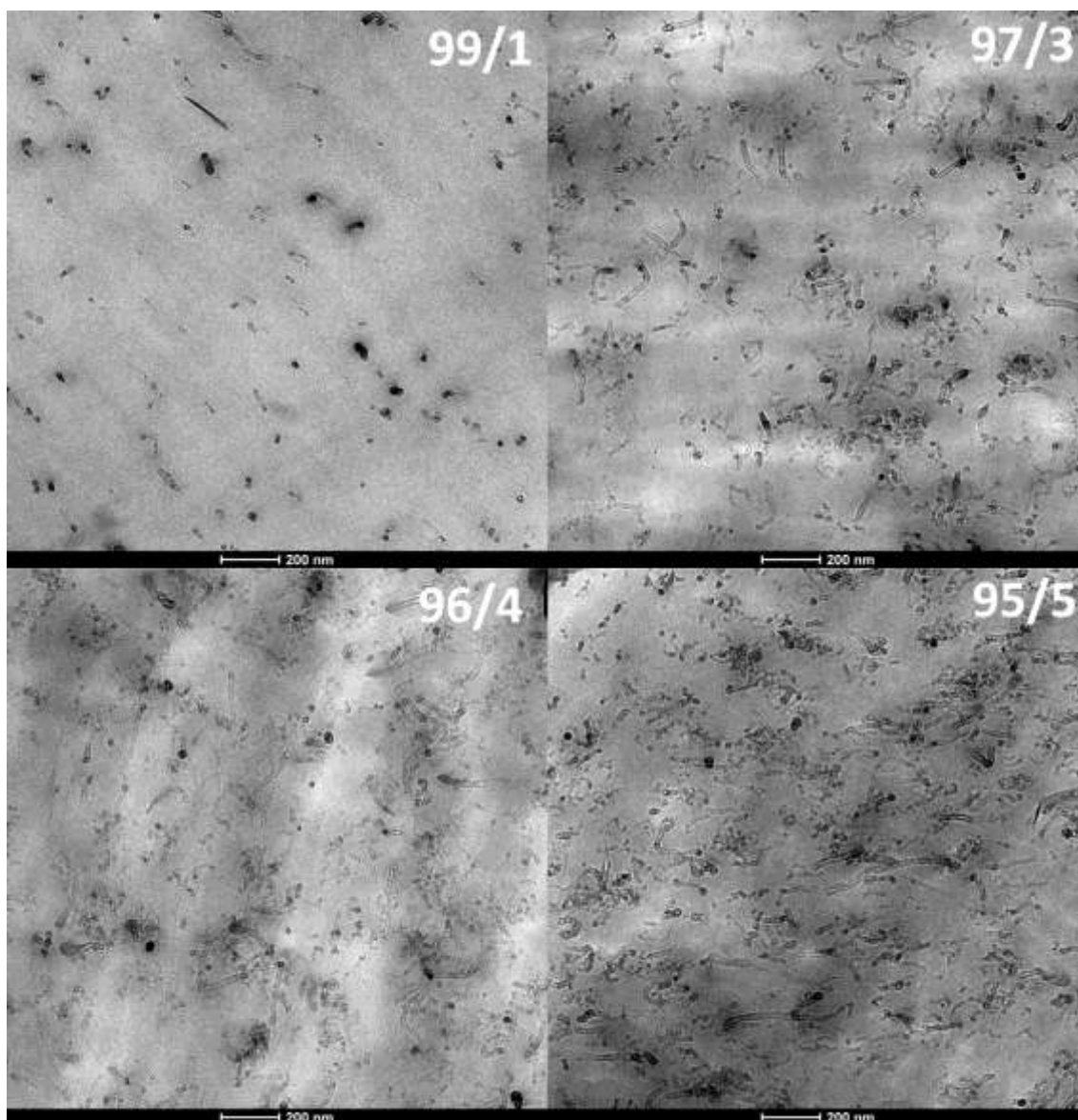
Bi sistemetako nanohodien forma-faktoreak, luzera eta diametroen neurketetatik kalkulatuak, 5.14 taulan jasotzen dira. Ikusten den bezala, Cheap Tubes nanohodiak dituzten Nk-en forma-faktorea nabarmen txikiagoa da Nanocyl nanohodiak dituzten Nk-ena baino, nanohodien luzera antzekoa izan arren, aurrenekoen diametroa handiagoa delako. PA410/CNT(1) sistemari dagokionez, L/D balio esperimentalak (18, 5.14 taula) datu-fitxetako balioekin kalkulaturako L/D balio "teorikoarekin" konparatzen baldin bada (333-1500, 4.6 taula), murrizketa oso nabarmena da (% 95-99). Beraz, Cheap Tubes nanohodiek prozesatu aurretik zuten forma-faktore handia nabarmen txikitzen da prozesatu ondoren. PA410/CNT(2) sistemari dagokionez, berriz, L/D balio esperimentalak (25, 5.14 taula) balio "teorikoarekin" konparatzen bada (158, 4.7 taula), kasu honetan ere jaitsiera nabarmena da (% 84), baina PA410/CNT(1) sistemaren kasuan (% 95-99) baino txikiagoa.

Literaturan zabal aztertu da karbono-nanohodien forma-faktoreak eragina duela nanokonpositeen propietate mekanikoetan eta elektrikoetan. Halaber, hainbat ikerlanek frogatu dute forma-faktore handiei esker perkolazio elektriko kontzentrazio txikiak lortzen direla [178, 179], baita errendimendu mekaniko hobetua ere.

Nanoegitura

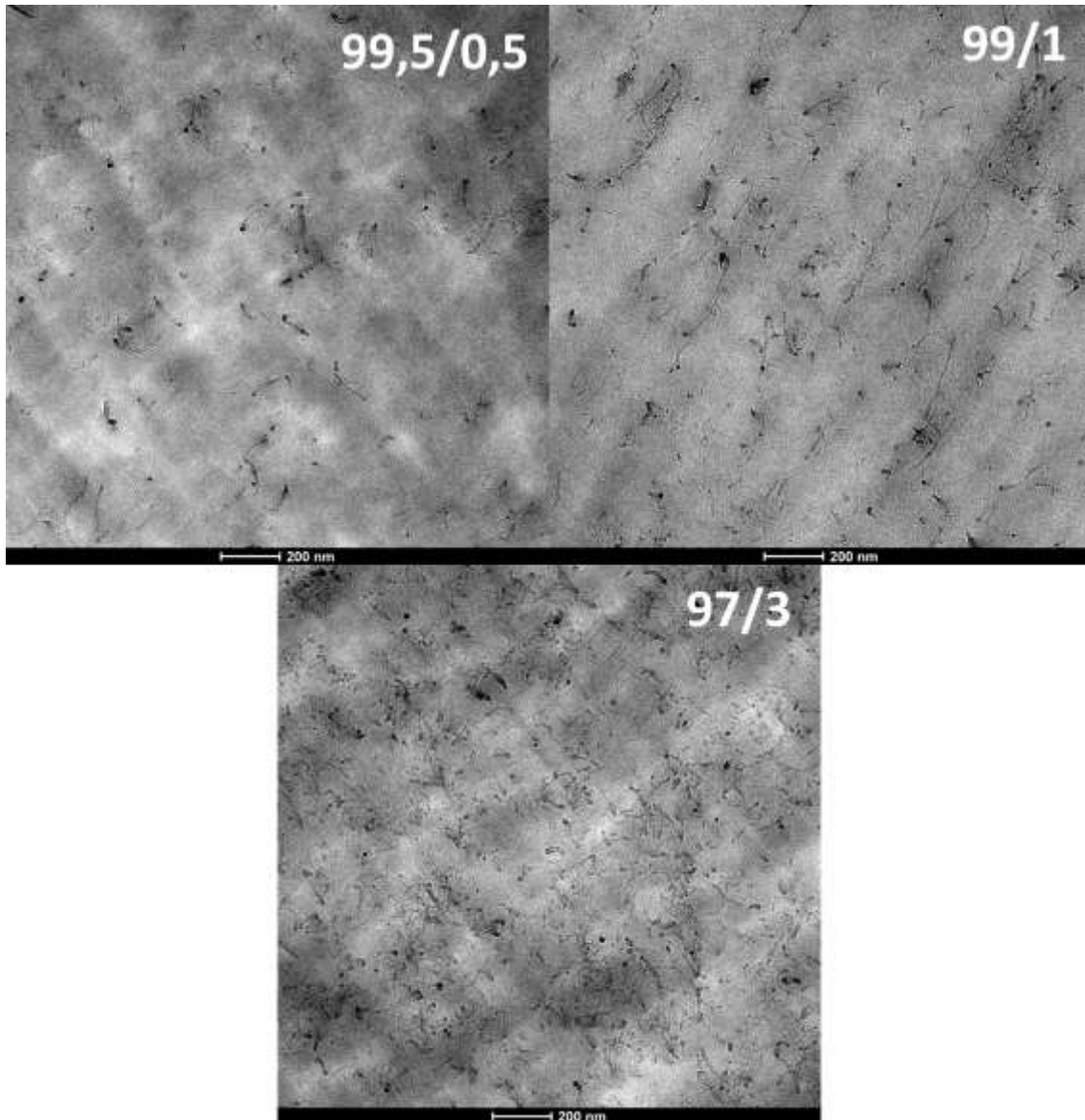
5.19 irudian PA410/CNT(1) Nk-en TEM mikrografiak aurkezten dira, hain zuzen

ere 99/1, 97/3, 96/4 eta 95/5 konposizioenak. Horietan ikusten da CNTen dispersio-maila ona dela PA410 puruan. TEM mikrografia guztien behaketa sistematikotik ondorioztatzen da CNTen banaketa uniformea dela matrize polimerikoan, non banakako CNTak zein agregatu txikiak ikusten diren CNT edukia edozein izanik ere.



5.19 irudia. PA410/CNT(1) Nk-en (99/1, 97/3, 96/4 eta 95/5 konposizioak) TEM mikrografiak, x25000 handipenarekin.

5.20 irudian PA410/CNT(2) Nk-en (99,5/0,5, 99/1 eta 97/3 konposizioak) TEM mikrografiak aurkezten dira. Ikusten den bezala, nanohodiak oso ondo sakabanatuak daude poliamida matrizean, eta gehienak banakako nanohodi moduan agertzen dira CNT edukia edozein izanik ere. Hortaz, dispersioa oso ona dela esan daiteke.



5.20 irudia. PA410/CNT(2) Nk-en (99,5/0,5, 99/1 eta 97/3 konposizioak) TEM mikrografia, x25000 handipenarekin.

5.19 eta 5.20 irudietan hautematea zaila izan arren, TEM mikrografia guztien behaketa sistematikoak erakutsi du Nanocyl CNTak dituen PA410/CNT(2) sistemaren dispersio-maila hobea dela Cheap Tubes CNTak dituen PA410/CNT(1) sistemarena baino. Aurrenekoan, nanohodiak banaka eta kizkurtu gabe aurkitzen dira oro har; azkenekoan, aldiz, kizkurrago daude, eta agregatu kopurua handiagoa da.

Lehenago aipatu den bezala, nanohodien forma-faktorea nabarmen handiagoa da Nanocyl CNTetan oinarritutako Nk-etan Cheap Tubes CNTetan oinarritutakoetan baino (% 39 handiagoa), luzerak berdintsuak direlako baina aurrenekoen kasuan

diametroak txikiagoak direlako. Gainera, Nanocyl CNT puruen dentsitatea txikiagoa da Cheap Tubes CNTena baino (ikus 4.6 eta 4.7 taulak). Beraz, CNT eduki jakin baterako (pisuan), nanohodi gehiago dago bolumen-unitateko Nanocyl CNTetan oinarritutako Nk-etan Cheap Tubes CNTetan oinarritutakoetan baino.

Ondorioz, Cheap Tubes nanohodien luzeraren (eta, ezinbestean, forma-faktorearen) murrizketa handiak prozesatu ondorengo forma-faktorearen balio txikiagoak dakartza, Nanocyl CNTetan oinarritutako sistemarekin konparatuta. Horrek, PA410/CNT(2) sistemako nanohodi kopuru handiagoarekin eta dispertsio-maila hobearrekin batera, eragina du bukaerako materialen propietate elektrikoetan eta mekanikoetan, ondorengo ataletan ikusiko den moduan.

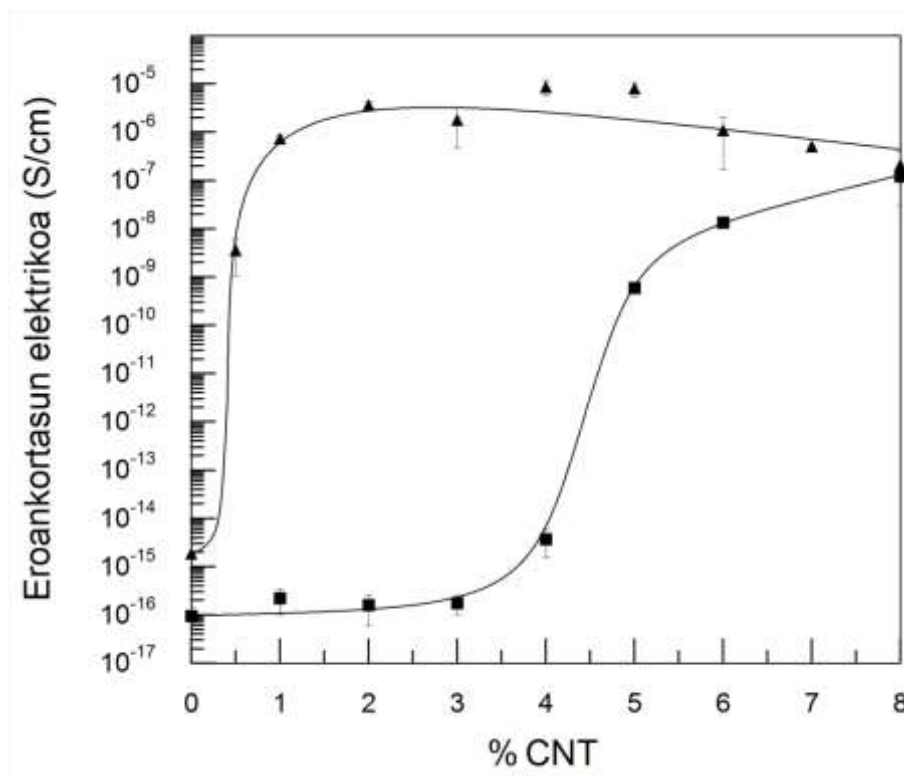
Propietate elektrikoak

5.21 irudian PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-en eroankortasun elektrikoaren aurkezten da CNT edukiaren aurrean irudikatuta. Atal esperimentalean azaldu den moduan, eroankortasun elektrikoaren neurtzeko probetak konpresiozko moldekatze bidez prestatu ziren, eta ez injekziozko moldekatze bidez, gainontzeko propietateak neurtzeko erabilitako trakzio-probeten moduan. Dena den, eroankortasun elektrikoaren neurketak egiteko erabilitako probetek prozesatze-bide berdina jasan dute (hots, estrusio ondorengo konpresiozko moldekatzea) Tesi honetan aztertutako sistema guztietan. Hortaz, nahiz eta CNTen dispertsioa desberdina izan daitekeen konpresiozko moldekatze bidez lortutako probetetan eta injekziozko moldekatze bidez lortutakoetan, eroankortasun elektrikoaren emaitzak baliagarriak dira sistemen arteko konparaketarako.

5.21 irudian ikusten den moduan, eroankortasun elektrikoaren 8 hamarkadatik gora handitzen da aztergai ditugun bi sistemetan. Horrek adierazten digu karbono-nanohodien perkolazio elektrikoaren gertatu dela. Perkolazio elektrikoaren kontzentrazioa datu esperimentaletatik kalkulatu da ondorengo ekuazioa erabiliz [247], atal esperimentalean azaldu den moduan:

$$\sigma(p) = B(p - p_c)^t$$

non $\sigma(p)$ eroankortasun esperimentalak den, B proportzionaltasun konstantea, t berretzaile kritikoa, p CNT kontzentrazioa eta p_c perkolazio-kontzentrazioa, p beti p_c baino handiagoa izanik ($p > p_c$). Sistema bakoitzarentzako kalkulaturako perkolazio elektriko kontzentrazioak (p_c) 5.15 taulan jasotzen dira. 5.21 irudian eta 5.15 taulan ikusten da perkolazio elektrikoa askoz ere kontzentrazio txikiagoan gertatzen dela Nanocyl CNTetan oinarritutako sisteman Cheap Tubes CNTetan oinarritutakoan baino. Bestalde, neurtutako eroankortasun-balioak handiagoak dira PA410/CNT(2) sisteman PA410/CNT(1) sisteman baino.



5.21 irudia. PA410/CNT(2) Nk-en (\blacktriangle) eta PA410/CNT(1) Nk-en (\blacksquare) eroankortasun elektrikoa. Ikusten ez diren kasuetan, errore-bandak ikurrak baino txikiagoak dira. PA410/CNT(1) sistemarentzako kalkulaturako p_c -ren balioa % 3,98 da; PA410/CNT(2) sistemarentzako kalkulaturakoa, berriz, % 0,50.

CNTekin indartutako sistema polimeriko baten portaera elektrikoa baldintzatzen duten hiru faktore nagusiak ondorengoak dira: 1) orientazioa, 2) geometria, normalean forma-faktoreak ezaugarritzen duena, eta 3) dispersio-maila, banakako CNT kopurua, agregatuak eta geometria kizkurra edo kizkurtu gabea barne hartzen dituena. Aurrenekoa baztertu egin daiteke, TEM behaketek argi erakutsi baitute CNTen orientazioa ausazkoa dela aztertutako bi sistemetan. Beste bietan dagokienez, lehenago

frogatu da forma-faktorea handiagoa dela eta dispertsio-maila hobea PA410/CNT(2) Nk-etan PA410/CNT(1) Nk-etan baino. Beraz, dirudienez, Nanocyl CNTetan oinarritutako Nk-en errendimendu elektriko hobearen arrazoia nanohodien dispertsio-maila ona eta forma-faktore handiagoa dira.

Nk	Perkolazio-ataria, p_c (pisu %)
PA410/CNT(1)	3,98
PA410/CNT(2)	0,50

5.15 taula. Nk-en perkolazio-atari esperimentalak.

Perkolazioko kontzentrazio esperimental horiek 1 ekuazioa eta datu-fitxetan jasotzen diren L eta D balioak (4.6 eta 4.7 tauletakoak, alegia) erabiliz kalkulaturako p_c "teorikoekin" konparatzen direnean, perkolazio-atari "teorikoa" emaitza esperimentalak (5.15 taula) baino askoz ere txikiagoa dela ikusten da PA410/CNT(1) Nk-en kasuan (% 0,06-0,29), eta berdintsua PA410/CNT(2) Nk-en kasuan (% 0,51). Balioen arteko desberdintasuna, beraz, lehenago aipatu den egoera urtuan prozesatzearen ondoriozko CNTen forma-faktorearen murrizketari egozten zaio. Perkolazio-atari teorikoaren eta esperimentalaren arteko desberdintasun handiena Cheap Tubes CNTak dituzten PA410/CNT(1) Nk-en kasuan ikusi da, eta hori ongi egokitzen da lehenago aipaturako forma-faktorearen murrizketaren datuekin.

Hala ere, p_c teorikoak kalkulatzeko esperimentalki neurtutako L eta D balioak (hots, prozesatu ondorengo CNTen dimentsioak, 5.14 taulakoak) erabiltzen badira, emaitza teorikoak handiagoak dira (% 5,17 eta % 3,31, hurrenez hurren, PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-entzat) 5.15 taulan jasotako p_c esperimentalak baino. Kontuan hartuta 1 ekuazioak ausaz orientaturako hagaxka barneragarri monodispertso idealak kontsideratzen dituela, lan honetan lortutako balio esperimental txikiagoak ustekabekoak dira, eta litekeena da erabilitako metodologia esperimentalak CNTen egiazko L/D erlazioak gutxiestea. Bistakoa da 1 ekuaziotik eskuratutako emaitzak ongi egokitzen direla zenbait polimero/CNT sistematan esperimentalki neurtutako p_c balioekin [178, 179], baina sistema horientzako kalkuluak CNTen hasierako L/D balioekin egin direnez, egoera urtuan prozesatzeak forma-faktorean duen eragina ez da kontuan izan.

Azkenik, aipagarria da CNT egokiak hautatzeak egoera urtuan prozesatutako PA/CNT Nk-en inguruko literaturako p_c -rik txikienetarikoa lortzea ahalbidetu duela; izan ere, orain arte % 0,4 [290] eta % 6 [121] arteko balioak lortu dira, erabilitako PAren, prozesatze-metodoaren eta baldintzen arabera. Lehenago frogatu den moduan, kontuan hartuta prozesatzean zehar aplikatutako zizailadura-esfortzuak CNTen hasierako luzera desberdinak berdindu dituela, CNTen hasierako diametroa, prozesatzean zehar aldatu gabe mantendu dena, giltzarri bilakatu da CNTen bukaerako forma-faktorean, eta ondorioz, Nk-en portaera elektrikoan.

Azkenik, PA410/GR eta PA410/CNT sistemen perkolazio elektriko kontzentrazioak konparatzen baldin baditugu, PA410/CNT(2) sistemak aurkezten du p_c txikiena, PA410/GR sistemaren eta PA410/CNT(1) sistemaren azpitik, hurrenez hurren. Orokorrean, zenbat eta handiagoa izan nanokargaren forma-faktorea, orduan eta txikiagoa da p_c -a [291-293]. Hala, *hagaxka* erako nanopartikulekin (hots, CNTekin) p_c balio baxuagoak lortzen dira *xafra* erako nanopartikulekin (GR) baino, batez ere ezaugarri geometrikoengatik, baina baita malgutasunagatik ere [291]; era berean, lortzen diren eroankortasun-balioak handiagoak dira [291]. Du eta kolaboratzaileek HDPE/GR eta HDPE/MWCNT Nk-ak aztertu zituzten [292]; ikusi zuten aurrenekoen p_c -a % 1 zela, eta bigarrenena, berriz, % 0,15 (bolumen-ehunekotan biak ala biak); halaber, bolumen-eduki jakin batean, eroankortasun elektrikoaren balioak handiagoak ziren bigarrenen kasuan aurrenekoenean baino. Izan ere, CNTek 3 dimentsioko sistema eroaleak (*goi-mailako egiturak* deritzenak [293]) osatzen dituzte, eta GRak, berriz, 2 dimentsiokoak [292]. Gurera etorruta, antzeko zerbait ikusten da PA410/GR eta PA410/CNT(2) Nk-en kasuan. Ikusi dugu bi sistema horietan dispertsio-maila oso ona dela; halaber, PA410/GR Nk-en kasuan esfoliazio-maila ere ona da, eta PA410/CNT(2) Nk-en kasuan, CNTen forma-faktore handia eta dispozizio *luzanga* ere frogatu ditugu. PA410/CNT(1) sistemari dagokionez, berriz, p_c -a handiagoa da PA410/GR sistemarena baino. Litekeena da PA410/CNT(1) sisteman ikusitako CNTen dispertsio-maila okerragoa (PA410/CNT(2) sistemarekin konparatuta), forma-faktore txikiagoa eta dispozizio *kizkurra* izatea horren erantzule.

Propietate mekanikoak

5.16 taulan jasotzen dira PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-en Young-en moduluak, trakzioarekiko erresistentzia (hots, pot-tentsioa) eta haustura-deformazioa. Young-en moduluak 5.22 irudian ere aurkezten dira, CNT edukiaren aurrean irudikatuta. Ondo dispersatutako CNTekin indartutako Nk-etan espero den bezala, zurruntasuna handitu egiten da CNT edukia handitu ahala bi sistemetan. Polimero-kateen mugikortasun molekularra murriztu egiten delako gertatzen da Young-en moduluaren igoera orokorra, zeina T_g -aren igoerarekin bat datorren, DMA-n ikusi den moduan. Interfaseko azalera eta fase sakabanatuaren bolumenaren arteko erlazio handiak –ondo dispersatutako CNTen bereizgarri– polimeroaren eta nanokargaren arteko elkarrekintzak errazten ditu [182]. Bi sistemak konparatutakoan, moduluaren igoera handiagoa da PA410/CNT(2) sisteman PA410/CNT(1) sisteman baino. Aurrenekoan, moduluak % 10 handitzen da % 6 CNT edukiarekin; azkenekoan, berriz, CNT eduki berberarekin moduluaren igoera % 4,5ekoa da. Hortaz, Nanocyl CNTen errendimendu mekanikoa nabarmen handiagoa da Cheap Tubes CNTena baino, eta hori aurrenekoen forma-faktore handiagori eta dispersio-maila hobeari egotzen zaie, lehenago ere aipatu den moduan.

Hala ere, 5.22 irudian ikusten den bezala, CNT eduki txikiarekin ez da moduluaren hobekuntzarik ikusten; areago, PA410/CNT(2) sistemaren kasuan, jaitsi ere egiten da CNT eduki txikiaren kasuan. Literaturan maiz aipatu izan da CNTek ez dutela moduluaren hobekuntzarik eragiten eduki txikiak gehitzen direnean [294-296]. Rafiee eta kolaboratzaileek, esate baterako, ikusi zuten % 0,1 CNT edukiarekin epoxiaren moduluak ez zela ia aldatzen [294, 295].

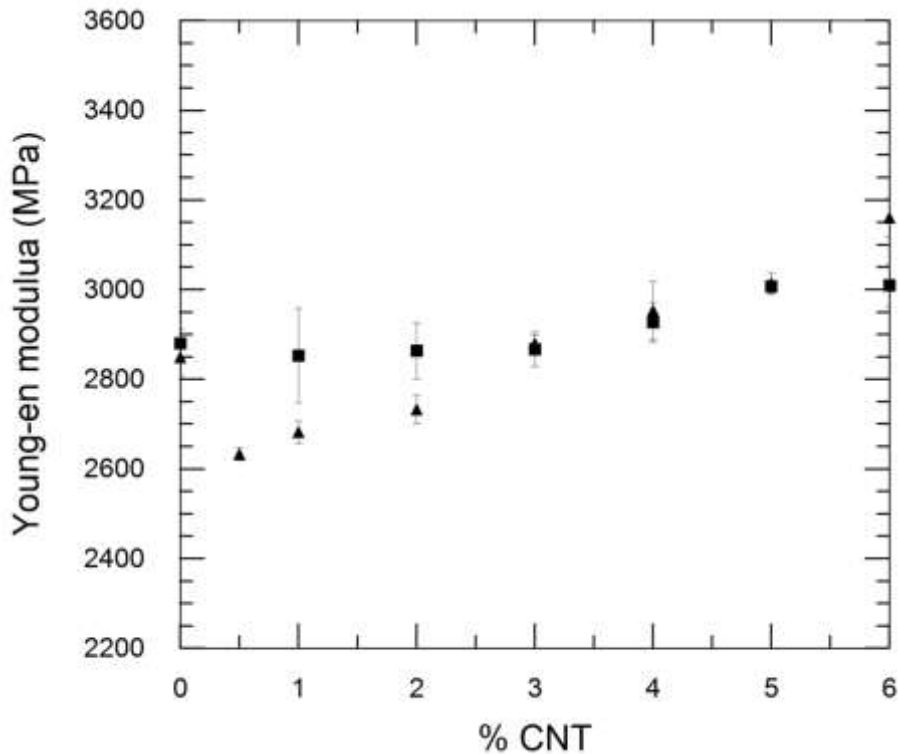
Orokorrean, matrize polimerikoak indartzeko CNTen eraginkortasuna handiagoa da zurruntasun txikiarekin polimeroetan [297]. Halaber, nanokargaren modulu *eraginkorra* faktore erabakigarria da polimeroen zurruntasunaren hobekuntzan, batez ere modulu altuko polimeroen kasuan [298]. Seguruenik CNTen modulu eraginkorra askoz ere txikiagoa da CNT isolatuena baino [298], hainbat faktorerengatik (CNTen ohiko dispozizio kizkurra, aglomeratuen presentzia, matrizearekiko elkarrekintza eskasa, etab.). Horren ondorioz, gerta daiteke nanokargaren modulu eraginkorra txikiagoa

izatea polimeroarena berarena baino, bereziki modulu altuko polimeroak ditugunean [298]. Kasu horietan, CNTak erabat ez-eraginkorrak izango dira polimeroaren modulua hobetzeko [298].

Polimero/CNT Nk-ei buruzko *review* ezagun batean [297] hausnarketa bat egiten da gai honi buruz, eta ondorengo aukera mahaigaineratzen da: CNT edukia aldatu ahala haien dispertsio erlatiboa ere aldatzen bada, dispertsio-mailaren gutxiagotze batek, teoriarik, moduluaren jaitsiera eragin lezakeela.

	Konposizioa	Young-en modulu (MPa)	Trakzioarekiko erresistentzia (MPa)	Hautura-deformazioa (%)
PA410/CNT(1) Nk-ak	100/0	2880±30	75,5±0,4	100±30
	99/1	2850±100	74,3±1,2	7±4
	98/2	2860±60	75,6±0,2	7±1
	97/3	2870±40	74,3±1,2	5±1
	96/4	2930±40	75,1±0,7	7±1
	95/5	3010±10	74,5±0,8	5±1
	94/6	3010±50	76,3±0,5	6±0
PA410/CNT(2) Nk-ak	99,5/0,5	2630±10	75,8±0,3	14±6
	99/1	2680±20	76,5±3,4	5±2
	98/2	2730±30	79,2±0,4	6±4
	97/3	2880±20	83,2±0,4	9±5
	96/4	2950±60	82,6±1,8	7±4
	95/5	3010±20	85,8±0,9	8±1
	94/6	3160±40	84,5±1,0	4±1
	93/7	3250±20	84,2±1,0	4±0
92/8	3310±10	85,7±1,2	4±1	

5.16 taula. PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-en Young-en moduluaren, trakzioarekiko erresistentziaren eta deformagarritasunaren balioak.



5.22 irudia. PA410/CNT(2) (▲) eta PA410/CNT(1) Nk-en (■) Young-en modulua.

5.16 taulan ikusten den bezala, pot-tentsioaren bilakaera Young-en moduluarenaren antzekoa da PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-etan, igoera txikiak eta ertainak aurkeztuz, hurrenez hurren, CNT edukia handitu ahala. Antzeko portaera ikusi da CNTekin indartutako bestelako Nk-etan ere [77, 78, 81].

Aztertutako bi sistemek deformagarritasuna bat-batean galtzen dute CNT eduki txikienarekin ere, CNTekin indartutako Nk-etan espero den bezala. Galera hori, alde batetik, banakako CNTek matrizeko polimero-kateen mugikortasunean eragiten duten murrizketari egozten zaio, horrek apurketa sustatzen baitu, eta bestetik, poliamiden berezko pitzadurekiko izaera sentikorrari [57, 286, 287]. Ez da desberdintasun garrantzitsurik ikusi bien artean, eta konposizio guztiak doi-doi pot-puntuaren ondoren apurtu dira.

Talkarekiko erresistentziari dagokionez, PA410/CNT(1) Nk-en kasuan soilik neurtu da, eta lortutako balioak PA410 puruarena berarena baino baxuagoak izan dira. Kontutan izanda PA410-a bera modu hauskorrean apurtzen dela (poliamiden izaera pseudo-harikorra eta horren ondoriozko hozkadurarekiko sentikortasuna dela medio),

Nk-en kasuan lortutako emaitzak ez dira esanguratsuak.

Azkenik, CNTekin lortutako emaitzak eta GRarekin lortutakoak konparatzen baldin baditugu, garbi dago Young-en moduluaren igoera handiagoa dela GRarekin CNTekin baino. Izan ere, GRaren errefortzu-ahalmena handiagoa da CNTena baino, eta hori maiz frogatu da literaturan [294, 295, 299, 300]. Matrize polimerikoen propietate mekanikoak indartzeari dagokionez, grafenoa eraginkorragoa da CNTak baino [299]. Hori garbi ikusi zuten Rafiee eta kolaboratzaileek epoxian eta hainbat karbono-nanokargetan oinarritutako Nk-ak aztertu zituztenean; zehazki, epoxi/GR, epoxi/SWCNT eta epoxi/MWCNT Nk-ak aztertu zituzten [294, 295, 300]. Ikusi zuten epoxi matrizeari % 0,1 GR gehituta Young-en modulua % 31-32 handitzen zela [294, 295]; SWCNTekin, aldiz, eduki berbera gehituta, hobekuntza % 3-4 ingurukoa zen [294, 295], eta MWCNTen kasuan, % 0,5 ingurukoa [295]. Alegia, nanokarga eduki txikiekin, CNTek ez zuten ia hobekuntzarik eragiten; GRak, aldiz, bai [294]. GRaren nagusitasun hori bi faktore nagusiri egotzi zieten; batetik, bere orri-egiturak, CNTen tutu-egiturak ez bezala, eskaintzen dituen gainazal-azalera espezifikoko altuari eta bi dimentsioko geometria planarrari; bestetik, matrize-nanokarga interfaseko itsaspen edo *katigatze* hobeari, grafeno-xaflen gainazal zimurra (latza) dela medio [294, 299, 300]. GRaren ezaugarri horiek matrizearen eta grafenoaren arteko karga-transferentzia errazten dute [299], eta ondorioz, indartzea eraginkorragoa da. Horregatik, GRarekin ikusitako Young-en moduluaren hobekuntzak handiagoak dira CNTekin baino.

5.2.2.2. Prestatze-metodoaren eragina: PA410/PA6/CNT sistema

Helburuen atalean eta berrikuspen bibliografikoan azaldu den moduan, ikerlan honetan PA410-ari CNTak eransteko hautatu den beste bidea zera da: PA410-ari PA6/CNT masterbatcha gehitzea, horrela PA410/PA6/CNT Nk-ak lortzeko. Hortaz, atal honetan aztertuko duguna hau izango da: CNTak gehitzeko PA6/CNT masterbatcha erabiltzeak, CNTak hauts moduan eranstearekin konparatuta, bukaerako materialaren propietateetan duen eragina.

PA410/PA6/CNT Nk-en propietateak ondo ulertzeko, jakina, garrantzi handikoa da lehendabizi PA410-aren eta PA6-aren arteko nahaskortasuna aztertzea. Horregatik, PA410/PA6 nahasteei azpiatal bat eskaini zaie Tesi honetan, eta bereiz aztertu dira. Horrenbestez, PA410/PA6 nahasteei eskainitako azpiatal honen helburua honakoa izango da: egoera urtuan nahastutako bi poliamida alifatiko erdikristalinoren (hots, errizino-olio berriztagarritik eratorritako PA410-aren eta PA6 petrokimikoaren) arteko nahasteen egituraren eta propietate fisikoen arteko erlazioa aztertzea konposizio-tarte osoan, bereziki sakonduz PA410/PA6/CNT Nk-ak prestatzeko erabili den konposizio-tartean.

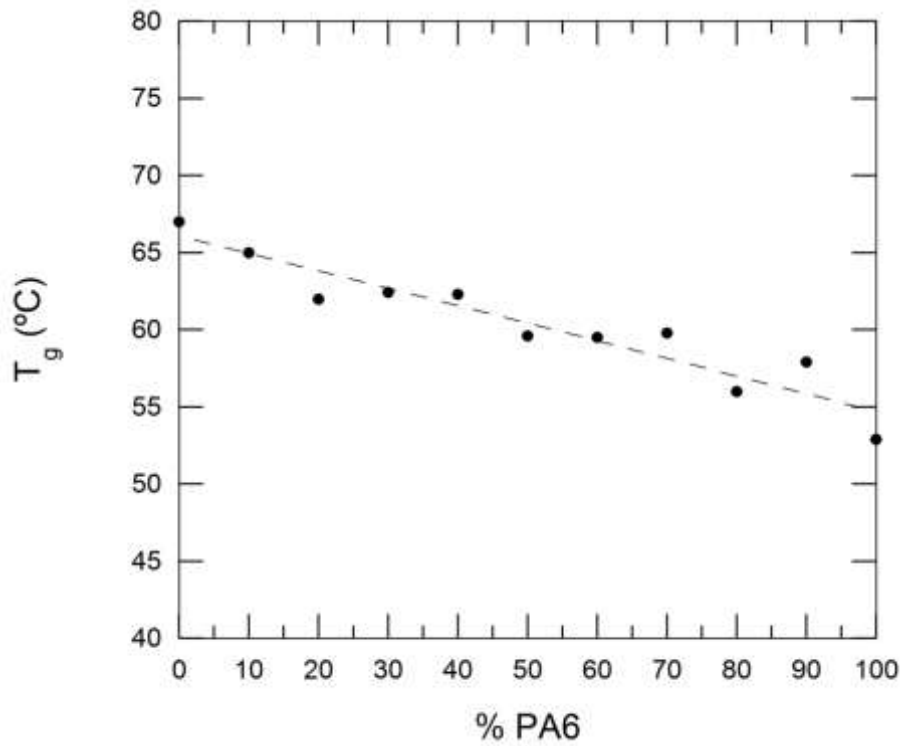
PA410/PA6 nahasteen konposizio-tarte osoa aztertzeko, Alejandro Müller irakasleak zuzentzen duen Fase Anitzeko Polimero Aurreratuak taldearekin elkarlanean aritu gara. Horrela, atal honetan aurkeztuko diren DSCko emaitzak ikerketa-talde horrek lortutakoak dira.

5.2.2.2.1. PA410/PA6 nahasteak

Fase-egitura

5.23 irudian ikus daitezke PA410/PA6 nahasteentzat lortutako beira-trantsiziozko tenperaturak (T_g), DMAz neurtuak konposizio-tarte osoan. Ikus daitekeen moduan, nahaste guztiek beira-trantsiziozko tenperatura bakarra aurkezten dute, ohiko irizpidea fase amorfoen nahaskortasuna ondorioztatzeko [141, 301-306]. Gainera, T_g balioak bi osagai puruen bitartekoak dira; PA6 edukia handitu ahala linealki txikitzen dira, eta beraz, nahaste nahaskorrenzako Fox ekuazioa jarraitzen dute [307]. Antzeko emaitzak

lortu zituzten PA6/PA6I-co-T nahasteetan [141, 301-303], non fase amorfoan nahaskortasuna ondorioztatu zen.



5.23 irudia. PA410/PA6 nahasteen beira-trantsiziozko temperaturen (T_g) balioak.

5.17 taulan PA410/PA6 nahasteen parametro kalorimetrikoak aurkezten dira. Ikusten den bezala, material puruek eta PA410/PA6 90/10 eta 80/20 nahasteek konposizioaren menpeko urtze- eta kristaltze-gailur bana aurkezten dute. Gainerako nahasteek, berriz, bina urtze- eta kristaltze-gailur aurkezten dituzte: temperatura altuko urtze- eta kristaltze-gailurrak PA410-ari (edo PA410-ean aberatsa den fase kristalinoari) dagozkio (T_m^I eta T_c^I , hurrenez hurren); temperatura baxukoak, berriz, PA6-ari (edo PA6-an aberatsa den fase kristalinoari; T_m^{II} eta T_c^{II} , hurrenez hurren).

Urtze-parametroei dagokienez, bai lehen berotze-ekorketan, bai bigarreanean, PA410-ari dagokion urtze-tenperatura (T_m^I) jaitsi egiten da nahastearen PA6 edukia handitu ahala. Urtze-entalpiei dagokienez, poliamida bakoitzari dagokiona murriztu egiten da beste poliamidaren edukia handitu ahala, bai lehen berotze-ekorketan, bai bigarreanean.

Kristaltze-parametroei dagokienez, PA410-ari dagokion kristaltze-tenperatura (T_c^I) jaitsi egiten da nahastearen PA6 edukia handitu ahala; PA6-ari dagokiona (T_c^{II}), aldiz, igo egiten da PA410-aren presentzian. Horrek adierazten digu PA410-ak efektu nukleatzailea eragiten duela PA6-an, eta PA6-ak lehenago sortu diren PA410 nukleoan gainazalean kristaltzen duela. Kristaltze-entalpiari dagokionez, urtze-entalpiarekin gertatzen den antzera, poliamida bakoitzari dagokiona murriztu egiten da beste poliamidaren edukia handitzearekin batera. Kristaltze-mailak urtze-entalpietatik kalkulatu dira, poliamida erabat kristalinoari dagokion urtze-entalpia (ΔH_f^∞) 269 J/g hartuta PA410-aren kasuan [4], eta 255 J/g PA6-aren kasuan [248]. Jakina, kristaltze-mailaren bilakaera urtze-entalpiarenaren parekoa da; alegia, poliamida bakoitzaren kristaltze-maila jaitsi egiten da beste poliamidaren edukia handitu ahala. Ondorioz, kristaltze-maila totala ($\chi_c^I + \chi_c^{II}$) minimoa da tarteko konposizioetan.

Horrenbestez, DSCko hozte-ekorketak garbi adierazten du PA410-ak eta PA6-ak tenperatura desberdinetan kristaltzen dutela, ongi bereizitako tenperatura-erregimenetan. Alabaina, 90/10 eta 80/20 konposizioetan kristaltze- eta urtze-gailur bakarra egoteak adierazten digu litekeena dela PA410-ean aberatsak diren konposizioetan bi poliamidek elkarrekin kristaltzea, hots, kristal-egitura komuna osatzea. Beste era batera esanda, litekeena da PA410-ean aberatsak diren konposizio horiek, fase amorfoan ez ezik, fase kristalinoan ere nahaskorrak izatea. Emaitza horiek ikusita, eta kontuan hartuta konposizio horiek direla, hain zuzen ere, hurrengo atalean aztertuko diren PA410/PA6/CNT Nk-etan izango ditugunak, PA410-ean aberatsak diren PA410/PA6 nahastean fase-egituraren azterketa sakonagoa azalduko da jarraian.

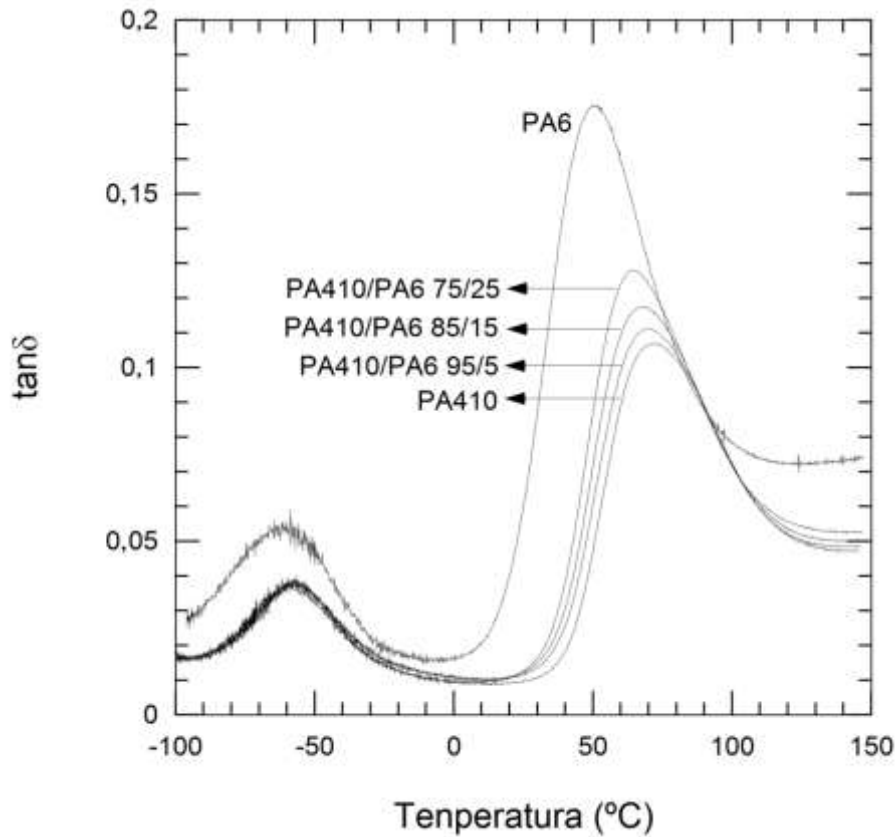
Jatorri berriztagarriko polimeroetan eta karbono-nanokargetan oinarritutako polimero-nahaste eta nanokonpositeak

PA410/PA6 konposizioa	Lehen berotze-ekorketa						Hozte-ekorketa				Bigarren berotze-ekorketa					
	T_m^I (°C)	ΔH_m^I (J/g)	χ_c^I (%)	T_m^{II} (°C)	ΔH_m^{II} (J/g)	χ_c^{II} (%)	T_c^I (°C)	ΔH_c^I (J/g)	T_c^{II} (°C)	ΔH_c^{II} (J/g)	T_m^I (°C)	ΔH_m^I (J/g)	χ_c^I (%)	T_m^{II} (°C)	ΔH_m^{II} (J/g)	χ_c^{II} (%)
100/0	273,8	62,7	23,3	-	-	-	225	53	-	-	248,3	59	21,9	-	-	-
90/10	249,4	67,8	25,2	-	-	-	223,5	51	-	-	246,4	57	21,2	-	-	-
80/20	246,9	50,5	18,8	-	-	-	223,5	49	-	-	246,4	52	19,3	-	-	-
70/30	252,3	53,1	19,7	222,8	8,8	3,5	223,5	45	183,1	5	246,4	47	17,4	216,7	4	1,5
60/40	251,4	20,2	7,5	224,1	7,1	2,7	222,6	40	186,1	10	246,4	38	14,1	216,7	8	3
50/50	248,9	23,6	8,8	222,3	18,3	7,1	221,1	32	188,9	18	244,9	31	11,5	216,7	15	5,8
40/60	249,1	23,1	8,6	222,3	35,6	14,1	219,8	25	189,1	24	244,9	24	8,9	216,7	20	7,8
30/70	249,2	16,9	6,3	222,3	32,9	12,9	219,8	15	190,1	29	243,9	15	5,5	216,7	27	10,5
20/80	249,1	6,7	2,5	223,1	37,2	14,5	218,5	9	190,1	35	243,1	9	3,3	216,7	32	12,5
10/90	247,7	3,9	1,4	224,4	53,9	21,2	213,4	4	190,2	48	240,6	3	1,1	216,7	42	16,4
0/100	-	-	-	220,1	51,1	20	-	-	182,9	54	-	-	-	220	48	18,8

5.17 taula. PA410/PA6 nahasteen parametro kalorimetrikoak. Ekorketa bakoitzean, (^I) goi-indizea tenperatura altuko gailurrari dagokio; (^{II}) goi-indizea, berriz, tenperatura baxuko gailurrari.

PA410-ean aberatsak diren konposizioen fase-egitura

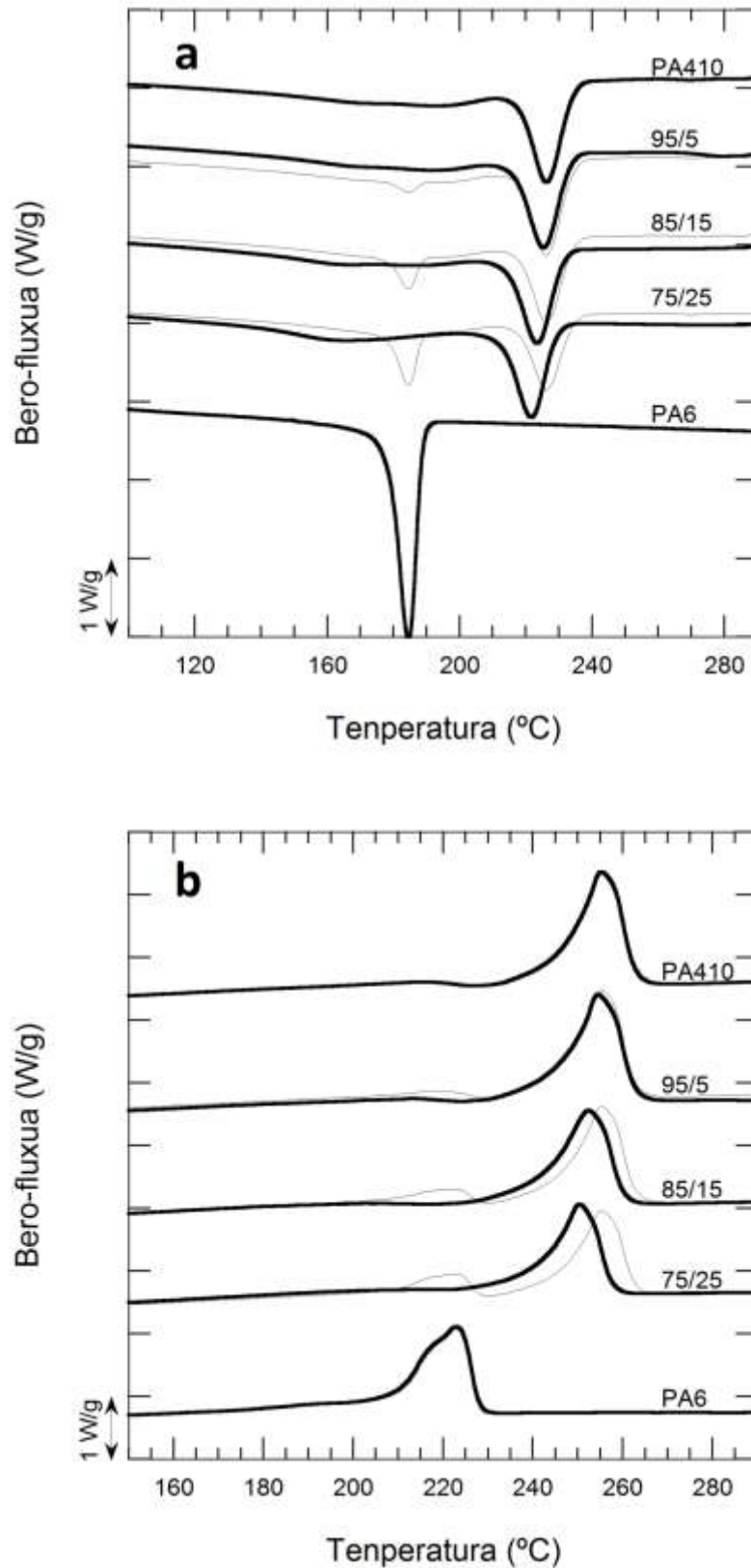
5.24 irudian, $\tan\delta$ tenperaturaren aurrean irudikatuta ageri da PA410 puruarentzat, PA6 puruarentzat, eta % 25 PA6 edukirainoko PA410/PA6 nahasteentzat. Ikusten den moduan, bai poliamiden kasuan, bai nahasteen kasuan, bi gailur ikusten dira, α (tenperatura altuko gailurra) eta β (tenperatura baxuko gailurra) erlaxazioei dagozkienak [8, 14]. α erlaxazioa, dagoeneko aipatu den moduan, beira-trantsiziozko tenperaturaren (T_g) adierazpen mekanikoa da. β erlaxazioa, berriz, kate polimerikoen barruko tokiko eskalako mugimenduekin erlazionatuta dago, eta kasu honetan erabili diren bi poliamidetan (eta, hortaz, haien arteko nahasteetan) polimero kate horien izaera oso antzekoa denez, bere balioa ia berdina da PA6 eta PA410-arentzat eta ez da ia aldatzen nahasteen konposizioarekin.



5.24 irudia. PA410 eta PA6 puruen eta PA410/PA6 nahasteen (95/5, 85/15 eta 75/25) DMA kurbak.

Lehenago aipatu den bezala, nahaste guztiek T_g gailur bakarra erakusten dute, eta PA410 eta PA6 puruen T_g -en tarteko balioak aurkezten dituzte. Horrek adierazten digu PA410 eta PA6 erabat nahaskorrak direla fase amorfoan.

Nahasteen fase kristalinoari dagokionez, 5.25 irudian DSCko hozte-ekorketei (a) eta ondorengo berotze-ekorketei (b) dagozkien kurbak aurkezten dira, bai PA puruentzat, bai azterturiko nahasteentzat. Kurba horiei dagozkien parametro kalorimetriko nagusiak (T_m , T_c , ΔH_m , ΔH_c), lehen berotze-ekorketakoekin batera, 5.18 taulan aurkezten dira. Kurba esperimental horiez gain, osagai puruen kurbetan oinarritutako nahaste-lege simple bat erabiliz, matematikoki sortutako DSC kurbak ere irudikatu dira, nahastearen osagaiak (hots, PA410 eta PA6) erabat nahasezinak izango balira nahasteek aurkeztu beharko luketen portaera termikoa adierazten dutenak, alegia. Aurrerago azalduko da horren erabilgarritasuna.



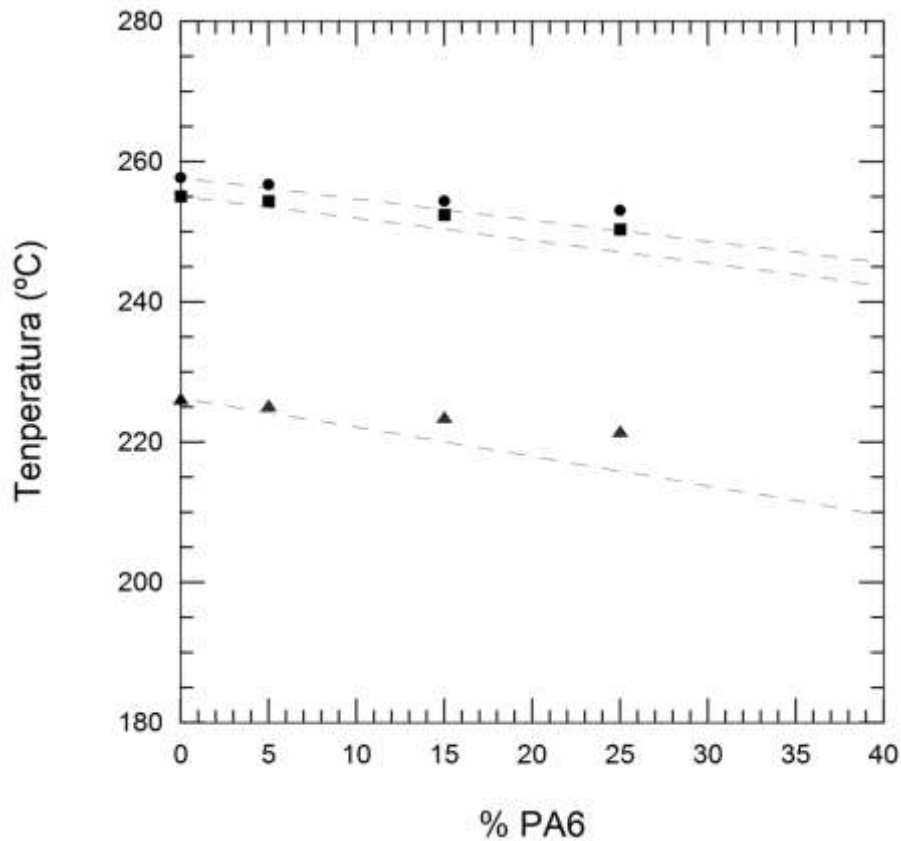
5.25 irudia. DSC bidez lortutako normalizatutako kristaltze- (a) eta urtze-kurba (b) esperimentalak (lerro lodiak), PA410, PA6, eta 95/5, 85/15 eta 75/25 PA410/PA6 nahasteentzat. Lerro meheak matematikoki kalkulaturako kurba dira (bi osagaiak guztiz nahasezinak direla kontsideratuta). Kurba ardatz bertikalean desplazatuak daude.

PA410/PA6 konposizioa	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m^2 (°C)	ΔH_m^2 (J/g)
100/0	257,7	58	226,3	64	255,1	64
95/5	256,7	63	225,3	65	254,4	65
85/15	254,4	57	223,3	62	252,4	63
75/25	253,1	58	221,6	54	250,4	55
0/100	227,4	59	184,6	65	223,1	68

5.18 taula. PA410/PA6 nahasteen parametro kalorimetrikoak. ¹Lehen berotze-ekorketa. ²Bigarren berotze-ekorketa.

5.25 irudian ikusten den moduan, PA6 puruaren kasuan, kristaltze- eta urtze-gailur bana ageri dira 185°C-tan eta 223°C-tan hozte- eta berotze-ekorketetan zehar, hurrenez hurren. PA410-ak, ordea, kristaltze eta urtze bimodalak aurkezten ditu, nabarmenagoa lehenengoan bigarrenean baino: gailur estu nagusi bat 226°C-tan eta 255°C-tan, hurrenez hurren, eta gailur zabal eta zehaztugabe bat tenperatura baxuagoetan.

Nahastei erreparatzen badiegu, konposizio guztiek PA410 puruaren antzeko kristaltze- eta urtze-portaerak aurkezten dituzte (ikus 5.25 a eta b irudiak); izan ere, aztergai ditugun hiru nahasteetan ikusten dira kristaltze eta urtze bimodala, eta ez dirudi PA6-a bereiz kristaltzen edo urtzen denik. Hala ere, nahiz eta gailur estu nagusi exotermikoa nahasteetan PA410 puruarenetik hurbil agertzen den, bere posizioa tenperatura baxuagoetara lerratzen da PA6 edukia handitu ahala. Jaitsiera hori argi ikusten da 5.18 taulan eta 5.26 irudian, non T_c eta T_m (bai lehen berotze-ekorketakoa, bai bigarrenekoa) aurkezten diren PA6 edukiaren aurrean irudikatuta. Lehenago aipatu den moduan, nahiz eta ez den zehaztasunez egokitzen bi osagaien arteko nahaste-lege simple batera (lerro etenez adierazita), 5.26 irudian ikusten da bai T_m , bai T_c jaitsi egiten direla pixkanaka PA6 edukia handitu ahala.



5.26 irudia. T_c (▲) eta T_m balioak (lehen (●) eta bigarren (■) berotze-ekorketetakoak) PA410 puruarentzat eta 95/5, 85/15 eta 75/25 PA410/PA6 nahasteentzat. Lerro etenak nahaste-lege sinpleari dagozkion balioak adierazten ditu.

Portaera termikoak, oro har, adierazten digu bi poliamidek elkarrekin kristaltzen dutela nahasteetan. Alabaina, oraindik ezin dugu baztertu PA6-aren kantitate txiki batek bereiz kristaltzen duenik; izan ere, bigarren kristaltze- eta urtze-gailur zabal eta zehaztugabe horiek teoriarik PA6-arenak agertu beharko liritekeen posizioetan azaltzen dira. Horregatik konparatu dira 5.25 irudian kristaltze- eta urtze-kurba esperimentalak matematikoki kalkulaturakoekin (non osagaiak erabat nahasezina direla suposatzen den). Ikusten den moduan, PA6 puruari dagozkion kristaltze- eta urtze-gailurrak, nahasteetan agertu beharko liritekeenak PA6-ak bereiz kristaldu eta urtuko balu (5.25 irudiko lerro meheak, PA6 puruari dagozkion temperatura-tartean), ez dira ikusten nahasteen kurba esperimentaletan, eta horregatik oso litekeena da bi poliamidek nahasteetan elkarrekin kristaltzea aztergai dugun konposizio-tartean. Elkarrekin kristaltzea edota bi fase kristalino bereiziren presentzia (hots, bata PA410-ean aberatsa eta bestea PA6-an aberatsa) egiaztatzeko, angelu handiko X-izpien dispersio-sistema

aztertu beharko litzateke WAXS teknikaren bitartez. Dena den, azterketa horiek lan honen irismenetik at daude.

Kristaltze- eta urtze-entalpiei erreparatuz, kontuan hartuta bi poliamiden balioak oso antzekoak direla (5.18 taula), ezin da ondorio argirik atera datu hauetatik nahastei dagokienez.

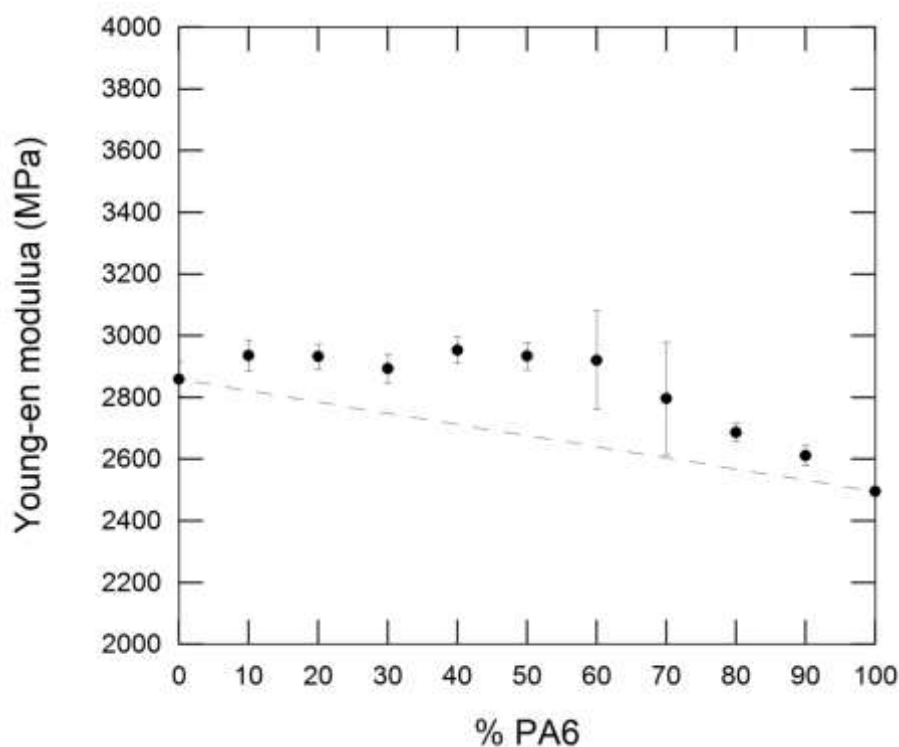
Laburbilduz, PA410-ean aberatsak diren konposizioen fase-egiturari dagokionez, bai DMAk, bai DSCak adierazten dute PA410-ean aberatsak diren PA410/PA6 nahasteen konposizioetan PA410 eta PA6 seguruenik erabat nahaskorrak direla bai fase amorfoan, bai fase kristalinoan; hots, litekeena dela PA6 eta PA410 elkarrekin kristaltzeko gai izatea.

Propietate mekanikoak

5.19 taulan jasotzen dira PA410/PA6 nahasteen trakzio- eta talka-propietate mekanikoak, konposizio-tarte osoarentzat. 5.27, 5.32, 5.33 eta 5.34 irudietan nahasteen Young-en modulua, trakzioarekiko erresistentzia (pot-tentsioa), deformagarritasuna eta talkarekiko erresistentzia aurkezten dira, hurrenez hurren, PA6 edukiaren aurrean irudikatuta.

5.27 irudian ikus daitekeenez, Young-en moduluak portaera sinergikoa aurkezten du konposizio-tarte osoan, modulu handieneko osagai puruarenarekiko, hots, PA410-arenarekiko aldatu gabe mantentzen baita PA410/PA6 60/40 konposizioraino, eta hortik aurrera linealki txikitzen da PA6 edukia handitu ahala. Areago, lortutako sinergismoa absolutua ere bada PA410-ean aberatsak diren konposizioetan, haien moduluak zertxobait handiagoak baitira bi osagai puruetako edozeinena baino. Modulu-konposizio erlazioan desbideratze positiboak askotan ikusi dira polimero-nahasteetan. Sistema nahaskorretan arruntagoak izan arren [308], partzialki nahaskorrak diren sistemek [308] eta nahaste nahasezinek ere –orientazioan edo kristaltze-mailan aldaketak ikusten direnean, esate baterako– sinergismoak aurkezten dituzte modulan. Horrelako portaera ikusteko, jakina, osagaien arteko bateragarritasuna ezinbesteko baldintza da, nahaste nahaskorren kasuan betetzen

dena, zalantzarik gabe, lan honetako PA410/PA6 nahasteen kasuan bezala, besteak beste.



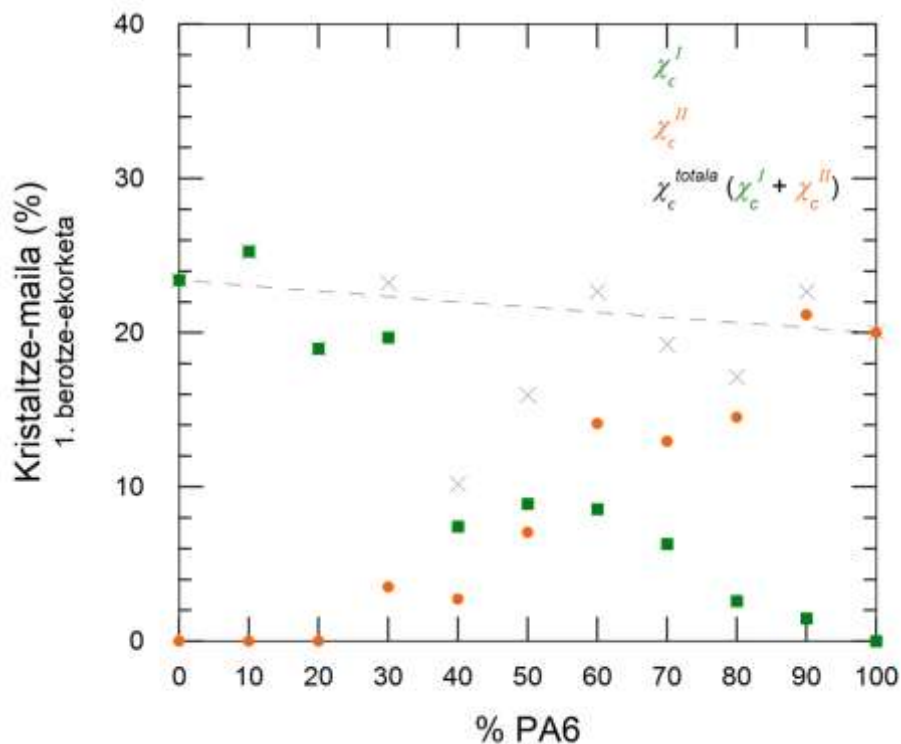
5.27 irudia. PA410/PA6 nahasteen Young-en modulua.

PA410/PA6	Young-en modulua (MPa)	Trakzioarekiko erresistentzia (MPa)	Haustura-deformazioa (%)	Talkarekiko erresistentzia (J/m)
100/0	2860±60	81,6±0,3	41±11	35±1
90/10	2940±50	81,1±0,8	40±10	33±2
80/20	2930±40	79,7±1,1	37±27	33±1
70/30	2890±50	75,1±0,9	80±30	33±2
60/40	2950±40	72,4±2,2	96±30	31±5
50/50	2930±40	73,4±2,5	129±51	33±2
40/60	2920±160	75,9±4,9	64±63	33±4
30/70	2800±180	72,7±5,9	118±75	36±1
20/80	2690±30	71,8±1,0	129±73	36±1
10/90	2610±30	70,0±0,7	108±66	41±2
0/100	2500±10	67,0±1,8	157±42	44±2

5.19 taula. PA410/PA6 nahasteen Young-en modulua, trakzioarekiko erresistentzia, deformagarritasuna eta talkarekiko erresistentzia.

Literaturaren arabera, osagai puruetan eta nahasteetan desberdinak izan daitezkeen eta, ondorioz, Young-en moduluan eragin dezaketen hiru faktoreak kristalinitatea [257, 258], bolumen askea [257, 258] eta orientazioa [258] dira.

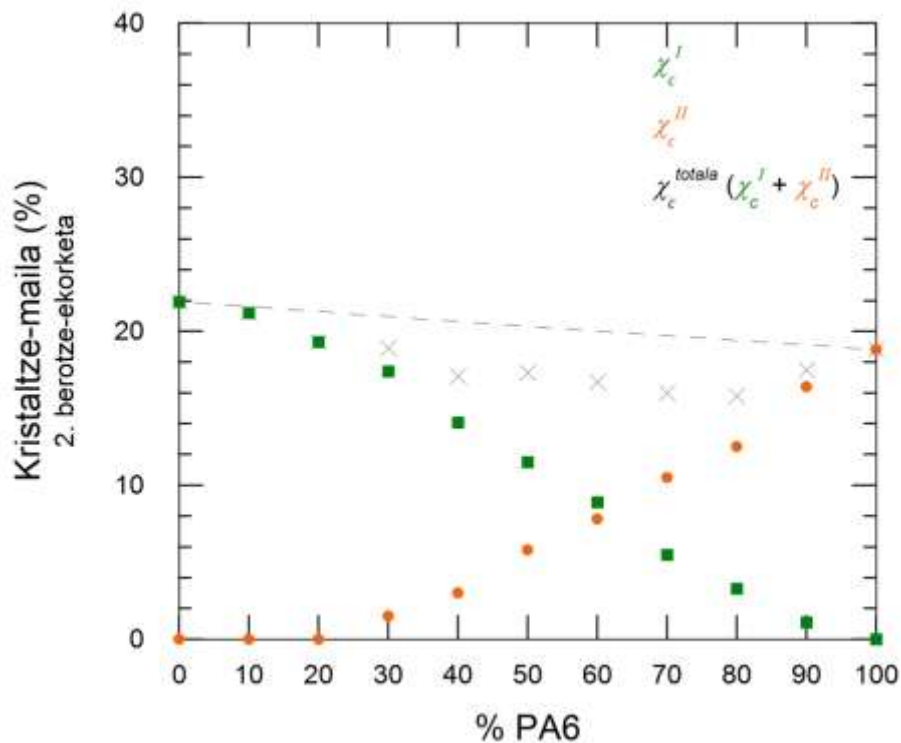
5.28 irudian PA410/PA6 nahasteen kristaltze-mailak erakusten dira, lehen berotze-ekorketari dagozkionak. 5.17 taulan zein 5.28 irudian ikusten den bezala, nahastei dagozkien kristaltze-mailaren balioak, orokorrean, osagai puruen arteko linealtasunaz azpikoak dira; hots, konposizio guztiak kontuan hartuta, desbideratzea negatiboa da, oro har, nahiz eta balioren batek edo bestek joera linealarekiko desbideratze positibo txikiak aurkeztu.



5.28 irudia. PA410/PA6 nahasteen kristaltze-mailak, 1. berotze-ekorketari dagozkion balioak.

Kristaltze-mailaren joera hori egiaztatzeko helburuarekin, bigarren berotze-ekorketako emaitzak ere aztertu ziren. 5.29 irudian bigarren berotze-ekorketari dagozkion kristaltze-mailak auzketzen dira, 5.17 taulan ere ikusgai daudenak. Kasu honetan garbi ikusten da poliamida bakoitzari dagokion kristaltze-maila murriztu egiten dela beste poliamidaren edukia handitu ahala. Ondorioz, kristal-eduki totalak kontsideratuta, nahasteek bi osagai puruen arteko erlazio linealaz azpiko kristaltze-

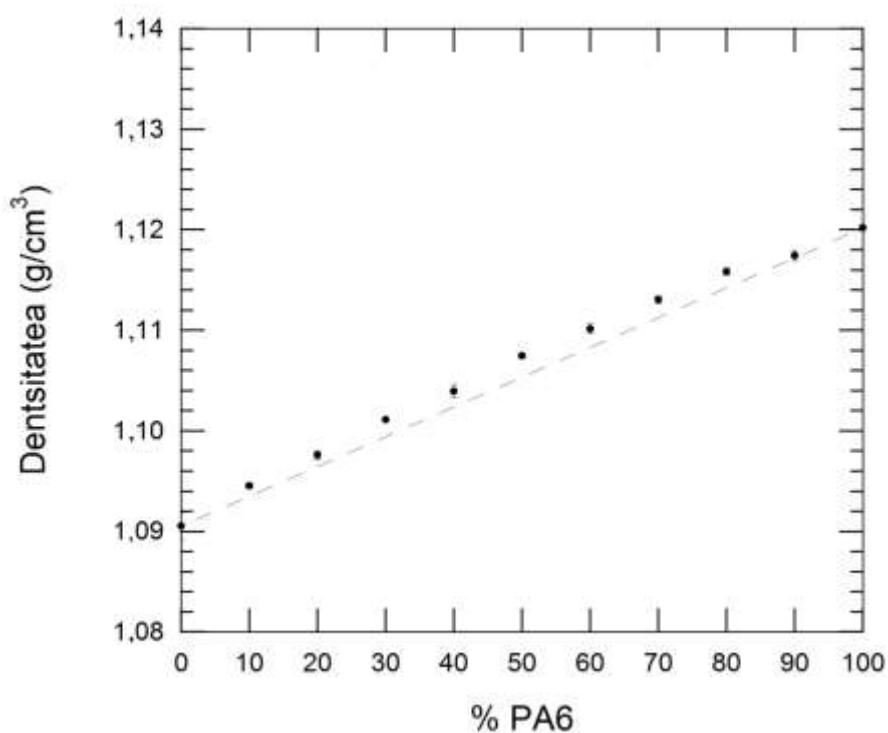
mailak aurkezten dituzte. Horrenbestez, 2. berotze-ekorketako emaitzek 1. berotze-ekorketan ikusitakoa baieztatzen dute; alegia, oro har, kristaltze-mailak nahasteen arauarekiko desbideratze negatiboa aurkezten duela, eta ondorioz, fase kristalinoa ezin dela moduluaren portaeraren eragile izan.



5.29 irudia. PA410/PA6 nahasteen kristaltze-mailak, 2. berotze-ekorketari dagozkion balioak.

Dentsitate-neurketen bidez, nahaste-prozesuan jazo ahal izandako bolumen askearen aldaketak aztertu ziren. 5.30 irudian PA410/PA6 nahasteen dentsitatearen balioak irudikatu dira. Irudian ikusten den bezala, nahasteek bi osagai puruen arteko dentsitate-balioak aurkeztu zituzten, osagai puruen arteko erlazio linealarekiko desbideratze positibo batekin. Antzeko emaitzak ikusi dira beste ikerlan askotan [257-262]. Gure kasuan, 50/50 konposizioan, esate baterako, portaera linealarekiko desbideratzea $0,002 \text{ g/cm}^3$ -koa da (% 0,20ko desbideratze positiboa, alegia). Konposizio horretan, Young-en moduluak joera linealarekiko aurkeztu duen desbideratze positiboa 256 MPa-ekoa da (% 9,6). Vallejo eta kolaboratzaileek [257] PEI/PBT nahaste nahaskorrak aztertu zituzten, eta ikusi zuten PEI/PBT 90/10 konposizioan, adibidez, bolumen espezifikoa txikiagoa zela portaera linealari zegokiona

baino, zehazki $0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$ inguru txikiagoa, dentsitatera bihurtuta $0,008 \text{ g/cm}^3$ inguruko igoera (% 0,64 ingurukoa) suposatzen duena, eta horrek 240 MPa inguruko igoera (% 8,1) eragin zuela Young-en moduluan joera linealarekiko. Ikusten den bezala, aldaketen magnitudeak konparagarriak dira; areago, lan honetan, dentsitatearen aldaketa txikiagoek moduluaren igoera handiagoak ekarri dituzte Vallejo eta kolaboratzaileen lanean baino. Vallejo eta kolaboratzaileek esanguratsutzat eta Young-en moduluen portaeraren erantzuletzat jo zituzten bolumen espezifikoan behatutako aldaketok [257].



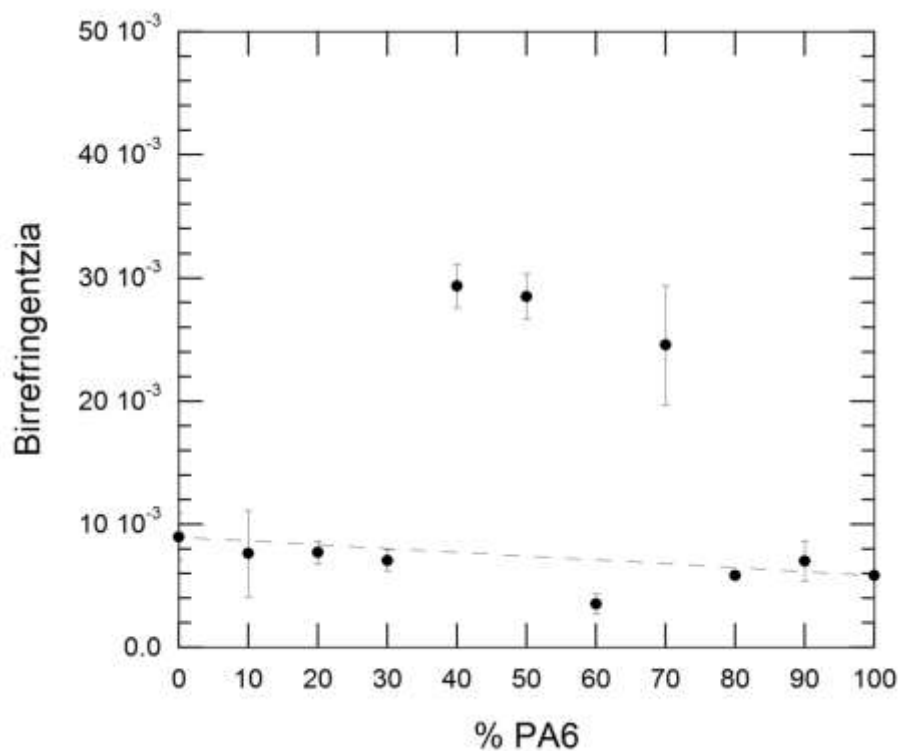
5.30 irudia. PA410/PA6 nahasteen dentsitateak.

Birrefringentzia-neurketen bidez, nahasteen orientazio-mailan osagai puruekiko gertatu ahal izan diren aldaketak aztertu dira. 5.31 irudian PA410/PA6 nahasteen birrefringentziaren balioak irudikatu dira. Irudian ikusten den bezala, neurtutako balioen dispersioa eta, zenbait kasutan, desbideratze estandarrak handiak dira; hala ere, % 68ko batezbesteko desbideratze positiboa ikusi da konposizio guztien artean.

Jakina da materialen orientazio-mailak Young-en moduluan eragina izan dezakeela [258, 259]. Hala, adibidez, injekzioz moldekatutako materialek konpresioz

moldekatutakoek baino modulu handiagoa erakutsi ohi dute, injekziozko moldekatzearen bidez orientazio-maila handiagoko materialak lortzen baitira [258, 259]. Era berean, horrek, dentsitatearekin batera, moduluen balioak joera linealaz gaindikoak izan daitezzen laguntzen du [258, 259].

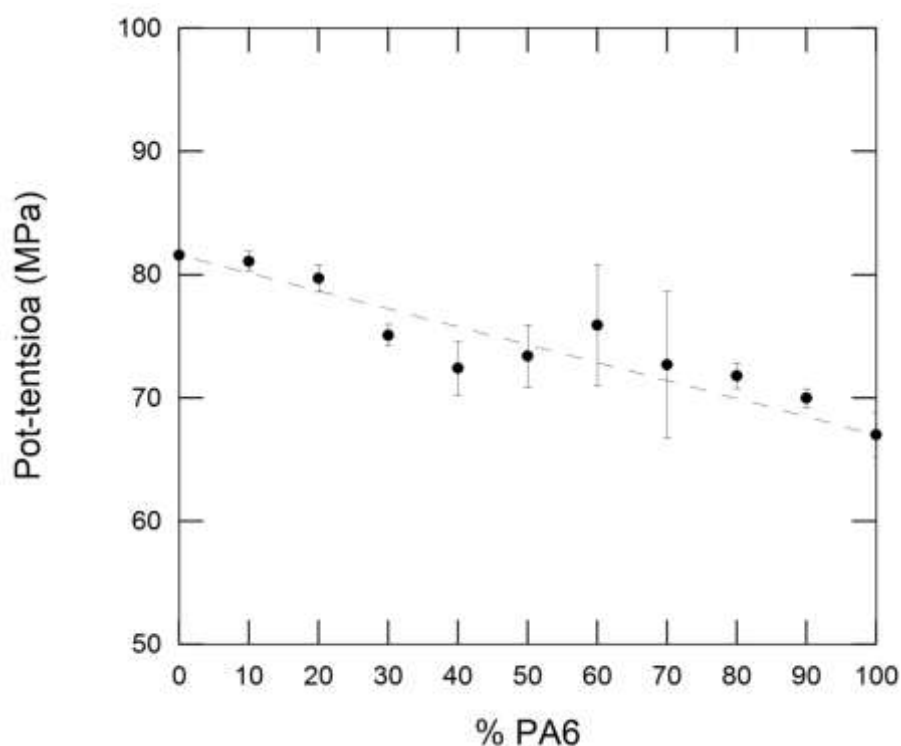
Horrek guztiak adierazten digu litekeena dela PA410/PA6 nahasteotan ere osagai puruekiko ikusitako orientazio-mailako aldaketek Young-en moduluen portaeran eragina izatea, eta efektu hori dentsitateak eragiten duenari gehitzea. Hala ere, datuei begiratuta, badirudi fase amorfoaren orientazio-mailako aldaketek ekarpen txikiagoa egiten dutela moduluan dentsitate-mailakoek baino –joera ez baitator guztiz bat moduluenarekin–, eta dentsitatearen aldaketek eragindako efektuak direla, Young-en moduluari dagokionez, bederen, ekarpen handiena egiten dutenak.



5.31 irudia. PA410/PA6 nahasteen birrefringentzia.

5.32 irudian nahasteen pot-tentsioaren balioak aurkezten dira, trakzioarekiko erresistentziaren balioekin bat datozenak kasu guztietan. Ikusten den moduan, pot-tentsioa jaitsi egiten da nahasteen PA6 edukia handitu ahala, bi osagai puruen arteko

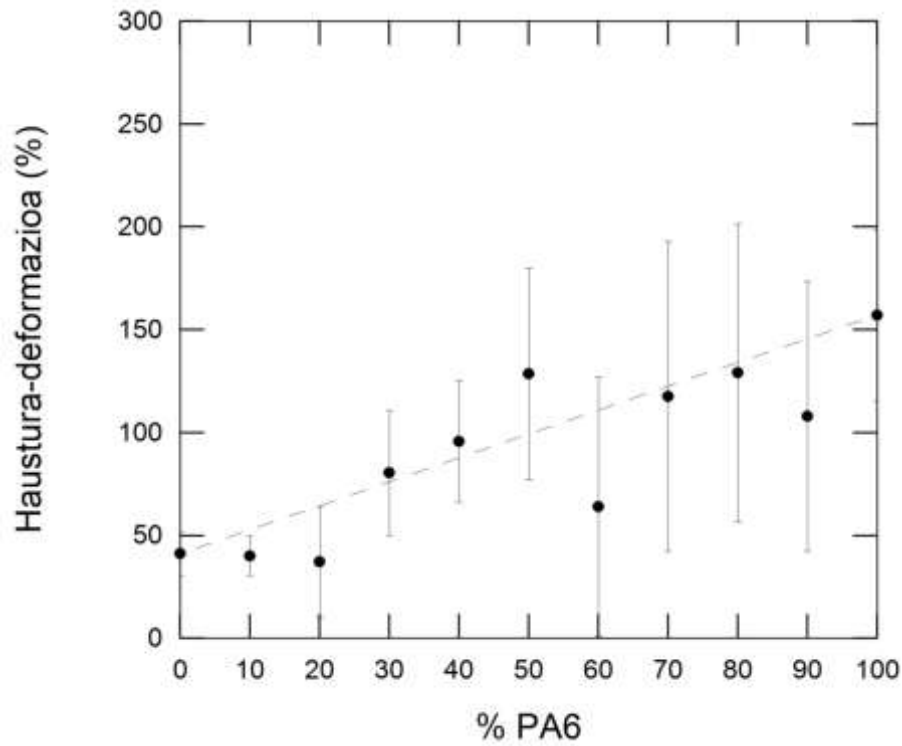
linealtasunaren hurbileko errendimendua aurkeztuz. Ikerlan askotan ikusi da pot-tentsioak Young-en moduluaren antzeko portaera aurkeztu ohi duela [257, 258]. Hala ere, ez da beti hala izaten; badira sistema nahaskorren eta erdinahaskorren adibideak literaturan non Young-en moduluan ikusten den desbideratze positiboa ez den pot-tentsioan erreproduzitzen [305], eta alderantziz [259]. Izan ere, nahaste nahaskorrek, berez, osagai puruenaren tarteko errendimendu mekanikoa aurkeztu ohi dute, osagaien molekula-eskalako sakabanatzearen ondorioz [258].



5.32 irudia. PA410/PA6 nahasteen pot-tentsioa.

5.33 irudian PA410/PA6 nahasteen haustura-deformazioaren balioak aurkezten dira. Ikusten den bezala, konposizio guztiek bi osagai puruen izaera deformagarria mantentzen dute, eta balioak handitu egiten dira nahasteen PA6 edukia handitu ahala, nahasteen arauari jarraikiz. Nahiz eta joera linealarekiko desbideratze positiboak [260, 261, 306, 309] eta negatiboak [308, 310] ere ikusi diren literaturan, horixe da, hain zuzen, ohiko portaera polimero-nahaste nahaskorretan [258, 311]. Probeta guztiak hotzeko tenkaketako prozesuan apurtu ziren, eta horrexegatik, hain zuzen, emaitzen desbideratze estandarra oso handia da konposizio guztietan; izan ere, horrela

apurtzeak haustura-deformazioaren balioen sakabanatze handia –nahiz eta ez-adierazgarria– eragin ohi du.

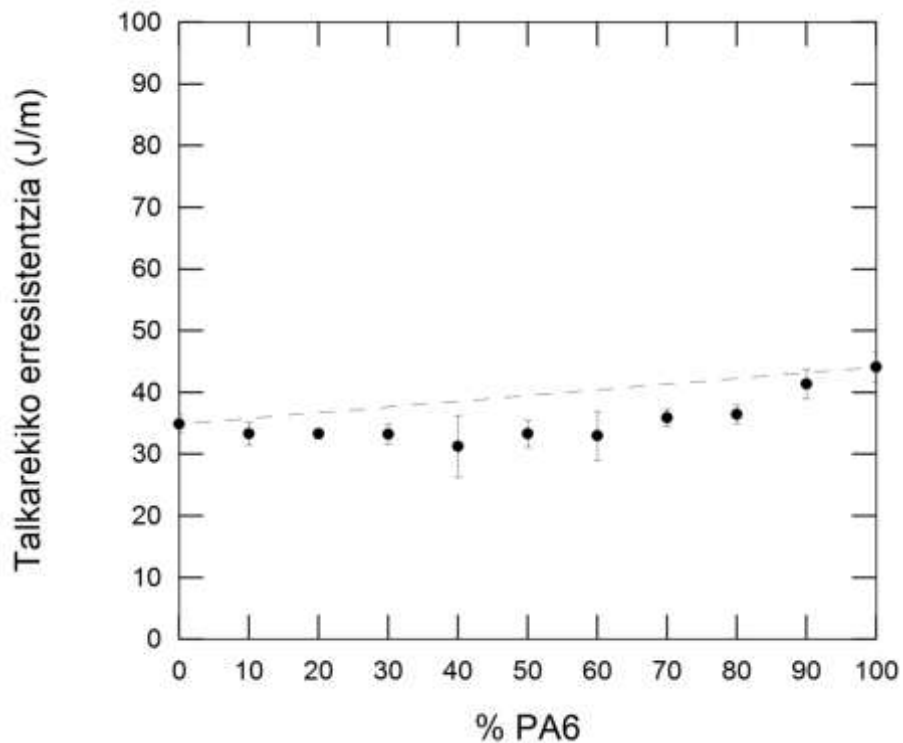


5.33 irudia. PA410/PA6 nahasteen haustura-deformazioa.

5.34 irudian nahasteen talkarekiko erresistentziaren balioak aurkezten dira. Ikus daitekeen bezala, bai poliamida puruek, bai nahasteek talkarekiko erresistentzia txikia aurkezten dute, nahasteen arauarekiko desbideratze negatiboarekin. Berrikuspen bibliografikoan aipatu den moduan, poliamidak material pseudo-harikorrak dira, eta beraz, hozkadurarekiko sentikorrak [57, 286, 287]. Horregatik, probeta hozkatuek haustura hauskorra aurkezten dute talka-saiakuntzak bezalako abiadura handiko deformazio-saiakuntzetan.

Polimero-nahaste nahaskorrak aztertu diren lan askotan ikusi dira portaera linealarekiko desbideratze negatiboak talkarekiko erresistentzian [135, 257, 259-261, 308], eta kasu askotan [257, 260, 261, 308] fase amorfoaren dentsifikazioari –bolumen askearen galerari, zehatzago esanda– egotzi izan zaio portaera hori. Beraz, zentzuzkoa dirudi aztergai ditugun PA410/PA6 nahasteetan ere dentsitatean ikusitako desbideratze positiboari egozteak talkarekiko erresistentziaren portaera.

Martínez eta kolaboratzaileen kasuan [259], aztergai zituzten PEI/PET nahasteak erdinahaskorrek ziren, eta behin kristaltze- zein dentsitate-mailako aldaketen efektuak baztertuta, zera proposatu zuten: PEI hozkadurarekiko oso sentikorra izanik, PET fasearen presentziak efektu negatiboa izan dezakeela talkarekiko erresistentzian. Ildo horretan, Wang eta kolaboratzaileek egoera urtuan prozesatutako PA6/PA66 nahasteen kasuan [135], nahasteen zailtasuna txikiagoa zen osagai puruena baino, eta proposatu zuten materialaren baitako *ahulguneek* (hala nola esferuliten mugek, nodoek zein lamela arteko eremuek) pitzaduraren sortzea eta hedatzea erraz dezaketela. Beraz, itxura denez, hozkadurarekiko sentikorrak diren matrize polimerikoetan, *ahulguneen* presentziak ere nahastearen talkarekiko errendimendua murriztu dezake osagai puruenarekiko.



5.34 irudia. PA410/PA6 nahasteen talkarekiko erresistentzia.

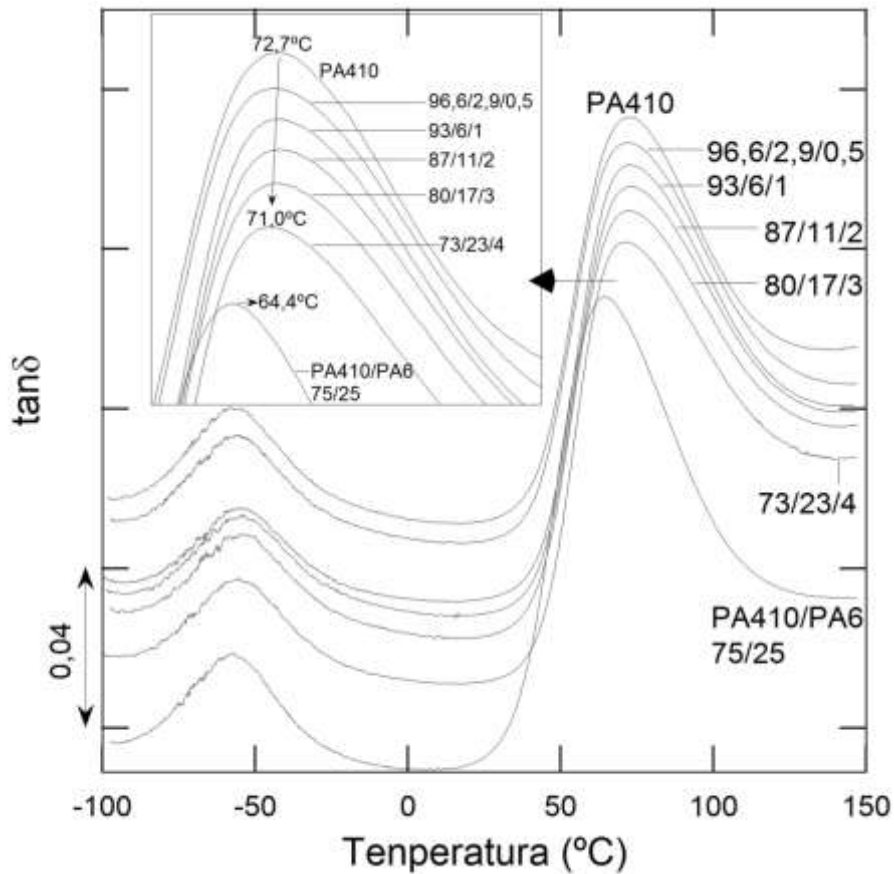
5.2.2.2. PA410/PA6/CNT nanokonposite hirutarrek

Dagoeneko aipatu den bezala, Tesi honetan PA410-ari CNTak eransteko bide alternatibo bat jarraitu da, hots, PA410-ari PA6/CNT masterbatcha gehitzea; horregatik zen garrantzitsua, lehenik eta behin, PA410/PA6 matrizeen arteko nahaskortasuna aztertzea. % 0-4 CNT edukiko PA410/PA6/CNT Nk-ak prestatu dira, horretarako PA6-an oinarritutako masterbatcha PA410 kantitate egokiekin diluituz. Atal esperimentalean azaltzen dira erabilitako materialen ezaugarriak eta prozesatze-baldintzak.

Hortaz, jarraian, PA410/PA6/CNT Nk-ak aztertuko dira, eta prestatze-metodo alternatibo hau ebaluatu ahal izateko, Nk horien propietateak eta PA410/CNT(2) Nk-enak (hots, etxe bereko baina hauts formatuko CNTekin prestatutako Nk-enak) konparatuko dira. Aurreko sistemekin egin dugun bezala, Nk horien fase-egitura, nanoegitura eta propietate elektriko zein mekanikoak aztertuko dira. Era berean, CNTen diametro- eta luzera-banaketak karakterizatuko dira.

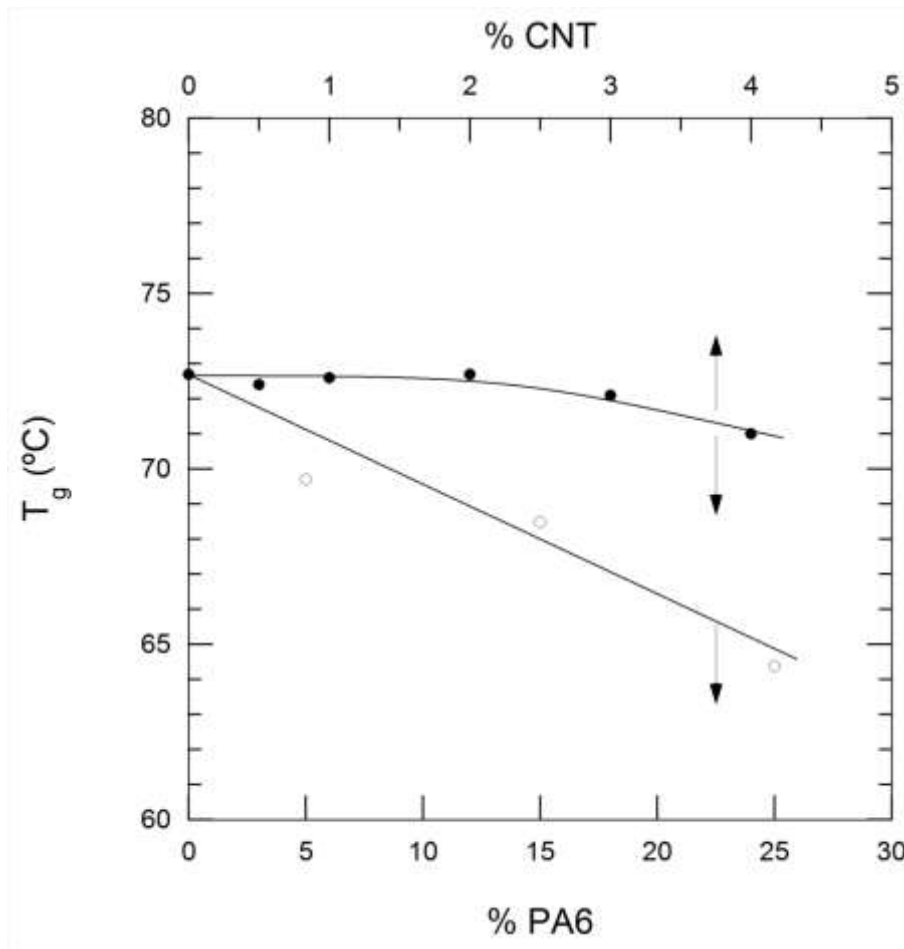
Fase-egitura

5.35 irudian, $\tan\delta$ tenperaturaren aurrean irudikatuta ageri da PA410 puruarentzat, 75/25 PA410/PA6 nahastearentzat eta PA410/PA6/CNT Nk-entzat. Nk hirutarren T_g -ei dagozkien gailurrak PA410 puruaren kasuan baino ($72,7^\circ\text{C}$) tenperatura zertxobait baxuagoan ageri dira, CNT edukia handitu ahala (esaterako, 73/23/4 konposizioaren T_g -a 71°C da). Neurketen errore esperimentaletik hurbil egon arren, 5.23 eta 5.24 irudietan ikusitako emaitzak kontuan izanda, jaitsiera hori PA6 nahaskorraren presentziari egotz dakioke, zeinaren edukia handitu egiten baita CNT edukia handitu ahala. Beraz, PA410/PA6/CNT Nk-en T_g -aren posizioa bi efektu kontrajarriren emaitza da: batetik, PA6 osagai nahaskorrek eragindako fase amorfoko polimero kateen mugikortasunaren handitzea, eta bestetik, mugikortasun horren oztopatzea, CNTekiko elkarrekintzagatik.



5.35 irudia. DMA bidez lortutako kurbak PA410 purua, PA410/PA6 75/25 nahastea eta PA410/PA6/CNT Nk-entzat. Kurbak ardatz bertikalean desplazatuta daude.

PA6-aren eta CNTen presentziaren efektu konbinatuari zehaztasun handiagoarekin erreparatzeko asmoz, 5.36 irudian nanokargarik gabeko PA410/PA6 erreferentzia-nahasteen (○) eta PA410/PA6/CNT Nk-en (●) T_g balioak aurkezten dira, PA6 eta CNT edukien aurrean irudikatuta. Ikusten den moduan, bi lerroen arteko distantzia bertikala handitu egiten da CNT edukia handitu ahala. Horrek adierazten digu PA6-ak Nk-etan eragiten duen T_g -aren jaitsiera ia guztiz konpentsatzen dela CNTen inguruan gertatzen den kate polimerikoen mugimenduaren murrizketarekin. Beraz, esan daiteke Nk-en portaera termikoa, oro har, positiboa dela, PA6 eduki handienarekin ere (% 23), dagokion 73/23/4 Nk-aren T_g -ak $1,7^\circ\text{C}$ -ko jaitsiera besterik ez baitu aurkezten PA410 puruarenarekiko.



5.36 irudia. PA410/PA6 nahasteen (○) eta PA410/PA6/CNT Nk-en (●) beira-trantsiziozko tenperaturak (T_g), PA6 eta CNT edukien aurrean irudikatuta.

5.20 taulan PA410/PA6/CNT Nk hirutarren parametro kalorimetrikoak aurkezten dira: lehen berotze-ekorketako urtze-tenperatura (T_m) eta -entalpia (ΔH_m) eta hozte-ekorketako kristaltze-tenperatura (T_c) eta -entalpia (ΔH_c). Atal esperimentalean azaldu bezala, aztertutako konposizio-tartean matrizea erabat nahaskorrak diren bi poliamidek osatzen dutenez, ez da matrizearen kristaltze-maila kalkulatu.

PA410/PA6/CNT konposizioa	% PA6	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
100/0/0	0	257,1	58	224,9	-37
96,6/2,9/0,5	2,9	253,7	63(63)	232,9	-46
93/6/1	6	256,1	56(57)	232,9	-51
87/11/2	11	252,1	59(60)	233,6	-50
80/17/3	17	253,7	57(59)	233,3	-51
73/23/4	23	252,1	49(51)	232,9	-49

5.20 taula. PA410/PA6/CNT Nk-en parametro kalorimetrikoak. ¹Lehen berotze-ekorketa. Parentesi arteko balioak normalizatuak daude polimero fasearekiko.

PA410/PA6/CNT Nk hirutarrek urtze- eta kristaltze-gailur bakarra erakusten dute, nanokargarik gabeko PA410/PA6 erreferentzia-nahasteetan gertatzen zen moduan. 5.20 taulan ikus daitekeenez, T_m -aren pixkanakako jaitsiera ikusten da CNT (eta, ezinbestean, PA6) edukia handitu ahala. Jaitsiera hori PA410/PA6 nahasteetan ikusitakoaren antzekoa da (5.26 irudia eta 5.18 taula). Horrek adierazten digu portaera horren eragilea PA6 dela, eta berresten digu CNTek ez dutela eraginik PA matrizearen urtze-portaeran, ez PA410 puruan, ez PA410/PA6 nahaste nahaskorrean.

PA410/PA6/CNT Nk hirutarretako T_c eta ΔH_c balioei erreparatzen badiegu, ikusten da handitu egiten direla, PA410/CNT Nk bitarretan gertatzen den moduan, PA410 puruaren balioak gaindituz; horrek berretsi egiten du lehenago aipatu den efektu nukleatzailea, egoera urtutik PA matrizearen kristaltze-prozesuan CNTek eragiten dutena, alegia.

Laburbilduz, PA410/PA6/CNT Nk hirutarren T_g -a PA410 puruarenaren antzekoa da, CNTek eta PA6-ak PA410-aren T_g -an duten efektu kontrajarria dela medio. Nk hirutarren osagai polimerikoak erabat nahaskorrak dira. Fase kristalinoari dagokionez, T_m -a pixkanaka jaisten da CNT edukia (eta, ezinbestean, PA6 edukia) handitu ahala. Hozte-prozesuan zehar, efektu nukleatzailea oraindik bistakoa da, PA6-aren presentziak PA410-aren T_c -an jaitsiera eraginagatik ere.

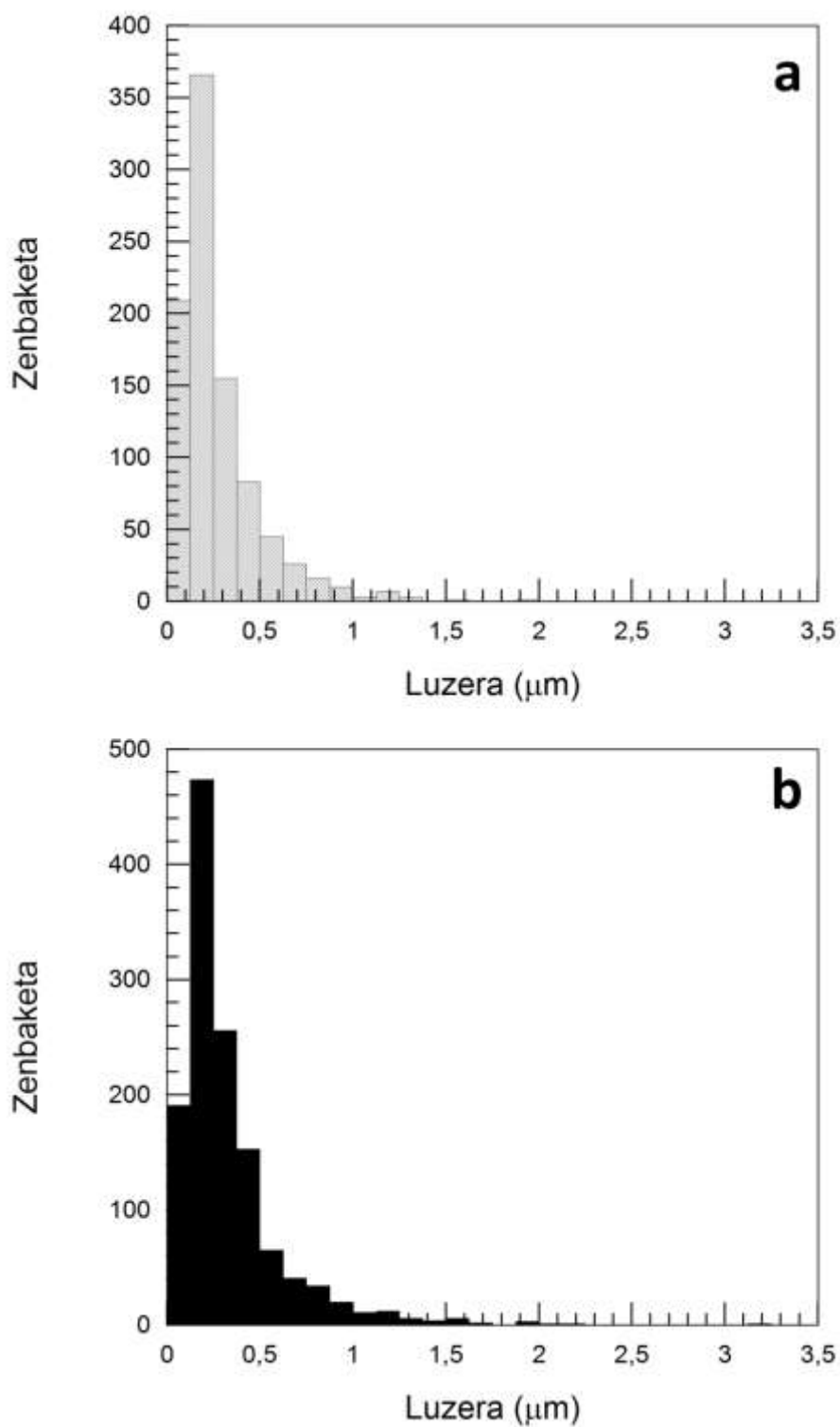
Karbono-nanohodien diametro- eta luzera-banaketaren karakterizazioa

5.37 eta 5.38 irudietan, PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT sistemetako CNTen luzera- eta diametro-banaketak aurkezten dira, hurrenez hurren, egoera urtuan estrapolatuak (hots, prozesatu ondorengo) Nk-etatik berreskuratuak, eta TEM mikrografietatik neurtuak atal esperimentalean azaldutako partikulen irudi-analisiaren prozedurari jarraikiz. 5.21 taulan jasotzen dira esperimentalki neurtutako CNTen batezbesteko luzera eta diametroen balioak, eta haiekin kalkulatuak forma-faktoreak (L/D).

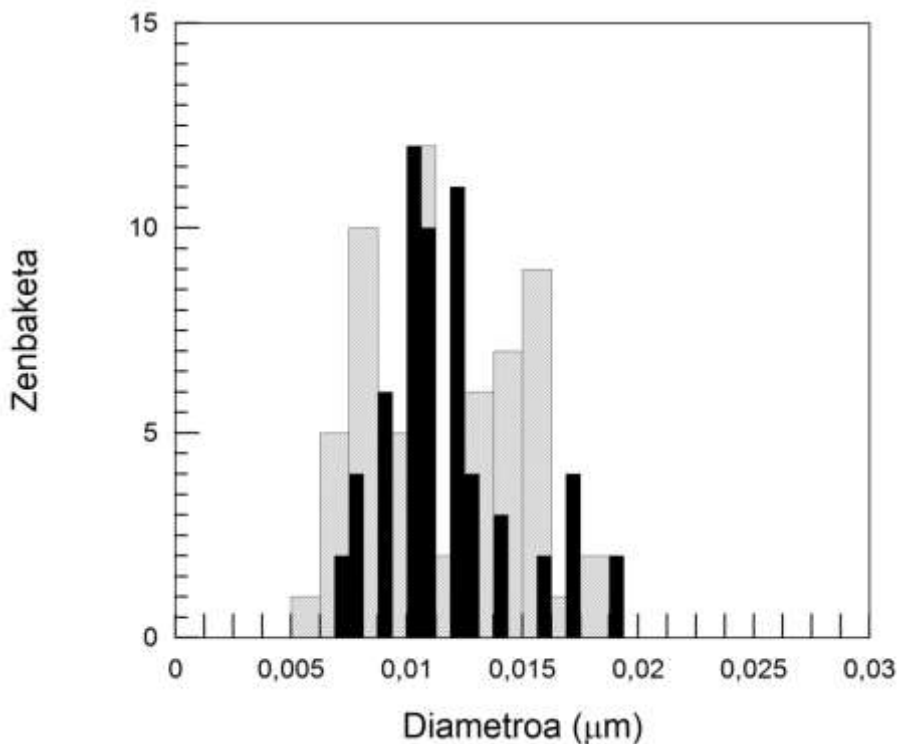
5.37 irudian eta 5.21 taulan ikusten den moduan, CNTen batezbesteko luzera berdintsua da bi sistemetan. Kontuan hartuta bi sistemetako CNTak berdinak direla (nahiz eta formatu desberdina izan) eta bi sistemak baldintza berberak erabiliz prozesatu direla, emaitza hori ez da harrizkoa.

Nanohodien diametroari dagokionez, 5.38 irudian eta 5.21 taulan ikusten den moduan, bi sistemetako CNTen diametro-banaketa oso antzekoa da. Gainera, TEM bidez neurtutako balioak bat datoz nanohodien datu-fitxetan jasotzen direnekin (4.7 taula). Beraz, PA410/PA6/CNT Nk-en kasuan ere, prozesatzean zehar aplikatutako zizailadura-esfortzuak ez du ia eraginik izan CNTen diametroan.

Bi sistemetako nanohodien forma-faktoreak, luzera eta diametroen neurketetatik kalkulatuak, 5.21 taulan jasotzen dira. Jakina, bi sistementzako lortutako balioak berdintsuak dira, CNTen luzera berdintsua baita eta diametroak ia berdinak baitira bi sistemetan. L/D balio esperimentalak datu-fitxetakoekin konparatzen baldin badira (4.7 taula), PA410/PA6/CNT sistemaren kasuan ere jaitsiera oso nabarmena da (% 82), PA410/CNT(2) sistemaren kasuan ikusitakoaren antzekoa (% 84, 5.2.2.1 atala).



5.37 irudia. Karbono-nanohodien prozesatu ondorengo luzera-banaketak, estrumentik berreskuratu ondoren neurtuak, PA410/CNT(2) 98/2 (a) eta PA410/PA6/CNT 87/11/2 (b) Nk-entzat. Partikula kopuru totala: 925 eta 1281, hurrenez hurren.



5.38 irudia: Nanocyl NC7000™ (barra grisak) and Plasticyl™ PA 1503 masterbatcharen (barra beltzak) prozesatu ondorengo karbono-nanohodien diametro-banaketak, estruitutik berreskuratu ondoren neurtuak, PA410/CNT(2) 98/2 eta PA410/PA6/CNT 87/11/2 Nk-entzat. Partikula kopuru totala: 60 eta 62, hurrenez hurren (3–4 neurketa nanohodi bakoitzean).

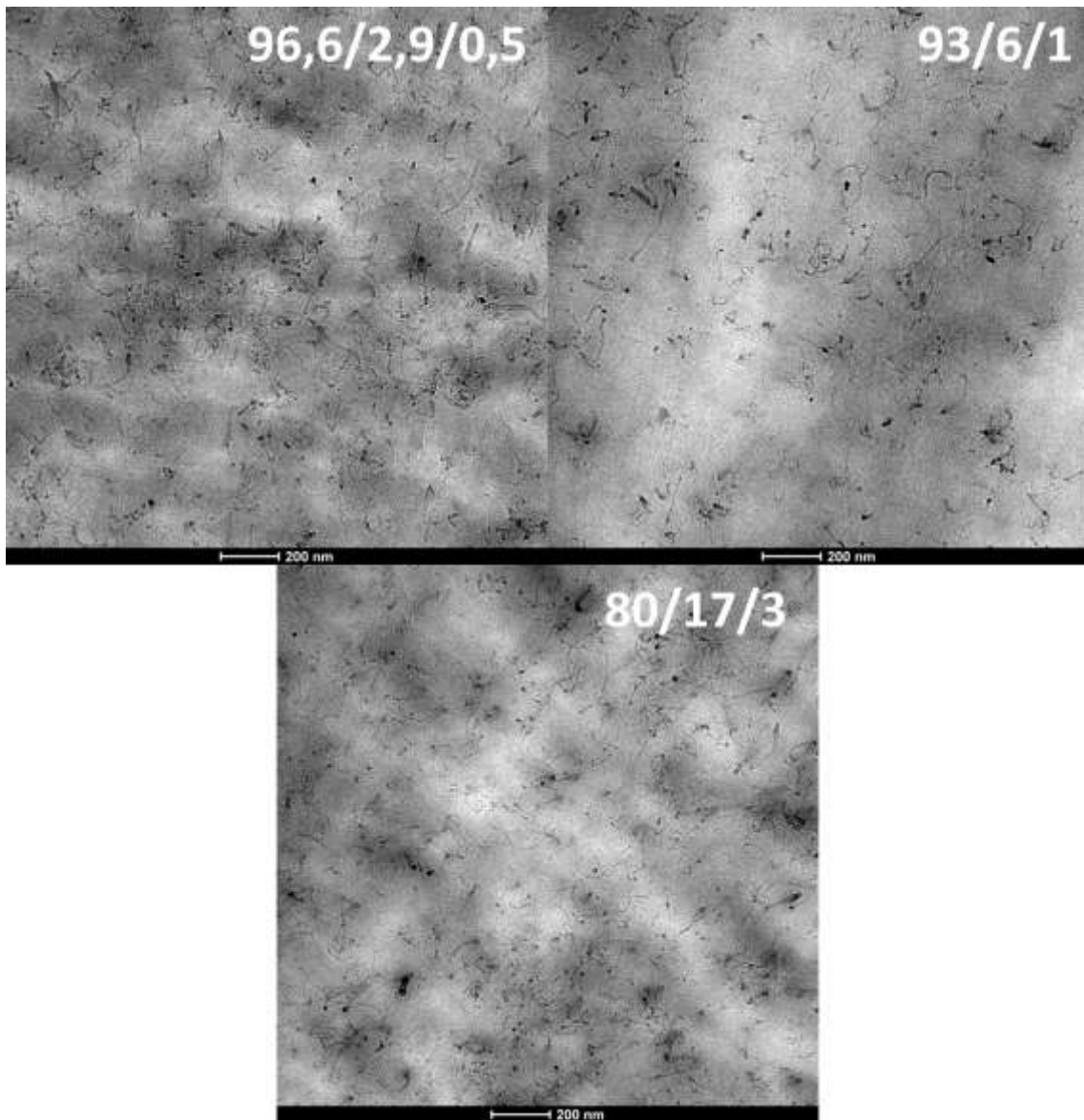
Nk	Diametroa (nm)	Luzera (µm)	Forma-faktorea (L/D)
PA410/CNT(2)	11	0,27	25
PA410/PA6/CNT	12	0,33	28

5.21 taula. Prozesatu ondorengo Nk-etatik berreskuratutako CNTen diametroaren eta luzeraren batezbesteko balioak, TEM mikrografietatik neurtuak, eta kalkulaturako forma-faktoreak.

Nanoegitura

5.39 irudian PA410/PA6/CNT Nk hirutarren (96,6/2,9/0,5, 93/6/1 eta 80/17/3 konposizioak) TEM mikrografiak aurkezten dira, hurrenez hurren. Mikrografiek CNTen dispertsio ona erakusten dute PA410/PA6 nahastean. CNTek banaketa uniformea erakusten dute matrize polimerikoan, eta CNT gehienak banaka agertzen dira, CNT edukia edozein izanik ere. PA410/CNT(2) Nk bitarrak eta PA410/PA6/CNT Nk hirutarrak konparatzen baditugu, nahiz eta Tesi honetan aurkeztutako TEM mikrografiak besterik behatu gabe zaila izan, ateratako TEM mikrografia guztien behaketa sistematikotik ondorioztatzen da PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT sistemetan CNTen dispertsio-

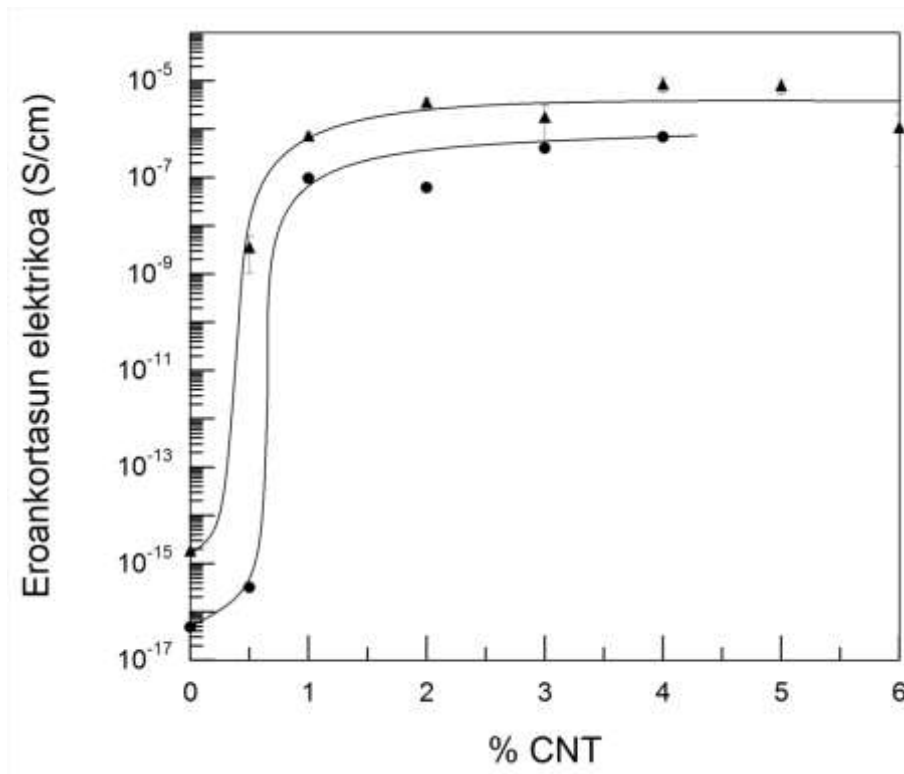
maila oso antzekoa dela; alegia, CNTak, orokorrean, banaka eta kizkurtu gabe azaltzen dira, eta ausaz orientatuta.



5.39 irudia. PA410/PA6/CNT Nk-en (96,6/2,9/0,5, 93/6/1 eta 80/17/3 konposizioak) TEM mikrografiak, x25000 handipenarekin.

Propietate elektrikoak

5.40 irudian PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT Nk-en eroankortasun elektrikoa aurkezten da, CNT edukiaren aurrean irudikatuta.



5.40 irudia. PA410/CNT(2) (▲) eta PA410/PA6/CNT Nk-en (●) eroankortasun elektrikoa. Ikusten ez diren kasuetan, errore-bandak ikurrak baino txikiagoak dira.

5.40 irudian ikusten den bezala, bi sistemetan karbono-nanohodien perkolazio elektrikoa gertatzen da. Neurtutako eroankortasun-balio maximoak antzekoak dira bi sistemetan; nahiz eta PA410/CNT(2) sisteman zertxobait handiagoak izan, emaitzen arteko desberdintasuna errore esperimentalaren barnean sar daiteke (abiaburuko PA410 puruaren beraren balioa ere desberdina baita bi kasuetan). Perkolazio elektrikoko kontzentrazioak 5.22 taulan jasotzen dira. Ikusten den moduan, perkolazio elektrikoa antzeko CNT kontzentrazioetan gertatzen da bi sistemetan.

Lehenago frogatu da bai CNTen forma-faktorea, bai dispertsio-maila berdintsuak direla PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT Nk-etan. Beraz, ez da harrizkeoa propietate elektrikoak ere berdintsuak izatea.

Nk	Perkolazio-ataria (pisu %)
PA410/CNT(2)	0,50
PA410/PA6/CNT	0,65

5.22 taula. PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT Nk-en perkolazio-atari esperimentalak.

PA410/PA6/CNT Nk-en kasuan, PA410/CNT(2) Nk-en kasuan bezala, p_c "teorikoa", hots, CNTen datu-fitxetako L eta D balioak erabiliz kalkulatzen dena (% 0,51), esperimentalki neurtutakoaren (% 0,65) antzekoa da; esperimentalki neurtutako L eta D balioak erabiliz kalkulatzen dena, berriz, hori baino askoz handiagoa da (% 3,29). Beraz, ateratzen dugun ondorioa 5.2.2.1. atalean ateratako berbera da; hots, litekeena dela erabilitako metodologia esperimentalak CNTen egiazko L/D erlazioak gutxiestea.

5.23 taulan jasotzen dira Tesi honetan eta poliamidetan oinarritutako beste lan batzuetan lortutako perkolazio elektrikoaren balioak. Ikus daitekeen moduan, oso balio desberdinak lortzen dira, erabilitako matrizea, prozesatze-metodoa eta baldintzen arabera. Lan honetako Nk-ei erreparaturik, eta 5.2.2.1. kapituluan lortutako emaitzak gogora ekarrita, Cheap Tubes nanohodietan oinarritutako PA410/CNT(1) sistemarentzat lortutako balioa bibliografiako handien artean kokatzen da, baina Nanocyl NC7000TM nanohodietan oinarritutako PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT sistementzako lortutakoak taulako balio txikienetarikoa dira. Kontuan izanda PA410-ean oinarritutako Nk-ak, guk dakigula, orain arte ez direla ikertu, egoera urtuan prozesatutako PA matrizeak aukeratu dira bibliografian eskura dauden ikerlan guztien artetik, eta 5.23 taulan jaso. Perkolazio elektrikoan eragina duten faktore nagusien (hots, orientazioa, forma-faktorea eta dispertsio-maila) inguruko edozein eztabaidak zentzua galtzen du kasu honetan, lan horietan guztietan erabilitako matrizeen eta CNTen izaera desberdina baita. Hala ere, 5.23 taulak adierazten du Tesi honetan erabilitako metodoak eta baldintzak oso eraginkorrak direla bibliografian argitaratutako p_c balio txikienetarikoa duten PA/CNT Nk eroaleak lortzeko.

Nk	Prozesatze-metodoa eta baldintzak	p_c (%)	Erreferentzia
PA410/CNT(1)	Torloju bikoitzeko estrusio-makina 270°C, 200 rpm	3,98	Tesi hau [15]
PA410/CNT(2)	Torloju bikoitzeko estrusio-makina 270°C, 200 rpm	0,50	Tesi hau [16]
PA410/PA6/CNT (PA6-masterbatcha)	Torloju bikoitzeko estrusio-makina 270°C, 200 rpm	0,65	Tesi hau [15]
PA6/CNT	Torloju bikoitzeko miniestrusio-makina 240°C, 45 rpm	0,4	[290]
PA6/CNT	Torloju bikoitzeko estrusio-makina 260°C, 150 rpm	2-3	[312]
PA6/CNT	Torloju bikoitzeko estrusio-makina Masterbatcha 260°C, 200 rpm	4-6	[121]
PA12/CNT	Torloju bikoitzeko mikronahasgailua 260°C, 250 rpm	1 (likatasun baxuko matrizea) 2-2,5 (likatasun ertaineko matrizea) 3,5 (likatasun altuko matrizea)	[289]
PA12/CNT	Mikroestrusio-makina 190°C, 180 rpm	1,33	[78]
aPA/CNT	Torloju bikoitzeko estrusio-makina 265°C, 200 rpm	2,97	[313]

5.23 taula. Egoera urtuko prozesatze bidez lortutako PA sistema desberdinen perkolazio elektrikoko balioak, Tesi honetakoak eta beste lanetakoak.

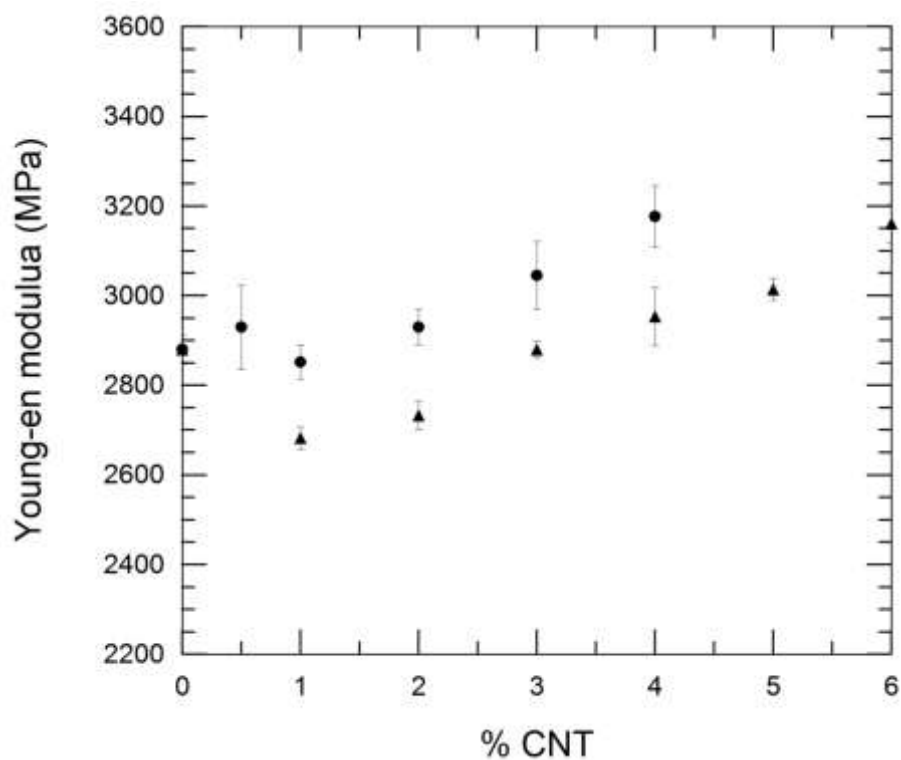
Propietate mekanikoak

5.24 taulan jasotzen dira PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT Nk-en Young-en modulua, trakzioarekiko erresistentzia eta deformagarritasuna. Young-en modulua 5.41 irudian ere aurkezten da, CNT edukiaren aurrean irudikatuta. Bi sistemak konparatutakoan, moduluaren igoera maximoa PA410/PA6/CNT sisteman gertatzen

da, hots, % 10eko igoera % 4 CNT edukiarekin. PA410/CNT(2) sistemaren kasuan, moduluan antzeko igoera ikusteko % 6 CNT behar da.

	Konposizioa	Young-en modulua (MPa)	Trakzioarekiko erresistentzia (MPa)	Haustura-deformazioa (%)
PA410/CNT(2) Nk-ak	100/0	2880 ± 30	75,5 ± 0,4	100 ± 30
	99,5/0,5	2630 ± 10	75,8 ± 0,3	14 ± 6
	99/1	2680 ± 20	76,5 ± 3,4	5 ± 2
	98/2	2730 ± 30	79,2 ± 0,4	6 ± 4
	97/3	2880 ± 20	83,2 ± 0,4	9 ± 5
	96/4	2950 ± 60	82,6 ± 1,8	7 ± 4
	95/5	3010 ± 20	85,8 ± 0,9	8 ± 1
	94/6	3160 ± 40	84,5 ± 1,0	4 ± 1
PA410/PA6/CNT Nk-ak	96,6/2,9/0,5	2930 ± 90	74,3 ± 0,3	8 ± 4
	93/6/1	2850 ± 40	73,5 ± 0,5	5 ± 1
	87/11/2	2930 ± 40	73,8 ± 1,0	6 ± 2
	80/17/3	3040 ± 80	71,8 ± 3,6	4 ± 1
	73/23/4	3180 ± 70	74,1 ± 2,0	3 ± 0

5.24 taula. PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT Nk-en Young-en modulua, trakzioarekiko erresistentziaren eta deformagarritasunaren balioak.



5.41 irudia. PA410/CNT(2) (▲) eta PA410/PA6/CNT (●) Nk-en Young-en modulua.

Nanocyl CNTetan oinarritutako bi sistemak konparatutakoan, PA410/PA6/CNT Nk-en errendimendu mekanikoa hobea da. Lehenago ere aipatu da CNTekin indartutako Nk-en portaera mekanikoan eragiten duten faktore garrantzitsuenak orientazioa, forma-faktorea eta dispersio-maila direla. Hala ere, ikusi da parametro horiek berdintsuak direla aztergai ditugun Nanocyl CNTetan oinarritutako bi sistemetan. Bi sistemen arteko ezberdintasun bakarra, berez, zera da: PA410/PA6/CNT Nk-ek PA6-a dutela. Literaturan ikusi da Nanocyl CNTen indartze-ahalmena handiagoa dela PA6 matrizean [182] lan honetako PA410 matrizean baino; izan ere, Gonzalez eta kolaboratzaileek [182] lan honetan erabilitako PA6/CNT masterbatcha PA6 puruari gehitu zioten, eta % 36ko igoera ikusi zuten moduluan % 5 CNT gehitutakoan. Lan honetan, PA410-ari CNT eduki berbera gehitutakoan % 4,5eko igoera baino ez da ikusi moduluan. 5.2.2.2.2. azpiatalaren sarreran azaldu den moduan [15, 16], lan honetan aztertutako PA410/PA6/CNT Nk-ak prestatzeko PA6/CNT masterbatcha PA410 kantitate egokiekin diluitu da; PA410/CNT(2) Nk-ak, aldiz, Nanocyl CNT puruak zuzenean PA410-arekin egoera urtuan nahastuz prestatu dira. Beraz, PA6-aren presentziak efektu sinergikoa eragiten du CNTen indartze-ahalmenean sistema hirutarrean, eta horrek, aldi berean, PA410/PA6/CNT Nk-en Young-en moduluen balio handiagoak dakartza.

5.24 taulan ikusten den bezala, PA410/PA6/CNT Nk-en trakzio-erresistentzia –edo pot-tentsioa– nahiko konstante mantentzen da. PA410/CNT(2) sistemaren kasuan, 5.2.2.1. azpiatalean ikusi den moduan, pot-puntuaren portaera Young-en moduluarenaren antzekoa da, igoera ertainak aurkezten baititu CNT edukia handitu ahala. PA410/PA6/CNT Nk-ek, ordea, PA6-aren presentziaren eraginez (isurpen-muga txikiagoa duena: 66 MPa) eta 5.2.2.1. azpiatalean azaldutako isurpen-prozesuaren izaera lokalak lagunduta, PA410 puruarenaren antzeko balioak aurkezten dituzte.

Deformagarritasunari dagokionez, PA410/PA6/CNT Nk-ek ere, PA410/CNT(2) sistema bitarrek bezala, deformagarritasuna bat-batean galtzen dute CNT eduki txikienarekin ere, eta konposizio guztiak doi-doi pot-puntuaren ondoren apurtu ziren, sistema bitarrekiko desberdintasun handirik gabe.

Atal amaierako ondorioak

5.2. atal honen laburpen gisa esan daiteke jatorri berriztagarriko eta eroankortasun elektriko eta zurruntasun hobetuko Nk polimerikoak lortu direla CNTak zein GRa gehituz PA410-ari.

Aztertu diren Nk guztien artean, Young-en moduluaren igoera handiena PA410/GR Nk-etan ikusi da; izan ere, GRaren errefortzu-ahalmena handiagoa da CNTena baino. Eroankortasun elektrikoari dagokionez, PA410/GR Nk-ek PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-en tarteko propietateak aurkeztu dituzte.

PA410/CNT Nk-ei dagokienez, PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-ak konparatuta, azkenekoek errendimendu elektriko eta mekaniko hobea aurkezten dute aurrenekoek baino, haien dispertsio-maila hobea eta CNTen forma-faktore handiagoa direla medio; izan ere, askoz murrizketa handiagoa ikusi da Cheap Tubes CNTen forma-faktorean Nanocyl CNTenean baino. Horren arrazoia ondorengoa da: egoera urtuan prozesatzean aplikatutako zizailadura-esfortzuak CNT guztiak luzera berdintsura murrizten ditu eta, horrela, CNTen diametroa bilakatu da Nk-en forma-faktorea eta, ondorioz, haien propietateak determinatzen dituen faktore nagusi. Bestalde, PA410/CNT(2) eta PA410/GR sistemak konparatuta, garbi dago CNTak eraginkorragoak direla propietate elektrikoak hobetzeko.

PA410/PA6/CNT Nk-ei eta, beraz, Tesi honetan PA410/CNT Nk-ak egoera urtuan prestatzeko proposatzen den prozesatze-metodo alternatiboari dagokionez (hots, PA410-ari PA6/CNT masterbatcha gehitzea, CNT hautsak gehitu ordez), nabarmentzekoa da PA6-aren presentziak Young-en moduluaren balioak hobetzen dituela PA410/PA6/CNT sistema hirutarrean; batetik, PA410 eta PA6 fase amorfoan erabat nahaskorrak direlako, eta bestetik, CNTek indartze-ahalmen handiagoa dutelako PA6-an PA410-ean baino. Propietate elektrikoari dagokienez, PA410/PA6/CNT Nk-ek PA410/CNT(2) Nk-en antzeko propietate elektriko onak aurkezten dituzte, bi sistema horietan CNTen dispertsio-maila eta forma-faktorea berdintsuak baitira. Esan gabe doa masterbatch komertzial baten erabilerak suposatzen duen abantaila CNT hauts kaltegarrien erabileraren aurrean, eta aukera horrek industriaren ikuspegitik

duen erakargarritasuna.

5.3. Talkarekiko erresistentziaren hobekuntza: elastomeroen gehitzea

Berrikuspen bibliografikoan zabal azaldu den moduan, jakina da talkarekiko erresistentzia txikia duten material polimerikoen zailtasuna hobetzeko (dela hauskorrak direlako, dela hozkadurarekiko sentikorrak direlako) izaera elastomerikoa duten materialekin nahastea dela gehien erabiltzen den metodoetako bat [43-46]. Nahiz eta elastomeroen eskaintza oso zabala den eta aukera, noski, matrizearen izaeraren arabera izan (gutxieneko bateragarritasun-maila bat ezinbestekoa baita), elastomero termoplastikoek garrantzia handia hartu dute azken urteotan [314-318]. Elastomero termoplastikoek matrizearen propietateak aldatzeko duten gaitasuna sare-elastomero tradizionalena baino txikiagoa izan ohi da [314]. Hala ere, abantaila garrantzitsuak aurkezten dituzte, hala nola elastomero hondakinak birziklatzeko aukera [314-316] edo prozesatzeko erraztasuna eta azkartasuna [315, 316], eta horrek dakarren energia-kostu txikiagoa [315, 316]. Hala, matrizearekin urrats bakarrean prozesa daitezke polimero termoplastikoak prozesatzeko erabiltzen diren ohiko teknikak erabiliz, besteak beste, estrusioa eta injekzioa [314], eta hori kasu askotan gailentzen den abantaila da.

5.3.1. PA410/Pebax nahasteak

Atal esperimentalean azaldu den moduan, Tesi honetan Pebax izen komertziala duten elastomero termoplastikoak erabili dira, Arkema etxeak. Aukera hori bi irizpide nagusiren arabera egin da: alde batetik, egitura kimikoa; matrizearekiko elkarrekintza ona bilatu da, poliamida 11 unitatez osaturiko masa-kopolimeroak baitira, eta bestetik, izaera partzialki berriztagarria, poliamida-unitate horiek azido 11-undekanoikotik eratorriak baitira, zeina, bere aldetik, errizino-oliotik eratorria den. Arkema etxeak polieter-poliamida masa-kopolimero horien hainbat gradu eskaintzen ditu; batetik bestera aldatzen dena bi osagaien arteko proportzioa da, hain zuzen, eta horrekin batera, materialaren propietateak eta eduki berriztagarria. Nk hirutarrak prestatzeko erabili beharreko gradua aukeratzeko egin zen atariko lan batean hiru gradu aztertu ziren, polieter-poliamida konposizio-tarte osoa barne hartzen zutenak.

5.25 taulan jasotzen dira aukeratutako graduak, haien jatorri berriztagarriko karbono-edukia eta lan honetan erabilitako izendapena.

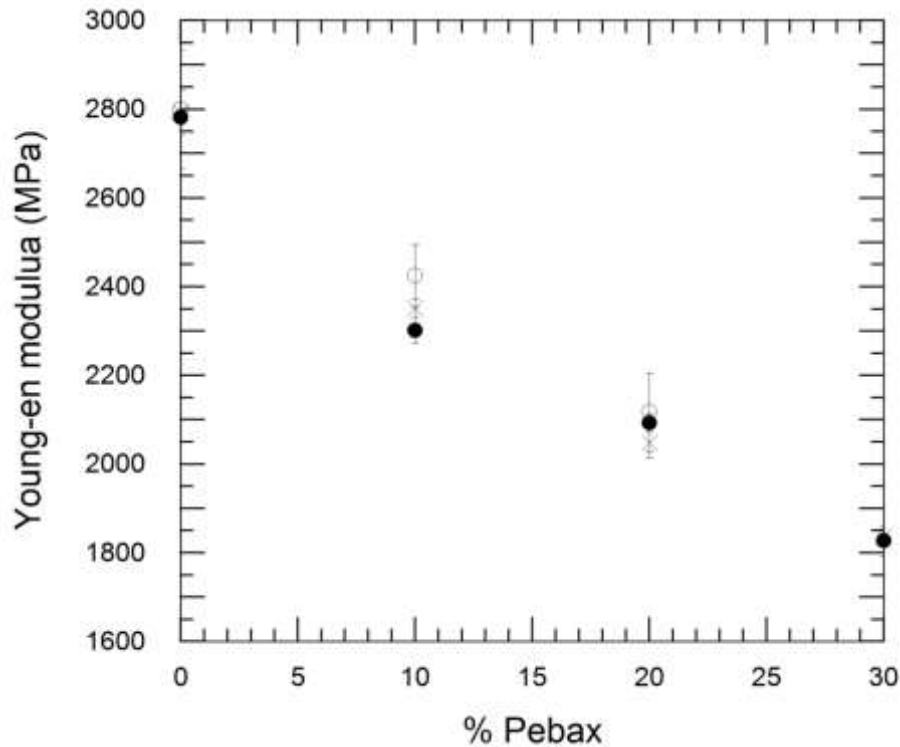
Pebax gradua	Karbono berriztagarri edukia (%)	Izendapena
Pebax® Rnew® 25R53 SP 01	17-21	Pebax3
Pebax® Rnew® 40R53 SP 01	44-48	Pebax1
Pebax® Rnew® 63R53 SP 01	77-81	Pebax2

5.25 taula. Erabilitako Pebax® Rnew® graduak, bakoitzaren jatorri berriztagarriko karbono-edukia, eta lanean erabilitako izendapena.

Atariko lanaren helburua, beraz, PA410 matrizearen propietateak gehien hobetzen dituen elastomero gradua aukeratzea da. Hortaz, atariko lan horretan, PA410 eta hiru Pebax graduen arteko nahasteen karakterizazio mekanikoa baino ez da egin, trakzio- eta talka-saiakuntzen bidez, termoplastiko/elastomero sistemetan ohikoa den konposizio-tartean (% 0-30).

Pebax graduaren hautaketa PA410/Pebax nahasteetarako

5.42 irudian PA410/Pebax1, PA410/Pebax2 eta PA410/Pebax3 nahasteen Young-en modulua irudikatu da Pebax edukiaren aurrean. PA410/Pebax2 70/30 konposizioa ezin izan da aztertu, estrusio bidez egoera urtuan nahastean lortutako materialaren loditasuna txikiegia baitzen pikorkatu ahal izateko. Young-en modulua balioak 5.26 taulan ere jasotzen dira, pot-tentsioarenekin eta haustura-deformazioarenekin batera.



5.42 irudia. PA410/Pebax1 (●), PA410/Pebax2 (○) eta PA410/Pebax3 (x) nahasteen Young-en moduluak.

Ikusten den bezala, eta era honetako nahasteetan ohikoa den moduan [44, 55, 57, 61], moduluaren eta pot-tentsioaren balioak jaitsi egiten dira elastomero edukia handitu ahala, azken horrek nahastearen zurruntasunari eta erresistentziari egiten dion ekarpen txikia dela medio [57]. Young-en moduluaren kasuan, jaitsiera ia lineala da konposizioarekiko; hori elastomero partikulen sakabanaketa onaren lehen aztarna bat da [55]. Nahasteen propietateetan elastomeroaren konposizioak daukan eraginari dagokionez, 5.42 irudian ikusten da jaitsierak berdintsuak direla hiru kasuetan; hala ere, balio absolutuetan desberdintasun adierazgarriak ikusten dira. Balio altuenak Pebax2-ari dagozkio, eta horrek adierazten digu badagoela nolabaiteko erlazioa elastomeroaren egitura kimikoarekin; izan ere, Pebax2-a da, hain zuzen, segmentu zurrun (hots, poliamida) eduki handiena duen gradua. Pebax1-ari eta Pebax3-ari dagokienez, berriz, haiei dagozkien Young-en moduluen balioak berdintsuak dira; horrek adierazten digu polieter-segmentu eduki jakin batetik gora Young-en modulua ez dela ia aldatzen. Pot-tentsioaren kasuan ere joera parekoa da, nahiz eta datuen sakabanaketa zertxobait handiagoa den.

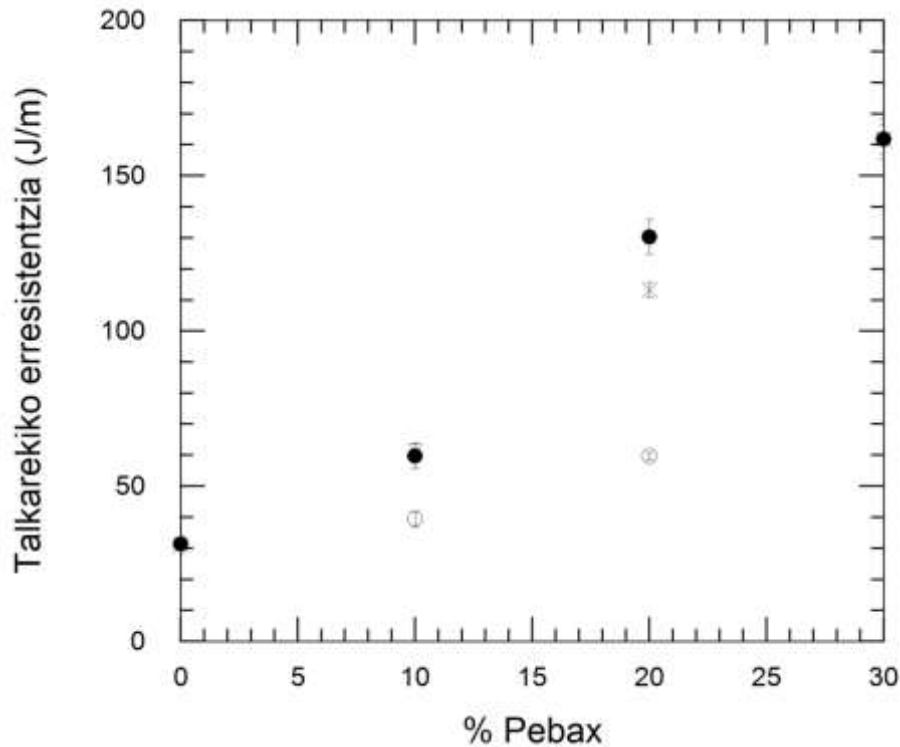
Deformagarritasunari dagokionez, elastomero eduki txikiek eragin negatiboa

dute poliamida puruaren haustura-deformazioaren balio handietan; hala ere, elastomero eduki handiagoekin balio horiek errekuferatu egiten dira; are gehiago, PA410-aren haustura-deformazio balio handiak gaintu egiten dira % 20 eta % 30 elastomero edukiekin.

	Konposizioa	Young-en modulua (MPa)	Trakzioarekiko erresistentzia (MPa)	Haustradeformazioa (%)
PA410/Pebax1	100/0	2780±20	73,4±0,3	133±50
	90/10	2300±30	61,9±0,5	76±43
	80/20	2090±20	56,2±0,3	133±47
	70/30	1830±30	49,8±0,8	161±12
PA410/Pebax2	90/10	2430±70	63,0±0,9	122±64
	80/20	2120±90	61,8±0,9	103±53
PA410/Pebax3	90/10	2350±20	63,2±0,5	36±36
	80/20	2050±30	53,4±1,1	110±61
	70/30	1840±20	46,0±0,9	121±17

5.26 taula. PA410/Pebax1, PA410/Pebax2 eta PA410/Pebax3 nahasteen propietate mekanikoak.

5.43 irudian PA410/Pebax1, PA410/Pebax2 eta PA410/Pebax3 nahasteen talkarekiko erresistentzia (hozkadurarekin) aurkezten da, Pebax edukiaren aurrean irudikatuta. Ikusten den eta espero zitekeen moduan [319, 320], PA410-aren talkarekiko erresistentzia nabarmen handitzen da Pebax-etako edozein gehitutakoan. Talkarekiko erresistentziaren handitzea aztertutako konposizio-tarte osoan gertatzen da. Elastomeroak elkarren artean konparatzen baldin badira, ikusten da (Young-en moduluaren kasuan gertatzen zen moduan) Pebax2-ak muturreko portaera aurkezten duela, talkarekiko erresistentziaren balio txikienak emanez. Beste behin, portaera hori bere izaera kimikoarekin (segmentu zurrun eduki handiagoarekin, alegia) erlazionatuta egon behar da. PA410/Pebax1 eta PA410/Pebax3 nahasteen kasuan, berriz, talkarekiko erresistentziaren balioak berdintsuak dira; hortaz, eta deformazio txikiko propietateen (hots, Young-en moduluaren eta pot-tentsioaren) kasuan proposatu dena baieztatuz, badirudi polieter-segmentu eduki jakin batetik gora portaera elastomerikoa ez dela ia hobetzen. Talkarekiko erresistentziaren balio handiena PA410/Pebax1 nahasteari dagokio, eta PA410 puruarena baino 5 bider handiagoa da gutxi gorabehera. Gogora dezagun Pebax2-arekin ezin izan zela konposizio baliokidea esperimentalki lortu.



5.43 irudia. PA410/Pebax1 (●), PA410/Pebax2 (○) eta PA410/Pebax3 (x) nahasteen talkarekiko erresistentziak.

Horrenbestez, garbi dago zein den erabili beharreko Pebax gradua PA410/Pebax nahasteetan oinarritutako Nk hirutarrak prestatzeko: Pebax1-a da talkarekiko erresistentziaren balio handienak ematen dituen, batez ere Pebax2-arekin konparatuta. Bestalde, Pebax3-ak baino zailtasun esperimental txikiagoak ematen ditu elastomero-eduki handiko nahasteak lortzeko. Eta, garrantzitsuagoa dena, jatorri berriztagarriko karbono-edukia Pebax3-arena baino bi bider handiagoa da, gutxienez.

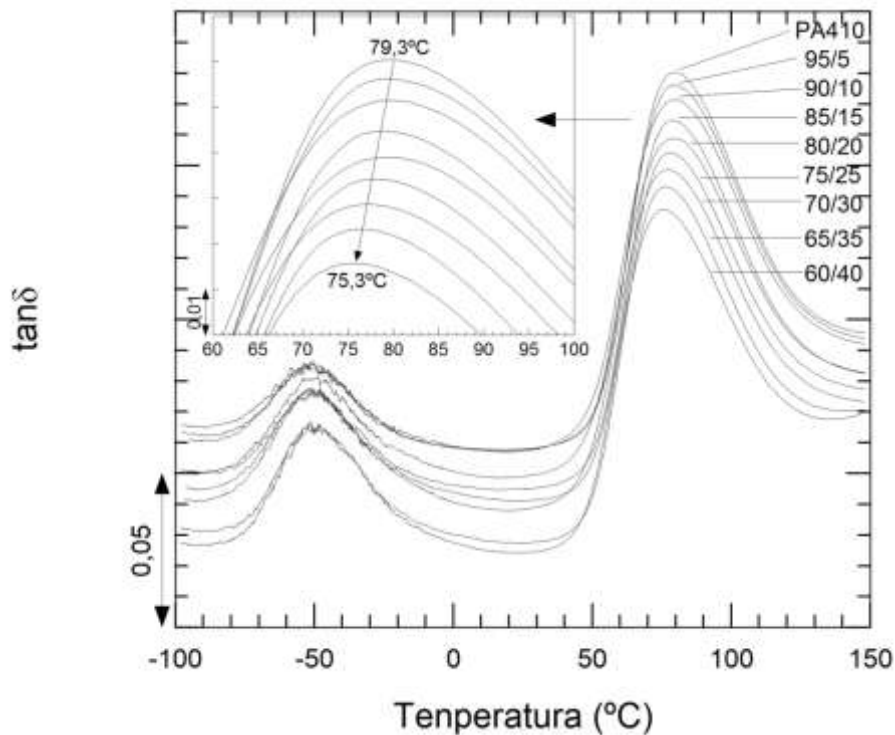
PA410/Pebax1 nahasteetan oinarritutako Nk hirutarrak karakterizatzeari ekin baino lehen, erabiliko den Pebax gradua behin aukeratuta, hurrengo azpiatalean PA410/Pebax1 nahaste bitarren karakterizazio osoa aurkeztuko da.

5.3.1.1. PA410/Pebax1 nahasteak

Fase-egitura

5.44 irudian, $\tan\delta$ tenperaturaren aurrean irudikatuta aurkezten da PA410 purua eta PA410/Pebax1 nahasteentzat. Irudian ikusten den moduan, bi gailur azaltzen dira.

Temperatura altuko trantsizioa PA410-aren trantsizio nagusia da, α trantsizioa, eta T_g -ari dagokio. Txertatutako irudian xehetasun handiagoarekin ikusten da gailur horren maximoari dagokion eremua. Temperatura baxuko trantsizioa bi trantsioren gainezarpena da: batetik, PA410-aren bigarren mailako trantsizioa, β trantsizioa, eta, bestetik, Pebax elastomeroaren lehen mailako trantsizioa, α , elastomeroaren T_g -ari dagokiona. Konposizioaren arabera gailurren posizioaren aldaketa hurrengo paragrafoan aztertuko da zehaztasunez; hala ere, nahasteek bi gailur aurkeztea osagai puruei dagozkien gailurren antzeko posizioetan PA410 eta Pebax1 nahasezinak diren seinale da.



5.44 irudia. PA410/Pebax1 nahasteen DMA kurbak. Kurbak ardatz bertikalean desplazatuta daude.

5.27 taulan DMA bidez lortutako kurben gailurrei dagozkien temperaturen batezbesteko balioak jasotzen dira PA410 eta Pebax1 puruentzat eta PA410/Pebax1 nahasteentzat. Taulan eta 5.44 irudiaren barruan txertatutako irudian ikusten den moduan, nahasteen beira-trantsiziozko temperatura PA410 puruarenaren antzeko balioetan mantentzen da 80/20 konposiziora arte. Hortik aurrera jaisten hasten da. Jaitsierak arinak izan arren, adierazgarriak dira, eta konposizioaren menpeko joera

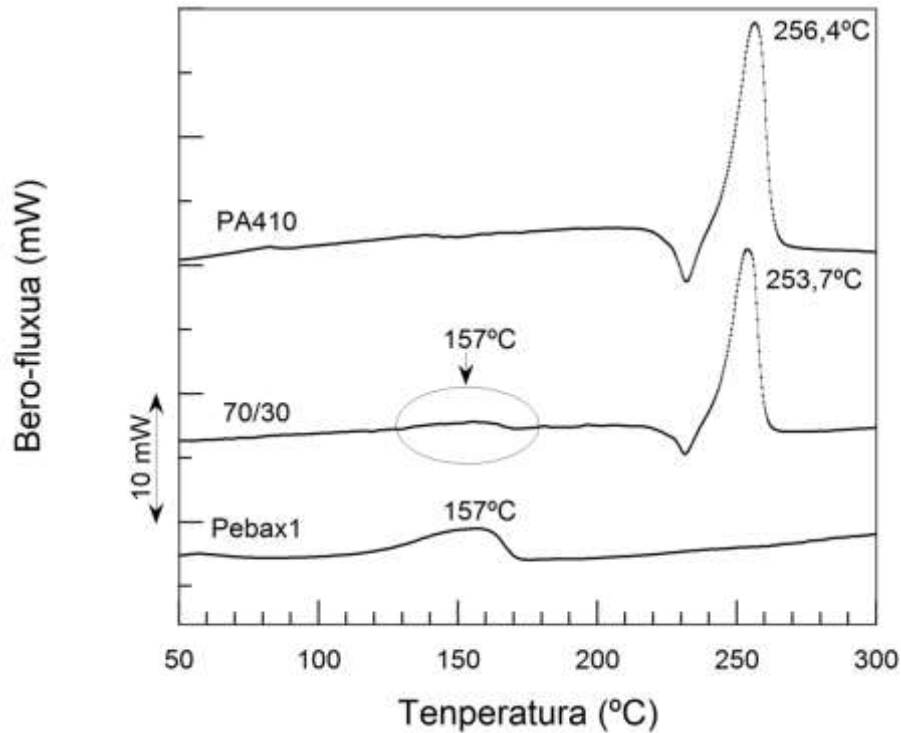
garbia erakusten dute. Bi arrazoi posible daude jaitsiera hori justifikatzeko: 1) bi osagaien arteko nahaskortasun partziala eta 2) matrizeko polimero-kateen mugikortasun handiagoa matrizearen eta elastomeroaren arteko interfasean. Lehena baztertu egin daiteke; izan ere, jaitsiera elastomero eduki txikiekin ere ikusi beharko litzateke [321, 322], eta gainera, ohiko joera erabateko nahasezintasuna da termoplastiko/elastomero nahasteetan [241, 323, 324]. Ondorioz, α trantsizioan ikusten den jaitsierak, elastomero eduki handiekin ikusten denak, PA410-aren eta elastomeroaren arteko interfaseko elkarrekintzarekin lotuta egon behar du (bere ekarpena oso handia baita fase sakabanatu eduki handiekin, aurrerago eztabaidatuko den partikula-tamaina txikia dela medio), seguruenik PA410 kateen eta elastomeroaren poliamida-blokeen artean gertatzen den elkarrekintzarekin, hain zuzen, azken horien T_g -a txikiagoa izan behar baita beren egitura kimikoagatik. β trantsizioari dagokionez, bere balioa linealki handitzen da elastomero edukiarekin. Lehenago aipatu den moduan, PA410-aren β trantsizioa ($-53,6^\circ\text{C}$ -tan azaltzen dena) eta elastomeroaren α trantsizioa ($-39,5^\circ\text{C}$ -tan azaltzen dena) gainezarri egiten dira. Ondorioz, elastomero edukia handitu ahala, gailur horren posizioa tenperatura altuagoetara lerratzen da, hots, elastomeroaren T_g -aren baliora hurbiltzen da.

PA410/Pebax1 konposizioa	α ($^\circ\text{C}$)	β ($^\circ\text{C}$)
100/0	$79,3\pm 0,7$	$-53,6\pm 0,3$
95/5	$79,3\pm 0,1$	$-53,0\pm 0,0$
90/10	$79,3\pm 0,1$	$-51,4\pm 1,3$
85/15	$79,2\pm 0,4$	$-51,8\pm 1,1$
80/20	$79,1\pm 0,5$	$-50,4\pm 2,6$
75/25	$78,6\pm 0,4$	$-50,9\pm 0,4$
70/30	$77,1\pm 0,1$	$-49,0\pm 1,4$
65/35	$76,8\pm 0,1$	$-50,9\pm 1,2$
60/40	$75,3\pm 0,7$	$-50,0\pm 1,4$
0/100	$-39,5\pm 0,9$	---

5.27 taula. PA410/Pebax1 nahasteen DMAko kurbetatik lortutako T_g -en eta β trantsizioen balioak.

5.45 irudian PA410 puruari, PA410/Pebax1 70/30 konposizioari eta Pebax1 puruari dagozkien lehen berotze-ekorketa kalorimetrikoak aurkezten dira, adibide gisa. Ikusten den bezala, nahasteak bi gailur aurkezten ditu, osagai puruen urtze-gailurrei dagozkienak, hain zuzen: tenperatura altuko gailurra, 255°C inguruan azaltzen dena,

PA410 puruari dagokiona, eta temperatura baxuko gailur zabal eta lausoa, 155°C inguruan azaltzen dena, Pebax1-ari dagokiona. Bistan denez, horrek adierazten digu osagai puruen egitura kristalinoak nahasteetan ere badaudela.



5.45 irudia. PA410 eta Pebax1 puruen eta PA410/Pebax1 70/30 nahastearen lehen berotze-ekorketak, DSC bidez lortuak.

5.28 taulan osagai puruen eta PA410/Pebax1 nahasteen parametro kalorimetrikoak aurkezten dira: lehen berotze-ekorketako urtze-tenperatura (T_m), urtze-entalpia (ΔH_m) eta kristaltze-maila (χ_c), zeinak injektatutako materialen benetako propietate termikoen adierazgarri diren, eta hozte-ekorketako kristaltze-tenperatura (T_c) eta -entalpia (ΔH_c). Ikusten den bezala, nahasteetan Pebax1 egoteak urtze-tenperaturaren jaisiera eta urtze-entalpiaren igoera arinak eragiten ditu lehen berotze-ekorketan. Horrek adierazten digu, batetik, PA410 kristalen perfektioa zertxobait txikiagoa dela nahasteetan PA410 puruan baino –seguruena arestian aipatutako PA410-aren eta PA11 segmentuen arteko interfaseko elkarrekintza horiengatik–, eta bestetik, fase sakabanatuaren partikulek efektu nukleatzaile arina eragiten dutela PA410-ean. Efektu hori hainbat termoplastiko/elastomero [323-325] zein PA/elastomero [60, 326-329] nahasteetan ikusi da, bereziki partikula-tamaina

txikia denean, kasu honetan bezala, aurrerago eztabaidatuko den moduan. Hozte-ekorketako kristaltze-entalpiek baieztatu egiten dute efektu nukleatzaile arin hori.

PA410/Pebax1 konposizioa	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
100/0	256,4	55	20	225,3	-38
95/5	252,4	59(62)	23	224,6	-39(41)
90/10	254,1	56(62)	23	223,6	-38(42)
85/15	253,7	49(58)	22	223,9	-35(41)
80/20	254,4	45(56)	21	223,6	-33(42)
75/25	252,4	46(61)	23	223,3	-32(43)
70/30	253,7	44(62)	23	222,9	-29(41)
65/35	254,4	37(58)	21	222,9	-24(37)
60/40	253,7	38(64)	24	223,3	-24(41)
0/100	157,1	24	---	104,6	-20

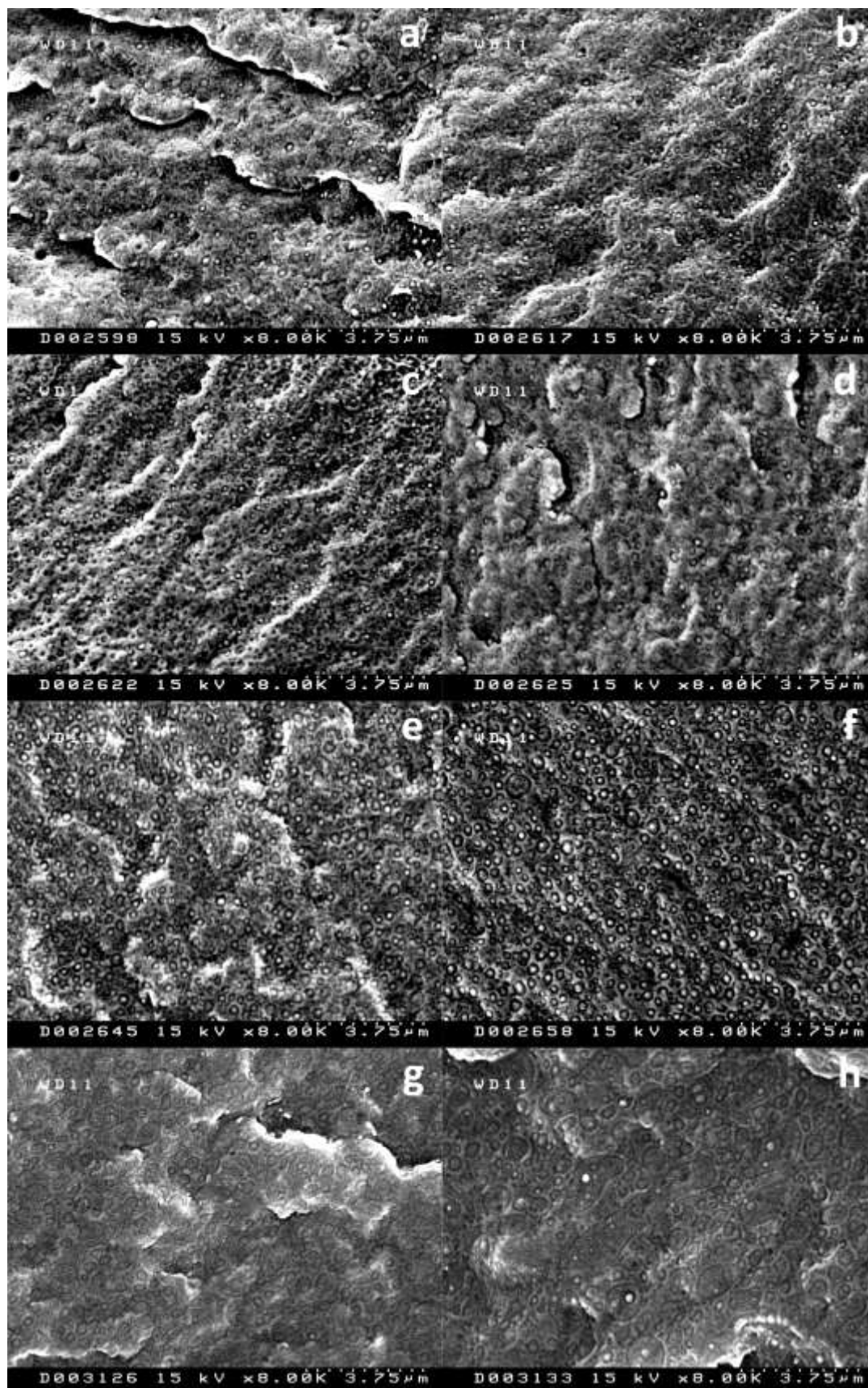
5.28 taula. PA410/Pebax1 nahasteen parametro kalorimetrikoak. ¹Lehen berotze-ekorketa. Parentesi arteko balioak normalizatuak daude nahasteetako PA410-aren pisu frakzioarekiko.

Mikroegitura

Nahasteen mikroegitura SEM eta TEM bidez aztertu zen. 5.46 irudian aztertutako PA410/Pebax1 konposizio guztien haustura-gainazal kriogenikoen SEM mikrografia erakusgarriak aurkezten dira. Horietan ikusten den morfologia nahaste bifasikoari dagokio, eta saiakuntza mekaniko-dinamikoek eta kalorimetrikoek iradokitzen zuten nahasezintasuna berresten du. Mikroegitura hori, beraz, termoplastiko/elastomero nahaste nahasezinetan ikusi ohi dena da [319, 320, 323]; alegia, matrize jarraituan era homogeneoan sakabanatutako geometria esferikoko fase minoritarioa, 70/30 inguruko konposizioetaraino [320, 330]. Elastomero eduki handiagoetan, morfologia aldatzen hasten da, eta oraindik matrize/fase sakabanatu erakoa izan arren, partikula handiagoak azaltzen dira, partikula txikiagoak barne hartzen dituztenak. Morfologia hori ere ohikoa da era honetako nahasteetan [241, 330, 331], fase-inbertsiotik hurbil dauden konposizioetan.

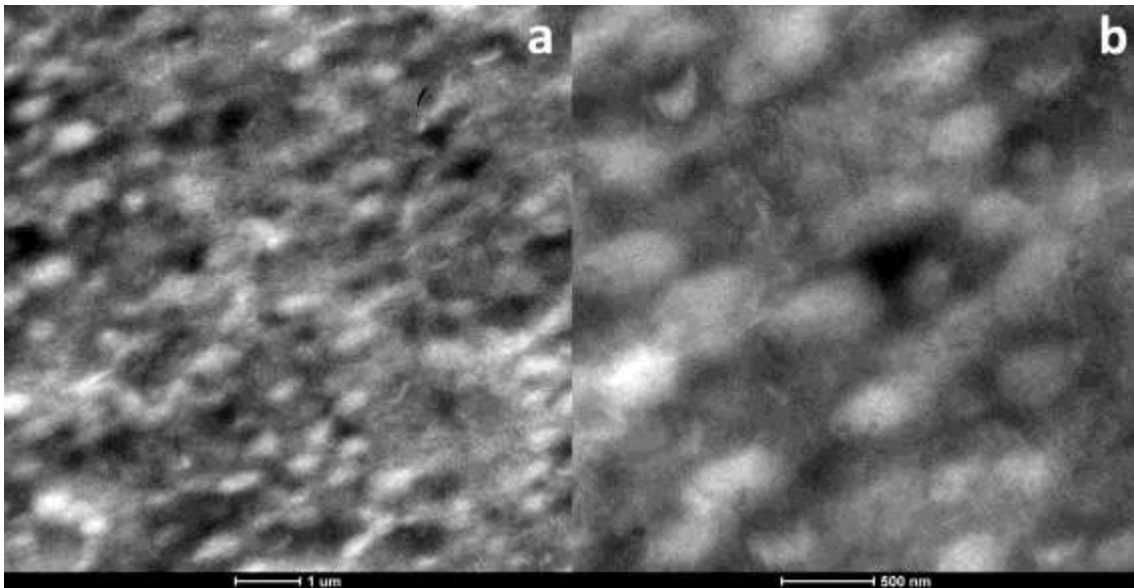
Fase sakabanatuaren partikula-tamainari dagokionez, oso txikia da konposizio-tarte osoan –fase-inbertsiotik hurbil dauden konposizioetan izan ezik–, partikulak 1 μm baino askoz ere txikiagoak baitira. Partikula-tamaina berdintsu mantentzen da 80/20 konposizioeraino, eta hortik aurrera, 75/25 eta 70/30 konposizioetan, oso gutxi

handitzen da; fase-inbertsiotik hurbil dauden konposizioetan (65/35 eta 60/40), ordea, handiagoa da. Partikula-tamaina txikiak eta dispertsio homogeenak adierazten digute nahasketa-maila ona dela, eta badagoela nolabaiteko bateragarritasuna bi osagaien artean; izan ere, hala izango ez balitz, fase sakabanatuaren tamaina handiagoa izango litzateke, partikulen arteko ohiko koaleszentziaren ondorioz [320, 323, 332]. Aitzitik, bateragarritasun hori ez da nahikoa, antza, matrizearen eta fase sakabanatuaren arteko halako bereizketa edo desitsaspen bat saihesteko, ezta haustura kriogenikoan ere; izan ere, mikrografiek erakusten dute faseen artean tarrea dagoela. Beraz, ondoriozta daiteke elastomeroaren poliamida-blokeetako amida taldeak ez direla nahikoa bi osagaien arteko bateragarritasun mekaniko onena bermatzeko.



5.46 irudia. PA410/Pebax1 nahasteen haustura-gainazal kriogenikoen SEM mikrografiak: (a) 95/5, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 75/25, (f) 70/30, (g) 65/35, (h) 60/40.

5.47 irudian PA410/Pebax1 70/30 nahastearen TEM mikrografiak aurkezten dira, x5000 eta x14500 handipenekin. Irudi horiek nahastearen *sea-island* erako morfologia eta partikula-tamaina txikia berresten dute, baina ez dute informazio gehigarririk ematen. Dena den, TEM bidezko analisia beharrezkoa izango denez hurrengo atalean aztertzen diren PA410/Pebax/CNT Nk hirutarrak karakterizatzeko, komeni da orain aurkeztea gero konparazioa errazteko.

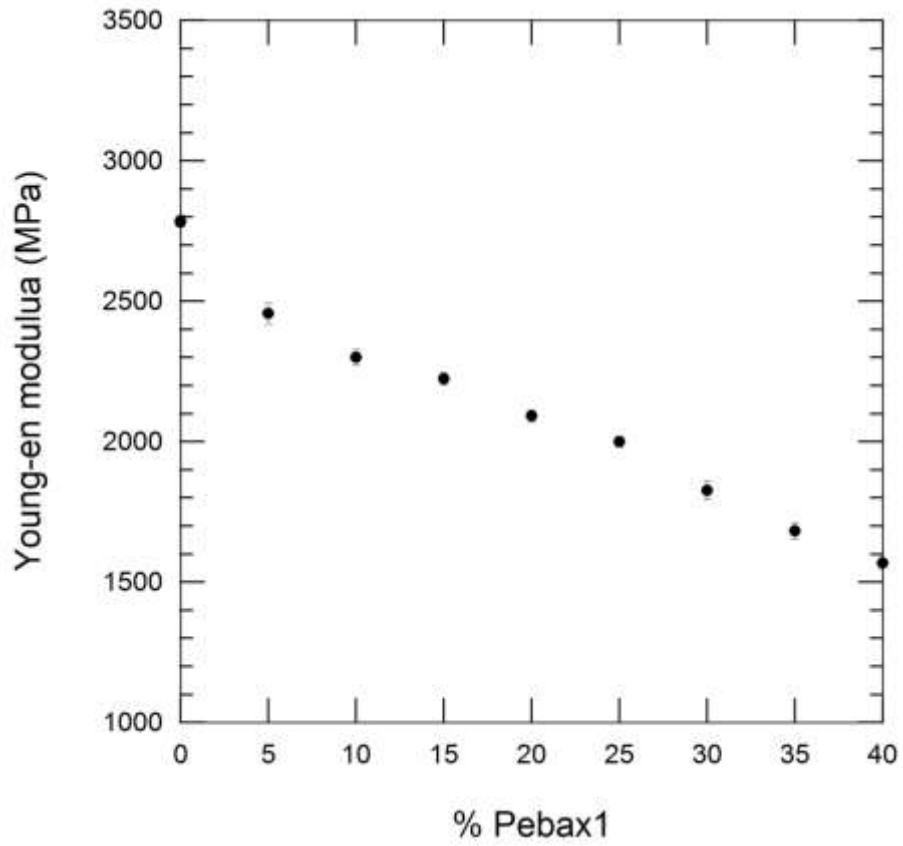


5.47 irudia. PA410/Pebax1 70/30 konposizioaren TEM mikrografiak, x5000 handipenarekin (a) eta x14500 handipenarekin (b).

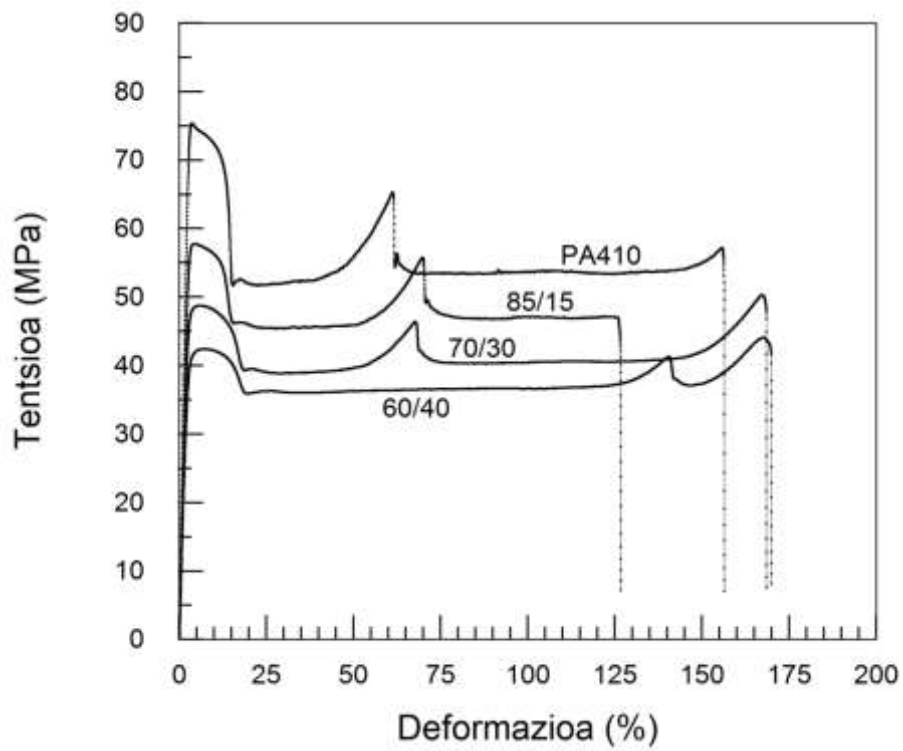
Propietate mekanikoak

PA410/Pebax1 sistemaren 90/10, 80/20 eta 70/30 konposizioen propietate mekanikoak lehenago eztabaidatu dira. Atal honetan, hortaz, orain gehitutako tarteko konposizioek eta aztertutako elastomero eduki-tarte zabalagoak (% 40 arte, alegia) ematen duten informazioa aztertuko da.

5.48 irudian PA410/Pebax1 nahasteen Young-en modulua irudikatu da Pebax1 edukiaren aurrean. 5.29 taulan, berriz, Young-en moduluaren, pot-tentsioaren eta haustura-deformazioaren balioak laburbiltzen dira. Azkenik, 5.49 irudian PA410-aren eta PA410/Pebax1 85/15, 70/30 eta 60/40 konposizioen tentsio-deformazio kurba erakusgarriak aurkezten dira.



5.48 irudia. PA410/Pebax1 nahasteen Young-en moduluak.



5.49 irudia. PA410 puruaren eta PA410/Pebax1 85/15, 70/30 eta 60/40 nahasteen tentsio-deformazio kurbak.

PA410/Pebax1 konposizioa	Young-en modulua (MPa)	Pot-tentsioa (MPa)	Hautura-deformazioa (%)
100/0	2780±20	73,4±0,3	133±50
95/5	2460±40	66,5±0,9	33±8
90/10	2300±30	61,9±0,5	76±43
85/15	2230±20	59,1±0,9	124±33
80/20	2090±20	56,2±0,3	133±47
75/25	2000±20	53,1±0,5	137±56
70/30	1830±30	49,8±0,8	161±12
65/35	1680±30	46,8±0,5	62±13
60/40	1570±20	42,6±0,3	162±15
0/100	---	24,9±0,5	512±15

5.29 taula. PA410/Pebax1 nahasteen propietate mekanikoak.

Aurreko atalean aipatu den bezala, Young-en modulua eta pot-tentsioa jaitsi egiten dira elastomero edukia handitu ahala, era honetako sistemetan ohikoa den bezala [319, 320, 324]. Moduluaren jaitsiera lineala da aztertutako konposizio-tarte osoan. Lehenago aipatu den moduan eta mikroegiturari dagokion atalean frogatu den bezala, horrek adierazten digu kautxua ongi sakabanatuta dagoela matrizean [55]. Haustura-deformazioa nabarmen handitu ohi da matrize purua hauskorra den kasuetan [322-324, 333]; PA410-aren kasuan, aldiz, nahasteek PA410-arenaren antzeko balioak –zertxobait handiagoak, zenbait kasutan– aurkezten dituzte. Hori, seguruenik, abiaburuko materiala kasu honetan oso deformagarria delako gertatzen da [320], % 100 inguruko haustura-deformazioa aurkezten baitu. Elastomero eduki txikiakin, aldiz, eragina negatiboa da haustura-deformazioan. Gonzalez eta kolaboratzaileek ere [319, 320] ikusi zuten PA6/SEBS 75/25 nahastearen haustura deformazioa (\approx % 180) % 22 txikiagoa zela PA6 puruarena baino (\approx % 230). Izan ere, ezin dugu ahaztu poliamidak hozkadura-efektuarekiko material sentikorrek direla [57, 286, 287], eta horrelako materialetan bigarren fase baten presentziak efektu negatiboa izan dezakeela haustura-deformazioan [259], baita polimeroak nahaskorrak diren kasuetan ere [135].

5.50 irudian PA410/Pebax1 nahasteen talkarekiko erresistentzia (hozkadurarekin) aurkezten da, Pebax1 edukiaren aurrean. Aurreko atalean aipatu den moduan, eta espero den bezala [319, 320], talkarekiko erresistentzia nabarmen

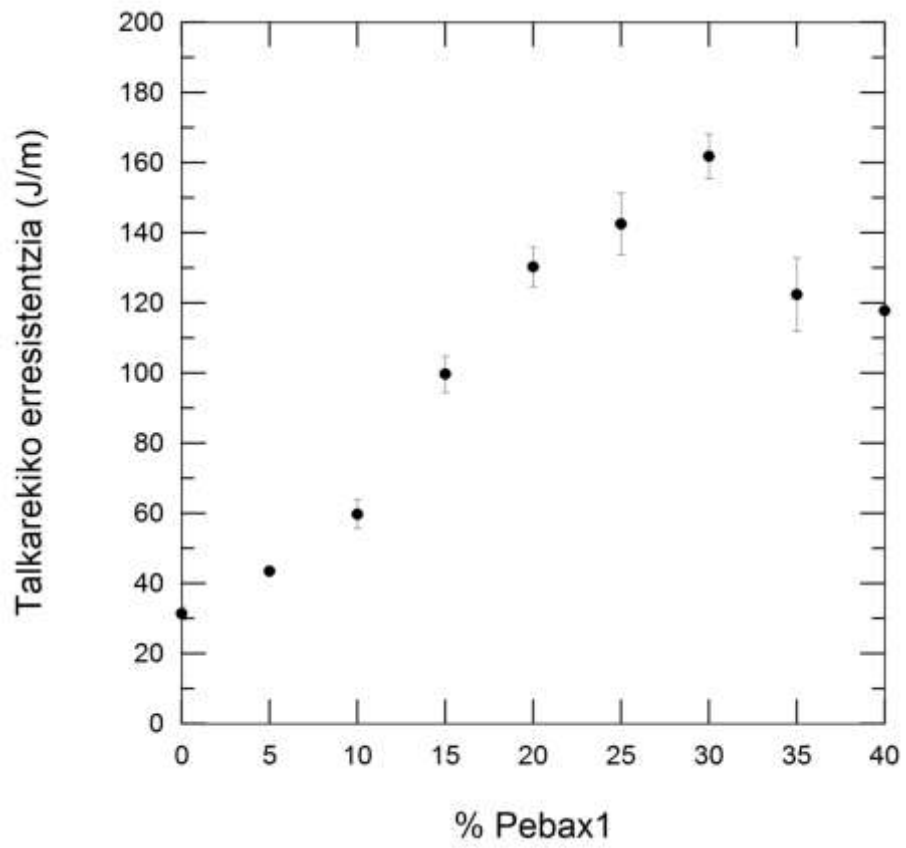
handitzen da elastomero edukia handitzean, eta tarteko konposizio berriek igoera lineala dela berresten dute. Ikusten den bezala, balio maximoa 70/30 konposizioari dagokio: 162 ± 6 J/m, PA410 puruari dagokiona baino 5 bider handiagoa, gutxi gorabehera. % 35 eta % 40 konposizioetan, aldiz, jaitsi egiten da. Konposizio horien portaera beren morfologiarekin erlazionatuta egon behar da; izan ere, lehenago aipatu den bezala, konposizio horiek galdu egiten dute *sea-island* edo matrize/fase sakabanatu morfologia (zailtasuna hobetzeko eraginkorra dena, alegia [319, 320, 323]), eta horren ordeztu fase-inbertsioaren hurbileko morfologiak aurkezten dituzte.

Azkenik, esan beharra dago lortutako talkarekiko erresistentziaren balioak, PA410 puruarena baino askoz handiagoak izan arren, ez direla *superzailtasuna* deritzonari dagozkion balio altuetara iristen, beste zenbait PA/elastomero [56, 58, 59, 320, 334-337] zein termoplastiko/elastomero sistemetan [338-341] ikusi den moduan.

Literaturaren arabera, ondorengo hiru baldintzak bete behar dira, gutxienez, elastomero batek matrize polimeriko baten zailtasuna hobetu dezan [323, 325, 333]: 1) elastomeroa partikula txikitan eta ongi sakabanatua egon behar da matrizean, 2) interfaseko itsaspena ona izan behar da eta 3) matrizea eta fase sakabanatua ez dira nahaskorrak izan behar. Gure kasuan, aurrenekoa eta azkenekoa bete egiten dira; ez, ordea, bigarrena. Izan ere, SEM bidez ikusi da fase sakabanatuaren partikula-tamaina oso txikia dela, eta era homogeneoan sakabanatuta dagoela matrizean. Bestalde, DMA eta DSC neurketek eta SEMeko mikrografiek garbi utzi dute PA410-a eta Pebax-a nahasezinak direla. Aitzitik, SEMeko argazkietan argi ikusten da matrizearen eta partikula sakabanatuen artean tartea dagoela eta, itsaspena, beraz, ez dela bikaina. Lehenago aipatu den moduan, Pebax-ak bere egituraren baitan dituen poliamidablokeak ez dira nahikoa, antza, PA410-aren eta elastomeroaren arteko bateragarritasun mekaniko ona bermatzeko, eta seguruenik horrexegatik talka-erresistentziaren balioak ez dira sistema *superzailetan* ikusten direnak bezain altuak.

Termoplastiko/elastomero nahasteetan superzailtasuna lortzea ahalbidetzen duten faktoreak aztertzea ez da lan honen helburua; hala ere, merezi du gai honi lerro batzuk eskaintzea, superzailtasuna lortzea interes handiarekin jorratu izan baita literaturan, bereziki poliamidetan oinarritutako nahasteen kasuan [56, 58, 59, 320,

334-337]. Ildo horretan, ahalegin handia egin da superzailtasuna lortzeko behar den partikulen arteko distantzia kritikoaren (τ_c) eta hainbat faktoreren arteko loturak bilatzen –hala nola matrizearen modulu elastikoa [320, 342], matrizearen eta elastomeroaren moduluen arteko erlazioa [339, 342] edo osagaien arteko itsaspena [341, 342]–, eta gaur-gaurkoz, emaitzei dagokienez, ez dago adostasun betetik. Adibidez, ikusi da matrizearen modulu elastikoa alderantziz proportzionala dela τ_c -arekiko [339]; alegia, badirudi zenbat eta zurrunagoa izan matrizea, orduan eta distantzia kritiko txikiagoa behar dela superzailtasuna lortzeko [320]. Horixe da, hain zuzen, PA410-ean oinarritutako sistema honen kasua, ohiko poliamidetan (PA6 edo PA66, kasu) oinarritutako sistemekin konparatuta; izan ere, PA410-aren elastikotasun moduluak besteena baino handiagoa da, eta horrek justifikatu lezake superzailtasunari dagozkion balioak erdiesteko zailtasun handiagoa. Nolanahi ere, eta aurreko paragrafoan azaldu den moduan, era honetako sistemetan matrizearen eta fase sakabanatuaren arteko itsaspena erabakitzailea da. Are gehiago, eraldatu gabeko elastomeroekin prestatutako termoplastiko/elastomero sistema superzailak salbuespena dira; izan ere, kasu gehienetan osagaien arteko bateragarritasuna ez da nahikoa, eta beharrezkoa da elastomeroa eraldatzea edo bateragarritzaileak gehitzea superzailtasuna lortzeko.



5.50 irudia. PA410/Pebax1 nahasteen talkarekiko erresistentzia.

5.3.2. PA410/Pebax/CNT

PA410/Pebax/CNT nanokonpositeekin lortu nahi izan dena zera da: PA410-ari bai elastomero termoplastikoa, bai CNTak gehitzearen abantailak konbinatzea. Abiapuntutzat aukeratu den PA410/Pebax1 konposizioa 70/30 izan da, konposizio hori baita talka-propietate onenak aurkezten dituen, 5.3.1. atalean ikusi den moduan. Hortaz, talkarekiko erresistentzia izanik PA410-aren puntu ahula eta, hortaz, hobetu nahi dena, talkarekiko erresistentzia altuena aurkeztu duen PA410/Pebax1 nahastearen konposizioa (hau da, 70/30) aukeratu da.

Nanokonpositeak prestatzeko Nanocyl etxeko NC7000TM nanohodiak erabili dira, hots, CNT(2) nanohodiak, horiek baitira eraginkorrenak PA410-aren portaera mekanikoa zein elektrikoa hobetzeko, 5.2.2.1. atalean ikusi den moduan.

Nanocyl NC7000TM nanohodiak bi formatutan ditugunez eskuragarri (hauts moduan, batetik, eta PA6-an oinarritutako PA6/CNT masterbatch moduan, bestetik), biak erabili dira nanokonposite hirutarrak prestatzeko. Horrela, bada, CNT hautsak erabilita PA410/Pebax/CNT Nk hirutarrak prestatu dira, eta PA6/CNT masterbatcha erabilita, berriz, PA410/PA6/Pebax/CNT Nk lautarrak. 5.30 taulan laburbiltzen dira bi nanokonposite-sistementzako erabilitako izendapenak, baita aztertutako konposizioak eta bakoitzaren PA410, PA6, Pebax eta CNT edukiak ere.

	Izendapena	% PA410	% PA6	% Pebax1	% CNT
PA410/Pebax/CNT	100/0/0	100	-	0	0
	69,8/30/0,2	69,8	-	30	0,2
	69,6/30/0,4	69,6	-	30	0,4
	69,4/30/0,6	69,4	-	30	0,6
	69,2/30/0,8	69,2	-	30	0,8
	69/30/1	69	-	30	1
PA410/PA6/Pebax/CNT	100/0/0/0	100	0	0	0
	68,7/1,1/30/0,2	68,7	1,1	30	0,2
	67,3/2,3/30/0,4	67,3	2,3	30	0,4
	66/3,4/30/0,6	66	3,4	30	0,6
	64,6/4,6/30/0,8	64,6	4,6	30	0,8
	63,3/5,7/30/1	63,3	5,7	30	1

5.30 taula. PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT nanokonposite-sistementzako erabilitako izendapenak, eta konposizio bakoitzaren PA410, PA6, Pebax eta CNT edukia.

Fase-egitura

5.31 taulan aurkezten dira DMA bidez lortutako $\tan\delta$ vs temperatura termogramen temperatura altuko eta baxuko gailurren posizioak PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistementzat. 5.3.1.1. atalean azaldu den moduan, gailur horiek, batetik, PA410-aren T_g -ari eta, bestetik, Pebax1-aren T_g -aren eta PA410-aren β trantsizioaren arteko gainezarpenari dagozkie, hurrenez hurren. Ikusten den moduan, PA410/Pebax/CNT sistema hirutarrean temperatura altuko gailurraren posizioa ez da ia aldatzen CNT edukiarekin, eta T_g -an ikusten den jaitsiera oso arina da PA410 puruaren balioarekiko. 5.2.2.1. kapitulan azaldu da PA410 puruari CNTak gehitzeak igoera arinak eragiten dituela bere T_g -an; 5.3.1.1. kapitulan, berriz, ikusi da Pebax-a gehitzeak T_g -aren jaitsiera arinak eragiten dituela. Beraz, sistema hirutarraren T_g -aren jaitsiera txiki hori, itxuraz, bi efektu horien gainezarpenaren ondorio da. Mintzagai dugun sistema honen temperatura baxuko gailurrari dagokionez, bere portaera CNTrik gabeko PA410/Pebax sistemarenaren antzekoa da, eta PA410-aren β trantsizioaren eta Pebax-aren T_g -aren gainezarpen sinpleari dagokio.

PA410/PA6/Pebax/CNT sistema lautarrari dagokionez, jaitsiera nabarmenagoak ikusten dira temperatura altuko gailurraren posizioan, PA6-rik ez duen PA410/Pebax/CNT sistema hirutarrarekin konparatzen baldin bada. Zalantzarik gabe, jaitsiera horiek PA6-aren presentziari dagozkie, zeinaren edukia handitu egiten baita CNTenarekin batera eta, 5.2.2.2.1. kapitulan frogatu den moduan, jaitsiera nabarmenak eragiten baititu PA410/PA6 nahastearen T_g -an, bi poliamiden nahaskortasuna dela medio. Konparazioa Pebax-ik gabeko PA410/PA6/CNT sistema hirutarrarekin egiten baldin bada, berriz (5.35 eta 5.36 irudiak), ikusten da T_g -en jaitsiera pixka bat nabariagoa dela sistema lautarrean, Pebax-aren presentziaren ekarpenaren ondorioz, zeinak, bere aldetik, T_g -aren jaitsiera arinak eragiten baititu, 5.3.1.1. atalean azaldu den moduan.

Ondorioz, DMAko emaitzek adierazten digute bai sistema hirutarrean, bai lautarrean, osagaien efektuak batu egiten direla, besterik gabe. Horrela, ez dirudi, esaterako, Pebax-ak inolako eraginik duenik PA410-aren eta PA6-aren arteko nahaskortasunean sistema lautarrean. Era berean, PA6-ak ez du PA410-aren eta

Pebax-aren arteko nahasezintasunean eragiten, inolaz ere.

PA410/Pebax/ CNT konposizioa	α (°C)	β (°C)	PA410/PA6/Pebax/ CNT konposizioa	α (°C)	β (°C)
100/0/ 0	76,8±0,6	-52,7±2,5	100/0/0/ 0	74,8±0,2	-54,3±0,2
69,8/30/ 0,2	75,1±0,7	-51,9±0,0	68,7/1,1/30/ 0,2	74,1±0,6	-51,4±0,1
69,6/30/ 0,4	74,8±0,5	-52,3±0,3	67,3/2,3/30/ 0,4	74,4±0,4	-51,8±0,7
69,4/30/ 0,6	74,9±0,2	-52,3±1,5	66/3,4/30/ 0,6	72,3±0,1	-53,2±0,0
69,2/30/ 0,8	74,5±0,2	-51,3±0,5	64,6/4,6/30/ 0,8	72,9±0,0	-50,7±0,1
69/30/ 1	75,2±0,4	-50,6±0,3	63,3/5,7/30/ 1	72,0±0,4	-54,0±1,4

5.31 taula. PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT Nk-en DMAko kurbetatik lortutako α eta β trantsizioen balioak.

5.32 eta 5.33 tauletan PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistemen parametro kalorimetriko nagusiak jasotzen dira, hurrenez hurren: lehen berotze-ekorketetako urtze-tenperaturak (T_m), -entalpiak (ΔH_m) eta kristaltze-mailak (χ_c) eta hozte-ekorketetako kristaltze-tenperaturak (T_c) eta -entalpiak (ΔH_c). Sistema hirutarraren berotze-ekorketari dagokionez, ikusten da PA410-aren urtze-tenperatura ez dela ia aldatzen PA410 puruarekiko CNTak gehitzearen ondorioz; urtze-entalpia normalizatua, aldiz, pixka bat handitzen da eta, ondorioz, kristaltze-maila ere bai. Emaitza horiek bat datoz sistema honi dagozkion sistema bitarretan lortutakoekin, hots, PA410/CNT eta PA410/Pebax; izan ere, CNT edukia handitutakoan ez zen ia aldaketarik ikusi T_m -an nahiz eta jaitsiera txiki bat ikusi zen Pebax-a gehitutakoan, eta sistema hirutar honetan ikusitakoaren antzeko efektu nukleatzailea ikusi zen ΔH_m -ren balioan PA410 puruari Pebax-a gehitzearen ondorioz.

Hozte-ekorketari dagokionez, ikusten da CNTek efektu nukleatzaile garbia dutela PA410-aren T_c -an eta ΔH_c -an (9°C inguruko eta % 20-40ko igoerak, hurrenez hurren), dagokion PA410/CNT sistema bitarrean ikusi zen bezala. Dagokion PA410/Pebax sistema bitarrean ikusi zen elastomero partikulek efektu nukleatzaile arina eragiten zutela PA410 matrizean, baina Pebax-aren eragina oso txikia zen. Emaitzek adierazten digute CNTen efektu nukleatzaile nabarmenak estali egiten duela efektu arin hori. Alegia, kristaltze-parametroetan ikusitako aldaketak CNTek eragindakoak dira, batez ere.

PA410/Pebax/ <u>CNT</u> konposizioa	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
100/0/ <u>0</u>	254,4	62,0	23	224,3	-37,9
69,8/30/ <u>0,2</u>	255,1	49,1(70,4)	26	230,9	-30,5(-43,7)
69,6/30/ <u>0,4</u>	254,1	45,3(65,0)	24	232,9	-31,3(-44,9)
69,4/30/ <u>0,6</u>	254,7	47,3(68,1)	25	233,3	-35,2(-50,7)
69,2/30/ <u>0,8</u>	253,1	46,3(66,8)	25	233,3	-35,3(-50,9)
69/30/ <u>1</u>	254,4	48,2(69,9)	26	233,9	-36,2(-52,4)

5.32 taula. PA410/Pebax/CNT Nk-en parametro kalorimetrokoak. ¹Lehen berotze-ekorketa. Parentesi arteko balioak normalizatuta daude PA410 fasearen pisu frakzioarekiko.

PA410/PA6/Pebax/CNT sistema lautarrari dagokionez (5.33 taula), jaitsiera adierazgarriak ikusten dira T_m -an, eta igoera oso arinak ΔH_m -an. Emaiza horien eztabaida konplexuagoa da, PA6-ak, Pebax-ak eta CNTek, batera egonda, sistema honetan eragin ditzaketen efektu konbinatuaren ondorioz. Konparazioa PA410/PA6/CNT sistema hirutarrarekin (hots, Pebax-ik gabekoarekin) egiten baldin badugu, portaera antzekoa dela ikusten da; izan ere, PA6 nahaskorrak PA410-aren T_m -aren jaitsiera esanguratsua eragin zuen (5.2.2.2.2. atala) eta ez zen CNTen presentziaren inolako efekturik igarri (PA410/CNT sistema bitarra). Aitzitik, ez PA6-ak, ez CNTek ez zuten aldaketa adierazgarrikerik eragin ΔH_m -an; hortaz, sistema lautarrean ikusten den igoera txikia Pebax-ari egotz dakioke, dagokion PA410/Pebax sistema bitarrean ikusitakoarekin bat baitator.

Hozte-ekorketako parametroei dagokienez (T_c eta ΔH_c), sistema lautarraren portaera PA410/PA6/CNT sistema hirutarraren (hots, Pebax-ik gabekoaren) oso antzekoa da, bi parametroek igoera esanguratsuak aurkezten baitituzte. Beraz, ondoriozta daiteke, alde batetik, CNTek PA410-aren kristaltzean duten efektu nukleatzailea mantendu egiten dela, eta bestetik, Pebax-aren presentziak ez duela portaera hori aldatzen.

PA410/PA6/Pebax/ <u>CNT</u> konposizioa	T_m^1 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	χ_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
100/0/0/ <u>0</u>	258,1	62,1	23	224,6	-36,7
68,7/1,1/30/ <u>0,2</u>	254,4	45,6(65,4)	-	232,6	-30,7(-44,0)
67,3/2,3/30/ <u>0,4</u>	252,7	43,4(62,4)	-	233,6	-33,7(-48,4)
66/3,4/30/ <u>0,6</u>	253,4	43,2(62,2)	-	233,9	-33,8(-48,6)
64,6/4,6/30/ <u>0,8</u>	252,1	43,5(62,8)	-	233,6	-35,3(-51,0)
63,3/5,7/30/ <u>1</u>	254,4	44,5(64,5)	-	233,9	-33,6(-48,6)

5.33 taula. PA410/PA6/Pebax/CNT Nk-en parametro kalorimetrikoak. ¹Lehen berotze-ekorketa. Parentesi arteko balioak normalizatuta daude poliamida fasearen pisu frakzioarekiko.

Horrenbestez, eta nahiz eta aztertutako sistemen konplexutasun gero eta handiagoak zaildu egiten duen aldez aurretik lortutako emaitzekiko konparazioa, PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistemen fase-egitura, antza denez, osagaietako bakoitzaren efektuen batura sinplea da, ez baita igarri aparteko efekturik haien presentzia konbinatuaren ondorioz.

Nanoegitura eta morfologia

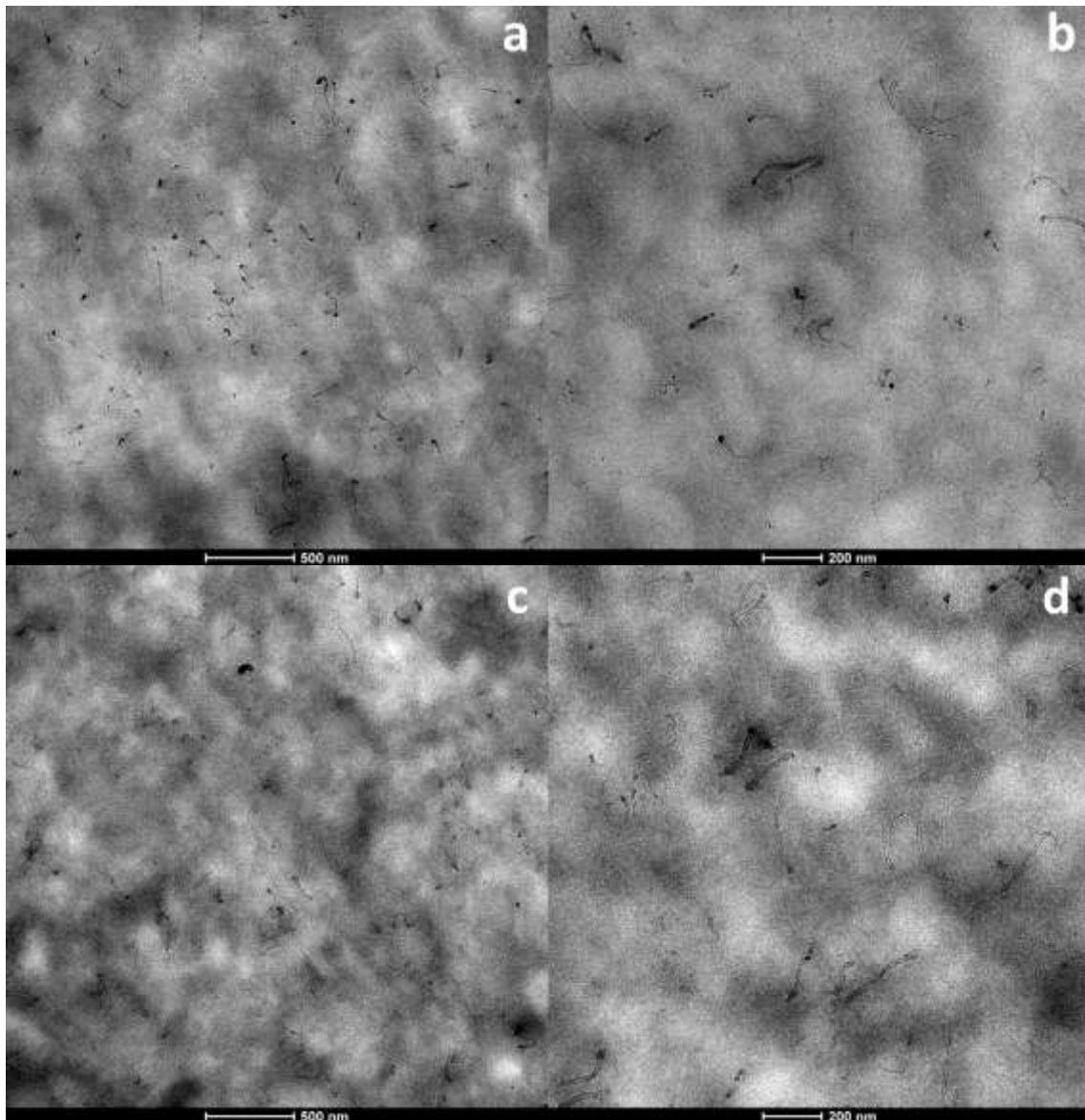
5.3.1.1. atalean PA410/Pebax sistema bitar nahasezinaren matrize-fase sakabanatu morfologia deskribatu da % 40 arteko Pebax edukientzat, eta zehazki 70/30 konposizioarentzat. PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistemen kasuan atal honetan eztabaidatu beharreko alderdiak, beraz, bi dira: 1) CNTek (sistema hirutarraren kasuan) eta CNTen eta PA6 nahaskorraren presentzia konbinatuak (sistema lautarraren kasuan) eraginik ote duten PA410/Pebax 70/30 nahastean ikusitako matrize-fase sakabanatu morfologia horretan, eta 2) CNTek aztergai ditugun sistemetako bi faseetan (hots, PA410 eta Pebax, sistema hirutarrean, eta PA410/PA6 eta Pebax, sistema lautarrean) aurkezten duten banaketa.

Emaitzen eztabaida errazte aldera, CNTak faseen artean nola banatzen diren aztertuko dugu lehendabizi. Izan ere, berrikuspen bibliografikoan azaldu den moduan, CNTak faseetako batean, bietan edo interfasean kokatzea erabakitzailea izan daiteke fase anitzeko sistemen bukaerako morfologian [197, 201, 212].

5.51 irudian PA410/Pebax/CNT sistema hirutarraren (a, b) eta

PA410/PA6/Pebax/CNT lautarraren (c, d) TEM mikrografiak aurkezten dira, % 0,4 CNT edukia duten konposizioei dagozkienak, hain zuzen, x14500 eta x25000 handipenekin. Ikusten den moduan, eta CNTrik gabeko PA410/Pebax sisteman ez bezala, matrizearen (PA410 zein PA410/PA6) eta fase sakabanatuaren (Pebax) arteko kontrastea ez da ona. Hori dela eta, *sea-island* erako morfologia (bi sistemetan ageri dena, aurrerago SEMeko mikrografiek berretsiko duten moduan) TEM bidez ikustea zailagoa da PA410/Pebax sistema bitarrean baino (5.47 irudia, 5.3.1.1. atala). Horren arrazoiak ondorengoak dira: CNTen eta edozein osagai polimerikoren arteko kontraste altuak gutxitu egiten du fase polimerikoen arteko kontrastea, kasu honetan PA matrizea eta Pebax sakabanatuaren artekoa. Hala ere, argazkiak arretaz begiratuta, fase sakabanatua eta matrizea bereiz daitezke, aurrenekoa argiagoa baita eta azkenekoa ilunagoa. CNTei dagokienez, badirudi nagusiki PA410 edo PA410/PA6 fase jarraituan kokatzen direla, nahiz eta Pebax fase sakabanatua ere egon, badauden, eta kopuru adierazgarrian, baina, dirudienez, matrizean baino gutxiago. Horrek adierazten digu CNTek afinitate kimiko handiagoa dutela, itxuraz, poliamida fasearekin Pebax fasearekin baino. Saialdi ugari egin dira aztergai ditugun sistemetako CNTen eta osagai polimerikoen arteko interfaseko tentsioa determinatzeko, gero hori afinitate kimikoarekin erlazionatzeko, baina zailtasun esperimentalak direla medio (CNTen laginak lortzeko zailtasuna, batetik, eta haien kalitate eskasaren ondorioz erabilitako teknika aplikatzeko, hots, kontaktu-angelua neurtzeko zailtasuna, bestetik), ezin izan da parametro hori determinatu. Hala ere, jakina da zenbat eta polarragoa izan matrize bat, orduan eta afinitate handiagoa aurkeztu ohi dutela CNTek matrize horrekiko [221, 343, 344]. Horrela, hainbat termoplastiko/termoplastiko/CNT sistematan ikusi da CNTak fase polarrenean kokatzeko joera dutela [122, 182, 243, 343], eta PA/elastomero/CNT sistemen kasuan, zehazki, PA fasean [122, 182]. Beraz, CNTek, baita kimikoki eraldatu gabekoek ere [343], afinitate handia erakutsi ohi dute poliamida fasearekiko, hain zuzen ere interfaseko tentsioa txikiagoa izaten delako PAren eta CNTen artean [343]. Aztergai ditugun sistemen osagai polimerikoen egitura kimikoa aztertzen badugu, bai PA410-ak, bai PA6-ak, bai Pebax-ak polaritate altuko amida talde funtzionalak dituzte; horrek justifikatzen du, beraz, CNTen afinitatea horiekiko guztiekiko. Aitzitik, amida-talde horien dentsitatea ez da berdina hiru

materialetan. Hala, PA6-ak du amida-taldean dentsitate handiena, PA410-aren antzera, eta Pebax-ak txikiena, zeinak bere egitura % 52-56 polieter izateaz gain, amida taldeak 11 karbono-atomoz bereizita baititu.



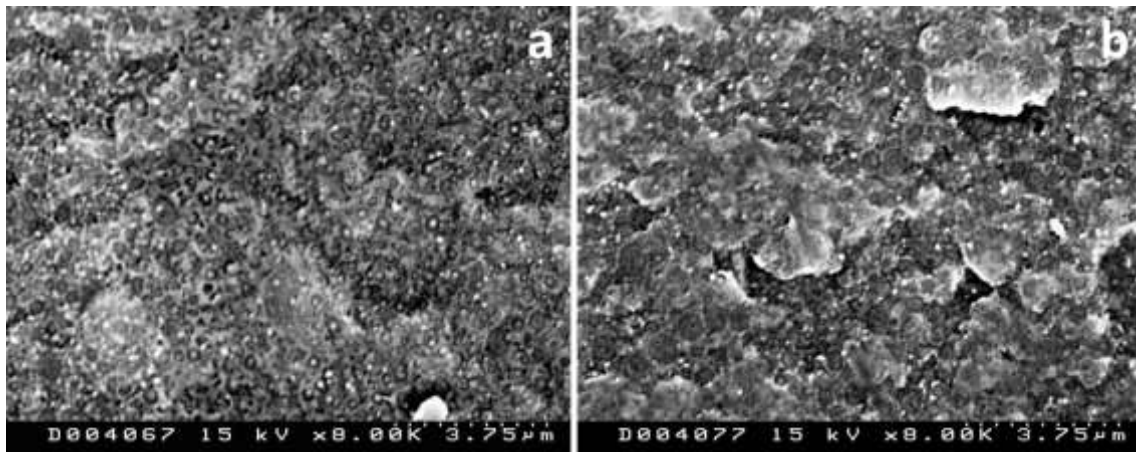
5.51 irudia. % 0,4 CNT edukia duten PA410/Pebax/CNT Nk hirutarren (a, b) eta PA410/PA6/Pebax/CNT Nk lautarren (c, d) TEM mikrografiak, x14500 handipenarekin (a, c) eta x25000 handipenarekin (b, d).

Ondorioz, CNTek sistemako osagai polimerikoekiko duten afinitateak justifikatu egiten du, alde batetik, CNTak bi faseetan egotea, eta bestetik, CNT gehiago egotea PA410 edo PA410/PA6 fase jarraituan Pebax fasean baino. Matrize/fase sakabanatu/CNT sistemetan, CNTak matrizean [122, 182, 243, 343], fase sakabanatuan

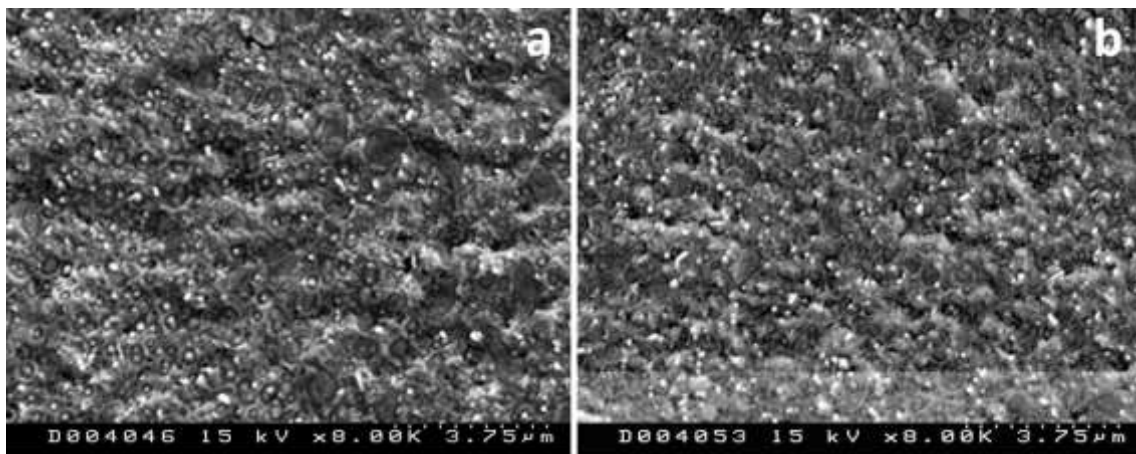
[241, 345, 346] zein interfasean [221, 347] koka daitezke, eta hori, normalean, CNTek fase bakoitzarekiko duten afinitateak ezarri ohi du, nahiz eta prozesatze-sekuentziak ere eragina izan dezakeen [122, 182, 243, 344]. Zhang eta kolaboratzaileek [343], adibidez, PA6/PP/CNT Nk-ak aztertu zituzten, eta ikusi zuten CNTak PA6 matrizean kokatzen zirela. Interfaseko tentsioak neurtu zituzten, eta ikusi zuten PA6/CNT interfaseko tentsioa txikiagoa zela PP/CNT interfaseko tentsioa baino. Beraz, CNTek afinitate handiagoa zuten PA6 matrizearekiko, PP fase sakabanatuarekiko baino. Ondorioztatu zuten horregatik eta erabilitako prozesatze-sekuentziagatik kokatzen zirela CNTak PA6 matrizean. Antzeko emaitzak ikusi dira PA6-an oinarritutako beste zenbait Nk hirutarretan ere [122, 182, 243]. Cheng eta kolaboratzaileek [347], berriz, PA6/polimero likido kristalino (LCP)/CNT Nk-ak aztertu zituzten, eta ikusi zuten CNTak PA6 matrizean ez ezik, interfasean ere kokatzen zirela, hain zuzen ere CNTen eta bi polimeroen arteko interfaseko itsaspena oso sendoa zelako. Horren ondorioz, CNTak bateragarritzaile bilakatu ziren PA6/LCP nahaste nahasezinetan, eta horrek Nk-ek errendimendu mekaniko orokor hobetua ekarri zuen. Antzeko emaitzak lortu zituzten Wu eta kolaboratzaileek ere [221]; haiek aztertutako PCL/PLA/CNT Nk-etan, CNTak, PCL matrizean ez ezik, interfasean ere kokatzen ziren, CNTek afinitate handia aurkezten zutelako bi faseekiko, eta bateragarritzaile gisa jokatzen zuten PCL/PLA nahaste nahasezinean. Bestalde, Urquijo eta kolaboratzaileek [241] PLA/PBAT/CNT Nk-ak aztertu zituzten, eta ikusi zuten CNTak PBAT fase sakabanatuan bakarrik kokatzen zirela. Kasu honetan ere interfaseko tentsioak neurtu zituzten, eta ikusi zuten interfaseko tentsioa txikiagoa zela PBAT/CNT interfasean PLA/CNT interfasean baino. Hortaz, CNTen afinitatea handiagoa da PBATarekiko PLArekiko baino, eta ondorioztatu zuten horregatik kokatzen zirela CNTak PBAT fase sakabanatuan. Antzeko emaitzak lortu ziren beste zenbait lanetan ere, PBAT [345, 346] eta PCL [348] fase sakabanatuekin. Batzuetan, CNTak matrizean eta fase sakabanatuan koka daitezke. Pötschke eta kolaboratzaileek [349], adibidez, PC/PE/CNT Nk-ak prestatu zituzten PC/CNT masterbatch bati PEa gehituz; hala ere, ikusi zuten Nk hirutarretan PE fase sakabanatuan ere bazeudela CNTak. Nanohodiek zubi modukoak osatzen zituzten PC matrizearen eta PE fase sakabanatuaren artean, CNTen luzera handiagoa baitzen faseek nahasteetan aurkezten zituzten dimentsioak baino.

Aztertutako sistemen matrize-fase sakabanatu morfologiari dagokionez, 5.52 eta 5.53 irudietan PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistemen SEM mikrografiak aurkezten dira, % 0,6 eta 1 CNT edukiak dituzten konposizioei dagozkienak, hain zuzen. Bi kasuetan ikusten den bezala, PA410/Pebax1 sistema bitarrear deskribatu den *sea-island* erako morfologia mantendu egiten da CNTak egonda ere, eta ez dirudi horiek inolako eraginik dutenik ez fase sakabanatuaren forman, ez bere tamainan (5.46 (f) irudia, 5.3.1.1. atala).

Matrize-fase sakabanatu motako nahasteen morfologian CNTek izan dezaketen eragina zabal eztabaidatu da lan honetako berrikuspen bibliografikoan, 3.4.2. atalean. Aztertutako aukera-sortaren artean, PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistemak atal horretan deskribatutako lehen bi egoeren tartean daude. Alegia, interfaseko lehentasunezko kokapena baztertuta, aztergai ditugun bi sistemetan CNTak matrizean (nagusiki) zein fase sakabanatuan kokatzen dira, arestian aipatu dugun moduan. Horrek azalduko luke fase sakabanatuaren tamainan aldaketa esanguratsurik ez ikustea; izan ere, partikulak fase jarraituan kokatzeak eragin ohi dituen efektuak (hau da, partikula-tamainaren txikitzea) eta fase sakabanatuan kokatzeak eragin ohi dituenak (hots, partikula-tamainaren handitzea) konpentsatu egingo lirarteke. Azkenik, esan beharra dago fase sakabanatuaren geometrian ere ez dela aldaketarik ikusten, CNTak fase sakabanatuan kokatzen direnean gertatu ohi direnak, hain zuzen, berrikuspen bibliografikoko 3.4.2. atalean azaldu den moduan [212, 235]. Segur aski, geometria-aldaketa horiek gertatu ez izanaren arrazoia honakoa da: CNTak, fase sakabanatuan ez ezik, matrizean ere badaudela, eta, gainera, haien kontzentrazioa baxuagoa dela fase sakabanatuan (fase horrekiko afinitate txikiagoagatik). Pötschke eta kolaboratzaileek ere [349], adibidez, ikusi zuten haiek aztertutako PC/PE/CNT Nk-etan, non CNTak bai PC matrizean, bai PE sakabanatuan kokatzen baitziren, Nk-en konposizioa aldatzeak (hots, CNT edukia aldatzeak) ez zuela ia eraginik Nk-en morfologian.



5.52 irudia. PA410/Pebax/CNT nanokonpositeen SEM mikrografiak: (a) % 0,6 eta (b) % 1 CNT edukiekin.



5.53 irudia. PA410/PA6/Pebax/CNT nanokonpositeen SEM mikrografiak: (a) % 0,6 eta (b) % 1 CNT edukiekin.

Propietate elektrikoak

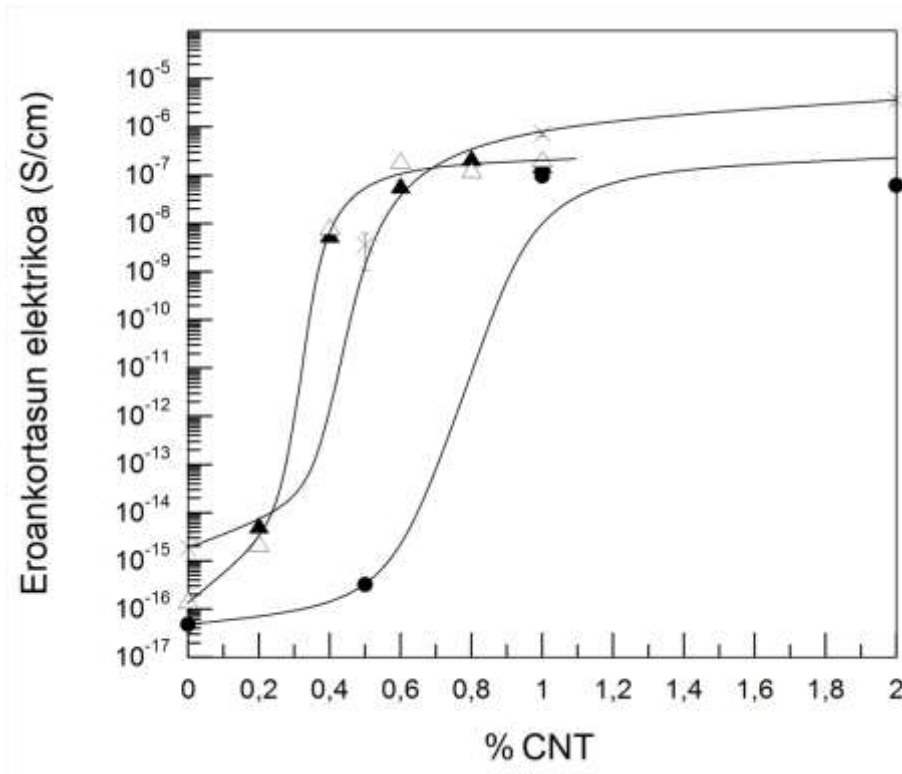
5.54 irudian PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistemen eroankortasun elektrikoaren balioak irudikatu dira CNT edukiaren aurrean. Sistemen arteko konparazioa errazteko, PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT sistemei dagozkien balioak ere irudikatu dira. Irudian aurkeztutako 4 sistemen perkolazio elektrikoko kontzentrazioen balioak 5.34 taulan jasotzen dira. Bai 5.54 irudian, bai 5.34 taulan ikusten den bezala, Pebax duten sistemen p_c -en balioak oso antzekoak dira, eta Pebax-ik gabeko sistemenak (PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT) baino txikiagoak. 5.2.2.2.2. atalean aipatu zen moduan, PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT sistemetan (Pebax-ik gabekoak, alegia), CNTen dispertsio-maila oso antzekoa zen PA410 eta PA410/PA6 matrizeetan, hurrenez hurren; era berean, CNTen forma-faktoreak ere oso antzekoak

ziren, eta horren ondorioz, p_c -aren balioak ere antzekoak ziren bi sistemetan. Hala ere, Pebax-a duten bi sistemetan ikusitako p_c are txikiagoak erlazionatuta egon behar dira, nahitaez, azken osagai horren presentziarekin. Portaera horren arrazoi gisa ondorengoa proposatzen da: Pebax fase sakabanatuak CNTengan eragiten duen esklusio-efektu partziala. Izan ere, aurreko atalean aipatu den moduan, fase sakabanatuan CNT gutxiago dago fase jarraituan baino, CNTek poliamida fasearekiko duten afinitate handiagoa dela medio. Hori dela eta, CNTen kontzentrazio eraginkorra handiagoa da PA fase jarraituan, eta ondorioz, perkolazio elektrikoa CNT kontzentrazio orokor txikiagoetan gertatzen da. Nolanahi ere, aipatu beharra dago perkolazio elektrikoaren balio absolutuak ez direla hain desberdinak, eta haien arteko desberdintasunak neurketaren errore experimentalaren tartearen barruan ere sar daitezkeela.

Bolumen-esklusio efektua beste zenbait termoplastiko/termoplastiko/CNT sistemetan ere ikusi da. Gonzalez eta kolaboratzaileek [344], esaterako, PC/mSEBS/CNT Nk-ak aztertu zituzten, non CNTak PC fasean bakarrik kokatzen ziren, eta ikusi zuten PC/CNT Nk-en p_c -a % 0,5etik % 0,45era jaisten zela %10 mSEBS gehitutakoan. Bin eta kolaboratzaileek [350] UHMWPE/LMWPE/CB Nk hirutarrak (hots, pisu molekular ultra altuko polietileno/pisu molekular baxuko polietileno/karbono-beltz Nk-ak) aztertu zituzten. Haietan, CB partikulak LMWPE fasean bakarrik kokatzen ziren. Horren ondorioz, perkolazio-ataria askoz ere baxuagoa zen UHMWPE/CNT edo LMWPE/CNT Nk bitarretan baino. Antzeko emaitzak ikusten dira perkolazio bikoitza aurkezten duten sistemetan ere [121, 351]. Berrikuspen bibliografikoan azaldu den moduan, perkolazio bikoitzak adierazten digu faseetako bat perkolatuta dagoela bestearen barruan, eta CNTak, beren aldetik, faseetako batean perkolatuta daudela. Horrek esan nahi du CNTrik gabeko faseak bolumen-esklusio efektua eragiten duela CNTak kokatzen diren fasean, eta beraz, efektua berdintsua da. PA/elastomero/CNT sistemiei dagokienez, Gonzalez eta kolaboratzaileek [182] PA6/mSEBS/CNT Nk-ak aztertu zituzten. Ikusi zuten PA6/CNT Nk bitarren p_c -a, % 4-5 CNT edukian kokatzen zena, % 3,5-era jaisten zela elastomeroa gehitutakoan; izan ere, Nk hirutarretan, CNTak PA6 fasean kokatzen ziren, eta elastomeroak eragindako bolumen-esklusio

efektuaren ondorioz, perkolazio-ataria jaitsi egin zen. Dasari eta kolaboratzaileek [122] PA6/POE-g-MA/CNT Nk-ak aztertu zituzten. Kasu honetan ere, CNTak PA6 fasean kokatzen ziren. Perkolazio-ataria % 2,5-5 CNT edukian kokatzen zen, eta kasu honetan, bolumen-esklusio efektua eroankortasun elektrikoaren balioetan antzeman zuten; izan ere, Nk hirutarren eroankortasun-balioak nabarmen altuagoak ziren zegozkien PA6/CNT Nk bitarrenak baino. Dasari eta kolaboratzaileen arabera, elastomeroa gehitzearekin batera, PA6 bolumena (CNTek okupatzeko erabilgarri gelditzen dena, alegia) txikitu egiten da, eta ondorioz, CNT kontzentrazioa handiagoa da PA matrize jarraituan. Bolumen-esklusio efektu hori dela eta, eroankortasun elektrikoaren balioak altuagoak dira Nk hirutarretan, dagozkien Nk bitarretan baino. Beste hainbat lanetan ere antzeko emaitzak ikusi dira [352, 353].

Ondorioz, eta propietate mekanikoetan duen eragina kontuan hartu gabe (hurrengo atalean aztertuko dena), PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT sistemei Pebax-a gehitzeak eragin positiboa du dagozkien sistemen portaera elektrikoan, Pebax fasearen esklusio-efektu partziala dela eta CNT eduki txikiagoekin erdiesten baita perkolazio elektrikoa. Eroankortasun elektrikoaren balio maximoak, berriz, berdintsuak dira Pebax-ik gabeko sistemetan eta Pebax-a duten sistemetan; alegia, balioak ez dira handitzen bolumen-esklusio efektuaren ondorioz, seguruenik CNTen parte bat fase sakabanatuan kokatuta dagoelako eta horrek nanohodien arteko kontaktuak murrizten dituelako [349].



5.54 irudia. PA410/Pebax/CNT (Δ) eta PA410/PA6/Pebax/CNT (\blacktriangle) Nk-en eroankortasun elektrikoa, CNT edukiaren aurrean irudikatuta. PA410/CNT(2) (\times) eta PA410/PA6/CNT (\bullet) sistemak ere irudikatu dira, erreferentzia moduan.

Sistema	p_c (pisu %)
PA410/Pebax/CNT	0,40
PA410/PA6/Pebax/CNT	0,38
PA410/CNT(2)	0,50
PA410/PA6/CNT	0,65

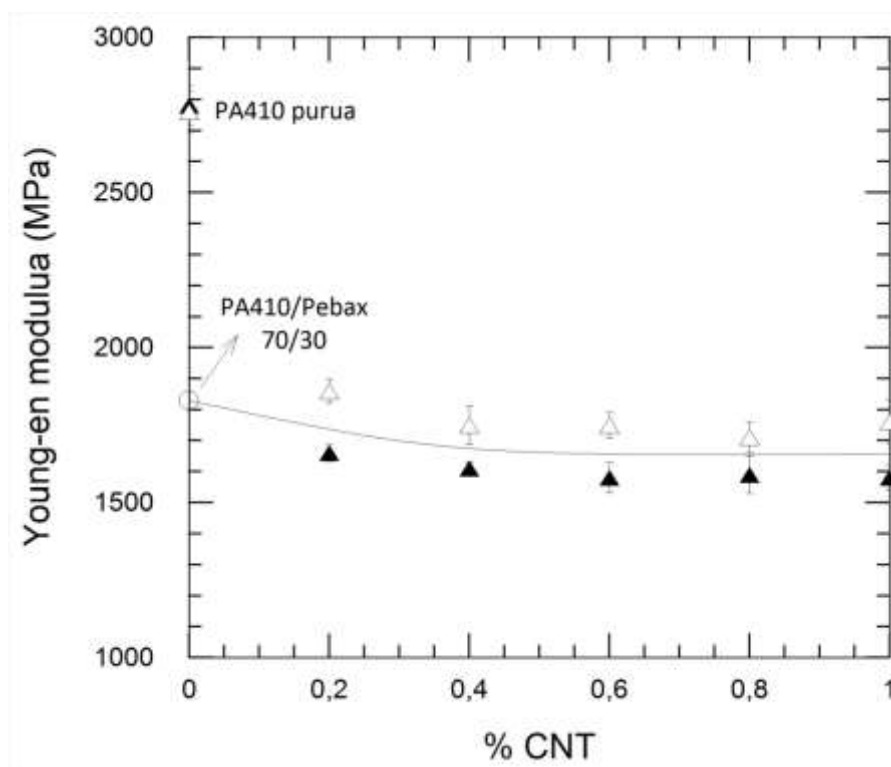
5.34 taula. PA410/Pebax/CNT, PA410/PA6/Pebax/CNT, PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT sistemen perkolazio elektrikoko kontzentrazioen balioak.

Propietate mekanikoak

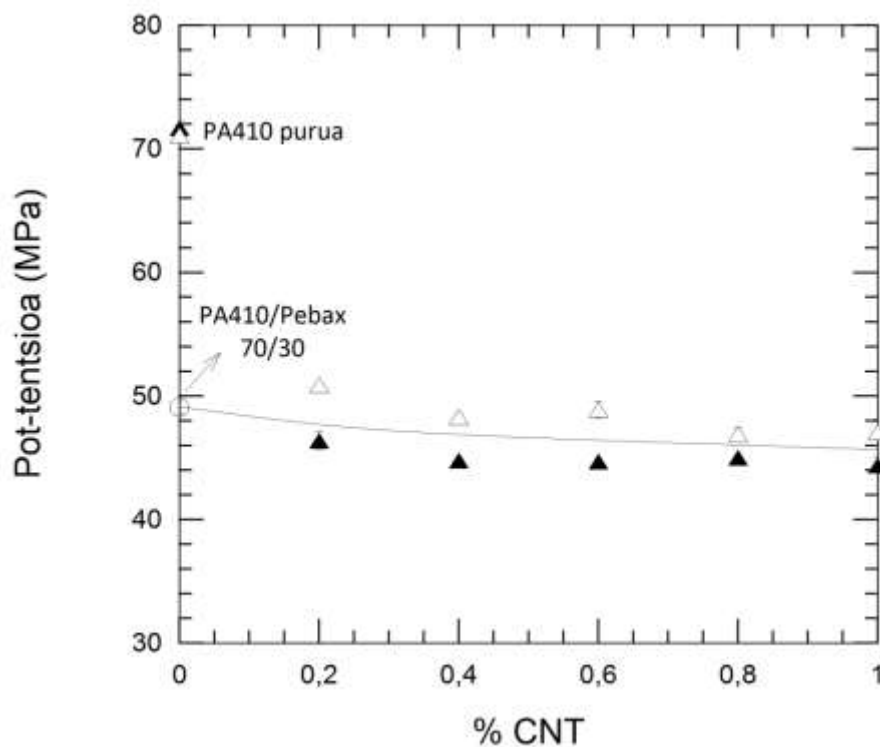
5.55 eta 5.56 irudietan PA410/Pebax/CNT Nk hirutarraren eta PA410/PA6/Pebax/CNT Nk lautarraren Young-en moduluak eta pot-tentsioak aurkezten dira, hurrenez hurren, CNT edukiaren aurrean irudikatuta. Erreferentzia gisa, PA410 puruari eta CNTrik gabeko PA410/Pebax 70/30 nahasteari dagozkien balioak ere irudikatu dira. Ikusten den bezala, eta ohikoa den moduan [182, 344], deformazio baxuko bi propietate horiek portaera berdintsua aurkezten dute: jaitsiera nabarmena gertatzen da PA410-arekiko, Pebax edukiarekiko proportzionala dena, gutxi

gorabehera, eta osagai horren izaera elastomerikoari zor zaiona, 5.3.1.1. kapituluan azaldu den moduan. CNTak gehitzearen efektuari dagokionez, bi sistemetan bai Young-en modulua, bai pot-tentsioa ia konstante mantentzen dira CNT edukia handitutakoan, eta balioak pixka bat baxuagoak dira PA410/Pebax 70/30 nahastearen erreferentziazko balioa baino. Portaera hori ezohikoa da; izan ere, matrize polimerikoei CNTak gehitutakoan deformazio txikiko propietate mekanikoen igoera ikusi ohi da [182, 344]. Hala ere, azpimarratzekoa da aztergai ditugun sistemetan CNT edukiak oso txikiak direla (% 1 artekoak), eta 5.2.2.1. kapituluan eduki txikiko polimero/CNT Nk-en portaera mekanikoari buruz eztabaidatutakoa gogora ekarrita, hain CNT eduki txikiekin ez da arraroa propietate horietan hobekuntzarik ez ikustea [294-296], bereziki kontuan hartuta CNTek matrize polimerikoak indartzeko duten eraginkortasuna nabarmen txikiagoa dela zurruntasun handiko polimeroetan [297], eta dispertsio-mailaren arabera, moduluaren jaitsiera ere gerta litekeela [297]. Areago, sistema hauetan lortutako emaitzak 5.2.2.2. atalekoekin konparatzen baldin baditugu (dagozkien Pebax-ik gabeko sistemekin, alegia), haietan ere ikusi zen zurruntasunaren igoerak % 2-3 CNT edukitik gora gertatzen zirela, eta CNT eduki txikiagoekin jaitsiera txikiak ikusten zirela, orain Pebax-aren presentzian ikusten direnen antzekoak.

Era berean, ikusten da PA410/PA6/Pebax/CNT sistema lautarrari dagozkion emaitzak pixka bat baxuagoak direla PA410/Pebax/CNT sistema hirutarrari dagozkionak baino, nahiz eta desberdintasunak ez diren oso esanguratsuak. Balioak oso antzekoak dira, eta ia-ia emaitzen desbideratze estandarraren barruan daude. Hortaz, PA6-aren presentziak eragindako efektu sinergikoa, bai PA410/PA6 nahasteetan, bai PA410/PA6/CNT Nk-etan ikusi zena, ez da behar bezain esanguratsua, antza, kautxuarekin eraldatutako sistemetan ikusi ahal izateko.



5.55 irudia. PA410/Pebax/CNT (Δ) eta PA410/PA6/Pebax/CNT (▲) nanokonposite lautarren Young-en modulua, CNT edukiaren aurrean irudikatuta. PA410/Pebax1 70/30 konposizioa eta PA410 purua ere irudikatu dira, erreferentzia moduan.

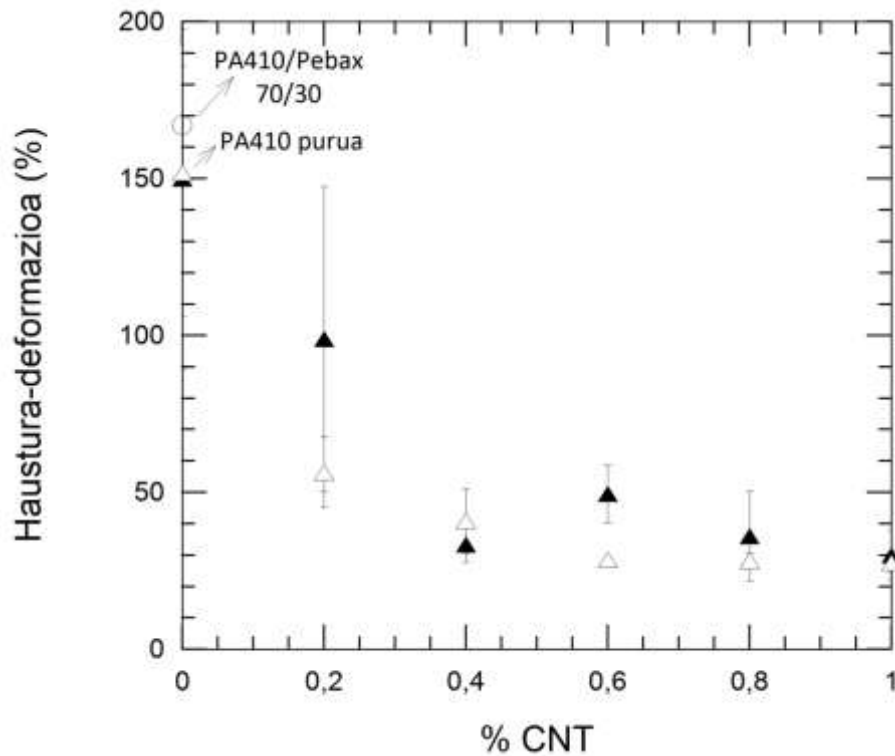


5.56 irudia. PA410/Pebax/CNT (Δ) eta PA410/PA6/Pebax/CNT(▲) Nk-en pot-tentsioa, CNT edukiaren aurrean irudikatuta. PA410/Pebax1 70/30 konposizioa eta PA410 purua ere irudikatu dira, erreferentzia moduan.

Aztergai ditugun sistemen deformagarritasunari dagokionez, 5.57 irudian haustura-deformazioen balioak irudikatu dira CNT edukiaren aurrean. Berrero ere PA410 puruari eta PA410/Pebax 70/30 nahasteari dagozkien balioak irudikatu dira erreferentzia gisa. Ikusten den moduan, eta espero zitekeen bezala, deformagarritasuna drastikoki jaisten da CNTak gehitutakoan, baita % 0,4 bezain CNT eduki txikiekin ere. Dagoeneko aipatu den moduan, CNTek PA410 edo PA410/PA6 fase jarraituaren haustura sustatzen dute, hausturaren aitzindari bilakatzen baitira hozkadura-efektuarekiko sentikorrek diren [57, 286, 287] matrize pseudo-harikor horietan. Portaera oso antzekoa da PA410/Pebax/CNT sistema hirutarrean eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistema lautarrean; izan ere, PA6-a egoteak ez dauka eraginik deformagarritasunean edo PA410 maioritarioaren hozkadura-efektuarekiko sentikortasunean.

Hala ere, nabarmentzekoa da Pebax-ak sistema hauen portaeran duen efektua; izan ere, nahiz eta CNTen eraginez deformagarritasuna jaitsi egiten den, konposizio guztiak deformagarriak dira, % 30 inguruko eta hortik gorako haustura-deformazioak aurkezten baitituzte. Horrek hobekuntza garrantzitsua suposatzen du Pebax-ik gabeko sistemekiko (5.2.2.2.2. atala); izan ere, horiek hauskorrek ziren aztertutako CNT eduki-tarte osoan, % 10etik beherako haustura-deformazioak aurkezten baitzituzten.

Garrantzia handiko portaera-aldaketa kualitatiboa da, beraz, aztergai ditugun bi sistema hauetako Nk-etan ikusten dena. PA410 puruari Pebax-a gehitutakoan gertatzen ez den bezala –% 30 Pebax gehitutakoan bere deformagarritasuna handitu egiten bada ere, PA410-a bera oso deformagarria baita–, portaera hauskorra aurkezten duten PA410/CNT(2) eta PA410/PA6/CNT nanokonpositeak deformagarri bilakatzen dira Pebax-a gehitutakoan.

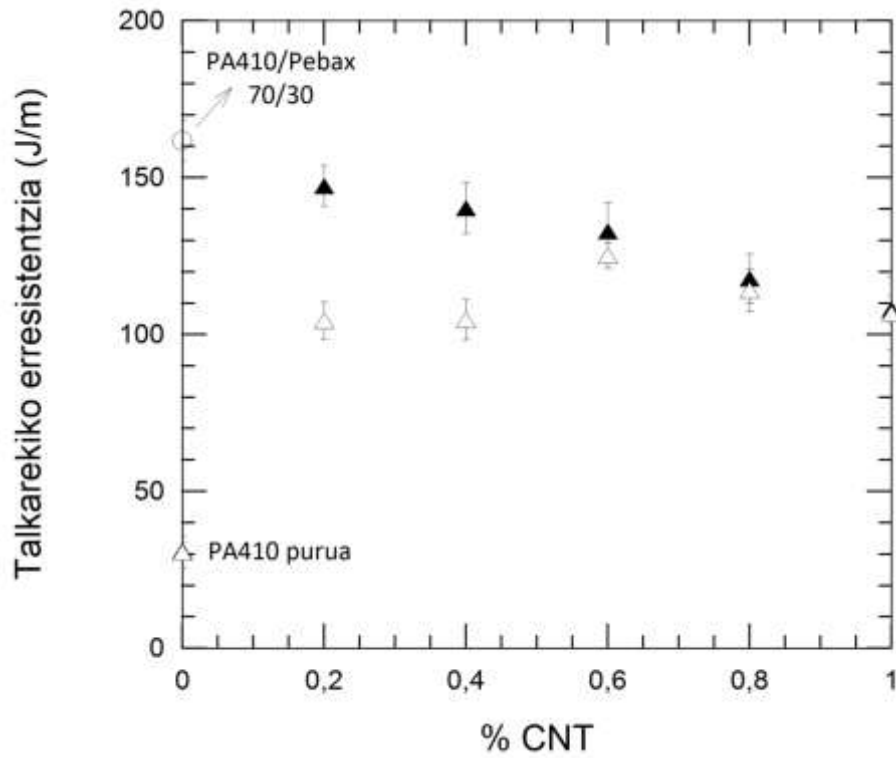


5.57 irudia. PA410/Pebax/CNT (Δ) eta PA410/PA6/Pebax/CNT(▲) Nk-en deformagarritasuna, CNT edukiaren aurrean irudikatuta. PA410/Pebax1 70/30 konposizioa eta PA410 purua ere irudikatu dira, erreferentzia moduan.

Azkenik, 5.58 irudian PA410/Pebax/CNT eta PA410/PA6/Pebax/CNT sistemen talkarekiko erresistentziaren balioak (hozkadurarekin) irudikatzen dira CNT edukiaren aurrean. PA410 puruari eta PA410/Pebax 70/30 nahasteari dagozkion balioak ere irudikatu dira. Espero zitekeen bezala, eta haustura-deformazioarekin gertatzen den antzera, CNTek eragin negatiboa dute sistema hauek deformazioaren eta hausturaren aurrean energia xurgatzeko duten gaitasunean, CNTrik gabeko PA410/Pebax 70/30 nahastearekin konparatzen baldin baditugu. Hala ere, talkarekiko erresistentziaren kasuan, PA410 puruarekiko konparazioa oso aldekoa da; izan ere, PA410-ak talkarekiko erresistentzia oso txikia aurkezten du hozkadurarekiko sentikortasun handia dela medio, baina Pebax-a duten Nk-ei dagozkien balioak PA410-ari dagozkionak baino 3-5 bider handiagoak dira. Hala ere, eta CNTrik gabeko PA410/Pebax1 sistemaren kasuan aipatu den bezala, balioak ez dira, inondik ere, superzailtasunera iristen, beste PA/elastomero/CNT sistema batzuetan ikusi den bezala [122, 182].

Sistema hirutarraren eta lautarraren arteko konparaziotik ez da ondorio garbirik

ateratzen; izan ere, CNT eduki txikiekin PA410/PA6/Pebax/CNT sistemaren balioak PA410/Pebax/CNT sistemarenak baino pixka bat handiagoak dira, baina % 0,6 CNT edukitik gora bi sistemen balioak oso antzekoak dira, eta ezberdintasunak neurketaren errore esperimentalaren barruan sartzen dira.



5.58 irudia. PA410/Pebax/CNT (Δ) eta PA410/PA6/Pebax/CNT (\blacktriangle) Nk-en talkarekiko erresistentzia, CNT edukiaren aurrean irudikatuta. PA410/Pebax 70/30 konposizioa eta PA410 purua ere irudikatu dira, erreferentzia moduan.

Atal amaierako ondorioak

Horrenbestez, 5.3 atal honen laburpen gisa esan dezakegu PA410-ari Pebax elastomeroa gehitzeak, nahiz eta Young-en moduluan eta pot-tentsioan ohiko galerak eragin, PA410-aren talkarekiko erresistentzia nabarmen hobetzen duela: % 30 Pebax gehitutakoan, PA410-aren talkarekiko erresistentzia 5 bider handitzen da. Hala ere, ez dira superzailtasunari dagozkion balioak erdiesten, seguruenik fase sakabanatuaren partikula-tamaina oso txikia izan arren bi faseen arteko itsaspena ez delako behar bezain ona.

Bestalde, PA410-ari % 30 Pebax eta CNTak gehitutakoan (hauts moduan nahiz masterbatch moduan) propietate elektriko hobetuko Nk-ak lortzen dira, bolumen-esklusio efektuagatik CNT eduki are txikiagoak behar baitira perkolazio elektriko erdiesteko. Halaber, Nk-en propietate mekanikoen profila oso interesgarria da, deformazio baxuko propietate mekanikoak (hots, zurruntasuna eta pot-tentsioa) nabarmen jaisten diren arren, deformazio altuko portaera harikorra delako, eta talkarekiko erresistentzia 3-5 bider handitzen delako. Nabarmentzekoa da, esate baterako, % 0,6 CNT edukiarekin sistema erdieroalea dela, eta talkarekiko erresistentzia % 20 inguru baino ez dela jaisten PA410/Pebax 70/30 nahastearekiko.

6. Ondorioak

Tesi honetan aurkeztu eta eztabaidatu diren emaitzetatik ondorio nagusi hauek ateratzen dira:

1) Molde-tenperatura altuak erabiltzeak hobetu egiten ditu injektatutako PA410-aren T_g -a, Young-en modulua eta pot-tentsioa. Hori materialaren dentsifikazioari egotzi diogu. Deformagarritasuna jaitsi egiten da molde hotzean injektatutako materialarekiko, baina hala ere, oso deformagarria izaten jarraitzen du. Talkarekiko erresistentzian eta parametro kalorimetrikoetan, aldiz, molde-tenperaturak ez dauka eragin esanguratsurik.

2) PA410-ak giroko hezetasuna xurgatzen du, eta horrek efektu plastifikatzailea eragiten du materialean: T_g -a, Young-en modulua eta pot-tentsioa nabarmen jaisten dira; deformagarritasuna eta talkarekiko erresistentzia, aldiz, handitu egiten dira. Materialaren kristaltze-maila ere handitu egiten da, bereziki luzaro girotzen bada.

3) PA410-a degradatu egiten da birprozesatze-zikloen ondorioz, baina degradazioaren ondoriozko propietateen galera ez da oso handia; hamar birprozesatze-zikloen ondoren, materialaren propietateak gutxi gorabehera mantendu egiten dira. Beraz, PA410-aren birziklatze mekanikoa bideragarria da.

4) PA410-ari CNTak zein GRa gehituz eroankortasun elektriko eta zurruntasun hobetuko Nk-ak lortu dira. PA410-aren errendimendu mekanikoaren hobekuntzari dagokionez, GRaren errefortzu-ahalmena handiagoa da; propietate elektrikoak hobetzeko, berriz, CNTak eraginkorragoak dira ($p_{c,GR} = \% 1,99$ eta $p_{c,CNT} = \% 0,50$).

5) PA410/CNT(1) eta PA410/CNT(2) Nk-ak konparatuta (Cheap Tubes eta Nanocyl nanohodietan oinarritutakoak, hurrenez hurren), azkenekoen errendimendu elektriko eta mekaniko hobeak aurkezten dute aurrenekoen baino, haien dispersio-maila hobeak eta CNTen forma-faktore handiagoak direla medio. Egoera urtuan prozesatzean aplikatutako zizailadura-efortzuak CNT guztiak luzera berdintsura murrizten ditu, eta ondorioz, CNTen diametroa bilakatzen da Nk-en forma-faktorea eta, ondorioz, haien

propietateak determinatzen dituen faktore nagusi.

6) PA410-ari CNT hautsak gehitu ordez PA6/CNT masterbatcha gehitzen bazaio, Young-en moduluaren hobekuntza handiagoa da; alegia, PA6-aren presentziak Young-en moduluaren balioak hobetzen ditu PA410/PA6/CNT sistema hirutarrean, PA410 eta PA6 nahaskorrak direlako eta CNTek indartze-ahalmen handiagoa dutelako PA6-an PA410-ean baino. Propietate elektrikoei dagokienez, PA410/PA6/CNT Nk-ek PA410/CNT(2) Nk-en antzeko propietate elektriko onak aurkezten dituzte ($\rho_c = \% 0,65$ CNT), bi sistema horietan CNTen dispertsio-maila eta forma-faktorea berdintsuak baitira.

7) PA410-ari Pebax elastomeroa gehitzeak ohiko jaitsierak eragiten ditu Young-en moduluan eta pot-tentsioan. Aitzitik, talkarekiko erresistentzia nabarmen hobetzen da: % 30 Pebax gehitutakoan, PA410-aren talkarekiko erresistentzia 5 bider handitzen da. Hala ere, ez dira superzailtasunari dagozkion balioak erdiesten, seguruenik fase sakabanatuaren partikula-tamaina oso txikia izan arren bi faseen arteko itsaspena ez delako behar bezain ona.

8) PA410-ari % 30 Pebax eta CNTak gehitutakoan (hauts moduan nahiz masterbatch moduan) propietate elektriko hobetuko Nk-ak lortzen dira, bolumen-esklusio efektuagatik CNT eduki are txikiagoak behar baitira perkolazio elektrikoa erdiesteko (% 0,40 eta 0,38 CNT, hurrenez hurren). Halaber, lortzen diren Nk-en propietate mekanikoen profila oso interesgarria da, deformazio baxuko propietate mekanikoak (hots, zurruntasuna eta pot-tentsioa) PA410-arenak baino nabarmen txikiagoak izan arren, deformazio altuko portaera harikorra delako, eta talkarekiko erresistentzia PA410 puruarena baino 3-5 bider handiagoa delako.

7. Bibliografia

- [1] R. J. Palmer. Polyamides, Plastics. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000. doi: 10.1002/0471238961.1612011916011213.a01
- [2] D. Parikh eta V. C. Malshe. Nylons as engineering plastics: A review. *Popular Plastics & Packaging*, 47 (1), 72-80, 2002.
- [3] M. Niaounakis. 1 - Introduction to Biopolymers. *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal* liburuan. William Andrew Publishing, Oxford, 2013, 1-75.
- [4] C. S. Moran, A. Barthelon, A. Pearsall, V. Mittal eta J. R. Dorgan. Biorenewable blends of polyamide-4,10 and polyamide-6,10. *J. Appl. Polym. Sci.*, 133 (45), 43626, 2016.
- [5] E. B. Mubofu. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. *Sustain. Chem. Process.*, 4, 11, 2016.
- [6] D. S. Ogunniyi. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour. Technol.*, 97 (9), 1086-1091, 2006.
- [7] S. Kuciel, P. Kuzniar eta A. Liber-Knec. Polyamides from renewable sources as matrices of short fiber reinforced biocomposites. *Polimery (Warsaw, Pol.)*, 57 (9), 627-634, 2012.
- [8] J. Pagacz, K. N. Raftopoulos, A. Leszczynska eta K. Pielichowski. Bio-polyamides based on renewable raw materials - Glass transition and crystallinity studies. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 123 (2), 1225-1237, 2016.
- [9] P. Radzik, A. Leszczyńska eta K. Pielichowski. Modern biopolyamide-based materials: Synthesis and modification. *Polym. Bull.*, 77 (1), 501-528, 2020.
- [10] N. Karak. *Vegetable Oil-based Polymers: Properties, Processing and Applications*. Woodhead Publisher, 2012.
- [11] R. Ligthart, K. Tintel eta P. Rossi. Potential uses all the way from automotive to construction: Bio-polyamides. *Kunststoffe*, 103 (9), 209-213, 2013.
- [12] J. Pagacz, A. Leszczynska, M. Modesti, C. Boaretti, M. Roso, I. Malka eta K. Pielichowski. Thermal decomposition studies of bio-resourced polyamides by thermogravimetry and evolved gas analysis. *Thermochim. Acta*, 612, 40-48, 2015.
- [13] A. Leszczynska, K. Stafin, J. Pagacz, M. Mičušík, M. Omastova, E. Hebda, J. Pielichowski, D. Borschneck, J. Rose eta K. Pielichowski. The effect of surface modification of microfibrillated cellulose (MFC) by acid chlorides on the structural and thermomechanical properties of biopolyamide 4.10 nanocomposites. *Ind. Crops Prod.*, 116, 97-108, 2018.
- [14] A. Leszczynska, P. Kicilinski eta K. Pielichowski. Biocomposites of polyamide 4,10 and surface modified microfibrillated cellulose (MFC): Influence of processing parameters on structure and thermomechanical properties. *Cellulose*, 22 (4), 2551-2569, 2015.
- [15] I. Otaegi, N. Aramburu, A. J. Muller eta G. Guerrica-Echevarría. Novel biobased polyamide 410/polyamide 6/CNT nanocomposites. *Polymers*, 10 (9), 986, 2018.
- [16] I. Otaegi, N. Aranburu, M. Iturrondobeitia, J. Ibarretxe eta G. Guerrica-Echevarría. The effect of the preparation method and the dispersion and aspect

- ratio of CNTs on the mechanical and electrical properties of bio-based polyamide-4,10/CNT nanocomposites. *Polymers*, 11 (12), 2059, 2019.
- [17] E. M. Grigore. Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. *Recycling*, 2 (4), 24, 2017.
- [18] K. Hamad, M. Kaseem eta F. Deri. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. *Polym. Degrad. Stab.*, 98 (12), 2801-2812, 2013.
- [19] F. Vilaplana eta S. Karlsson. Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: A review. *Macromol. Mater. Eng.*, 293 (4), 274-297, 2008.
- [20] A. F. Rojas González eta T. A. Osswald. Determinación de la degradación térmica de polímeros por análisis de cambio de color. *Ingeniería*, 21 (1), 19-30, 2016.
- [21] F. Terrier. Degradation of high polymers in pipes with particular reference to the manufacture of synthetic fibres. *Br. Polym. J.*, 4 (2), 133-146, 1972.
- [22] N. Dontula, G. A. Campbell eta R. Connelly. A study of degradation of high density polyethylene in a corotating intermeshing twin screw extruder. *Polym. Eng. Sci.*, 33 (5), 271-278, 1993.
- [23] P. W. Springer, R. S. Brodkey eta R. E. Lynn. The effects of extrusion on the molecular and rheological properties of general-purpose polystyrene. *Polym. Eng. Sci.*, 15 (8), 588-593, 1975.
- [24] N. Touati, M. Kaci, S. Bruzard eta Y. Grohens. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 96 (6), 1064-1073, 2011.
- [25] N. Bahlouli, D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S. Ahzi, A. Dahoun, J. M. Hiver. Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites. *Mater. Des.*, 33, 451-458, 2012.
- [26] L. Augier, G. Sperone, C. Vaca-Garcia eta M.-E. Borredon. Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites. *Polym. Degrad. Stab.*, 92 (7), 1169-1176, 2007.
- [27] N. Petchwattana, S. Covavisaruch eta J. Sanetuntikul. Recycling of wood-plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and wood flour. *Constr. Build. Mater.*, 28 (1), 557-560, 2012.
- [28] L. Botta, R. Scaffaro, F. Sutera eta M. C. Mistretta. Reprocessing of PLA/graphene nanoplatelets nanocomposites. *Polymers*, 10 (1), 18, 2018.
- [29] M. Żenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska eta T. Karasiewicz. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polym. Test.*, 28 (4), 412-418, 2009.
- [30] F. P. La Mantia, D. Curto eta R. Scaffaro. Recycling of dry and wet polyamide 6. *J. Appl. Polym. Sci.*, 86 (8), 1899-1903, 2002.
- [31] R. Scaffaro eta F. P. La Mantia. Characterization of monopolymer blend of virgin and recycled polyamide 6. *Polym. Eng. Sci.*, 42 (12), 2412-2417, 2002.
- [32] G. M. Russo, V. Nicolais, L. Di Maio, S. Montesano eta L. Incarnato. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. *Polym. Degrad. Stab.*, 92 (10), 1925-1933, 2007.

- [33] M. J. Lozano-Gonzalez, M. T. Rodriguez-Hernandez, E. A. Gonzalez-De Los Santos eta J. Villalpando-Olmos. Physical-mechanical properties and morphological study on nylon-6 recycling by injection molding. *J. Appl. Polym. Sci.*, 76 (6), 851-858, 2000.
- [34] I. Goitisoló, J. I. Eguiazabal eta J. Nazabal. Effects of reprocessing on the structure and properties of polyamide 6 nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (10), 1747-1752, 2008.
- [35] K.-H. Su, J.-H. Lin eta C.-C. Lin. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. *J. Mater. Process. Technol.*, 192-193, 532-538, 2007.
- [36] G. P. Karayannidis eta D. S. Achilias. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Macromol. Mater. Eng.*, 292 (2), 128-146, 2007.
- [37] E. Farotti eta M. Natalini. Injection molding. Influence of process parameters on mechanical properties of polypropylene polymer. A first study. *Procedia Structural Integrity*, 8, 256-264, 2018.
- [38] B. Marek eta E. Lerch. Photodegradation and yellowing of polyamides. *J. Soc. Dye. Colour.*, 81 (11), 481-487, 1965.
- [39] I. I. Levantovskaya, B. M. Kovarskaya, G. V. Dralyuk eta M. B. Neiman. Mechanism of thermal oxidative degradation of polyamides. *Polym. Sci. USSR*, 6 (10), 2089-2095, 1964.
- [40] M. R. Thompson eta K. K. Yeung. Recyclability of a layered silicate-thermoplastic olefin elastomer nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, 91 (10), 2396-2407, 2006.
- [41] E. K. Karahaliou eta P. A. Tarantili. Preparation of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)/montmorillonite nanocomposites and degradation studies during extrusion reprocessing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 113 (4), 2271-2281, 2009.
- [42] L. A. Utracki. Present and future trends in polymer blends technology. *Int. Polym. Process.*, 2 (1), 3-12, 1987.
- [43] D. R. Paul eta C. B. Bucknall. *Polymer Blends: Formulation and Performance*. Wiley, 2000.
- [44] A. J. Oshinski, H. Keskkula eta D. R. Paul. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon-6. *Polymer*, 33 (2), 268-283, 1992.
- [45] R. J. Gaymans, R. J. M. Borggreve eta A. B. Spoelstra. Ductile transition in nylon-rubber blends: Influence of water. *J. Appl. Polym. Sci.*, 37 (2), 479-486, 1989.
- [46] H. Liu eta J. Zhang. Toughening modification of poly(lactic acid) via melt blending. *Biobased Monomers, Polymers, and Materials* liburuan. American Chemical Society (ACS), 2012, 27-46.
- [47] W. G. Perkins. Polymer toughness and impact resistance. *Polym. Eng. Sci.*, 39 (12), 2445-2460, 1999.
- [48] A. A. Griffith eta G. I. Taylor. VI. The phenomena of rupture and flow in solids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 221 (582-593), 163-198, 1921.
- [49] C. B. Bucknall. Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites. *Adv. Polym. Sci.*, 27, 121-48, 1978.
- [50] C. Cheng, A. Hiltner, E. Baer, P. R. Soskey eta S. G. Mylonakis. Deformation of rubber-toughened polycarbonate: Macroscale analysis of the damage zone. *J. Appl. Polym. Sci.*, 52 (2), 177-193, 1994.

- [51] A. F. Yee eta R. A. Pearson. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *J. Mater. Sci.*, 21 (7), 2462-2474, 1986.
- [52] G. Burgisi, M. Paternoster, N. Peduto eta A. Saraceno. Toughness enhancement of polyamide 6 modified with different types of rubber: The influence of internal rubber cavitation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 (4), 777-787, 1997.
- [53] I. K. Partridge. *Rubber-toughened polymers*. American Chemical Society (ACS). Longman, 1992, 149-186.
- [54] S. Wu. A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness. *J. Appl. Polym. Sci.*, 35 (2), 549-561, 1988.
- [55] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer eta J. F. I. Housz. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: Effect of rubber concentration and particle size. *Polymer*, 28 (9), 1489-1496, 1987.
- [56] S. Wu. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer*, 26 (12), 1855-1863, 1985.
- [57] I. Gonzalez, J. I. Eguiazabal eta J. Nazabal. Toughening and brittle-tough transition in blends of an amorphous polyamide with a modified styrene/ethylene-butylene/styrene triblock copolymer. *Polym. Eng. Sci.*, 49 (7), 1350-1356, 2009.
- [58] Z.-Z. Yu, Y.-C. Ou eta G.-H. Hu. Influence of interfacial adhesion on toughening of polyethylene-octene elastomer/nylon 6 blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (9), 1711-1718, 1998.
- [59] H. Chen, B. Yang eta H. Zhang. Toughening PA1010 with a functionalized saturated polyolefin elastomer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 77 (4), 928-933, 2000.
- [60] M. van Duin eta R. J. M. Borggreve. Blends of polyamides and maleic-anhydride-containing polymers: Interfacial chemistry and properties. *Reactive Modifiers for Polymers* liburuan. Springer Netherlands, Dordrecht, 1997, 133-162.
- [61] A. J. Oshinski, H. Keskkula eta D. R. Paul. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 2. Nylon-6,6. *Polymer*, 33 (2), 284-293, 1992.
- [62] A. J. Oshinski, H. Keskkula eta D. R. Paul. The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 1. Morphology. *Polymer*, 37 (22), 4891-4907, 1996.
- [63] A. J. Oshinski, H. Keskkula eta D. R. Paul. The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 2. Room temperature Izod impact toughness. *Polymer*, 37 (22), 4909-4918, 1996.
- [64] A. J. Oshinski, H. Keskkula eta D. R. Paul. The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 3. Ductile-brittle transition temperature. *Polymer*, 37 (22), 4919-4928, 1996.
- [65] E. Carone, Jr., U. Kopcak, M. C. Goncalves eta S. P. Nunes. In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride. *Polymer*, 41 (15), 5929-5935, 2000.
- [66] C. Lecumberri. *Contribución al estudio de la tenacidad de mezclas bio-PA6,10/SEBS y bio-PA410/SEBS compatibilizadas*. Master Amaierako Lana. UPV/EHU, 2017.

-
- [67] L. Zhou, G. Zhao eta W. Jiang. Mechanical properties of biodegradable polylactide/poly (ether-block-amide)/thermoplastic starch blends: Effect of the crosslinking of starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 133 (2), 42297, 2016.
- [68] D. R. Paul eta L. M. Robeson. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49 (15), 3187-3204, 2008.
- [69] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park eta W. R. Lee. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *J. Indust. Eng. Chem.*, 21, 11-25, 2015.
- [70] I. Alig, P. Poetschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, T. Villmow. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. *Polymer*, 53 (1), 4-28, 2012.
- [71] V. Mittal. Functional polymer nanocomposites with graphene: A review. *Macromol. Mater. Eng.*, 299 (8), 906-931, 2014.
- [72] B. Li eta W.-H. Zhong. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, 46 (17), 5595-5614, 2011.
- [73] I. Mutlay eta L. B. Tudoran. Percolation behavior of electrically conductive graphene nanoplatelets/polymer nanocomposites: Theory and experiment. *Fuller. Nanotub. Car. N.*, 22 (5), 413-433, 2014.
- [74] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis eta C. Galiotis. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog. Polym. Sci.*, 35 (3), 357-401, 2010.
- [75] A. Kausar. Trends in graphene reinforced polyamide nanocomposite for functional application: A review. *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, 58 (9), 917-933, 2019.
- [76] P. Chen, H.-S. Kim eta H.-J. Jin. Preparation, properties and application of polyamide/carbon nanotube nanocomposites. *Macromol. Res.*, 17 (4), 207-217, 2009.
- [77] N. Mahmood, M. Islam, A. Hameed, S. Saeed eta A. N. Khan. Polyamide-6-based composites reinforced with pristine or functionalized multi-walled carbon nanotubes produced using melt extrusion technique. *J. Compos. Mater.*, 48 (10), 1197-1207, 2014.
- [78] S. Chatterjee, F. A. Nuesch eta B. T. T. Chu. Comparing carbon nanotubes and graphene nanoplatelets as reinforcements in polyamide 12 composites. *Nanotechnology*, 22 (27), 275714, 2011.
- [79] H. Meng, G. X. Sui, P. F. Fang eta R. Yang. Effects of acid- and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6. *Polymer*, 49 (2), 610-620, 2008.
- [80] G.-X. Chen, H.-S. Kim, B. H. Park eta J.-S. Yoon. Multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites. *Polymer*, 47 (13), 4760-4767, 2006.
- [81] N. T. Dintcheva, R. Arrigo, G. Nasillo, E. Caponetti eta F. P. La Mantia. Effect of the nanotube aspect ratio and surface functionalization on the morphology and properties of multiwalled carbon nanotube polyamide-based fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 129 (5), 2479-2489, 2013.
- [82] S. Meer, A. Kausar eta T. Iqbal. Trends in conducting polymer and hybrids of conducting polymer/carbon nanotube: A review. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 55 (13), 1416-1440, 2016.
-

- [83] X. Huang, X. Qi, F. Boey eta H. Zhang. Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2), 666-686, 2012.
- [84] X. Sun, H. Sun, H. Li eta H. Peng, Developing polymer composite materials: Carbon nanotubes or graphene? *Adv. Mater.*, 25 (37), 5153-5176, 2013.
- [85] R. Verdejo, M. M. Bernal, L. J. Romasanta eta M. A. Lopez-Manchado. Graphene filled polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 21 (10), 3301-3310, 2011.
- [86] D. Verma, P. C. Gope, A. Shandilya eta A. Gupta. Mechanical-thermal-electrical and morphological properties of graphene reinforced polymer composites: A review. *T. Indian I. Metals*, 67 (6), 803-816, 2014.
- [87] M. Supova, G. S. Martynkova eta K. Barabaszova. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A review. *Sci. Adv. Mater.*, 3 (1), 1-25, 2011.
- [88] X. Fu, C. Yao eta G. Yang. Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: A review. *RSC Adv.*, 5 (76), 61688-61702, 2015.
- [89] E. Logakis, C. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, C. Stergiou, J. Pionteck, P. Pötschke, M. Mičušík, M. Omastová. Structure-property relationships in polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 47 (8), 764-774, 2009.
- [90] H. Kim, A. A. Abdala eta C. W. Macosko. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43 (16), 6515-6530, 2010.
- [91] F. You, D. Wang, X. Li, M. Liu, G.-H. Hu eta Z.-M. Dang. Interfacial engineering of polypropylene/graphene nanocomposites: Improvement of graphene dispersion by using tryptophan as a stabilizer. *RSC Adv.*, 4 (17), 8799-8807, 2014.
- [92] S. H. Ryu eta A. M. Shanmugaraj. Influence of hexamethylene diamine functionalized graphene oxide on the melt crystallization and properties of polypropylene nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.*, 146 (3), 478-486, 2014.
- [93] H. Norazlina eta Y. Kamal. Graphene modifications in polylactic acid nanocomposites: A review. *Polym. Bull.*, 72 (4), 931-961, 2015.
- [94] O. M. Istrate, K. R. Paton, U. Khan, A. O'Neill, A. P. Bell eta J. N. Coleman. Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level. *Carbon*, 78, 243-249, 2014.
- [95] V. Mittal, G. E. Luckachan eta N. B. Matsko. Polyolefin - graphene oxide nanocomposites: Interfacial interactions and low temperature brittleness reduction. *Macromol. Symp.*, 340 (1), 37-43, 2014.
- [96] X. Sheng, D. Xie, W. Cai, X. Zhang, L. Zhong eta H. Zhang. In situ thermal reduction of graphene nanosheets based poly(methyl methacrylate) nanocomposites with effective reinforcements. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (2), 649-658, 2015.
- [97] S. Deng, Z. Lin, B. Xu, W. Qiu, K. Liang eta W. Li. Isothermal crystallization kinetics, morphology, and thermal conductivity of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 118 (1), 197-203, 2014.
- [98] L. Gong, B. Yin, L.-p. Li eta M.-b. Yang. Nylon-6/graphene composites modified through polymeric modification of graphene. *Compos. Part B: Eng.*, 73, 49-56, 2015.

- [99] A. O'Neill, D. Bakirtzis eta D. Dixon. Polyamide 6/graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Eur. Polym. J.*, 59, 353-362, 2014.
- [100] L. L. Li, S. H. Chen, W. J. Ma, Y. H. Cheng, Y. P. Tao, T. Z. Wu, W. P. Chen, Z. Zhou eta M. F. Zhu. A novel reduced graphene oxide decorated with halloysite nanotubes (HNTs-d-rGO) hybrid composite and its flame-retardant application for polyamide 6. *Express Polym. Lett.*, 8 (6), 450-457, 2014.
- [101] N. Abacha, M. Kubouchi eta T. Sakai. Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites. *Express Polym. Lett.*, 3, 245-255, 2009.
- [102] Y. Cai, F. Huang, Q. Wei, L. Song, Y. Hu, Y. Ye, Y. Xu, W. Gao. Structure, morphology, thermal stability and carbonization mechanism studies of electrospun PA6/Fe-OMT nanocomposite fibers. *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (12), 2180-2185, 2008.
- [103] Y.-X. Pan, Z.-Z. Yu, Y.-C. Ou eta G.-H. Hu. A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 38 (12), 1626-1633, 2000.
- [104] D. Zheng, G. Tang, H.-B. Zhang, Z.-Z. Yu, F. Yavari, N. Koratkar, S.-H. Lim eta M.-W. Lee. In situ thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation threshold in polyamide 6 nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 72 (2), 284-289, 2012.
- [105] H. R. Pant, B. Pant, C. H. Park, H. J. Kim, D. S. Lee, L. D. Tijing, B. S. Hwang, H. Y. Kim eta C. S. Kim. RGO/nylon-6 composite mat with unique structural features and electrical properties obtained from electrospinning and hydrothermal process. *Fibers Polym.*, 14 (6), 970-975, 2013.
- [106] N. Du, C.-y. Zhao, Q. Chen, G. Wu eta R. Lu. Preparation and characterization of nylon 6/graphite composite. *Mater. Chem. Phys.*, 120 (1), 167-171, 2010.
- [107] B. Mayoral, E. Harkin-Jones, N. P. Khanam, M. Al-Maadeed, M. Ouederni, A. Hamilton eta D. Sun. Melt processing and characterisation of polyamide 6/graphene nanoplatelet composites. *RSC Adv.*, 5 (65), 52395-52409, 2015.
- [108] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann eta R. Mülhaupt. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. *Macromol. Rapid Commun.*, 30 (4-5), 316-327, 2009.
- [109] D. Yan, H.-B. Zhang, Y. Jia, J. Hu, X.-Y. Qi, Z. Zhang eta Z.-Z. Yu. Improved electrical conductivity of polyamide 12/graphene nanocomposites with maleated polyethylene-octene rubber prepared by melt compounding. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 4 (9), 4740-4745, 2012.
- [110] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar eta J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321 (5887), 385, 2008.
- [111] C.-G. Zang, X.-D. Zhu eta Q.-J. Jiao. Enhanced mechanical and electrical properties of nylon-6 composite by using carbon fiber/graphene multiscale structure as additive. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (19), 2015.
- [112] T. D. Thanh, L. Kaprálková, J. Hromádková eta I. Kelnar. Effect of graphite nanoplatelets on the structure and properties of PA6-elastomer nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 50, 39-45, 2014.
- [113] J. Li, C. Ke, K. Fang, X. Fan, Z. Guo eta Z. Fang. Crystallization and rheological behaviors of amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes filled polyamide 6 composites. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 49 (3), 405-418, 2010.

- [114] E. Logakis, Ch. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke, M. Mičušík, M. Omastová. Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites. *Polymer*, 50 (21), 5103-5111, 2009.
- [115] B. Krause, P. Pötschke eta L. Haeussler. Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. *Compos. Sci. Technol.*, 69 (10), 1505-1515, 2009.
- [116] L. Qiu, Y. Chen, Y. Yang, L. Xu eta X. Liu. A study of surface modifications of carbon nanotubes on the properties of polyamide 66/multiwalled carbon nanotube composites. *J. Nanomater.*, 252417, 2013.
- [117] S.-Y. Lin, E.-C. Chen, K.-Y. Liu eta T.-M. Wu. Isothermal crystallization behavior of polyamide 6,6/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, 49 (12), 2447-2453, 2009.
- [118] J. Jiang, D. Zhang, Y. Zhang, K. Zhang eta G. Wu. Influences of carbon nanotube networking on the conductive, crystallization, and thermal expansion behaviors of PA610-based nanocomposites. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 52 (7), 910-923, 2013.
- [119] B. Wang, G. Sun, J. Liu, X. He eta J. Li. Crystallization behavior of carbon nanotubes-filled polyamide 1010. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100 (5), 3794-3800, 2006.
- [120] Y. Huang, L. Tan, S. Zheng, Z. Liu, J. Feng eta M.-B. Yang. Enhanced dielectric properties of polyamide 11/multi-walled carbon nanotubes composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (40), 42642, 2015.
- [121] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer eta H. Warth. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene. *Polymer*, 45 (3), 739-748, 2004.
- [122] A. Dasari, Z.-Z. Yu eta Y.-W. Mai. Electrically conductive and super-tough polyamide-based nanocomposites. *Polymer*, 50 (16), 4112-4121, 2009.
- [123] I. Gonzalez eta J. I. Eguiazabal. Widely dispersed PEI-based nanocomposites with multi-wall carbon nanotubes by blending with a masterbatch. *Composites, Part A*, 53, 176-181, 2013.
- [124] A. I. Isayev, R. Kumar eta T. M. Lewis. Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes. *Polymer*, 50 (1), 250-260, 2009.
- [125] L. Arboleda-Clemente, A. Ares-Pernas, X. Garcia, S. Dopico eta M. J. Abad. Influence of polyamide ratio on the CNT dispersion in polyamide 66/6 blends by dilution of PA66 or PA6-MWCNT masterbatches. *Synth. Met.*, 221, 134-141, 2016.
- [126] Y. B. Shin, H. M. Ha eta H. D. Han. Morphological, rheological, and mechanical properties of polyamide 6/polypropylene blends compatibilized by electron-beam irradiation in the presence of a reactive agent. *Materials*, 9 (5), 342, 2016.
- [127] D. Fu, T. Kuang, F. Chen, L. J. Lee eta X. Peng. Fabrication of high strength PA6/PP blends with pressure-induced-flow processing. *Mater. Chem. Phys.*, 164, 1-5, 2015.

- [128] M. Heino, P. Hietaoja, J. Seppälä, T. Harmia eta K. Friedrich. Studies on fracture behavior of tough PA6/PP blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 (12), 2209-2220, 1997.
- [129] J. P. Cosas Fernandes, L. D. C. Castro, V. H. Mareau, L. A. Pessan eta L. Gonon. New insights on the compatibilization of PA6/ABS blends: A co-localized AFM-Raman study. *Polymer*, 146, 151-160, 2018.
- [130] X. Sui eta X.-M. Xie. Creating super-tough and strong PA6/ABS blends using multi-phase compatibilizers. *Chinese Chem. Lett.*, 30 (1), 149-152, 2019.
- [131] L. D. C. Castro, A. D. Oliveira, M. Kersch, V. Altstädt eta L. A. Pessan. Effects of mixing protocol on morphology and properties of PA6/ABS blends compatibilized with MMA-MA. *J. Appl. Polym. Sci.*, 133 (27), 43612, 2016.
- [132] P. Agrawal, E. M. Araujo eta T. J. Alves de Melo. Blends of PA6/PE: Influence of polyethylene and EMA-GMA compatibilizer on the rheological and mechanical properties. *Congr. Anu. ABM*, 62, 702-707, 2007.
- [133] W. Qiu, Y. Luo, S. Luo, H. Tan, Z. Li, K. Mai, H. Zeng. Melting behavior of PA6 and PA6/PE blends crystallized from amorphous state. *J. Beijing Inst. Technol.*, 8 (1), 55-59, 1999.
- [134] Z. Yu, Y. Ou eta Y. Feng. Effect of interfacial interaction on morphology and rheological behavior of nylon 6/polyethylene blends. *Gaofenzi Xuebao* (5), 566-71, 1995.
- [135] X. C. Wang, Q. Zheng eta G. S. Yang. Influence of preparation methods on structure and properties of PA6/PA66 blends: A comparison of melt-mixing and in situ blending. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 45 (10), 1176-1186, 2007.
- [136] X. Lin, Q. Qian, L. Xiao, Q. Chen, Q. Huang eta H. Zhang. Influence of reactive compatibilizer on the morphology, rheological, and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/polyamide 6 blends. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 53 (9), 1543-1552, 2014.
- [137] Hemlata eta S. N. Maiti. Nonisothermal crystallization kinetics of PA6 and PA6/SEBS-g-MA blends. *J. Polym. Res.*, 19 (8), 9926, 2012.
- [138] A. C. O. Gomes, B. G. Soares, M. G. Oliveira, L. A. Pessan eta C. M. Paranhos. Influence of compatibilizer content on PA/NBR blends properties: Unusual characterization and evaluation methods. *J. Appl. Polym. Sci.*, 127 (3), 2192-2200, 2013.
- [139] P. Cote eta J. Brisson. Miscibility of polyamide blends. 2. Thermal study of poly(hexamethylene isophthalamide)/nylon-n,m blends. *Macromolecules*, 27 (25), 7329-7338, 1994.
- [140] T. S. Ellis. Miscibility in blends of aliphatic polyamides and an aromatic polyamide, nylon 3Me6T. *Polymer*, 29 (11), 2015-2026, 1988.
- [141] T. S. Ellis. Miscibility and immiscibility of polyamide blends. *Macromolecules*, 22 (2), 742-754, 1989.
- [142] T. S. Ellis. Critical miscibility limits in blends of aliphatic polyamides containing an aromatic polyamide. *Polymer*, 31 (6), 1058-1064, 1990.
- [143] T. S. Ellis. Influence of structure on phase behavior of polyamide blends. *Macromolecules*, 24 (13), 3845-3852, 1991.
- [144] T. S. Ellis. Estimating interactions in blends of polyamides, polyesters and polycarbonate using copolymers. *Macromol. Symp.*, 112 (1), 47-54, 1996.
- [145] T. S. Ellis. Miscibility of polyamide blends: Effects of configuration. *Polymer*, 36 (20), 3919-3926, 1995.

- [146] D. A. Ruehle, C. Perbix, M. Castañeda, J. R. Dorgan, V. Mittal, P. Halley, D. Martin. Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10. *Polymer*, 54 (26), 6961-6970, 2013.
- [147] G. Z. Zhang, H. Yoshida eta T. Kawai. Miscibility of nylon 66 and nylon 48 blend evaluated by crystallization dynamics. *Thermochim. Acta*, 416 (1-2), 79-85, 2004.
- [148] A. Verma, B. L. Deopura eta A. K. Sengupta. A study on blends of nylon-6 and nylon-66. *J. Appl. Polym. Sci.*, 31 (3), 747-762, 1986.
- [149] M. Wei, I. D. Shin, B. Urban eta A. E. Tonelli. Partial miscibility in a nylon-6/nylon-66 blend coalesced from their common α -cyclodextrin inclusion complex. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 42 (8), 1369-1378, 2004.
- [150] L. Yu, K. Dean eta L. Li. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polym. Sci.*, 31 (6), 576-602, 2006.
- [151] A. Sionkowska. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Prog. Polym. Sci.*, 36 (9), 1254-1276, 2011.
- [152] D. Feldman. Polyblend compatibilization. *J. Macromol. Sci., Part A*, 42 (5), 587-605, 2005.
- [153] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair eta R. P. John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol.*, 101 (22), 8493-8501, 2010.
- [154] H. Nitz, H. Semke eta R. Mülhaupt. Influence of lignin type on the mechanical properties of lignin based compounds. *Macromol. Mater. Eng.*, 286 (12), 737-743, 2001.
- [155] W. Amass, A. Amass eta B. Tighe. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym. Int.*, 47 (2), 89-144, 1998.
- [156] R. Auras, B. Harte eta S. Selke. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.*, 4 (9), 835-864, 2004.
- [157] R. Chandra eta R. Rustgi. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 23 (7), 1273-1335, 1998.
- [158] R. A. Gross eta B. Kalra. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297 (5582), 803, 2002.
- [159] Y. Ikada eta H. Tsuji. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.*, 21 (3), 117-132, 2000.
- [160] K. G. Marra, J. W. Szem, P. N. Kumta, P. A. DiMilla eta L. E. Weiss. In vitro analysis of biodegradable polymer blend/hydroxyapatite composites for bone tissue engineering. *J. Biomed. Mater. Res.*, 47 (3), 324-335, 1999.
- [161] O. Martin eta L. Avérous. Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42 (14), 6209-6219, 2001.
- [162] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin eta A. Dufresne. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6 (2), 612-626, 2005.

- [163] K. Sudesh, H. Abe eta Y. Doi. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological polyesters. *Prog. Polym. Sci.*, 25 (10), 1503-1555, 2000.
- [164] E. G. Koulouri, E. C. Scourlis eta J. K. Kallitsis. Characterization of melt-mixed blends of poly(ether-ester) with various polyamides. *Polymer*, 40 (17), 4887-4896, 1999.
- [165] R. Adhikari eta G. H. Michler. Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. *Prog. Polym. Sci.*, 29 (9), 949-986, 2004.
- [166] S. W. Kuo. Effect of copolymer compositions on the miscibility behavior and specific interactions of poly(styrene-co-vinyl phenol)/poly(vinyl phenyl ketone) blends. *Polymer*, 49 (20), 4420-4426, 2008.
- [167] D. R. Paul eta J. W. Barlow. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer*, 25 (4), 487-494, 1984.
- [168] A. Nakai, T. Shiwaku, W. Wang, H. Hasegawa eta T. Hashimoto. Process and mechanism of phase separation in polymer mixtures with a thermotropic liquid crystalline copolyester as one component. *Macromolecules*, 29 (18), 5990-6001, 1996.
- [169] J. E. Puskas, Y. Kwon, V. Altstädt eta M. Kontopoulou. Blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) with polystyrene-based thermoplastic rubbers: A comparative study. *Polymer*, 48 (2), 590-597, 2007.
- [170] S. K. Karode, S. S. Kulkarni, A. K. Suresh eta R. A. Mashelkar. Molecular weight distribution in interfacial polymerization—model development and verification. *Chem. Eng. Sci.*, 52 (19), 3243-3255, 1997.
- [171] S. K. Karode, S. S. Kulkarni, A. K. Suresh eta R. A. Mashelkar. New insights into kinetics and thermodynamics of interfacial polymerization. *Chem. Eng. Sci.*, 53 (15), 2649-2663, 1998.
- [172] T. S. Ellis. Mixing relationships in aliphatic polyamide blends. *Polymer*, 33 (7), 1469-76, 1992.
- [173] J. Liu eta B. J. Jungnickel. Crystallization kinetical and morphological peculiarities in binary crystalline/crystalline polymer blends. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 45 (15), 1917-1931, 2007.
- [174] B. Krause, M. Ritschel, Ch. Täschner, S. Oswald, W. Gruner, A. Leonhardt eta P. Pötschke. Comparison of nanotubes produced by fixed bed and aerosol-CVD methods and their electrical percolation behaviour in melt mixed polyamide 6.6 composites. *Compos. Sci. Technol.*, 70 (1), 151-160, 2009.
- [175] J. Chen eta L. Yan. Effect of carbon nanotube aspect ratio on the thermal and electrical properties of epoxy nanocomposites. *Fuller. Nanotub. Car. N.*, 26 (11), 697-704, 2018.
- [176] J. Baur eta E. Silverman. Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structures for aerospace applications. *MRS Bull.*, 32 (4), 328-334, 2007.
- [177] R. Haggemueller, F. Du, J. E. Fischer eta K. I. Winey. Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites. *Polymer*, 47 (7), 2381-2388, 2006.
- [178] J. Guo, Y. Liu, R. Prada-Silvy, Y. Tan, S. Azad, B. Krause, P. Pötschke, B. P. Grady. Aspect ratio effects of multi-walled carbon nanotubes on electrical, mechanical,

- and thermal properties of polycarbonate/MWCNT composites. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 52 (1), 73-83, 2014.
- [179] F. Y. Castillo, R. Socher, B. Krause, R. Headrick, B. P. Grady, R. Prada-Silvy, P. Pötschke. Electrical, mechanical, and glass transition behavior of polycarbonate-based nanocomposites with different multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*, 52 (17), 3835-3845, 2011.
- [180] C. Caamano, B. Grady eta D. E. Resasco. Influence of nanotube characteristics on electrical and thermal properties of MWCNT/polyamide 6,6 composites prepared by melt mixing. *Carbon*, 50 (10), 3694-3707, 2012.
- [181] S. Bose, A. R. Bhattacharyya, A. P. Bondre, A. R. Kulkarni eta P. Pötschke. Rheology, electrical conductivity, and the phase behavior of co-continuous PA6/ABS blends with MWNT: Correlating the aspect ratio of MWNT with the percolation threshold. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 46 (15), 1619-1631, 2008.
- [182] I. Gonzalez, J. I. Eguiazabal eta J. Nazabal. Attaining high electrical conductivity and toughness in PA6 by combined addition of MWCNT and rubber. *Compos. Part A*, 43 (9), 1482-1489, 2012.
- [183] V. Ojijo, S. Sinha Ray eta R. Sadiku. Concurrent enhancement of multiple properties in reactively processed nanocomposites of polylactide/poly[(butylene succinate)-co-adipate] blend and organoclay. *Macromol. Mater. Eng.*, 299 (5), 596-608, 2014.
- [184] F. Fenouillot, P. Cassagnau eta J. C. Majesté. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. *Polymer*, 50 (6), 1333-1350, 2009.
- [185] A. Taguet, P. Cassagnau eta J. M. Lopez-Cuesta. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. *Prog. Polym. Sci.*, 39 (8), 1526-1563, 2014.
- [186] S. H. Anastasiadis. Interfacial tension in binary polymer blends and the effects of copolymers as emulsifying agents. *Polymer Thermodynamics: Liquid Polymer-Containing Mixtures* liburuan. Springer Berlin Heidelberg, 2011, 179-269.
- [187] M. R. Kamal, J. U. Calderon eta B. R. Lennox. Surface energy of modified nanoclays and its effect on polymer/clay nanocomposites. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 23 (5), 663-688, 2009.
- [188] A. Mirzadeh, P. G. Lafleur, M. R. Kamal eta C. Dubois. The effect of compatibilizer on the co-continuity and nanoclay dispersion level of tpe nanocomposites based on PP/EPDM. *Polym. Eng. Sci.*, 50 (11), 2131-2142, 2010.
- [189] M. Liebscher, M.-O. Blais, P. Pötschke eta G. Heinrich. A morphological study on the dispersion and selective localization behavior of graphene nanoplatelets in immiscible polymer blends of PC and SAN. *Polymer*, 54 (21), 5875-5882, 2013.
- [190] A. Gödel, A. Marmur, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke eta G. Heinrich. Shape-dependent localization of carbon nanotubes and carbon black in an immiscible polymer blend during melt mixing. *Macromolecules*, 44 (15), 6094-6102, 2011.
- [191] A. Gödel, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke eta G. Heinrich. The kinetics of CNT transfer between immiscible blend phases during melt mixing. *Polymer*, 53 (2), 411-421, 2012.

-
- [192] I. Goitisoló, I. González eta J. I. Eguiazábal. Effects of the location of the nanoclay at the interface on the mechanical properties of a maleic anhydride grafted polypropylene/polyamide 6/organoclay co-continuous blend. *Polym. Advan. Technol.*, 24 (4), 357-363, 2013.
- [193] S. Sinha Ray, S. Pouliot, M. Bousmina eta L. A. Utracki. Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. *Polymer*, 45 (25), 8403-8413, 2004.
- [194] C. Lu, X. Huang, J. Wang eta X. Hu. An innovative method to reduce percolation threshold of carbon nanotubes filled nylon6/polystyrene blends. *Adv. Mater. Res.*, 557-559, 654-658, 2012.
- [195] J. Huang, C. Mao, Y. Zhu, W. Jiang eta X. Yang. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds. *Carbon*, 73, 267-274, 2014.
- [196] R. Scaffaro eta L. Botta. Chapter 5 - Nanofilled Thermoplastic–Thermoplastic Polymer Blends. *Nanostructured Polymer Blends* liburuan. William Andrew Publishing, Oxford, 2014, 133-160.
- [197] J. Odent, Y. Habibi, J.-M. Raquez eta P. Dubois. Ultra-tough polylactide-based materials synergistically designed in the presence of rubbery ϵ -caprolactone-based copolyester and silica nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.*, 84, 86-91, 2013.
- [198] R. R. Tiwari eta D. R. Paul. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 2. Room temperature Izod impact strength and tensile properties. *Polymer*, 52 (24), 5595-5605, 2011.
- [199] R. R. Tiwari eta D. R. Paul. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 3. Ductile-brittle transition temperature. *Polymer*, 53 (3), 823-831, 2012.
- [200] R. R. Tiwari, D. L. Hunter eta D. R. Paul. Extruder-made TPO nanocomposites. I. Effect of maleated polypropylene and organoclay ratio on the morphology and mechanical properties. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 50 (22), 1577-1588, 2012.
- [201] H. Xiu, C. Huang, H. Bai, J. Jiang, F. Chen, H. Deng, K. Wang, Q. Zhang, Q. Fu. Improving impact toughness of polylactide/poly(ether)urethane blends via designing the phase morphology assisted by hydrophilic silica nanoparticles. *Polymer*, 55 (6), 1593-1600, 2014.
- [202] C. Gao, S. Zhang, B. Han, H. Sun, G. Wang eta Z. Jiang. Multi-walled carbon nanotube induced co-continuity of poly(ether ether ketone)/polyimide blends for high performance conductive materials. *RSC Adv.*, 4 (79), 42175-42182, 2014.
- [203] A. Nuzzo, E. Bilotti, T. Peijs, D. Acierno eta G. Filippone. Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends – A comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes. *Polymer*, 55 (19), 4908-4919, 2014.
- [204] G. Naderi, P. G. Lafleur eta C. Dubois. The influence of matrix viscosity and composition on the morphology, rheology, and mechanical properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on EPDM/PP. *Polym. Compos.*, 29 (12), 1301-1309, 2008.
-

- [205] C. McClory, T. McNally, M. Baxendale, P. Pötschke, W. Blau eta M. Ruether. Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality. *Eur. Polym. J.*, 46 (5), 854-868, 2010.
- [206] C. McClory, P. Pötschke eta T. McNally. Influence of screw speed on electrical and rheological percolation of melt-mixed high-impact polystyrene/MWCNT nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, 296 (1), 59-69, 2011.
- [207] Y. Li eta H. Shimizu. Novel morphologies of poly(phenylene oxide) (PPO)/polyamide 6 (PA6) blend nanocomposites. *Polymer*, 45 (22), 7381-7388, 2004.
- [208] R. R. Tiwari eta D. R. Paul. Effect of organoclay on the morphology, phase stability and mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends. *Polymer*, 52 (4), 1141-1154, 2011.
- [209] R. R. Tiwari eta D. R. Paul. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 1. Morphology. *Polymer*, 52 (21), 4955-4969, 2011.
- [210] J. K. Mishra, Y.-W. Chang eta N. S. Choi. Preparation and characterization of rubber-toughened poly(trimethylene terephthalate)/organoclay nanocomposite. *Polym. Eng. Sci.*, 47 (6), 863-870, 2007.
- [211] B. B. Khatua, D. J. Lee, H. Y. Kim eta J. K. Kim. Effect of organoclay platelets on morphology of nylon-6 and poly(ethylene-ran-propylene) rubber blends. *Macromolecules*, 37 (7), 2454-2459, 2004.
- [212] G. Filippone, N. T. Dintcheva, F. P. La Mantia eta D. Acierno. Using organoclay to promote morphology refinement and co-continuity in high-density polyethylene/polyamide 6 blends – Effect of filler content and polymer matrix composition. *Polymer*, 51 (17), 3956-3965, 2010.
- [213] M. Ha, A. Atallah eta R. Krishnamoorti. Effect of organically modified layered silicates on the morphology of symmetrical blends of polystyrene and poly(methyl methacrylate). *Polymer*, 52 (25), 5890-5896, 2011.
- [214] F. Tao, D. Auhl, A.-C. Baudouin, F. J. Stadler eta C. Bailly. Influence of multiwall carbon nanotubes trapped at the interface of an immiscible polymer blend on interfacial tension. *Macromol. Chem. Phys.*, 214 (3), 350-360, 2013.
- [215] A.-C. Baudouin, D. Auhl, F. Tao, J. Devaux eta C. Bailly. Polymer blend emulsion stabilization using carbon nanotubes interfacial confinement. *Polymer*, 52 (1), 149-156, 2011.
- [216] J. Huitric, J. Ville, P. Médéric, M. Moan eta T. Aubry. Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends: Effect of clay weight fraction. *J. Rheol.*, 53 (5), 1101-1119, 2009.
- [217] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste eta P. Cassagnau. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer*, 48 (20), 6029-6040, 2007.
- [218] F. Laoutid, D. François, Y. Paint, L. Bonnaud eta P. Dubois. Morphology and properties of polyamide 6/poly(propylene) blends fine-tuned with nanosilica. *Macromol. Symp.*, 321-322 (1), 90-94, 2012.
- [219] Z. Fang, C. Harrats, N. Moussaif eta G. Groeninckx. Location of a nanoclay at the interface in an immiscible poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) blend and

- its effect on the compatibility of the components. *J. Appl. Polym. Sci.*, 106 (5), 3125-3135, 2007.
- [220] J. S. Hong, Y. K. Kim, K. H. Ahn, S. J. Lee eta C. Kim. Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite. *Rheol. Acta*, 46 (4), 469-478, 2007.
- [221] D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang eta W. Yu. Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly(ϵ -caprolactone)/polylactide blend. *Biomacromolecules*, 10 (2), 417-424, 2009.
- [222] D. Wu, Y. Sun, D. Lin, W. Zhou, M. Zhang eta L. Yuan. Selective localization behavior of carbon nanotubes: Effect on transesterification of immiscible polyester blends. *Macromol. Chem. Phys.*, 212 (15), 1700-1709, 2011.
- [223] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majesté, P. Alcouffe eta P. Cassagnau. Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension. *Polymer*, 49 (20), 4378-4385, 2008.
- [224] M. Entezam, H. A. Khonakdar, A. A. Yousefi, S. H. Jafari, U. Wagenknecht eta G. Heinrich. On nanoclay localization in polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends: Correlation with thermal and mechanical properties. *Mater. Des.*, 45, 110-117, 2013.
- [225] H. Zou, N. Ning, R. Su, Q. Zhang eta Q. Fu. Manipulating the phase morphology in PPS/PA66 blends using clay. *J. Appl. Polym. Sci.*, 106 (4), 2238-2250, 2007.
- [226] G. Filippone, N. T. Dintcheva, F. P. La Mantia eta D. Acierno. Selective localization of organoclay and effects on the morphology and mechanical properties of LDPE/PA11 blends with distributed and co-continuous morphology. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 48 (5), 600-609, 2010.
- [227] A. K. Dhibar, J. K. Kim eta B. B. Khatua. Cocontinuous phase morphology of asymmetric compositions of polypropylene/high-density polyethylene blend by the addition of clay. *J. Appl. Polym. Sci.*, 119 (5), 3080-3092, 2011.
- [228] G. Filippone, N. T. Dintcheva, D. Acierno eta F. P. La Mantia. The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high-density poly(ethylene)/poly(amide) 6 blends. *Polymer*, 49 (5), 1312-1322, 2008.
- [229] L. Wang, Z.-X. Guo eta J. Yu. Cocontinuous phase morphology for an asymmetric composition of polypropylene/polyamide 6 blend by melt mixing of polypropylene with premelted polyamide 6/organoclay masterbatch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 123 (2), 1218-1226, 2012.
- [230] L. Wang, C. Shi, Z.-X. Guo eta J. Yu. Tailoring the morphology of polypropylene/polyamide 66 blend at an asymmetric composition by using organoclay and maleic anhydride grafted polypropylene. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (1), 259-267, 2014.
- [231] M. Kong, Y. Huang, G. Chen, Q. Yang eta G. Li. Retarded relaxation and breakup of deformed PA6 droplets filled with nanosilica in PS matrix during annealing. *Polymer*, 52 (22), 5231-5236, 2011.
- [232] M. Kontopoulou, Y. Liu, J. R. Austin eta J. S. Parent. The dynamics of montmorillonite clay dispersion and morphology development in immiscible ethylene-propylene rubber/polypropylene blends. *Polymer*, 48 (15), 4520-4528, 2007.
- [233] S. Steinmann, W. Gronski eta C. Friedrich. Influence of selective filling on rheological properties and phase inversion of two-phase polymer blends. *Polymer*, 43 (16), 4467-4477, 2002.

- [234] L. Li, C. Miesch, P. K. Sudeep, A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell eta R. C. Hayward. Kinetically trapped co-continuous polymer morphologies through intraphase gelation of nanoparticles. *Nano Lett.*, 11 (5), 1997-2003, 2011.
- [235] F. Xiang, Y. Shi, X. Li, T. Huang, C. Chen, Y. Peng, Y. Wang. Cocontinuous morphology of immiscible high density polyethylene/polyamide 6 blend induced by multiwalled carbon nanotubes network. *Eur. Polym. J.*, 48 (2), 350-361, 2012.
- [236] X. Cai, B. Li, Y. Pan eta G. Wu. Morphology evolution of immiscible polymer blends as directed by nanoparticle self-agglomeration. *Polymer*, 53 (1), 259-266, 2012.
- [237] H. Xiu, Y. Zhou, J. Dai, C. Huang, H. Bai, Q. Zhang eta Q. Fu. Formation of new electric double percolation via carbon black induced co-continuous like morphology. *RSC Adv.*, 4 (70), 37193-37196, 2014.
- [238] H. Zou, K. Wang, Q. Zhang eta Q. Fu. A change of phase morphology in poly(p-phenylene sulfide)/polyamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*, 47 (22), 7821-7826, 2006.
- [239] G. Wu, B. Li eta J. Jiang. Carbon black self-networking induced co-continuity of immiscible polymer blends. *Polymer*, 51 (9), 2077-2083, 2010.
- [240] G. Peng, F. Qiu, V. V. Ginzburg, D. Jasnow eta A. C. Balazs. Forming supramolecular networks from nanoscale rods in binary, phase-separating mixtures. *Science*, 288 (5472), 1802, 2000.
- [241] J. Urquijo, N. Aranburu, S. Dagreou, G. Guerrica-Echevarria eta J. I. Eguiazabal. CNT-induced morphology and its effect on properties in PLA/PBAT-based nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 93, 545-555, 2017.
- [242] A. Nuzzo, S. Coiai, S. C. Carroccio, N. T. Dintcheva, C. Gambarotti eta G. Filippone. Heat-resistant fully bio-based nanocomposite blends based on poly(lactic acid). *Macromol. Mater. Eng.*, 299 (1), 31-40, 2014.
- [243] S. Bose, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni eta P. Pötschke. Electrical, rheological and morphological studies in co-continuous blends of polyamide 6 and acrylonitrile-butadiene-styrene with multiwall carbon nanotubes prepared by melt blending. *Compos. Sci. Technol.*, 69 (3), 365-372, 2009.
- [244] U. Clemente. *Nanocompuestos ternarios basados en una poliamida y un elastómero provenientes de fuentes renovables y nanotubos de carbono*. Master Amaierako Lana. UPV/EHU, 2018.
- [245] M. Yoonessi eta J. R. Gaier. Highly conductive multifunctional graphene polycarbonate nanocomposites. *ACS Nano*, 4 (12), 7211-7220, 2010.
- [246] S. Kumar, L. L. Sun, S. Caceres, B. Li, W. Wood, A. Perugini, R. G. Maguire eta W. H. Zhong. Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites. *Nanotechnology*, 21 (10), 105702, 2010.
- [247] M. Weber eta M. R. Kamal. Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites. *Polym. Compos.*, 18 (6), 711-725, 1997.
- [248] G. W. Ehrenstein, G. Ahlers-Hestermann, G. Riedel eta P. Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser Publications, 2003.

- [249] B. Krause, R. Boldt eta P. Poetschke. A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing. *Carbon*, 49 (4), 1243-1247, 2011.
- [250] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak eta A. Cardona. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis. *Nat. Methods*, 9 (7), 676-682, 2012.
- [251] A. Yebra-Rodriguez, P. Alvarez-Lloret, A. Yebra, C. Cardell eta A. B. Rodriguez-Navarro. Influence of processing conditions on the optical and crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 51 (4), 414-418, 2011.
- [252] V. Miri, O. Persyn, J. M. Lefebvre eta R. Seguela. Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6. *Eur. Polym. J.*, 45 (3), 757-762, 2009.
- [253] M. Broudin, V. Le Saux, P. Y. Le Gac, C. Champy, G. Robert, P. Charrier, Y. Marco. Moisture sorption in polyamide 6.6: Experimental investigation and comparison to four physical-based models. *Polym. Test.*, 43, 10-20, 2015.
- [254] D. C. Prevorsek, R. H. Butler eta H. K. Reimschuessel. Mechanical relaxations in polyamides. *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9 (5), 867-86, 1971.
- [255] E. Parodi, G. M. Peters eta L. E. Govaert. Structure-properties relations for polyamide 6, part 2: Influence of processing conditions during injection moulding on deformation and failure kinetics. *Polymers*, 10 (7), 779, 2018.
- [256] N. S. Murthy. Glass transition temperature and the nature of the amorphous phase in semicrystalline polymers: Effects of drawing, annealing and hydration in polyamide 6. *Int. J. Polym. Mater.*, 50 (3-4), 429-444, 2001.
- [257] F. J. Vallejo, J. I. Eguiazabal eta J. Nazabal. Solid state features and mechanical properties of PEI/PBT blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 80 (6), 885-892, 2001.
- [258] J. L. Rodríguez, J. I. Eguiazabal eta J. Nazabal. Physical properties of poly(butylene terephthalate)/poly(ester-carbonate) blends. *J. Macromol. Sci., Part B*, 36 (6), 773-787, 1997.
- [259] J. M. Martínez, J. I. Eguiazabal eta J. Nazabal. Miscibility level and properties of poly(ether imide)/poly(ethylene terephthalate) blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (2), 385-391, 1996.
- [260] J. W. Barlow eta D. R. Paul. Polymer blends and alloys - A review of selected considerations. *Polym. Eng. Sci.*, 21 (15), 985-96, 1981.
- [261] E. A. Joseph, M. D. Lorenz, J. W. Barlow eta D. R. Paul. Mechanical properties of miscible polycarbonate-copolyester blends. *Polymer*, 23 (1), 112-22, 1982.
- [262] L. W. Kleiner, F. E. Karasz eta W. J. Macknight. Compatible glassy polyblends based upon poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide): Tensile modulus studies. *Polym. Eng. Sci.*, 19 (7), 519-24, 1979.
- [263] N. S. Murthy. Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44 (13), 1763-1782, 2006.
- [264] S. Fu eta Q. Tan. Solid-state crystallization and thermal relaxation in nylon 1010. *J. Therm. Anal.*, 37 (10), 2313-24, 1991.
- [265] I. Kolesov eta R. Androsch. The rigid amorphous fraction of cold-crystallized polyamide 6. *Polymer*, 53 (21), 4770-4777, 2012.

- [266] W. Brostow eta R. D. Corneliussen. *Failure of plastics*. Hanser Publications, Munich, New York (Macmillan Pub.), 1986.
- [267] X. Yang, L. Li, S. Shang eta X.-m. Tao. Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites. *Polymer*, 51 (15), 3431-3435, 2010.
- [268] H. Liu, Y. Li, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, X. Yan, J. Guo eta Z. Guo. Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications. *J. Mater. Chem. C*, 4 (1), 157-166, 2016.
- [269] E. M. Sullivan, Y. J. Oh, R. A. Gerhardt, B. Wang eta K. Kalaitzidou. Understanding the effect of polymer crystallinity on the electrical conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet/polylactic acid composite films. *J. Polym. Res.*, 21 (10), 563, 2014.
- [270] P. Kumari Pallathadka, X. Q. Koh, A. Khatta, G. E. Luckachan eta V. Mittal. Characteristics of biodegradable poly(butylene succinate) nanocomposites with thermally reduced graphene nanosheets. *Polym. Compos.*, 38 (S1), E42-E48, 2017.
- [271] N. Aranburu, I. Otaegi eta G. Guerrica-Echevarria. Using an ionic liquid to reduce the electrical percolation threshold in biobased thermoplastic polyurethane/graphene nanocomposites. *Polymers*, 11 (3), 435, 2019.
- [272] M. C. Kuo, J. C. Huang eta M. Chen. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone). *Mater. Chem. Phys.*, 99 (2), 258-268, 2006.
- [273] D. Cai eta M. Song. A simple route to enhance the interface between graphite oxide nanoplatelets and a semi-crystalline polymer for stress transfer. *Nanotechnology*, 20 (31), 315708, 2009.
- [274] V. Mittal eta A. U. Chaudhry. Polymer – graphene nanocomposites: Effect of polymer matrix and filler amount on properties. *Macromol. Mater. Eng.*, 300 (5), 510-521, 2015.
- [275] J. Jin, R. Rafiq, Y. Q. Gill eta M. Song. Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 49 (9), 2617-2626, 2013.
- [276] V. Mittal, A. U. Chaudhry eta G. E. Luckachan. Biopolymer – thermally reduced graphene nanocomposites: Structural characterization and properties. *Mater. Chem. Phys.*, 147 (1), 319-332, 2014.
- [277] I. M. Inuwa, A. Hassan, S. A. Samsudin, M. K. Mohamad Haafiz, M. Jawaid, K. Majeed eta N. C. Abdul Razak. Characterization and mechanical properties of exfoliated graphite nanoplatelets reinforced polyethylene terephthalate/polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131 (15), 40582, 2014.
- [278] I. M. Inuwa, A. Hassan, S. A. Samsudin, M. H. Mohamad Kassim eta M. Jawaid. Mechanical and thermal properties of exfoliated graphite nanoplatelets reinforced polyethylene terephthalate/polypropylene composites. *Polym. Compos.*, 35 (10), 2029-2035, 2014.

- [279] H. Kim, Y. Miura eta C. W. Macosko. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chem. Mater.*, 22 (11), 3441-3450, 2010.
- [280] K. Kalaitzidou, H. Fukushima eta L. T. Drzal. A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold. *Compos. Sci. Technol.*, 67 (10), 2045-2051, 2007.
- [281] S. Zhou, A. Hrymak eta M. Kamal. Electrical and morphological properties of microinjection molded polypropylene/carbon nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 134 (43), 45462, 2017.
- [282] Z. H. Mbhele, M. G. Salemane, C. G. C. E. van Sittert, J. M. Nedeljković, V. Djoković eta A. S. Luyt. Fabrication and characterization of silver–polyvinyl alcohol nanocomposites. *Chem. Mater.*, 15 (26), 5019-5024, 2003.
- [283] D. Cai, K. Yusoh eta M. Song. The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet/polyurethane composite. *Nanotechnology*, 20 (8), 085712, 2009.
- [284] D. Cai eta M. Song. Recent advance in functionalized graphene/polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 20 (37), 7906-7915, 2010.
- [285] L. Nguyễn, S.-M. Choi, D.-H. Kim, N.-K. Kong, P.-J. Jung eta S.-Y. Park. Preparation and characterization of nylon 6 compounds using the nylon 6-grafted GO. *Macromol. Res.*, 22 (3), 257-263, 2014.
- [286] N. Aranburu eta J. I. Eguiazabal. Compatible blends of polypropylene with an amorphous polyamide. *J. Appl. Polym. Sci.*, 127 (6), 5007-5013, 2013.
- [287] Y. Wang, W. Wang, F. Peng, M. Liu, Q. Zhao eta P.-F. Fu. Morphology of nylon 1212 toughened with a maleated EPDM rubber. *Polym. Int.*, 58 (2), 190-197, 2009.
- [288] H. Mahfuz, A. Adnan, V. K. Rangari, M. M. Hasan, S. Jeelani, W. J. Wright eta S. J. DeTeresa. Enhancement of strength and stiffness of Nylon 6 filaments through carbon nanotubes reinforcement. *Appl. Phys. Lett.*, 88 (8), 083119, 2006.
- [289] R. Socher, B. Krause, M. T. Mueller, R. Boldt eta P. Poetschke. The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. *Polymer*, 53 (2), 495-504, 2012.
- [290] G. Gorrasi, S. Bredeau, C. Di Candia, G. Patimo, S. De Pasquale eta P. Dubois. Electroconductive polyamide 6/MWNT nanocomposites: Effect of nanotube surface-coating by in situ catalyzed polymerization. *Macromol. Mater. Eng.*, 296 (5), 408-413, 2011.
- [291] S. Kwon, H. W. Cho, G. Gwon, H. Kim eta B. J. Sung. Effects of shape and flexibility of conductive fillers in nanocomposites on percolating network formation and electrical conductivity. *Phys. Rev. E*, 93 (3), 032501, 2016.
- [292] J. Du, L. Zhao, Y. Zeng, L. Zhang, F. Li, P. Liu, C. Liu. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon*, 49 (4), 1094-1100, 2011.
- [293] D. Zhu, Y. Bin eta M. Matsuo. Electrical conducting behaviors in polymeric composites with carbonaceous fillers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 45 (9), 1037-1044, 2007.

- [294] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu eta N. Koratkar. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*, 3 (12), 3884-3890, 2009.
- [295] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Z. Yu eta N. Koratkar. Buckling resistant graphene nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 95 (22), 223103, 2009.
- [296] J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku eta E. V. Barrera. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett.*, 3 (8), 1107-1113, 2003.
- [297] B. P. Grady. *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [298] D. W. Schaefer eta R. S. Justice. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*, 40 (24), 8501-8517, 2007.
- [299] N. Saravanan, R. Rajasekar, S. Mahalakshmi, T. P. Sathishkumar, K. S. K. Sasikumar eta S. Sahoo. Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites – A review. *J. Reinf. Plast. Comp.*, 33 (12), 1158-1170, 2014.
- [300] M. A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu eta N. Koratkar. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small*, 6 (2), 179-183, 2010.
- [301] M. Xanthos, J. F. Parmer, M. L. La Forest eta G. R. Smith. Impact modification of aromatic/aliphatic polyamide blends: Effects of composition and processing conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (8), 1167-1177, 1996.
- [302] O. Persyn, V. Miri, J. M. Lefebvre, V. Ferreiro, T. Brink eta A. Stroeks. Mechanical behavior of films of miscible polyamide 6/polyamide 6I-6T blends. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44 (12), 1690-1701, 2006.
- [303] O. Persyn, V. Miri, J. M. Lefebvre, C. Depecker, C. Gors eta A. Stroeks. Structural organization and drawability in polyamide blends. *Polym. Eng. Sci.*, 44 (2), 261-271, 2004.
- [304] J. L. Rodríguez, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. Phase behavior and interchange reactions in poly(butylene terephthalate)/poly(ester-carbonate) blends. *Polym. J.*, 28 (6), 501-506, 1996.
- [305] J. I. Eguiazábal, M. J. Fernández-Berridi, J. J. Iruin eta I. Maiza. PBT/PAR mixtures: Influence of interchange reaction on mechanical and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 59 (2), 329-337, 1996.
- [306] J. M. Martínez, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. Poly(butylene terephthalate)/phenoxy blends: Synergistic behavior in mechanical properties. *J. Macromol. Sci., Part B*, 30 (4), 345-355, 1991.
- [307] J. H. Kim, B. R. Min eta Y. S. Kang. Thermodynamic model of the glass transition behavior for miscible polymer blends. *Macromolecules*, 39 (3), 1297-1299, 2006.
- [308] J. Ramiro, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. Synergistic mechanical behaviour and improved processability of poly(ether imide) by blending with poly(trimethylene terephthalate). *Polym. Advan. Technol.*, 14 (2), 129-136, 2003.
- [309] A. Arzak, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. Mechanical performance of directly injection-molded PEEK/PEI blends at room and high temperature. *J. Macromol. Sci., Part B*, 36 (2), 233-246, 1997.

- [310] J. Ramiro, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. New miscible poly(ether imide)/poly(phenyl sulfone) blends. *Macromol. Mater. Eng.*, 291 (6), 707-713, 2006.
- [311] J. Prinós, C. Tselios, D. Bikiaris eta C. Panayiotou. Properties of miscible blends of polyglutarimide with poly(styrene-co-maleic anhydride). *Polymer*, 38 (24), 5921-5930, 1997.
- [312] P. V. Kodgire, A. R. Bhattacharyya, S. Bose, N. Gupta, A. R. Kulkarni eta A. Misra. Control of multiwall carbon nanotubes dispersion in polyamide 6 matrix: An assessment through electrical conductivity. *Chem. Phys. Lett.*, 432 (4-6), 480-485, 2006.
- [313] N. Aranburu eta J. I. Eguiazabal. Electrically conductive multi-walled carbon nanotube-reinforced amorphous polyamide nanocomposites. *Polym. Compos.*, 35 (3), 587-595, 2014.
- [314] G. Holden. 6 - Thermoplastic Elastomers. *Applied Plastics Engineering Handbook* liburuan. William Andrew Publishing, Oxford, 2011, 77-91.
- [315] L. W. McKeen. Chapter 8 - Thermoplastic Elastomers. *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers (Second Edition)* liburuan. William Andrew Publishing, Boston, 2009, 297-307.
- [316] L. W. McKeen. Chapter 10 - Thermoplastic Elastomers. *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers (Second Edition)* liburuan. William Andrew Publishing, Oxford, 2010, 245-247.
- [317] B. P. Grady, S. L. Cooper eta C. G. Robertson. Chapter 13 - Thermoplastic Elastomers. *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)* liburuan. Academic Press, Boston, 2013, 591-652.
- [318] D. L. Handlin. Thermoplastic Elastomers. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* liburuan. Elsevier, Oxford, 2001, 9197-9204.
- [319] I. González, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. Compatibilization level effects on the structure and mechanical properties of rubber-modified polyamide-6/clay nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 43 (24), 3611-3620, 2005.
- [320] I. González, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. Rubber-toughened polyamide 6/clay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 66 (11), 1833-1843, 2006.
- [321] A. Granado, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. Structure and mechanical properties of blends of poly(epsilon-caprolactone) with a poly(amino ether). *J. Appl. Polym. Sci.*, 109 (6), 3892-3899, 2008.
- [322] W. Zhang, L. Chen eta Y. Zhang. Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer. *Polymer*, 50 (5), 1311-1315, 2009.
- [323] Q. Liu, Y. Xu, H. Zhang, Y. Li eta B. Deng. Polypropylene/polyamide elastomer blends: Morphology and mechanical property. *Polymer (Korea)*, 38 (5), 613-619, 2014.
- [324] J. Urquijo, G. Guerrica-Echevarría eta J. I. Eguiazábal. Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (41), 42641, 2015.
- [325] Q. Liu, H. Zhang, M. Zhu, Z. Dong, C. Wu, J. Jiang, X. Li, F. Luo, Y. Gao, B. Deng, Y. Zhang, J. Xing, H. Wang eta X. Li. Blends of polylactide/thermoplastic elastomer: Miscibility, physical aging and crystallization behaviors. *Fibers Polym.*, 14 (10), 1688-1698, 2013.

- [326] J. W. Kim eta S. C. Kim. Investigation of phase morphology of incompatible polyethylene/nylon 6 blends containing EPDM-based functionalized compatibilizers. *Polym. Adv. Technol.*, 2 (4), 177-189, 1991.
- [327] M. T. Hahn, R. W. Hertzberg eta J. A. Manson. Characterization of an impact-modified nylon 66. *J. Mater. Sci.*, 18 (12), 3551-3561, 1983.
- [328] E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti eta C. Silvestre. Crystallization, morphology, structure and thermal behaviour of nylon-6/rubber blends. *Polymer*, 26 (2), 270-282, 1985.
- [329] E. A. Flexman Jr. Impact behavior of nylon-66 compositions: Ductile-brittle transitions. *Polym. Eng. Sci.*, 19 (8), 564-571, 1979.
- [330] Z. Xu, Y. Zhang, Z. Wang, N. Sun eta H. Li. Enhancement of electrical conductivity by changing phase morphology for composites consisting of polylactide and poly(ϵ -caprolactone) filled with acid-oxidized multiwalled carbon nanotubes. *ACS Appl. Mater.*, 3 (12), 4858-4864, 2011.
- [331] D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang eta W. Zhou. Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blend. *Eur. Polym. J.*, 44 (7), 2171-2183, 2008.
- [332] B. Majumdar, D. R. Paul eta A. J. Oshinski. Evolution of morphology in compatibilized vs uncompatibilized polyamide blends. *Polymer*, 38 (8), 1787-1808, 1997.
- [333] N. Bitinis, R. Verdejo, P. Cassagnau eta M. A. Lopez-Manchado. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. *Mater. Chem. Phys.*, 129 (3), 823-831, 2011.
- [334] Z.-Z. Yu, Y.-C. Ou, Z.-N. Qi eta G.-H. Hu. Toughening of nylon 6 with a maleated core-shell impact modifier. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 36 (11), 1987-1994, 1998.
- [335] Z.-Z. Yu, M. Lei, Y.-C. Ou eta G.-H. Hu. The role of interfacial modifier in toughening of nylon 6 with a core-shell toughener. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 37 (18), 2664-2672, 1999.
- [336] Z.-Z. Yu, Y.-C. Ke, Y.-C. Ou eta G.-H. Hu. Impact fracture morphology of nylon 6 toughened with a maleated polyethylene-octene elastomer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 76 (8), 1285-1295, 2000.
- [337] X.-H. Wang, H.-X. Zhang, W. Jiang, Z.-G. Wang, C.-H. Liu, H.-J. Liang eta B.-Z. Jiang. Toughening of nylon with epoxidised ethylene propylene diene rubber. *Polymer*, 39 (12), 2697-2699, 1998.
- [338] A. Aróstegui eta J. Nazábal. Super-toughness in compatibilized poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene-octene) copolymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, 43 (10), 1691-1701, 2003.
- [339] A. Aróstegui, M. Gaztelumendi eta J. Nazábal. Toughened poly(butylene terephthalate) by blending with a metallocenic poly(ethylene-octene) copolymer. *Polymer*, 42 (23), 9565-9574, 2001.
- [340] G. Guerrica-Echevarría, J. I. Eguiazábal eta J. Nazábal. Supertoughness in polysulfone/poly(ethylene-octene) blends. *Macromol. Mater. Eng.*, 290 (1), 38-44, 2005.

- [341] Z. Liu, X. Zhu, L. Wu, Y. Li, Z. Qi, C. Choy, F. Wang. Effects of interfacial adhesion on the rubber toughening of poly(vinyl chloride) Part 1. Impact tests. *Polymer*, 42 (2), 737-746, 2001.
- [342] A. Aróstegui eta J. Nazábal. Stiffer and super-tough poly(butylene terephthalate) based blends by modification with phenoxy and maleated poly(ethylene–octene) copolymers. *Polymer*, 44 (1), 239-249, 2003.
- [343] L. Zhang, C. Wan eta Y. Zhang. Investigation on the multiwalled carbon nanotubes reinforced polyamide 6/polypropylene composites. *Polym. Eng. Sci.*, 49 (10), 1909-1917, 2009.
- [344] I. González, P. Santamaría eta J. I. Eguiazábal. Tough semiconductor polycarbonate/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites by rubber modification. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 71, 227-234, 2015.
- [345] S. W. Ko, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya eta H. J. Choi. Rheology and physical characteristics of synthetic biodegradable aliphatic polymer blends dispersed with MWNTs. *Macromol. Mater. Eng.*, 295 (4), 320-328, 2010.
- [346] S. W. Ko, M. K. Hong, B. J. Park, R. K. Gupta, H. J. Choi eta S. N. Bhattacharya. Morphological and rheological characterization of multi-walled carbon nanotube/PLA/PBAT blend nanocomposites. *Polym. Bull.*, 63 (1), 125-134, 2009.
- [347] H. K. F. Cheng, N. G. Sahoo, T. H. Khin, L. Li, S. H. Chan, J. Zhao eta Y. K. Juay. The role of functionalized carbon nanotubes in a PA6/LCP blend. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (8), 5242-5251, 2010.
- [348] J. Urquijo, S. Dagréou, G. Guerrica-Echevarría eta J. I. Eguiazábal. Morphology and properties of electrically and rheologically percolated PLA/PCL/CNT nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 134 (36), 45265, 2017.
- [349] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya eta A. Janke. Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate. *Polymer*, 44 (26), 8061-8069, 2003.
- [350] Y. Bin, C. Xu, Y. Agari eta M. Matsuo. Morphology and electrical conductivity of ultrahigh-molecular-weight polyethylene-low-molecular-weight polyethylene-carbon black composites prepared by gelation/crystallization from solutions. *Colloid Polym. Sci.*, 277 (5), 452-461, 1999.
- [351] S. Monemian, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, V. Goodarzi, U. Reuter eta P. Pötschke. MWNT-filled PC/ABS blends: Correlation of morphology with rheological and electrical response. *J. Appl. Polym. Sci.*, 130 (2), 739-748, 2013.
- [352] W. Thongruang, C. M. Balik eta R. J. Spontak. Volume-exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 40 (10), 1013-1025, 2002.
- [353] J. Feng eta C.-M. Chan. Carbon black–filled immiscible blends of poly(vinylidene fluoride) and high density polyethylene: Electrical properties and morphology. *Polym. Eng. Sci.*, 38 (10), 1649-1657, 1998.

8. Laburduren, akronimoen eta sinboloen esanahia

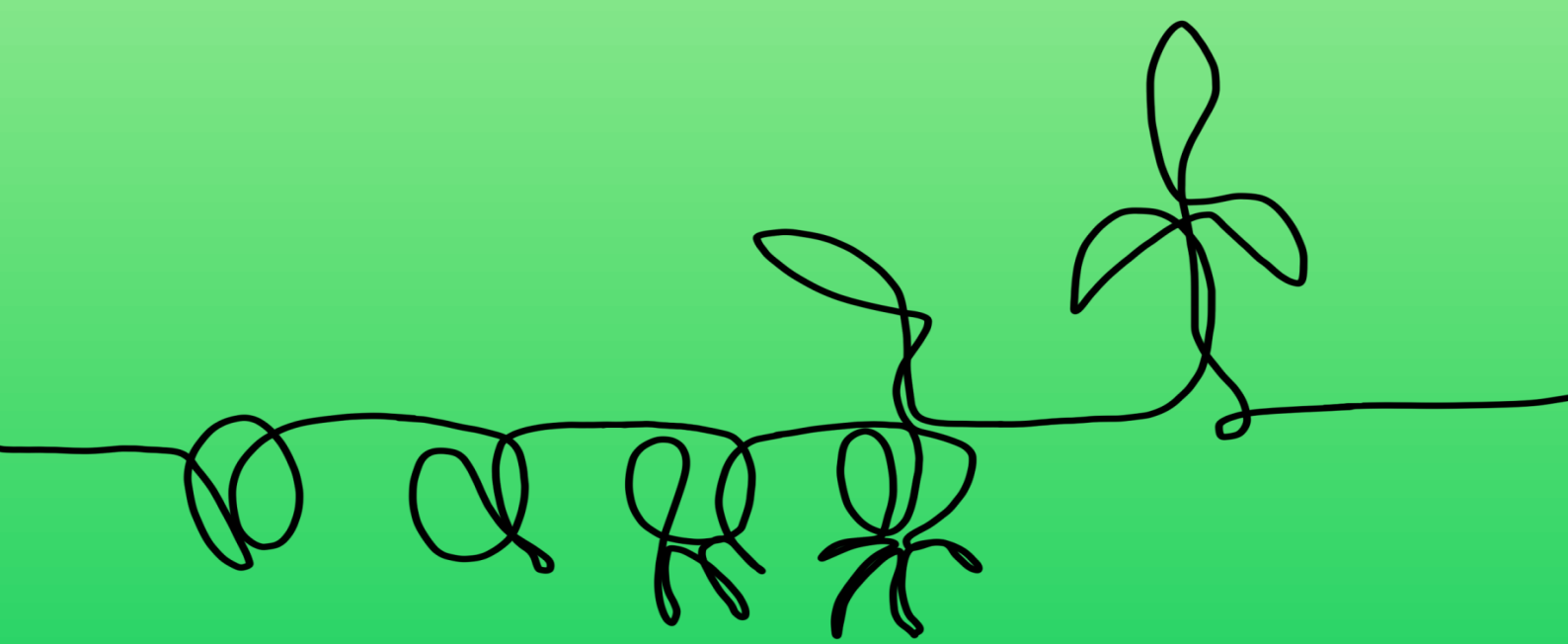
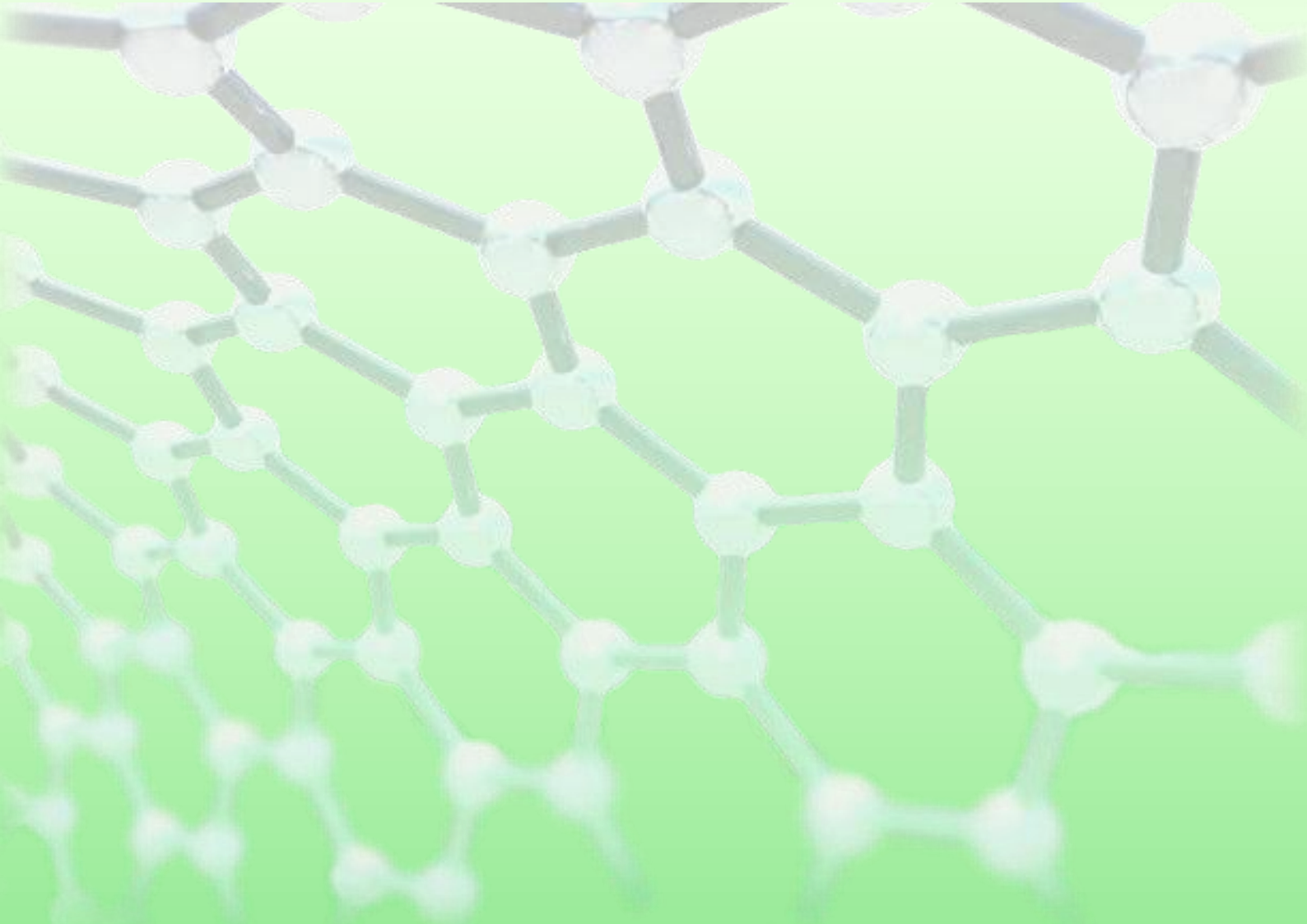
ABS	Akrilonitrilo-butadieno-estireno kopolimero
bTPU edo bioTPU	Jatorri berriztagarriko poliuretano termoplastiko (<i>bio-thermoplastic polyurethane</i>)
CB	Karbono-beltz (<i>carbon black</i>)
CCVD	Lurrun-faseko jalkitze kimiko katalitiko (<i>Catalytic Chemical Vapor Deposition</i>)
CVD	Lurrun-faseko jalkitze kimiko (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CdS	Kadmio sulfuro
CNT	Karbono-nanohodi (<i>carbon nanotube</i>)
CNT(1)	Cheap Tubes etxeko karbono-nanohodi
CNT(2)	Nanocyl etxeko NC7000 TM karbono-nanohodi
% CNT	Karbono-nanohodien ehuneko (zehaztu ezean, pisu-ehuneko)
D	Diametro (CNTena)
DMA	Analisi mekaniko-dinamiko (<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
DSC	Ekorketazko kalorimetria diferentzial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EG	Grafeno edo grafito hedatu (<i>expanded graphene/graphite</i>)
GnP	Grafeno- edo grafito-nanogeruza (<i>graphene/graphite nanoplatelets</i>)
xGnP	Grafeno- edo grafito-nanogeruza esfoliatu (<i>exfoliated graphene/graphite nanoplatelets</i>)
GO	Grafeno oxido (<i>graphene oxide</i>)
GR	Grafeno
HDPE	Dentsitate altuko polietileno (<i>high density polyethylene</i>)
HE	Hezetasun erlatibo
HIPP	Talkarekiko erresistentzia altuko polipropileno (<i>high impact polypropylene</i>)

L	Luzera (CNTena)
LCP	Polimero likido-kristalino (<i>liquid crystalline polymer</i>)
L/D	Luzera/diametro erlazio; forma-faktore (CNTei buruz ari garela)
LMWPE	Pisu molekular baxuko polietileno (<i>low molecular weight polyethylene</i>)
MFI	Egoera urtuko fluxu-indize (<i>Melt Flow Index</i>)
mSEBS	Maleinizatutako estireno-etileno-butadieno-estireno kopolimero (maleinizatutako elastomero)
MVR	Egoera urtuko fluxu-indize bolumetrikoko (<i>Melt Volume Rate</i>)
MWCNT	Horma anitzeko karbono-nanohodi (<i>multi-walled carbon nanotube</i>)
NB	Hausturarik ez (<i>no break</i>)
Nk	Nanokonposite
oMMT	Organikoki eraldatutako montmorillonita (nanobuztina)
p_c	Perkolazio elektrikoko kontzentrazio edo perkolazio-atari
PA	Poliamida edo nylon
PA1010	Poliamida 10,10
PA11	Poliamida 11
PA12	Poliamida 12
PA410	Poliamida 4,10
PA6	Poliamida 6
% PA6	Poliamida 6 pisu-ehuneko
PA6I-co-T	Poliamida erdiaromatiko amorfo
PA610	Poliamida 6,10
PA66	Poliamida 6,6
PBAT	Polibutilen adipato-ko-tereftalato kopolimero
PBS	Polibutilen sukzinato

PBT	Polibutilen tereftalato
PC	Polikarbonato
PCL	Polikaprolaktona
PE	Polietileno
Pebax®	Polieter-bloke-amida elastomero
Pebax® Rnew®	Jatorri berriztagarriko polieter-bloke-amida elastomero
Pebax1	Pebax® Rnew® 40R53 SP 01 (jatorri berriztagarrikoa % 44-48an)
Pebax2	Pebax® Rnew® 63R53 SP 01 (jatorri berriztagarrikoa % 77-81ean)
Pebax3	Pebax® Rnew® 25R53 SP 01 (jatorri berriztagarrikoa % 17-21ean)
PEI	Polieterimida
PET	Polietilen tereftalato
PLA	Azido polilaktiko edo poliazido laktiko
PMMA	Polimetil metakrilato
POE	Polietilen okteno elastomero
POE-g-MA	Maleinizatutako polietilen okteno elastomero
PP	Polipropileno
PPS	Polifenilen sulfuro
PS	Poliestireno
PVC	Polibinil kloruro
PVME	Polibinil metil eter
RGO	Erreduzitutako grafeno oxido (<i>reduced graphene oxide</i>)
SEBS	Estireno-etileno-butadieno-estireno kopolimero (elastomero)
SEBS-g-MA	Maleinizatutako estireno-etileno-butadieno-estireno kopolimero (maleinizatutako elastomero)
SEM	Ekorketazko mikroskopia elektroniko (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SWCNT	Horma bakarreko karbono-nanohodi (<i>single-walled carbon nanotube</i>)

T_c	Kristaltze-tenperatura
T_c^I	PA410-ari dagokion kristaltze-tenperatura (PA410/PA6 nahasteetan)
T_c^{II}	PA6-ari dagokion kristaltze-tenperatura (PA410/PA6 nahasteetan)
T_g	Beira-trantsiziozko tenperatura
T_m	Urtze-tenperatura
T_m^1	Lehen berotze-ekorketari dagokion urtze-tenperatura
T_m^2	Bigarren berotze-ekorketari dagokion urtze-tenperatura
T_m^I	PA410-ari dagokion urtze-tenperatura (PA410/PA6 nahasteetan)
T_m^{II}	PA6-ari dagokion urtze-tenperatura (PA410/PA6 nahasteetan)
$\tan\delta$	DMA bidez ikusitako galtze-tangente
TEM	Transmisiozko mikroskopia elektronikoa (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TPS	Almidoi termoplastiko (<i>thermoplastic starch</i>)
TPU	Poliuretano termoplastiko (<i>thermoplastic polyurethane</i>)
UHMWPE	Pisu molekular ultra altuko polietileno (<i>ultra high molecular weight polyethylene</i>)
α	DMA bidez ikusitako lehen mailako trantsizio
β	DMA bidez ikusitako bigarren mailako trantsizio
ΔH_c	Kristaltze-entalpia edo kristaltze-bero
ΔH_c^I	PA410-ari dagokion kristaltze-entalpia (PA410/PA6 nahasteetan)
ΔH_c^{II}	PA6-ari dagokion kristaltze-entalpia (PA410/PA6 nahasteetan)
ΔH_m	Urtze-entalpia edo urtze-bero
ΔH_m^1	Lehen berotze-ekorketari dagokion urtze-entalpia
ΔH_m^2	Bigarren berotze-ekorketari dagokion urtze-entalpia
ΔH_m^I	PA410-ari dagokion urtze-entalpia (PA410/PA6 nahasteetan)

ΔH^{II}	PA6-ari dagokion urtze-entalpia (PA410/PA6 nahasteetan)
τ_c	Superzailtasuna lortzeko behar den partikulen arteko distantzia kritiko
χ_c	Kristaltze-maila
χ_c^1	Lehen berotze-ekorketari dagokion kristaltze-maila
χ_c^2	Bigarren berotze-ekorketari dagokion kristaltze-maila
χ_c^I	PA410-ari dagokion kristaltze-maila (PA410/PA6 nahasteetan)
χ_c^{II}	PA6-ari dagokion kristaltze-maila (PA410/PA6 nahasteetan)



erromi ta pabai zaku



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea