

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID  
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR**

**Departamento de Ciencia e Ingeniería  
de Materiales e Ingeniería Química**



**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**EFFECTO DE PSEUDOPOLIRROTAXANOS COMO  
NANORREFUERZOS EN MATRICES POLIMERICAS**

Autor: Qunwei Xu

Director: José Joaquín Atencia Frías

Tutora: Berna Serrano Prieto

**Ingeniería Industrial Superior**

Leganés, 25 de Octubre de 2012

*Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de una manera u otra me han ayudado y han hecho posible este trabajo:*

*En primer lugar a mis padres, sin ellos, no tenía posibilidad de estar en España ni mucho menos de poder estudiar durante 6 años en esta universidad.*

*Especialmente a José Joaquín, que confió en mí para realizar este proyecto. Trabaja prácticamente todos los días codo a codo conmigo en el laboratorio, Sus palabras de ánimo, su apoyo constante, y su paciencia inagotable han sido fundamentales.*

*A Berna Serrano, por concederme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su tutela, por su ayuda, apoyo, me ha permitido poner el punto final de mi carrera.*

*A Susana Anaya, por llevarme en su coche a Euro-Ortodoncia y ayudarme a preparar las mezclas de PMMA con la micro-extrusora en un día de calor insoportable.*

*A Olga Martín, por llevar las muestras de SEM a la universidad de Alcalá para el recubrimiento de oro, con lo que me permite terminar la parte experimental antes.*

*A Cristina Moral, por muchas horas de ayuda con el equipo de SEM.*

*A todos los estudiantes y profesores del laboratorio, que han creado un ambiente laboral muy agradable.*

*A todos mis amigos, los que me acompañan, me escuchan, me comprenden en los momentos duros de mi vida.*

*A todos los miembros de tribunal, que han sacrificado su tiempo para escucharme y ayudarme terminar la carrera.*

**A TODOS, MUCHAS GRACIAS**

## Contenido

<b>Capítulo 1 Introducción y objetivos</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 MATERIALES COMPUESTOS</b> .....	<b>9</b>
<b>1.2 MATRICES UTILIZADAS EN LOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS</b> .....	<b>10</b>
1.2.1 Matrices termoestables .....	11
1.2.2 Matrices termoplásticas.....	12
<b>1.3 COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE POLÍMEROS CON CICLODEXTRINAS</b> .....	<b>13</b>
1.3.1 Ciclodextrinas .....	14
1.3.2 Polidimetilsiloxano .....	15
1.3.3 Formación de los pseudopolirrotaxanos.....	16
1.3.4 Evidencia experimental de la formación de los pseudopolirrotaxanos.....	17
<b>1.4 EL ESTADO VÍTREO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.5 OBJETIVOS DEL PROYECTO</b> .....	<b>19</b>
<b>Capítulo 2 Materiales y Métodos</b> .....	<b>22</b>
2.1.1. Matriz Termoestable.....	23
2.1.2. Matriz Termoplástica .....	23
<b>2.2. AGENTES DE CURADO</b> .....	<b>24</b>
2.2.1 m-Xilendiamina (m-XDA) .....	24
2.2.2. 4,4-Diamino Difenil Sulfona (DDS) .....	24
<b>2.3. MATERIALES USADOS EN LA SINTESIS DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS</b> .....	<b>25</b>
2.3.1. $\gamma$ -Ciclodextrina ( $\gamma$ -CD) .....	25
2.3.2. Polidimetilsiloxano (PDMS).....	25
<b>2.4. PREPARACION DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS EN MATRIZ TERMOESTABLE</b> .....	<b>26</b>
2.4.1. Preparación de las mezclas: la calandra .....	26

2.4.2. Preparación de las probetas .....	28
<b>2.5. PREPARACION DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS EN MATRIZ TERMOPLASTICA.....</b>	<b>28</b>
2.5.1. Preparación de las mezclas.....	28
2.5.1.1. Mezcladora.....	29
2.5.1.2. Micro-extrusora .....	30
2.5.2. Preparación de las probetas: Prensa de platos calientes .....	31
<b>2.6. MÉTODOS Y TÉCNICAS .....</b>	<b>34</b>
2.6.1 Resonancia magnética nuclear (RMN).....	34
2.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	35
2.6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	36
2.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	37
2.6.5 Análisis Termo-Mecano-Dinámico (DMTA) .....	38
2.6.6 Maquina de Ensayos de Tracción .....	39
2.6.7. Liofilizador.....	41
<b>Capítulo 3 Experimental.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 SÍNTESIS DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS BASADOS EN PDMS Y <math>\gamma</math>-CD .....</b>	<b>45</b>
<b>3.2 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE MATRIZ TERMOESTABLE .....</b>	<b>46</b>
3.2.1. Preparación de las Mezclas.....	46
3.2.2 Preparación de probetas de DGEBA / amina / pseudopolirrotaxano .....	52
3.2.2.1 Curado con m-XDA.....	52
3.2.2.2 Curado con DDS .....	56
<b>3.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA.....</b>	<b>60</b>
3.3.1 Preparación de las mezclas .....	61

3.3.1.1	El uso de la Mezcladora .....	61
3.3.1.2	Reprocesado de las mezclas mediante la Micro-extrusora.....	63
3.3.2	Preparación de las probetas mediante el uso de la Prensa de Platos Calientes.....	64
3.3.3	Inspección visual de las probetas.....	66
<b>Capítulo 4</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1.</b>	<b>PSEUDOPOLIRROTAXANOS SINTETIZADOS.....</b>	<b>70</b>
4.1.1.	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- <sup>1</sup> H): .....	70
4.1.2.	Caracterización por Termogravimetría (TGA).....	72
<b>4.2.</b>	<b>MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE MATRIZ TERMOESTABLE CON PSEUDOPOLIRROTAXANOS.....</b>	<b>74</b>
4.2.1.	Evaluación de la Temperatura de Transición vítrea (Tg) .....	74
4.2.2.	Análisis Termogravimétrico .....	76
4.2.3.	Caracterización morfológica .....	80
<b>4.3.</b>	<b>MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE MATRIZ TERMOPLASTICA CON PSEUDOPOLIRROTAXANOS. EVALUACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS .....</b>	<b>84</b>
4.3.1.	Evaluación de la Temperatura de Transición vítrea (Tg) .....	85
4.3.2.	Análisis Termogravimétrico .....	88
4.3.3.	Caracterización morfológica .....	92
<b>4.4.</b>	<b>EVALUACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS.....</b>	<b>98</b>
4.4.1.	Materiales Nanoestructurados de Matriz Termoestable: Análisis Termo-Mecano-Dinámico (DMTA) .....	98
4.4.1.1	Módulo de almacenamiento.....	98
4.4.1.2.	Factor de Perdidas (Tan $\delta$ ) .....	102
4.4.1.3	Tg's obtenidas a distintas frecuencias por DMTA y comparándolas con las de DSC .....	106
4.4.1.4	La energía de activación.....	107

4.4.1.5 Estudio del grado de entrecruzamiento en las mezclas de DGEBA/PPR-1k .....	108
4.4.2. Materiales Nanoestructurados de Matriz Termoplástica: Ensayos de tracción .....	110
4.4.2.1 Limite elástico .....	115
4.4.2.2 Módulo de elasticidad.....	116
4.4.2.3 Resistencia de Tracción y de Fractura.....	117
4.4.2.4 La ductilidad estudiando la elongación.....	119
<b>Capítulo 5 Conclusiones y trabajos futuros.....</b>	<b>122</b>
<b>5.1 SÍNTESIS DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS .....</b>	<b>123</b>
<b>5.2 NANORREFUERZOS EN MATRICES TERMOESTABLES (DGEBA).....</b>	<b>123</b>
5.2.1 Miscibilidad .....	123
5.2.2 Curado de mezclas de nanorrefuerzos en DGEBA.....	124
5.2.3 Morfología con SEM.....	124
5.2.4 Propiedades térmicas .....	124
5.2.5 propiedades mecánicas con DMTA .....	125
<b>5.3 NANORREFUERZOS EN MATRICES TERMOPLÁSTICAS (PMMA) .....</b>	<b>125</b>
5.3.1 Miscibilidad .....	125
5.3.2 Morfología con SEM.....	126
5.3.3 Propiedades térmicas .....	126
5.3.4 propiedades mecánicas con Ensayos de Tracción .....	127
5.3.5 propiedades ópticas.....	127
<b>5.4 TRABAJOS FUTUROS .....</b>	<b>127</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>130</b>
<b>GLOSARIO.....</b>	<b>134</b>



# **Capítulo 1 Introducción y objetivos**

## 1.1 MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es un sistema de materiales constituido por una mezcla o combinaciones de dos o más micro o macro-constituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí [Smith 1999].

Por tanto, un material compuesto debe cumplir los siguientes requisitos: primero, no puede ser un material puro, y segundo, debe existir una manera física de diferenciar todos sus constituyentes. Estos constituyentes son la **matriz** y los **refuerzos**. La matriz rodea y soporta a los refuerzos. Siendo además la responsable de las propiedades físicas y químicas del material. Por otro lado los refuerzos, otorgan al material compuesto unas propiedades físicas distintas que refuerzan las propiedades inherentes de la matriz.

Es por eso que las propiedades finales que adquirirá el material compuesto, dependerán no sólo de las propiedades de los constituyentes sino también de la distribución de los mismos (morfología), así como de las interacciones que se produzcan entre ellos [Castrillo 2010]. Es por eso que debe existir una región del material compuesto, donde se produzcan esas interacciones entre la matriz y los refuerzos, la cual es denominada **interfase**. Es esta región la que definirá finalmente las propiedades finales adquiridas por el material compuesto.

La búsqueda de la perfección estructural (disminución del número y tamaño de defectos) para mejorar el comportamiento resistente de los materiales compuestos ha propiciado la búsqueda de la reducción de los tamaños de los refuerzos [Atencia 2006]. Así al reducir las dimensiones de los refuerzos, a la escala nanométrica, aumenta su área interfacial por volumen consiguiendo al mismo tiempo disminuir las distancias entre la matriz y los nanorrefuerzos [Koo 2006]. En la **figura 1.1.**, se puede ver este concepto.

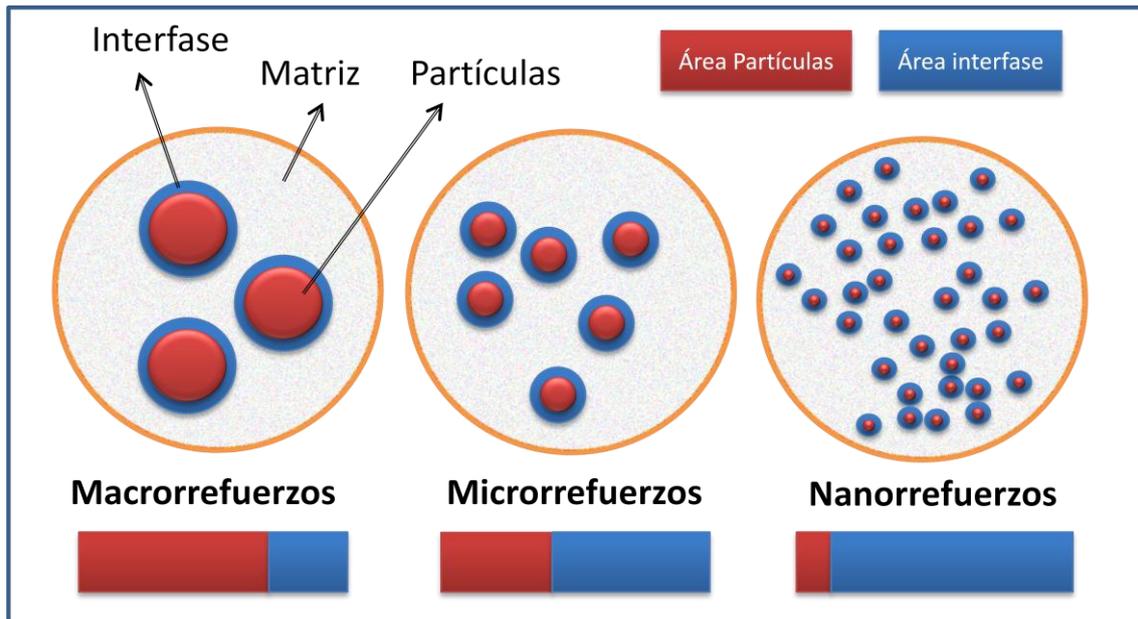


Figura 1.1. Relación del área de la interfase por volumen con el tamaño de los refuerzos

El uso de refuerzos de tamaño nanométrico, crea una nueva serie de materiales compuestos, denominados **materiales nanocompuestos**, los cuales tienen una enorme aplicabilidad en sectores de I+D, como pueden ser en electrónica, óptica, catálisis, cerámicas, almacenamiento magnético de datos y nanocompuestos de matriz polimérica [Koo 2006].

No obstante al reducir las dimensiones de los refuerzos y aumentar su superficie, aparecen dos nuevos fenómenos, por un lado la tendencia a la aglomeración de los nanorrefuerzos, con la consiguiente dificultad en su dispersabilidad, y por otro lado la existencia de interacciones interfaciales especialmente intensas con la matriz [Moczó 2008].

## 1.2 MATRICES UTILIZADAS EN LOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS

La elección de la matriz a utilizar es crucial, ya que va a depender de la aplicación final para la cual se desee usar el material nanocompuesto. La matriz puede ser de distintos tipos, ya sea *cerámica*, *metálica* o *polimérica*. Las matrices poliméricas difieren de las

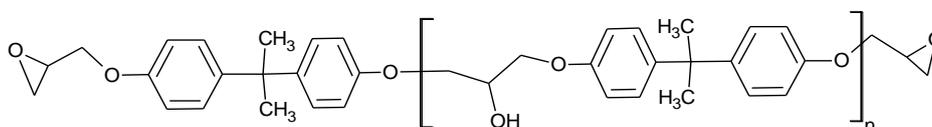
otras dos, en que presentan sobre todo una baja densidad y módulo. El hecho de que posean baja densidad, las hace ser muy utilizadas para aplicaciones donde el ligero peso del material final sea determinante [Koo 2006].

En este trabajo, nos centraremos en las matrices poliméricas, las cuales pueden ser de tres tipos: **Termoestables**, **Termoplásticas** y **Elastoméricas**. De ellas, particularmente nos centraremos sólo en el uso de las matrices termoestables (diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA)) y las matrices termoplásticas (polimetilmetacrilato (PMMA)).

### 1.2.1 Matrices termoestables

Los polímeros o matrices termoestables se caracterizan porque endurecen al calentarse y no se ablandan al enfriarse. Suelen ser materiales más duros, resistentes y frágiles que los termoplásticos y presenta una excelente estabilidad dimensional. Por eso suelen ser utilizados en campos tan diversos como la construcción, la industria aeroespacial y marítima [Koo 2006].

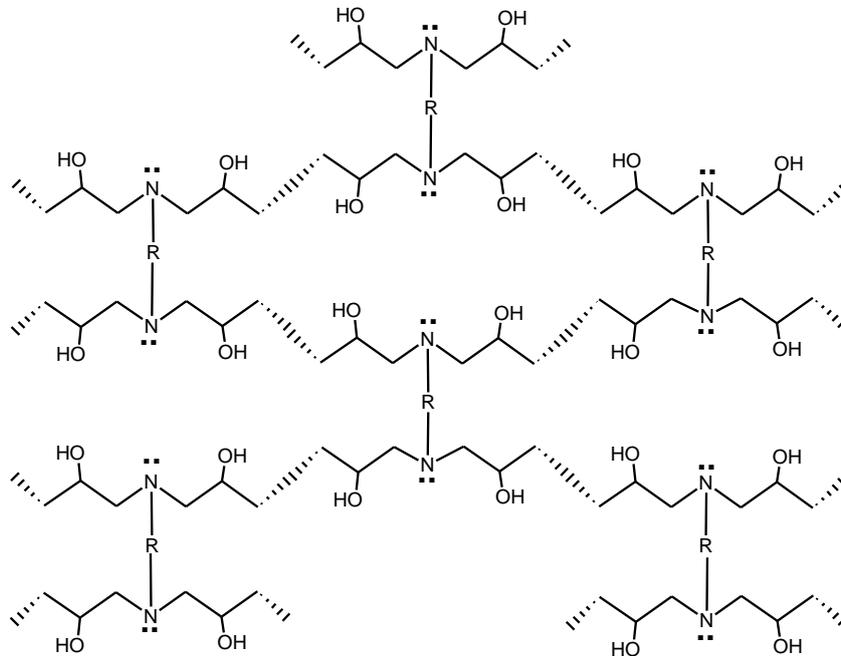
Los polímeros termoestables se pueden clasificar en: *resinas ureicas*, *resinas fenólicas*, *resinas de melamina*, *resinas de poliéster* y *resinas epoxídicas* entre otros [Koo 2006]. En este trabajo, nos centraremos en el estudio de las resinas epoxi, y en particular en el **Diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA)**, cuya estructura se observa en la **figura 1.2**.



**Figura 1.2.** Estructura química del DGEBA empleado como matriz termoestable en este trabajo.

Las resinas epoxi, son capaces de reaccionar con una serie de endurecedores, sin liberar volátiles, formando polímeros densamente entrecruzados. En general, presentan una elevada resistencia química, unas buenas propiedades mecánicas y una excelente adhesión a un gran número de substratos, debido a la presencia en la estructura de grupos polares. Además, la contracción durante la reacción de entrecruzamiento o curado suele ser baja y la vida de las formulaciones suele ser larga

[May 1988, Pascault 2010]. Durante la reacción de curado, se originan entrecruzamientos covalentes entre cadenas moleculares contiguas. Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas, puede causar la rotura de estos enlaces y por consiguiente la degradación del polímero.



**Figura 1.3.** Red entrecruzada de DGEBA con una amina.

Una de las principales limitaciones de las resinas epoxi es su baja tenacidad debida a su elevada densidad de entrecruzamiento, así como su elevada capacidad de absorción de agua [May 1988]. Es por eso que se usan diversos modificadores de la resina para intentar mejorar sus propiedades mecánicas sin sacrificar sus otras excelentes propiedades.

### 1.2.2 Matrices termoplásticas

Los polímeros o matrices termoplásticas están constituidos por moléculas lineales unidas por enlaces sencillos, y por tanto no presentan uniones permanentes entre las cadenas como en el caso de los termoestables, ya que no forman redes entrecruzadas, y es por eso que se pueden deformar una y otra vez [Horta 1997]. Tienen una

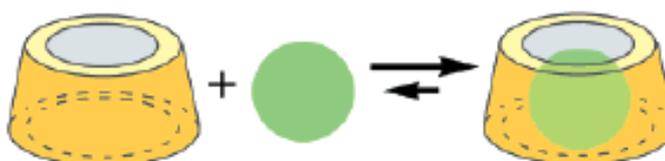
temperatura por encima de la cuál empiezan a fluir y al enfriarlos por debajo de esa temperatura vuelven a su estado sólido.

El procesado de los termoplásticos consta de una fase de calentamiento para ablandar el material y realizar el moldeo y una fase de enfriamiento posterior para endurecerlo. Estos materiales normalmente se fabrican con aplicaciones simultáneas de calor y presión. Además de tener una buena resistencia química, un excelente comportamiento térmico, y una baja absorción de agua; la posibilidad de que estos materiales pueden ser reprocesados, les confiere unas de las características más importantes ya que tienen la posibilidad de ser reciclados.

Entre los inconvenientes se puede destacar: el alto precio de su materia prima, además de requerir temperaturas y presiones elevadas para su moldeo.

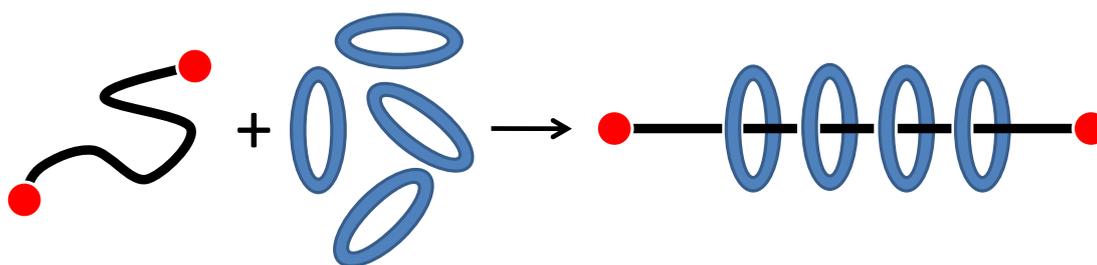
### 1.3 COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE POLÍMEROS CON CICLODEXTRINAS.

Los complejos de inclusión son especies químicas, constituidas por dos o más moléculas asociadas una de las cuales, la molécula anfitriona, posee una cavidad dentro de la cual se puede alojar una molécula huésped (ver **figura 1.4.**), resultando una asociación estable sin necesidad de que se forme ningún tipo de enlace covalente entre ambas moléculas. Sólo las fuerzas de interacción secundarias son las responsables de dicha estabilidad.



**Figura 1.4.** Esquema representativo de la formación de un complejo de inclusión de una molécula huésped.

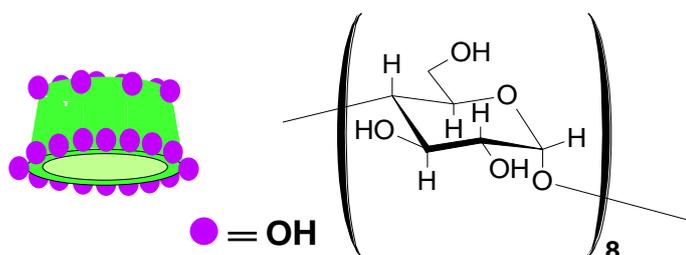
En este trabajo, los complejos de inclusión que utilizaremos como nanorrefuerzos en las matrices poliméricas, son los **pseudopolirrotaxanos (PPR)** [Harada 1990, Wenz 1992]. Estas estructuras se pueden definir como especies moleculares formadas por un largo esqueleto polimérico y numerosos anillos enrollados alrededor de ese esqueleto (ver **figura 1.5.**). Estos anillos son las ciclodextrinas y como esqueleto polimérico usaremos el polidimetilsiloxano.



**Figura 1.5.** Esquema representativo de la formación de un pseudopolirrotaxano.

### 1.3.1 Ciclodextrinas

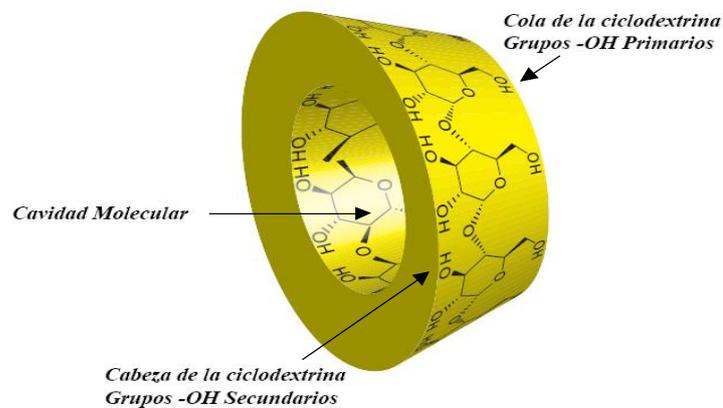
La  **$\gamma$ -Ciclodextrina ( $\gamma$ -CD)**, es un oligosacárido cíclico constituido por 8 unidades de glucopiranosas, unidas mediante enlaces  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) glucosídicos [Bender 1978]. En la **figura 1.6.**, se observa la estructura típica de la  $\gamma$ -CD:



**Figura 1.6.** Estructura química de la  $\gamma$ -CD

Con esta disposición, la  $\gamma$ -CD adquiere una singular forma toroidal, con una cavidad hidrofóbica y un exterior hidrofílico, tal y como se observa en la **figura 1.7.** Los grupos hidroxilos secundarios se encuentran situados en la zona ancha de la  $\gamma$ -CD, también denominada cabeza de la  $\gamma$ -CD. Los grupos hidroxilo primarios, se encuentran situados en la zona estrecha de la  $\gamma$ -CD, también denominada cola de la  $\gamma$ -CD. Por tanto el

tamaño de la cavidad interna así como su relativa superficie interna apolar, hace a la  $\gamma$ -CD capaz de formar complejo con cualquier molécula [Wenz 2009].



**Figura 1.7.** Disposición toroidal típica de una CD donde se observa la disposición de los grupos hidroxilo

### 1.3.2 Polidimetilsiloxano

El **Polidimetilsiloxano (PDMS)** pertenece a la familia de los poliorganosiloxanos o siliconas [Horta 1997]. Estos polímeros tienen un gran interés práctico, ya que dan lugar a elastómeros cuyas propiedades elásticas se mantienen sobre un intervalo de temperaturas muy amplio. De hecho el PDMS tiene una de las temperaturas de transición vítrea más baja:  $T_g = -125 \text{ }^\circ\text{C}$ , y es por eso que tenga un intervalo de aplicación de sus propiedades elásticas muy amplio desde aproximadamente  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . El límite inferior viene dado por el comienzo de su cristalización. Las cadenas de PDMS son de las macromoléculas más flexibles que se conocen.

Sus principales propiedades como son su estabilidad térmica, hidrofobicidad, antiadhesión, además de su constancia en sus propiedades en un amplio intervalo de temperaturas dan lugar a una gran variedad de aplicaciones [Abe 2004, Horta 1997, Stark 1982], que comprenden desde dispositivos biomédicos, válvulas de corazones artificiales, lentillas blandas, y como modificador en resinas termoestables para mejorar su tenacidad. El principal inconveniente que tiene el PDMS en su aplicación como modificador de las resinas epoxi, es la elevada incompatibilidad termodinámica

que presentan las resinas epoxi con las siliconas [[Riew 1989](#)]. Esto provoca que se produzca una separación de fases demasiado grandes del componente siloxánico con la consiguiente reducción de las propiedades mecánicas.

En este trabajo, se plantea otra línea alternativa en el uso de los PDMS como polímeros que mejoren las propiedades mecánicas en resinas termoestables tipo epoxi, mediante la formación de pseudopolirrotaxanos entre el PDMS con las CD's [[Okumura 2003](#)]. Igualmente se analizará el efecto que tiene este tipo de complejos en la matriz termoplástica de polimetilmetacrilato.

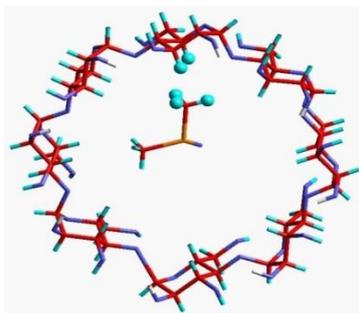
### **1.3.3 Formación de los pseudopolirrotaxanos**

Las fuerzas motoras responsables en la formación de un complejo de inclusión con ciclodextrina son las interacciones hidrofóbicas y de tipo Van der Waals, entre la superficie interna de la ciclodextrina y los sitios hidrofóbicos del huésped. Pero también hay otras interacciones como son las interacciones dipolo-dipolo, así como las transferencias de carga, por lo que no existe una teoría universal que pueda explicar la formación de estos complejos [[Wenz 2006](#)].

Por tanto predecir si un polímero formará o no complejo con las CD's, es complejo ya que dependen de diversas consideraciones cinéticas y termodinámicas. La formación de un complejo de inclusión requiere una entalpia de enlace altamente negativa. En cambio la entropía parece que no juega un papel importante ya que más bien favorece la disociación del complejo de inclusión [[Wenz 2006](#)].

Hay dos contribuciones importantes para conseguir que la entalpia de enlace sea altamente negativa. Una de ellas es que las interacciones producidas entre el polímero y la CD deben ser hidrofóbicas y de van der Waals. La otra contribución es la existencia de enlaces de hidrogeno intermoleculares entre CD's adyacentes en el complejo de inclusión, siendo estos los responsables de ofrecer al complejo una estabilización adicional [[Okumura 2000](#)].

Por otro lado también hay unas consideraciones estéricas que influyen en la formación del complejo de inclusión, de forma que el diámetro del huésped tiene que ser menor que el diámetro mínimo ( $d_{\min}$ ) que permita la formación de un compuesto axial. El huésped que posea mayor espesor que el  $d_{\min}$  no penetrará en la cavidad de la CD. En cambio si el huésped posee un espesor muy pequeño, pasará con facilidad de un lado a otro de la cavidad, y tampoco será posible la formación del complejo.



**Figura 1.8.** Representación de la inclusión de una unidad monomérica de PDMS con una  $\gamma$ -CD.

Por otro lado, la velocidad de formación de complejos depende del peso molecular del polímero, formándose más rápido aquellos que posean un polímero de menor peso molecular. Esto es así debido a que el número de grupos terminales disminuye cuando el peso molecular del polímero aumenta.

#### 1.3.4 Evidencia experimental de la formación de los pseudopolirrotaxanos

Generalmente, las reacciones de formación de complejos de inclusión se llevan a cabo en disolución acuosa de ciclodextrinas, ya que en el momento que se forman los complejos de inclusión, estos que son insolubles en agua, precipitan. A pesar de que los pseudopolirrotaxanos sean cinéticamente inestables, ya que las ciclodextrinas pueden desenrollarse fácilmente de la cadena polimérica, estos pueden ser caracterizados. En este trabajo se usa la **resonancia magnética nuclear (RMN)** y la **termogravimetría (TGA)** para caracterizar los pseudopolirrotaxanos.

La espectroscopia de RMN de protón ( $^1\text{H}$ -RMN), se usa para determinar tanto la estequiometría y composición de los pseudopolirrotaxanos sintetizados respectivamente basados en PDMS y  $\gamma$ -CD por RMN [Okumura 2003, Wenz 2006]. La caracterización se complementa con el análisis por TGA, para así determinar la resistencia térmica de los complejos de inclusión sintetizados [Porbeni 2001, Uyar 2005a y 2005b]

## 1.4 EL ESTADO VÍTREO

Para los materiales amorfos, hay un sinfín de conformaciones posibles para una cadena polimérica flexible. Separando estas distintas conformaciones existen barreras de energía de rotación interna, cuando la temperatura es suficientemente elevada, la frecuencia de salto sobre estas barreras es grande y las macromoléculas pasan de una conformación a otra. Si la temperatura desciende progresivamente, el cambio conformacional se hace cada vez más lento, y las cadenas pierden su flexibilidad. En este enfriamiento, cuando se alcanza a una temperatura característica que se denomina la **temperatura de transición vítrea (Tg)** [Cowie 2008], que es la temperatura por debajo de la cual la movilidad de los eslabones es tan pequeña, que las cadenas quedan bloqueados (congeladas) en conformaciones prácticamente fijas.

La temperatura de transición vítrea, Tg, es quizá el parámetro más importante que defina el comportamiento de los polímeros por su relación con la aplicabilidad. En ella, la mayoría de las propiedades del polímero se ve afectado puesto que la movilidad molecular pasa de ser cooperativa, en el estado elastomérico, a movilidad local, en el vítreo [Prolongo 2003].

La temperatura de transición vítrea está íntimamente relacionada con el concepto de volumen libre. El volumen total del sólido está compuesto por el volumen ocupado por los eslabones de las cadenas macromoleculares, y además, por los huecos que quedan entre dichos eslabones. Como el polímero amorfo es una maraña de cadenas empaquetadas sin orden, entre eslabones quedan espacios vacíos o huecos, que

constituye el volumen disponible para saltos conformacionales o volumen libre del sólido [[Horta 1994](#)].

Los Polidimetilsiloxanos (PDMS) tienen una gran movilidad porque las barreras de rotación internas en los enlaces de la cadena son muy bajas, y los eslabones pueden moverse fácilmente, pasando de un estado al otro. Al añadir PDMS a una matriz tanto termoestable como termoplástica, este polímero se comporta como un plastificante, ya que su presencia aumenta el volumen libre del sistema y por tanto la T<sub>g</sub> disminuye.

## 1.5 OBJETIVOS DEL PROYECTO

El principal objetivo del presente trabajo es el estudio de los efectos de pseudopolirrotaxanos como nanorrefuerzos en las matrices termoestables y termoplásticas, así los objetivos parciales se pueden resumir en lo siguiente:

1. Síntesis de los pseudopolirrotaxanos a partir de polímeros libres de polidimetilsiloxano (PDMS-1k, PDMS-27k) y  $\gamma$ -ciclodextrina.
2. Evaluación de los efectos de los complejos en la matriz termoestable.
  - a) Preparación de las mezclas de los pseudopolirrotaxanos en la matriz de DGEBA a distintos porcentajes (1.2, 5.8 y 11.4 %(p/p)) mediante el uso de la calandra.
  - b) Evaluación de la homogeneidad de las mezclas mediante Calorimetría de barrido diferencial (DSC)
  - c) Preparación de probetas de DMTA mediante el proceso de curado en molde con distintas aminas.
  - d) Evaluación de T<sub>g</sub> de las mezclas de DGEBA curado con la amina aromática mediante la técnica de DSC.
  - e) Estudio del grado de conversión DSC de curado dinámico.
  - f) Estudio de la estabilidad térmica sobre descomposición mediante el análisis termogravimétrico (TGA).
  - g) Determinación de las propiedades mecánicas mediante el uso de la técnica del Análisis Termo-Mecano-Dinámico (DMTA).

- h) Estudio morfológico de las probetas mediante microscopia barrido electrónico (SEM).

3. Evaluación de los efectos de los complejos en la matriz termoplástica.

- a) Preparación de las mezclas de pseudopolirrotaxanos en la matriz de PMMA a distintos porcentajes (1, 5 y 10 %(p/p)) con la mezcladora.
- b) Mejoramiento de la homogeneidad de las mezclas con micro-extrusora.
- c) Preparación de las probetas para el ensayo de tracción con la prensa de los platos calientes.
- d) Evaluación de  $T_g$  de las mezclas de PMMA mediante la técnica DSC.
- e) Estudio de la estabilidad térmica sobre descomposición mediante TGA.
- f) Estudios de las propiedades mecánicas de las probetas mediante el ensayo de tracción.
- g) Estudio morfológico de las probetas mediante SEM.



## **Capítulo 2 Materiales y Métodos**

## 2.1. MATRICES UTILIZADAS

En este trabajo, las matrices poliméricas que se van a utilizar son de naturaleza termoestable (Diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA)) y termoplástica (Polimetilmetacrilato (PMMA)).

### 2.1.1. Matriz Termoestable

El Diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA) es la resina epoxi empleada en este trabajo. Es suministrada por Sigma-Aldrich. Tiene un aspecto líquido viscoso transparente a temperatura ambiente. Tiene un peso molecular promedio en número de  $M_n = 377$  g/mol (Peso equivalente de 188,5 g/equivalente epoxi).

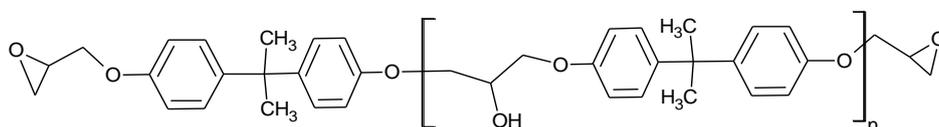


Figura 2.1. Estructura química del DGEBA empleada como matriz termoestable.

### 2.1.2. Matriz Termoplástica

El Polimetilmetacrilato (PMMA) es la matriz termoplástica utilizada en este trabajo, es suministrada por **Polyscience**. Es un sólido transparente a temperatura ambiente, con un peso molecular de 75000 g/mol. Presenta una temperatura de transición vítrea de 110°C.

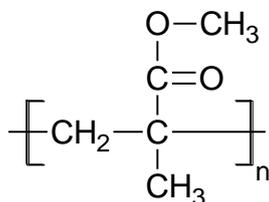


Figura 2.2. Estructura química de la unidad repetitiva del PMMA

## 2.2. AGENTES DE CURADO

### 2.2.1 m-Xilendiamina (m-XDA)

La **m-XDA** es una diamina alifática, que es usada como agente de curado de la resina epoxi DGEBA utilizada en este trabajo. Es suministrada por **Sigma-Aldrich**. Es un líquido incoloro a temperatura ambiente, con un peso molecular de 136.19 g/mol (Peso equivalente = 34.05 g/equivalente amina).

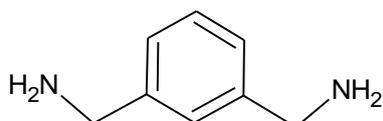


Figura 2.3 Estructura química de la m-XDA.

### 2.2.2. 4,4-Diamino Difenil Sulfona (DDS)

La DDS es una diamina aromática, que es usada también como agente de curado de la resina epoxi DGEBA utilizada en este trabajo. Es suministrada por *Sigma-Aldrich*. Es un sólido blanco a temperatura de ambiente cuyo punto de fusión es de 173 – 178 °C. Tiene un peso molecular de 248.30 g/mol (Peso equivalente = 62.075 g/equivalente amina).

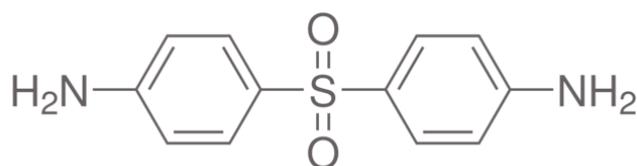


Figura 2.4 La estructura química de la DDS

## 2.3. MATERIALES USADOS EN LA SINTESIS DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS

### 2.3.1. $\gamma$ -Ciclodextrina ( $\gamma$ -CD)

La  $\gamma$ -CD es un oligosacárido cíclico constituido por 8 unidades de glucopiranosas, unidas mediante enlaces  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) glucosídicos [Bender 1978]. En la figura 2.5., se observa la estructura típica de la  $\gamma$ -CD:

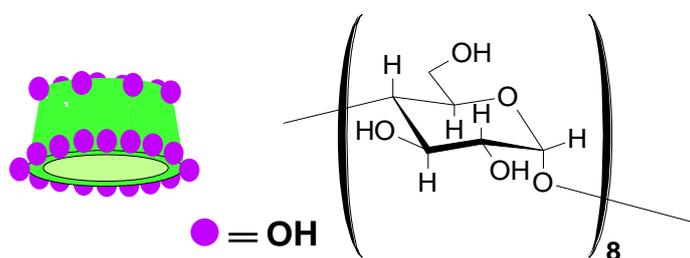
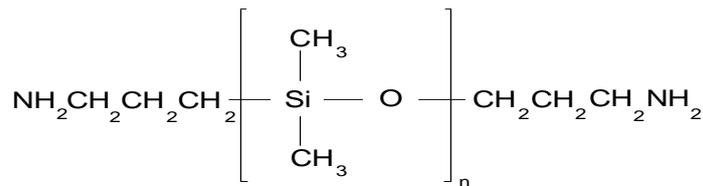


Figura 2.5. Estructura química de la  $\gamma$ -CD

La  $\gamma$ -CD usada en este trabajo, es suministrada por **Wacker Química Ibérica**. Es un sólido blanco a temperatura ambiente, con un peso molecular de 1297.12 g/mol, y cuya solubilidad en agua a 25 °C, es de 23.2 g/100 mL. Antes de su uso es secada a vacío a 80 °C durante un día para eliminar el agua de hidratación.

### 2.3.2. Polidimetilsiloxano (PDMS)

El polímero elegido para ser el esqueleto en los complejos de inclusión con  $\gamma$ -CD, son los **PDMS bis (3-aminopropil) terminal**. De dos pesos moleculares distintos ( $M_w = 0.9$ -1 y 27 Kg/mol), son suministrados por **ABCR GmbH & Co. KG**. A temperatura ambiente todos presentan un aspecto líquido viscoso amarillento. Son usados tal y como se reciben. En la figura 2.6., se muestra la estructura química de los PDMS usados en este trabajo:



**Figura 2.6.** Estructura química de los PDMS usados en este trabajo

En la **tabla 2.1.**, se muestran las características más importantes de los PDMS usados en este trabajo:

**Tabla 2.1.** Tabla que contiene las características más importantes de los PDMS utilizados

PDMS	% Aminas	M <sub>w</sub> (Kg/mol)	M <sub>o</sub> (g/mol)	n (u.r.)	η (cSt)
1k	3.0 – 3.2	0.9 – 1	74.1	12 – 14	20 – 30
27k	0.08 – 0.09	27	74.1	364	---

## 2.4. PREPARACION DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS EN MATRIZ TERMOESTABLE

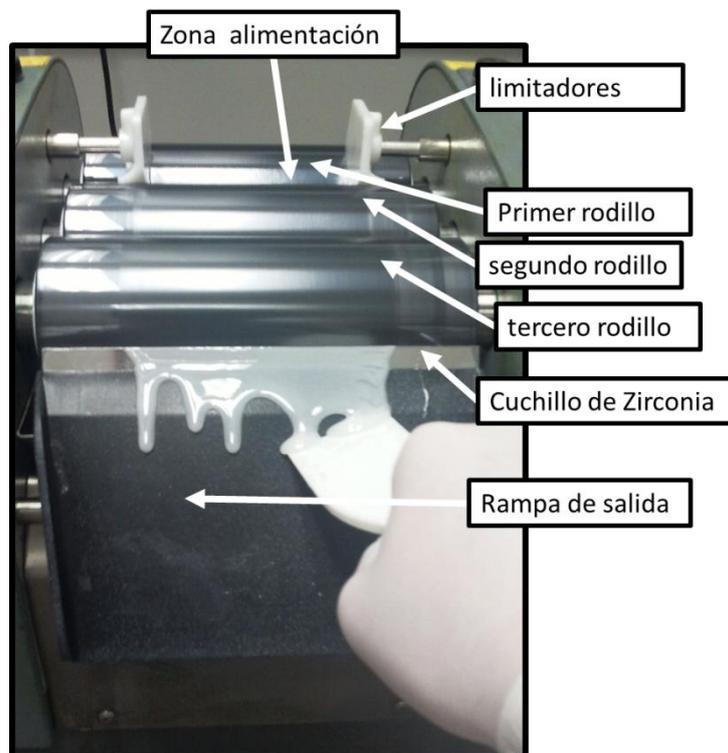
En este apartado se explican el método y los equipos empleados durante la preparación de las mezclas de pseudopolirrotaxanos en la matriz de DGEBA, así como el molde utilizado para preparar las probetas de ensayos del Análisis Termo-Mecano-Dinámico (DMTA).

### 2.4.1. Preparación de las mezclas: la calandra

Se emplea esta técnica para preparar las dispersiones de los pseudopolirrotaxanos en la matriz termoestable de DGEBA. La calandra que se usa es una **EXAKT 80E/250 de EXAKT Apparatebau GmbH & Co.KG**. La calandra dispone de tres rodillos de carburo de silicio y una cuchilla de dióxido de circonio (ver **figura 2.8.**). La preparación de las mezclas es realizada a temperatura ambiente, ya que no se usa el sistema de

calefacción de los rodillos, para evitar en la medida de lo posible la descomplejación de los pseudopolirrotaxanos en presencia de DGEBA.

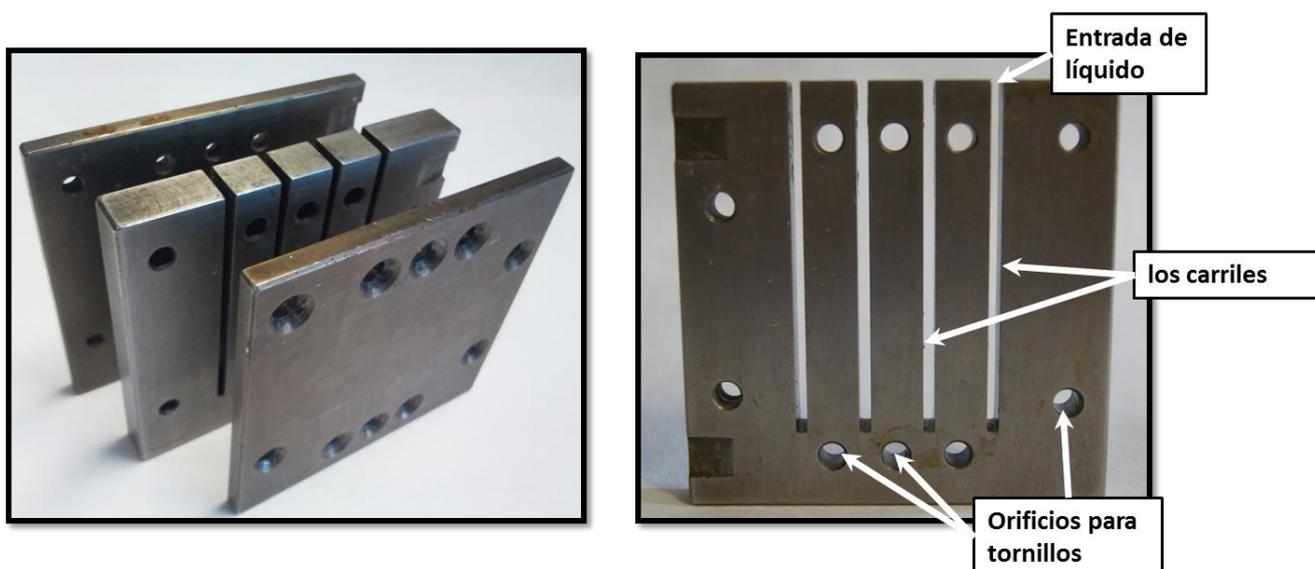
Conforme se va mezclando la resina y los nanorrefuerzos se va reduciendo la distancia entre los rodillos para tener una mezcla lo más homogéneamente posible, concretamente la distancia entre el primer rodillo y el segundo, se va reduciendo de 30  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , y la distancia entre el segundo rodillo y el tercero se va reduciendo de 20  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ . La distancia entre el primer rodillo y el segundo es mayor que la distancia entre el segundo y el tercero porque una vez los nanorrefuerzos estén dispersos, ya podemos reducir la distancia de los rodillos. La velocidad de giro de los rodillos es de 90 rpm para todas las mezclas. Con este sistema de molienda se preparan porcentajes comprendidos entre el 1,2 y el 11,4%. Todas las dispersiones una vez preparadas, son desgasificadas a vacío a 60  $^{\circ}\text{C}$ . Son translúcidas y completamente homogéneas. Como sistemas de referencia se pasa DGEBA puro, además de preparar dispersiones de los PDMS sin CDs en DGEBA en los mismos porcentajes.



**Figura 2.7.** Partes importantes de la Calandra

## 2.4.2. Preparación de las probetas

Para realizar los ensayos de DMTA con las probetas de matriz termoestable, se diseñó un molde de acero como se puede ver en la **Figura 2.8.**, el molde tiene 4 carriles, cada carril tiene un espesor de 2.10 mm, una anchura de 10 mm, y una longitud de 65 mm. El molde tiene tres placas, las cuales se unen mediante 10 tornillos atravesando los orificios de cada placa.



**Figura 2.8.** Molde utilizado para preparar 4 probetas de DMTA en la matriz termoestable

## 2.5. PREPARACION DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS EN MATRIZ TERMOPLASTICA

En este apartado se explica que equipos son usados durante la preparación de las mezclas de pseudopolirrotaxanos en la matriz termoplástica de PMMA, así como el procedimiento para utilizarlos. Posteriormente se explica cómo se preparan las probetas para realizar los ensayos de tracción.

### 2.5.1. Preparación de las mezclas

Durante la preparación las mezclas de pseudopolirrotaxanos en la matriz de PMMA, se han utilizado dos equipos: MEZCLADORA y MICRO-EXTRUSORA.

### 2.5.1.1. Mezcladora

Se emplea esta técnica para preparar las dispersiones de los pseudopolirrotaxanos y sus correspondientes polímeros en la matriz termoplástica de PMMA. El equipo usado es una **HAAKE Rheomix de Thermo Scientific** (*Thermo Electron Corporation, Hamburgo, Alemania*). Previo a su uso, para eliminar posibles impurezas que contaminaran las mezclas a preparar, se procede a la limpieza de los rotores y la cámara de la mezcladora con una mezcla de parafina y polietileno (50/50 (w/w)), a una temperatura de 170 °C durante 30 minutos. Esa misma mezcla fue usada para la limpieza de los rotores y la cámara, cada vez que se prepara una mezcla con un nanorrefuerzo de distinta naturaleza. En la **figura 2.9.**, se muestran las partes más importantes de la mezcladora.



**Figura 2.9.** Partes importantes de la mezcladora utilizada

En todos los casos, la temperatura de procesamiento de las mezclas de pseudopolirrotaxanos y PMMA, es de 170 °C, que está 60 °C por encima de la Tg de PMMA (previamente determinado por DSC, su valor es aproximadamente 110 °C). Aunque la temperatura de procesamiento de PMMA puede llegar a 225 °C, para evitar la degradación de los pseudopolirrotaxanos, se ha aplicado 170 °C.

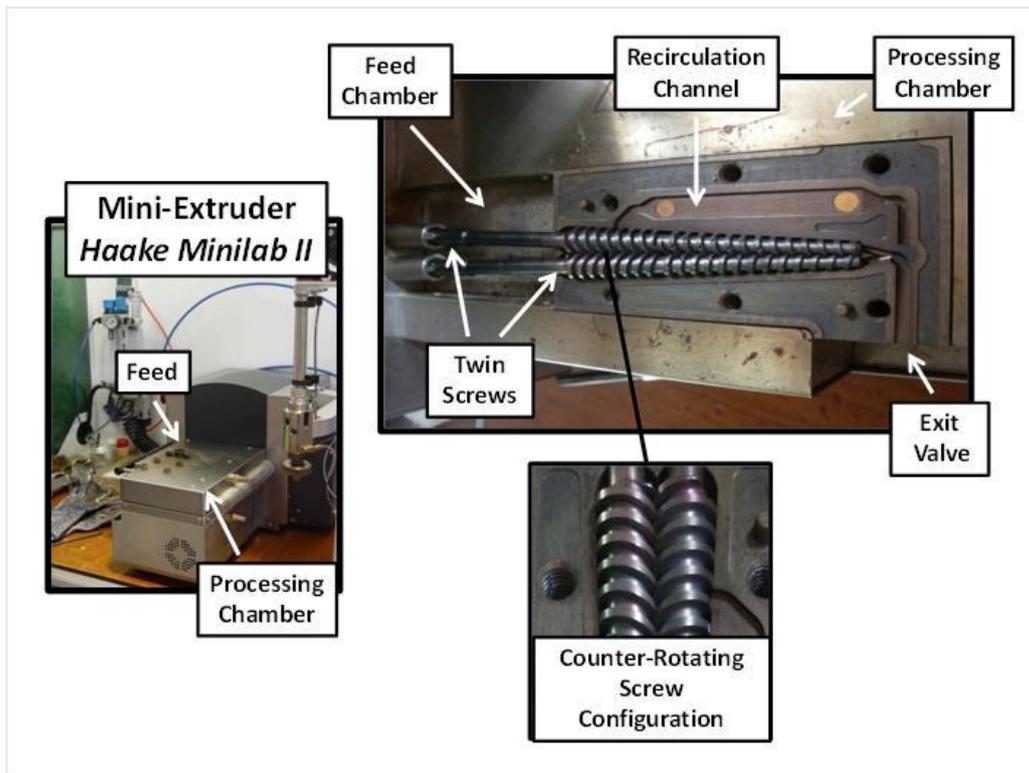
El tiempo total empleado en cada una es de 40 minutos. Se pesan un total de 6 gramos. Los porcentajes preparados son 1, 5 y 10 % (w/w). Como sistema de referencia es

pasado el PMMA en las mismas condiciones sin añadir refuerzo y con los polímeros PDMS-1k y 27k en los mismos porcentajes.

#### 2.5.1.2. Micro-extrusora

Se empleó la micro-extrusora para conseguir una mejor homogeneización de las mezclas de pseudopolirrotaxanos y PMMA en los distintos porcentajes, una vez preparadas por la mezcladora. Se elige este sistema de molienda porque requiere utilizar sólo una pequeña cantidad de muestra de tan sólo 5 g (7 cm<sup>3</sup>), la cual es ideal siempre y cuando se preparen cantidades a pequeña escala como por ejemplo en nanocomposites [[Covas 2004](#)].

Se usa una **micro-extrusora de doble husillo Haake Minilab II de Thermo Scientific** (Thermo Electron Corporation, Hamburgo, Alemania). El sistema consta de una cámara con doble husillo cónico que permite el uso de caudales muy pequeños. Los husillos funcionan en *modo contra-rotatorio* (ver **figura 2.10.**), ya que así se minimiza el tiempo de residencia tanto de las matrices como de los nanorrefuerzos en el interior de la cámara [[Strong 1996](#)] y se consigue evitar una eventual degradación térmica de todos los componentes y se consiguen buenas dispersiones del nanorrefuerzo en el material [[Gorga 2004](#)]. En ningún caso se produjo la recirculación de la muestra para todas las dispersiones preparadas.

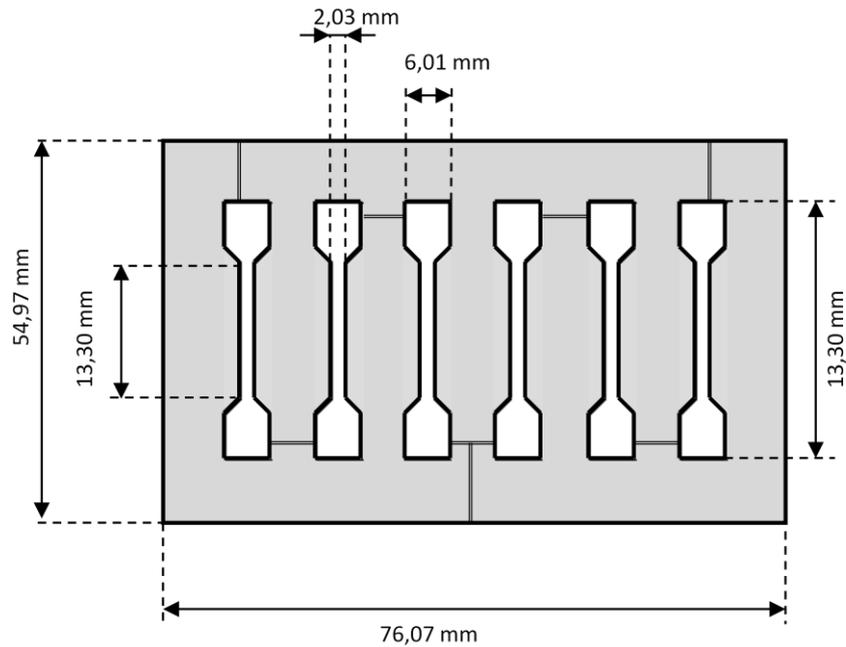


**Figura 2.10.** Micro-extrusora Haake Minilab II donde se detallan las partes de la cámara de procesado.

La temperatura de procesado de todas las mezclas fue de 190 °C y la velocidad de giro de los husillos es de 40 r.p.m. Todas las mezclas antes de reprocesarlas por la micro-extrusora, son previamente secadas a vacío durante un día a 80 °C, para eliminar cualquier resto de humedad que genere posteriormente burbujas.

### 2.5.2. Preparación de las probetas: Prensa de platos calientes

Se diseñó un molde con probetas en forma de hueso (ver **figura 2.11.**), para realizar los ensayos de tracción con las probetas de matriz termoplástica. El molde es de acero inoxidable con 6 carriles, tiene un espesor de 1.00 mm. Cada carril tiene los extremos anchos y la parte central estrecha. Los extremos tienen una anchura de 6,01 mm, que está diseñado para ser sujetados por las mordazas, y la parte central tiene una anchura de 2.04 mm, y una longitud de 13.30 mm. Ambas caras y todos los carriles del molde están pulidas a espejo, y los sumideros hacen posible que el material fluya de uno a otro carril y también hacia el exterior del molde.



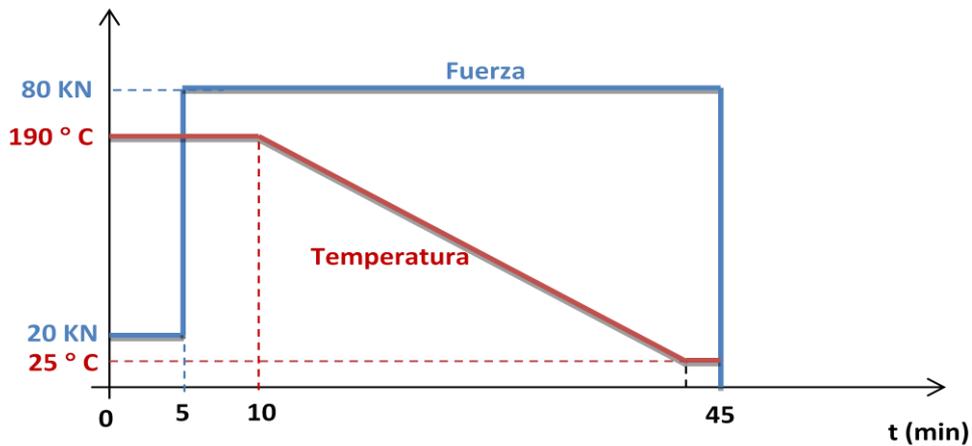
**Figura 2.11.** Molde utilizado para preparar probetas en matriz termoplástica con 6 carriles en forma de hueso

El moldeo por compresión básicamente consiste en dar forma a un material mediante la acción combinada de presión y temperatura en el interior de un molde. Se usa la **Prensa de Platos Calientes** para preparar las probetas de las mezclas de los pseudopolirrotaxanos en matriz termoplástica de PMMA, que previamente son preparadas con la mezcladora y posteriormente con la micro-extrusora. La prensa utilizada es una **Laboratory Press TP400** (Fontjine Grotnes B.V.).

Esta prensa consta de dos placas metálicas parejas con calefacción eléctrica. Para realizar el moldeo, sobre el plato inferior, se coloca el molde. A continuación se añade el termoplástico, en la cantidad adecuada, ya que cantidades inferiores a la capacidad del molde puede generar probetas porosas con baja densidad y malas propiedades mecánicas y un exceso de cantidad conduciría a demasiadas rebabas.

Posteriormente se calienta todo el conjunto hasta la temperatura a la cual pueda empezar a fluir el termoplástico, que en este caso es de 190 °C. Seguidamente se aplica una mínima presión de 20 kN durante unos 5 minutos, a las dos placas consiguiendo que el termoplástico rellene bien todas las cavidades que hayan quedado en el interior del molde, y se homogenice la temperatura en ambas caras del molde. A partir de este punto se procede a dar la máxima presión para preparar las probetas que es de 80 kN.

Todo el proceso dura 40 minutos, repartidos en 5 minutos donde se va realizando un isoterma y 35 minutos donde progresivamente se va enfriando con agua lentamente el molde hasta temperatura ambiente, para conseguir desmoldear la pieza preparada (ver **figura 2.12.**).



**Figura 2.12.** Diagrama de fuerza y temperatura respecto al tiempo en la prensa de platos calientes

Previamente antes de usar los hilos provenientes de la micro-extrusora, es necesaria la eliminación de todas las burbujas generadas en las mezclas, mediante la preparación de filmes a partir de esas mezclas. En este caso, se fundió parte del material a 190 °C y posteriormente se aplicó una presión de 70 kN durante 20 minutos. Los filmes obtenidos posteriormente son cortados criogénicamente con ayuda del nitrógeno líquido, en pequeños trozos. A continuación, esos trozos son secados a vacío durante un mínimo de 48 horas y a 80 °C, para eliminar cualquier resto de humedad que pudiera posteriormente generar burbujas durante el moldeo por compresión en los moldes diseñados.

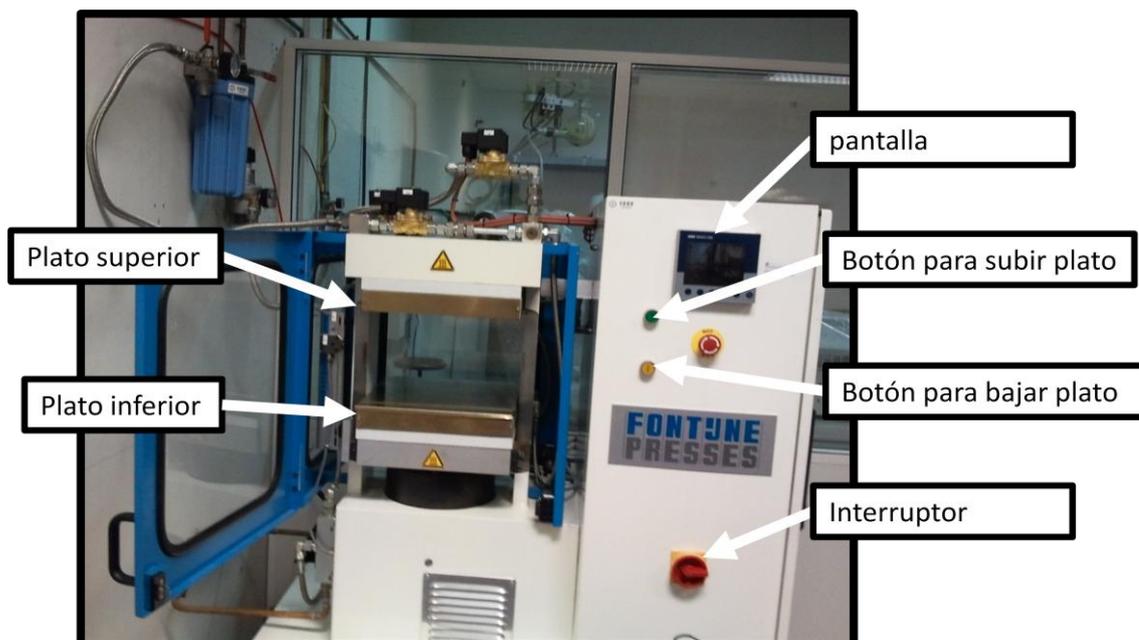


Figura 2.13. Prensa de Platos Calientes

## 2.6. MÉTODOS Y TÉCNICAS

A continuación se detallan los métodos y técnicas de caracterizaciones utilizadas para caracterizar los pseudopolirrotaxanos sintetizados, así como las empleadas para estudiar la morfología de los materiales así como sus propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas de las probetas.

### 2.6.1 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Las caracterizaciones realizadas para polímeros por  $^1\text{H}$ -RMN [Bovey 1982, Cowie 2008], se convierten aquí en la técnica más eficaz a la hora de determinar la estequiometría y composición de cada pseudopolirrotaxano [Harada 1993a, Wenz 2006].

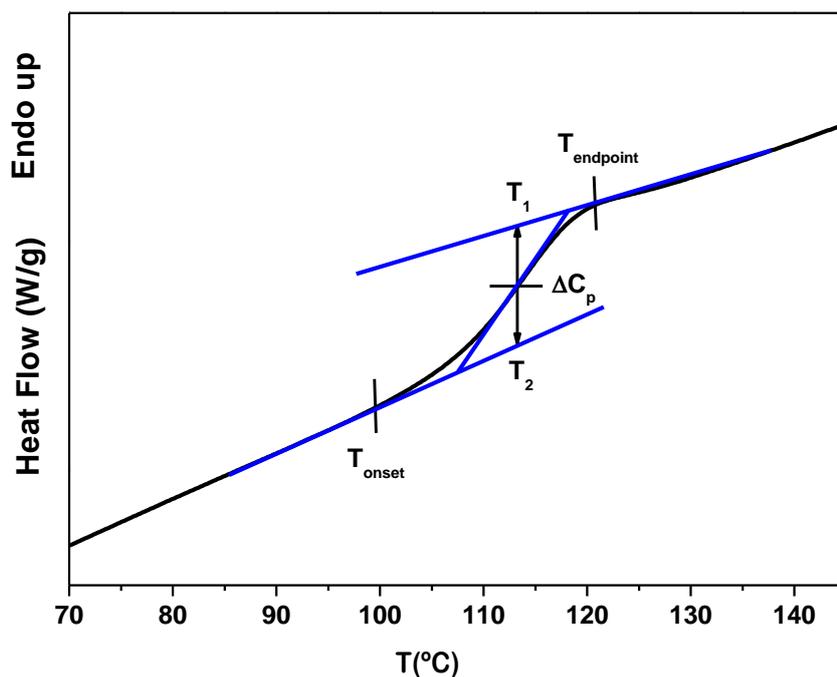
Para la caracterización de los pseudopolirrotaxanos basados en PDMS y  $\gamma$ -CD, los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN son registrados en un *Bruker Avance DPX 500 MHz*, a temperatura ambiente y usando como disolvente Piridina- $^5\text{d}$ . Todas las señales son referenciadas a las señales del disolvente, las cuales aparecen a 8.70, 7.57 y 7.20 ppm aproximadamente.

## 2.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica se emplea para determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el cambio en la capacidad calorífica a presión constante ( $\Delta C_p$ ) asociado a la transición así como la homogeneidad [Prolongo 2003, Zheng 1997] de cada dispersión preparada para todas las mezclas de los pseudopolirrotaxanos tanto en matriz termoplástica como en matriz termoestable, así mismo para realizar curados dinámicos de las mezclas de los pseudopolirrotaxanos en DGEBA curadas con DDS.

Para realizarlo se emplea un **DSC Mettler Toledo 822** equipado con un sistema de refrigeración con Nitrógeno líquido que permite realizar barridos a temperaturas bajas. El equipo es calibrado con patrones de Indio y Zinc. Todas las medidas se realizaron en atmósfera de Nitrógeno y las muestras son colocadas en cápsulas selladas de aluminio de capacidad 40  $\mu$ L, conteniendo cada una un peso aproximado de la muestra entre 8 y 15 mg. Como referencia se usa una cápsula de aluminio vacía y sellada.

La  $T_g$  es determinada en todos los casos en el segundo barrido térmico empleado. En la evaluación de la  $T_g$  se sigue el criterio del punto medio de la transición, es decir, la  $T_g$  se calcula a la mitad de la altura del incremento en la capacidad calorífica ( $\frac{1}{2} \Delta C_p$ ), tal y como se observa en la **figura 2.14.**, para el barrido de una resina epoxi curada con m-XDA en relación estequiométrica epoxi/amina próxima a uno:



**Figura 2.14.** DSC para la resina DGEBA 377 curada con m-XDA donde se aprecia cómo se determina la  $T_g$

Para determinar la homogeneidad de las mezclas preparadas en resina termoestable se realiza el siguiente barrido, llevando desde  $-100\text{ °C}$  hasta  $90\text{ °C}$  a  $10\text{ °C/min}$ . Para determinar la  $T_g$  el barrido se llevó desde  $25\text{ °C}$  hasta  $180\text{ °C}$  para las muestras curadas con m-XDA y desde  $25\text{ °C}$  hasta  $250\text{ °C}$  para las muestras curadas con DDS, siendo todos los barridos a  $10\text{ °C/min}$ . Para realizar los curados dinámicos, se realiza un barrido desde  $50\text{ °C}$  hasta  $320\text{ °C}$  a una velocidad de  $10\text{ °C/min}$ .

En el caso de las mezclas en matriz termoplástica se realizó el barrido desde  $25\text{ °C}$  hasta  $160\text{ °C}$ , a  $10\text{ °C/min}$ .

### 2.6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica es utilizada para estudiar la estabilidad térmica de todos los complejos de inclusión sintetizados [Huang 1999, Uyar 2005a y 2005b] y de las mezclas con dichos complejos de inclusión tanto en las matrices termoestables como en las matrices termoplásticas. Los termogramas se realizan en la termobalanza STA 6000 System de Perkin Elmer.

Esta técnica mide continuamente el peso de las muestras en función de la temperatura, mientras que la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento [Albella 1993]. Los barridos se realizan en condiciones dinámicas, usando una velocidad de 15 °C/min, bajo una atmósfera de aire (40 mL/min) para la purga para realizar los termogramas en condiciones oxidativas. Las muestras correspondientes a todos los complejos de inclusión, son secadas a vacío durante un día a 80 °C para eliminar toda el agua que pudieran retener absorbidas y los barridos se registran previo paso isoterma a 50 °C durante 5 minutos, desde 50 °C hasta 800 °C para las PPRs y mezclas de matrices termoestables y 50 °C hasta 600 °C para las mezclas de matrices termoplásticas.

#### 2.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se emplea esta técnica para estudiar la microestructura de la superficie de fractura de todas las probetas tanto de matriz termoestable como de matriz termoplástica. El equipo utilizado en este trabajo es un **Philips XL30**. El voltaje utilizado es de 10 kV.

Antes del uso, todas las muestras son fracturadas criogénicamente. Posteriormente la superficie del corte es cubierta por una capa de oro para darle a la muestra propiedades conductoras.

En la **figura 2.15** se muestra los principales componentes del SEM, en el que un haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el números de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódico para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz de electrones que proviene del detector como el foco (TRC) son barridos de forma similar a la de un receptor de televisión dando lugar a la imagen ampliada, cuya resolución alcanza entre 50 y 20 Å [Albella 1993].

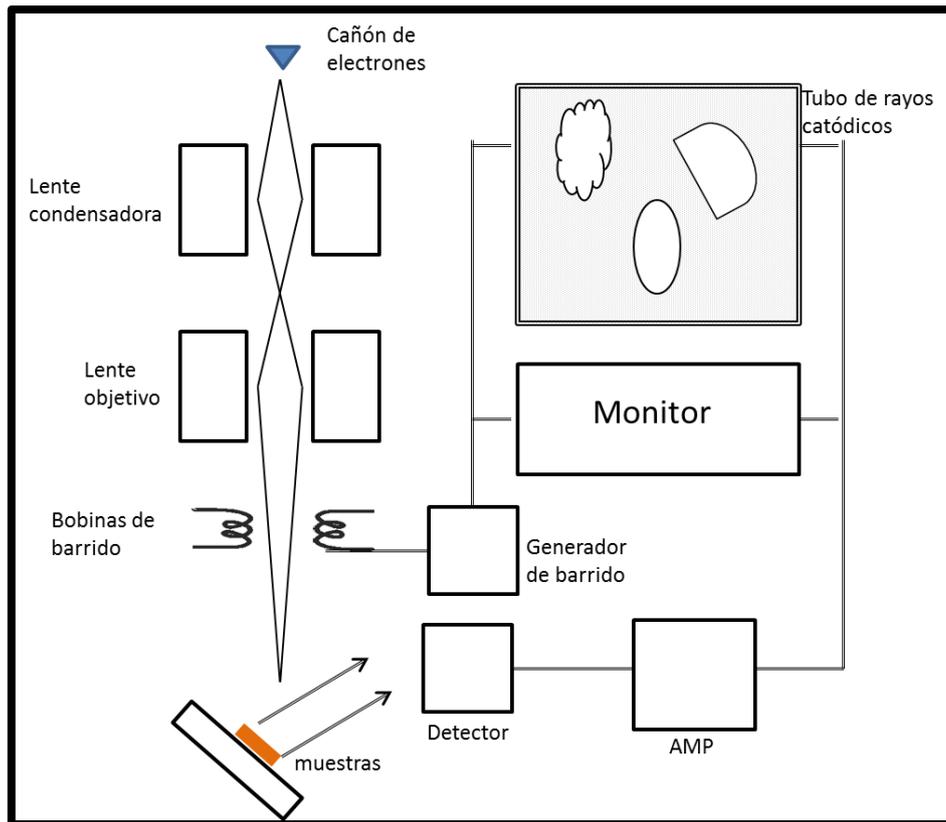


Figura 2.15. Esquema de un microscopio electrónico de barrido

### 2.6.5 Análisis Termo-Mecano-Dinámico (DMTA)

Se emplea esta técnica para estudiar las propiedades termo mecano dinámicas de las probetas de pseudopolirrotaxanos en matriz termoestable. Además permite determinar la temperatura de transición de vítrea  $T_g$ , y por tanto el proceso de relajación de nuestro polímero. La máquina empleada en este trabajo es un **DMA Q800** de TA Instrument.

Las propiedades dinamomecánicas de un material viscoelástico se puede describir con el módulo complejo:  $E^*(\omega, T) = \frac{\sigma}{\epsilon} = E'(\omega, T) + iE''(\omega, T)$ .

El **módulo complejo** es una medida de resistencia de materiales que opone a la deformación, que incluye dos partes: **E'** es el **módulo de almacenamiento o módulo de Young**, que refleja la respuesta elástica del material, y viene a ser una medida de la energía que puede recuperarse de la deformación producida en el material, y **E''** es el

**módulo de pérdida**, que refleja la energía que se pierde durante la deformación por fricción y movimiento internos de los átomos y que no puede recuperarse. Los 3 módulos anteriores son una función de la frecuencia y de la temperatura. El cociente entre  $E''$  y  $E'$  se llama **tangente de pérdida**,  $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ . El equipo DMTA proporciona las medidas de  $E'$ ,  $E''$ , y  $\tan \delta$ .

En este trabajo, se aplica el modo de single cantiléver con un ensayo de multifrecuencias (0.5, 1, 2, 5 y 10 Hz) y deformación controlada. La temperatura varió desde -110 °C hasta 240 °C con una velocidad de 1°C/min. El coeficiente de Poisson fue de 0.4, y la fuerza de torque es de 10 in ·lbs.

### 2.6.6 Maquina de Ensayos de Tracción

Se emplea esta técnica para estudiar las propiedades mecánicas de las probetas de pseudopolirrotaxanos en la matriz termoplástica. El equipo que se utiliza en este trabajo es un **AG – 1 de Shimadzu** (ver **figura 2.17**).

Se estudian las tres zonas del ensayo, que son zona elástica, zona plástica y la zona de estricción.

Zona elástica (tramo OP en la **figura 2.16**): es la zona de la deformación elástica, quiere decir, si se retira la carga aplicada, la probeta recupera su longitud inicial. La pendiente  $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$  se conoce como **módulo de Young E**, en este tramo del ensayo se cumple LA ley de Hooke,

$$\sigma = E\varepsilon$$

La tensión que produzca un deformación plástico de 0.002 es conocida como el **límite elástico  $\sigma_y$**  [Callister 1998].

La zona plástica llega hasta la tensión máxima de tracción, que se conoce como la **resistencia a la tracción  $\sigma_R$** . Llegado a un punto que la sección de la probeta empieza a reducir hasta el punto de rotura, que es conocido como la **tensión de rotura**.

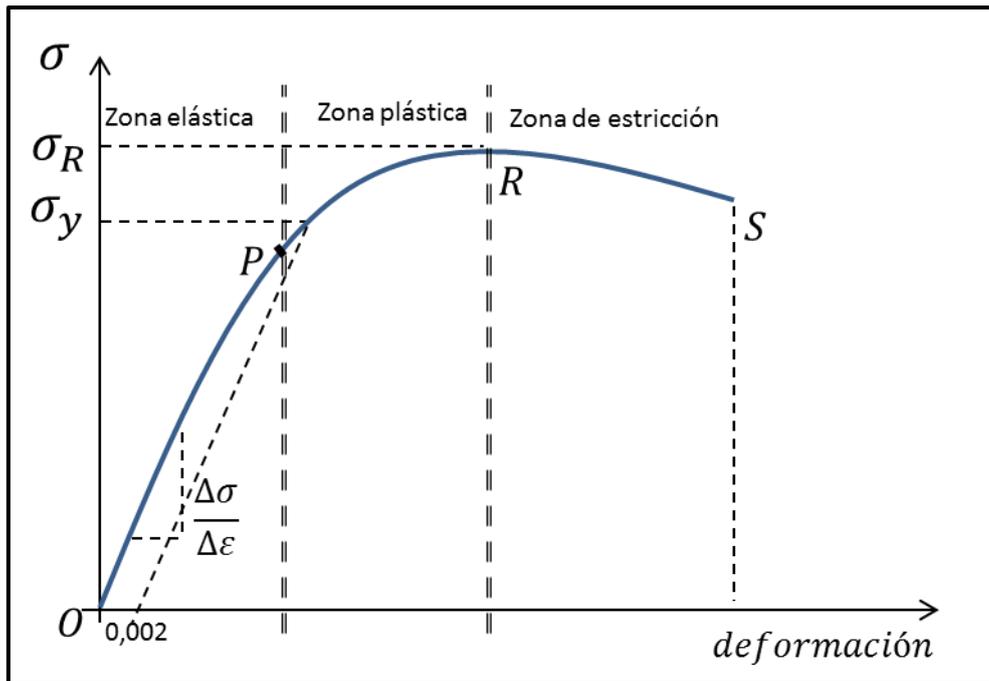


Figura 2.16 Curva de tensión deformación en el ensayo de tracción

También se estudia la **ductilidad** de las probetas, que es una medida del grado de deformación plástica que puede ser soportado hasta la fractura, que puede expresarse cuantitativamente como *alargamiento porcentual*, o bien mediante el porcentaje de reducción de área, en este trabajo se estudia el alargamiento porcentual, que se define como:

$$\%EL = \left( \frac{l_f - l_o}{l_o} \right) \times 100$$

Donde  $l_f$  es la longitud en el momento de la fractura, y el  $l_o$  es la longitud de la probeta original.

El equipo proporciona los datos de las fuerzas aplicadas durante el ensayo y los alargamientos producidos correspondientes. Posteriormente con estos datos, se calculan las tensiones y las deformaciones, y se obtiene la curva de tensión deformación, con la que se evalúan los parámetros cuantitativamente.



Figura 2.17 Equipo AG-1 de Shimadzu para realizar los ensayos de tracción

### 2.6.7. Liofilizador

Se emplea el **liofilizador** para eliminar toda el agua adsorbida por las CDs durante la síntesis de pseudopolirrotaxanos, ya que el disolvente empleado es agua. El equipo es un Liofilizador de *Hucoa Erlöss*.

Para separarlo del agua es necesario dispersar en la mínima cantidad de agua posible, del pseudopolirrotaxano en un matraz y congelarlo con nitrógeno líquido hasta que solidifique la dispersión. Posteriormente se coloca en el liofilizador y a la temperatura de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a una presión reducida de entre 0.2 y 0.3 mbar, progresivamente se va sublimando el agua, quedando finalmente un sólido blanco y fino. Todo el proceso dura entre 24 y 48 horas.



Figura 2.18. Liofilizador con un matraz con dispersión de pseudopolirrotaxano en agua

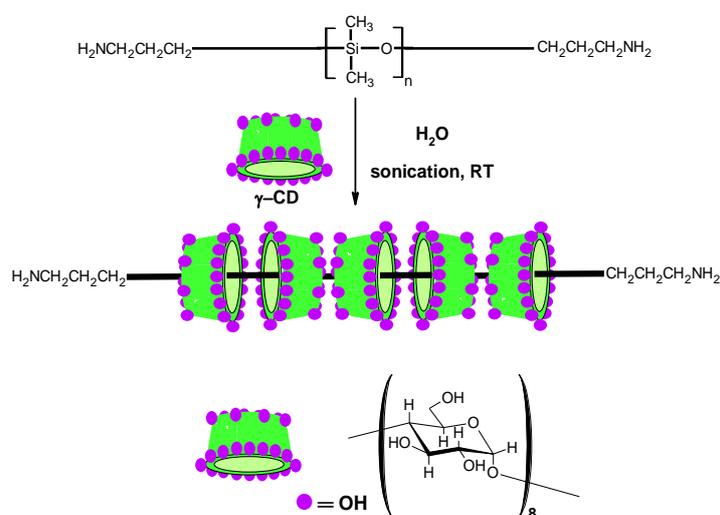


## **Capítulo 3 Experimental**

### 3.1 SÍNTESIS DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS BASADOS EN PDMS Y $\gamma$ -CD

Para llevar a cabo la síntesis de los Pseudopolirrotaxanos basados en PDMS y  $\gamma$ -CD, se ha seguido el procedimiento recogido en la literatura [Okumura 2001 y 2003]:

A una disolución acuosa saturada de  $\gamma$ -CD, se le añade la cantidad correspondiente de PDMS, siempre en la base de mantener un exceso de ciclodextrina en el medio para favorecer la formación del complejo. No obstante debido a la naturaleza hidrofóbica del PDMS, se hace necesario usar el baño de ultrasonidos para favorecer que el polímero se abriera lo más posible y poder formar el complejo de inclusión. Por tanto la disolución acuosa transparente de  $\gamma$ -CD con PDMS es introducida en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos, al cabo de los cuales se observa la aparición de turbidez en el medio, lo que indicaba la formación de complejo, en forma de un precipitado blanco. A continuación, se deja agitando la disolución durante toda la noche a temperatura ambiente. Posteriormente el sólido en suspensión, se recoge por centrifugación. Se lava una vez con 80 mL de THF, con el fin de eliminar todo el PDMS que hubiera quedado libre. Se vuelve a centrifugar y el sólido se lava 3 x 80 mL de agua con el fin de eliminar todas las ciclodextrinas libres. Por último se liofiliza el sólido, obteniendo finalmente un polvo de color blanco. En la **figura 3.1.**, se encuentra el esquema de esta síntesis:



**Figura 3.1.** Esquema de la síntesis de un pseudopolirrotaxano basado en PDMS y  $\gamma$ -CD

En la **tabla 3.1.**, se detallan las cantidades utilizadas en cada una de las síntesis realizadas:

**Tabla 3.1** Cantidades empleadas y obtenidas de pseudopolirrotaxanos en síntesis

Pseudopolirrotaxano	PDMS	$\gamma$ -CD	m (g) obtenida
PPR-1k	3.22 g	58 g	23.197
	3.22 mmol	44.7 mmol	
PPR-27k	0.25 g	4.64 g	1.3763 <sup>(*)</sup>
	9.26 mmol	3.58 mmol	

(\*) Esta síntesis fue necesaria repetirla 6 veces para obtener más cantidad con la que trabajar

## 3.2 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE MATRIZ TERMOESTABLE

En este apartado se explica cómo se han ido preparando los materiales nanoestructurados de matriz termoestable. Para eso se preparan mezclas a distintos porcentajes con los dos tipos de pseudopolirrotaxano y sus correspondientes polímeros libres. Así mismo se realiza la evaluación de la homogeneidad de las mezclas y su posterior curado.

### 3.2.1. Preparación de las Mezclas

A la hora de preparar las mezclas, como la matriz termoestable a usar es DGEBA, se usa como sistema de dispersión la calandra, cuyo funcionamiento y condiciones ya se explicaron en el **apartado 2.4.1.** Cabe destacar que todas las mezclas fueron preparadas a temperatura ambiente, para evitar en la medida de lo posible la descomplejación de los pseudopolirrotaxanos. En la **tabla 3.2.**, se recogen los porcentajes preparados así como las cantidades pesadas en cada caso:

**Tabla 3.2.** *Tabla que recoge las cantidades pesadas para cada mezcla preparada*

Muestra	% (w/w)	m (g) refuerzo	m (g) DGEBA	Aspecto
DGEBA	---	---	15	Homogénea y translúcida
PDMS-1k	1.2	0.2474	20.36	Homogénea y translúcida
	5.8	1.2980	21.08	Homogénea y translúcida
	11.4	2.5931	20.15	Homogénea y translúcida
PDMS-27k	1.2	0.2587	21.30	Homogénea y translúcida
	5.8	1.2976	21.07	Homogénea y translúcida
	11.4	2.5664	19.95	Homogénea y translúcida
PPR-1k	1.2	0.2466	20.3	Homogénea y translúcida
	5.8	1.7200	24.4	Homogénea y translúcida
	11.4	2.5700	20	Homogénea y translúcida
PPR-27k	1.2	0.2162	17.8	Homogénea y translúcida
	5.8	0.9605	15.6	Homogénea y translúcida
	11.4	2.5772	20.0	Homogénea y translúcida

Todas las mezclas obtenidas son homogéneas y completamente translúcidas desde un punto de vista macroscópico. Posteriormente, es necesario desgasificarlas a 60 °C durante 2 horas, ya que en el propio proceso de mezclado se generan burbujas. Finalmente todas las mezclas adquieren un aspecto homogéneo con un color blanco.

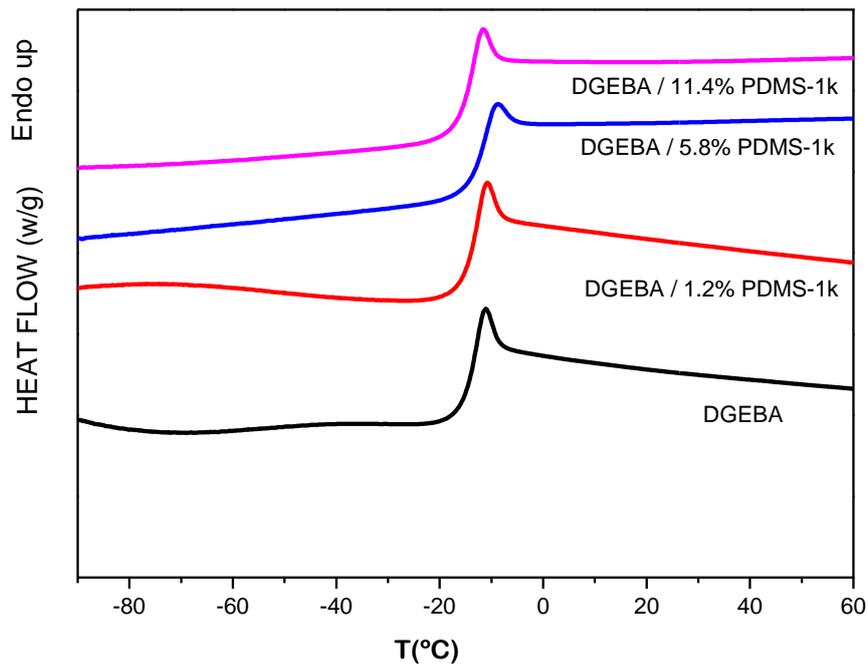
Conforme se preparan las mezclas, deben ser utilizados, ya que sino al cabo de una semana se desmejoran las dispersiones. En el caso de las mezclas con PDMS libre, se observa una separación de fases por la baja miscibilidad de ambos componentes [[Paul 2011](#), [Lakshmi 2010](#)].



**Figura 3.2** Mezcla de DGEBA con un 5.8% de PDMS-1k recién preparada y pasada una semana

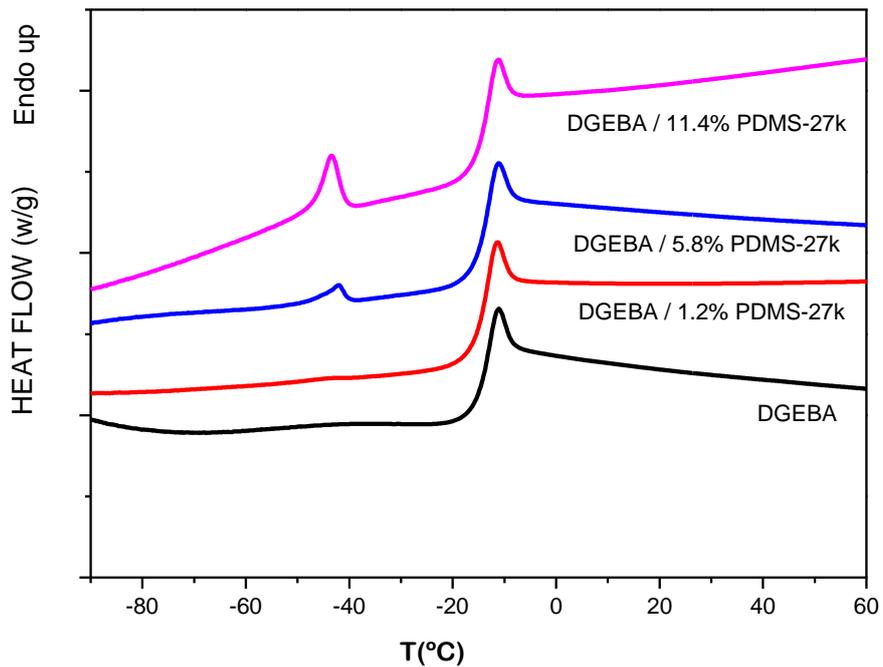
No obstante para confirmar la homogeneidad de las mezclas preparadas, se realizan unos barridos térmicos mediante DSC. El criterio a seguir consiste en si se observan dos o más Tg, se considera que la mezcla no es homogénea [Prolongo 2003, Zheng 1997]. Se realizan para cada una de las muestras dos barridos desde -100 °C hasta 90 °C a una velocidad de 10 °C/min. Finalmente se evalúa la homogeneidad de las mezclas en el segundo barrido térmico.

Como se muestra en la **figura 3.3**, en las mezclas de DGEBA con PDMS-1k, solamente se observa una Tg, pero en este caso la no existencia de 2 Tg's en el segundo barrido no quiere decir que el PDMS-1k sea miscible con DGEBA ya que como se puede ver en la **figura 3.2.**, la mezcla no es estable, ya que se observa la separación de fases macroscópicamente al cabo del tiempo.



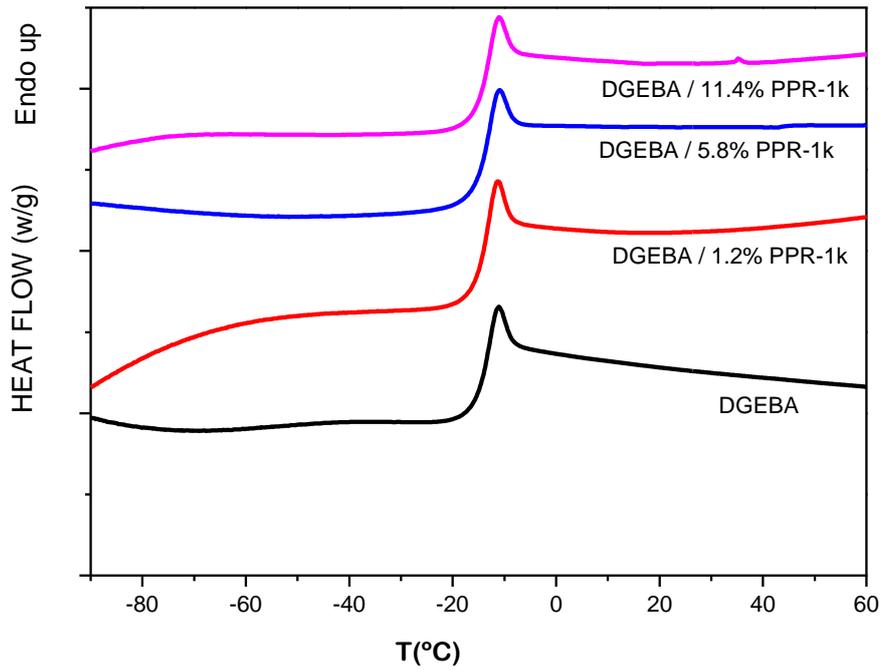
**Figura 3.3** Termograma correspondiente al *segundo barrido* realizado en las mezclas de DGEBA con PDMS-1k a diferentes porcentajes.

En cambio, todas las mezclas de DGEBA con el polímero de más alto peso molecular (PDMS-27k), que en principio desde un punto de vista macroscópico, aparentan homogéneas, han resultado no serlo (ver **figura 3.4**). Podemos ver que conforme va aumentando el porcentaje de PDMS-27k, la aparición de un segundo pico a unos -45 °C, confirma al igual que otros resultados reportados en la literatura que el PDMS es inmisible con el DGEBA. La conclusión que se puede sacar es que para los PDMS, al aumentar su peso molecular, la miscibilidad en DGEBA es baja [[Higgins 2009](#), [Wolf 1985](#)].

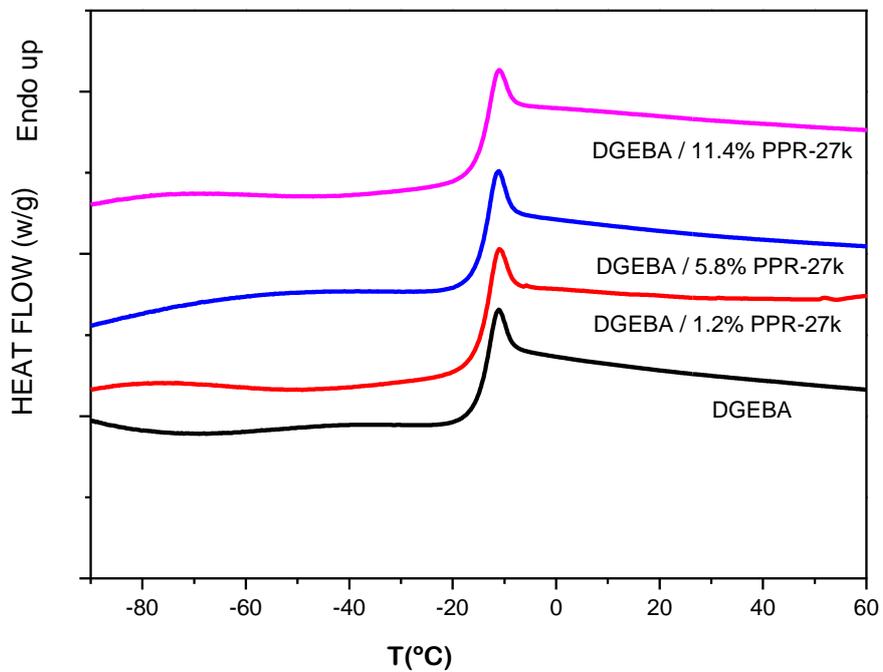


**Figura 3.4** Termograma correspondiente al *segundo barrido realizado* en las mezclas de DGEBA con PDMS-27k a diferentes porcentajes.

Por el contrario, cuando el PDMS forma complejo con las ciclodextrinas, de alguna forma la presencia de las mismas enmascara el esqueleto siloxánico, de manera que al observar los barridos térmicos para las muestras de PPR-1k y PPR-27k, se puede llegar a concluir que todas las muestras son homogéneas, independientemente del peso molecular del PPR y del porcentaje preparado, tal y cómo se pueden observar en las **figuras 3.5** y **3.6**. Esto se debe al que los grupos 'OH' de la ciclodextrina podrían compatibilizar el sistema, haciendo que toda la mezcla se comporte como una única fase [Cao 1989, Al-Rawajfeh 2006].



**Figura 3.5** Termograma correspondiente al *segundo barrido* realizado en las mezclas de DGEBA con PPR-1k a diferentes porcentajes.



**Figura 3.5.** Termograma correspondiente al *segundo barrido* realizado en las mezclas de DGEBA con PPR-27k a diferentes porcentajes.

### 3.2.2 Preparación de probetas de DGEBA / amina / pseudopolirrotaxano

En este apartado se explica la preparación de las probetas para los ensayos termomecano-dinámicos. El procedimiento a seguir fue la obtención de la probeta *in situ* curando la resina con dos aminas diferentes m-XDA y DDS.

#### 3.2.2.1 Curado con m-XDA

En primer lugar, se elige la amina alifática, m-XDA, como agente de curado, ya que su curado con la resina epoxi se realiza a temperaturas moderadas. Se pesan las cantidades estequiométricas epoxi/amina necesarias para preparar las probetas en el molde de DMTA (ver **figura 2.11.**), el cual previamente se trata con el agente desmoldeante. El protocolo de curado consiste en un isoterma a 80 °C durante 90 minutos más un postcurado de 130 °C durante 30 minutos [*Pascault 2002*].

##### a) Porcentajes de las mezclas preparadas

Se pesaron las cantidades estequiométricas necesarias para preparar 4 probetas de DMTA por cada dispersión preparada. En total se necesitaron alrededor de 8 g de mezcla.

Las cantidades estequiométricas pesadas de las mezclas de DGEBA y m-XDA, son tales de manera que la estequiometría epoxi/amina sea lo más próxima a la unidad. En la **tabla 3.3.**, se recogen los porcentajes de mezclas preparadas. En las ecuaciones (1),(2), se muestran cómo se calcula los pesos equivalentes reales de DGEBA debido a la presencia de los refuerzos:

$$n_{ee \text{ real}} = \frac{100-x}{188.5 \text{ g/ee}} \quad (1)$$

$$P_{ee \text{ real}} = \frac{100\text{g}}{n_{ee \text{ real}}} \quad (2)$$

Donde  $n_{ee \text{ real}}$  es el número equivalente de epoxi real,  $x$  es el porcentaje de nanorrefuerzos en DGEBA,  $P_{ee \text{ real}}$  es el peso equivalente de epoxi real cuando el DGEBA mezcla con nanorrefuerzos.

**Tabla 3.3.** *Tabla que recoge los porcentajes de mezcla con PPR*

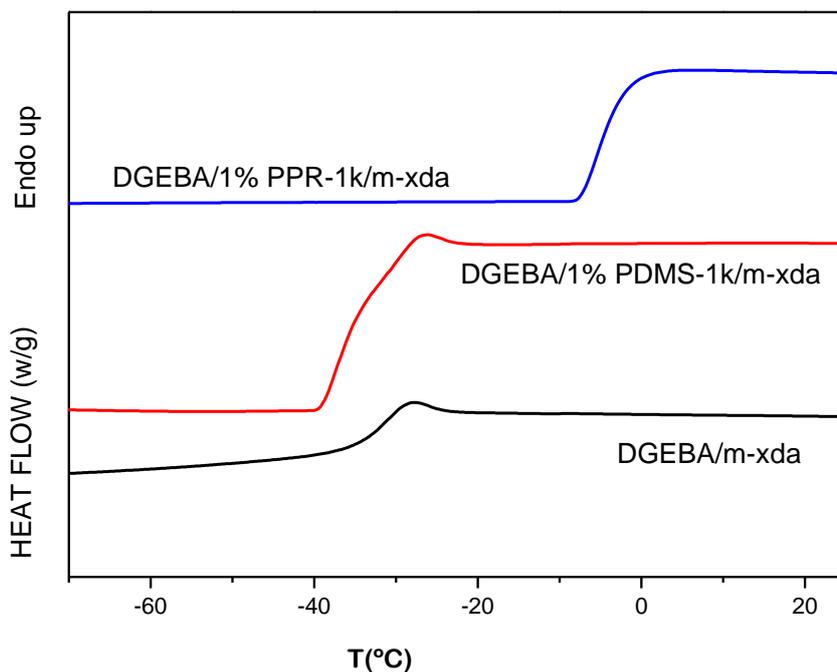
Muestra	DGEBA	PPR-1k	PPR-1k	PPR-27k
%(w/w) final	--	1,0%	5,0%	1,0%

Se agita la mezcla vigorosamente para homogeneizar y tiene que ser desagsificada para eliminar por completo las burbujas formadas por la agitación y que pueden deteriorar y mermar las propiedades del material final.

La mezcla se divide en tres partes, una pequeña cantidad de 15 mg en otra cápsula de aluminio y así realizar in situ un barrido térmico de la muestra y determinar cómo se comporta en las primeras etapas del curado con la amina en la matriz, y determinar si pudiera haber una eventual separación en fases. Otros 15 mg, se apartan para curar por un lado la mezcla en una cápsula de aluminio, y medir posteriormente su temperatura de transición vítrea. El resto de la mezcla se usa para preparar las probetas de DMTA.

**b) Barridos térmicos de las mezclas en las primeras etapas del curado**

Para determinar si la presencia de la m-XDA en el momento de mezclarla con la dispersión de los pseudopolirrotaxanos en DGEBA, podría generar una eventual separación en fases, se estudia su miscibilidad por DSC. Se realizaron barridos térmicos desde -100 °C hasta 90 °C a la velocidad de 15 °C/min. El gráfico muestra el primer barrido para cada una de las muestras ensayadas.

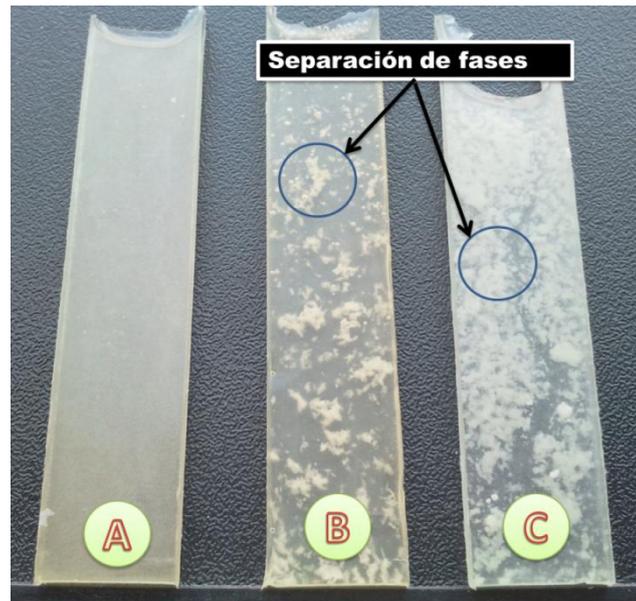


**Figura 3.6** Termograma del primer barrido de DGEBA/ m-XDA con PDMS-1K y PPR-1K al 1% (w/w)

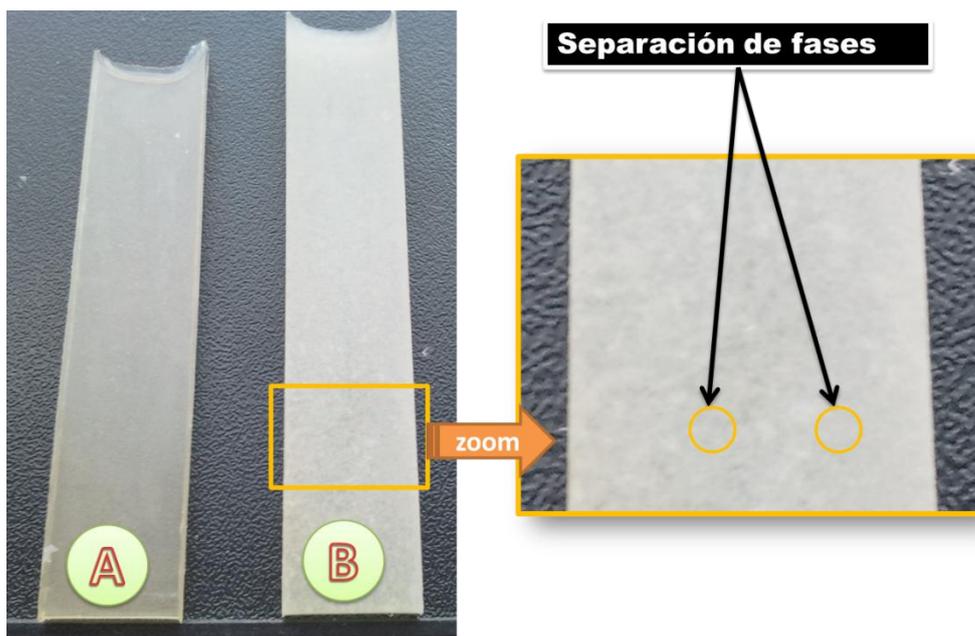
Los termogramas de la **figura 3.6.**, muestran que las mezcla DGEBA/ m-XDA/ 1% PPR-1k de partida es homogénea, pero en DGEBA/ m-XDA/ 1% PDMS-1k se observa un hombro en la zona de transición de vítrea, lo que implica la presencia de dos transiciones, y por tanto la mezcla no es homogénea.

c) Aspecto final de las probetas

Una vez realizado el curado de las mezclas, se procede a analizar desde un punto de vista macroscópico, el aspecto de las probetas obtenidas. Se puede observar que aunque la mezcla de DGEBA/m-XDA era inicialmente homogénea, las probetas con pseudopolirrotaxanos presentaban separación de fases (ver **figuras 3.7.** y **3.8**) para todos los porcentajes, inducida por reacción con m-XDA.



**Figura 3.7** Probetas de las mezclas de DGEBA/m-XDA con PPR-1k  
 A: DGEBA, B: DGEBA/ 1% PPR-1k, C: DGEBA/ 5% PPR-1k



**Figura 3.8** Probetas de las mezclas de DGEBA con PPR27k curados con m-XDA  
 A: DGEBA, B: DGEBA/ 1% PPR-27k

La evidencia de la separación de fases en las muestras curadas con m-XDA y con diferentes porcentajes de pseudopolirrotaxano, nos hace descartar esta amina y sustituirla por 4,4-diamino difenil sulfona (DDS), obteniéndose así muestras

macroscópicamente homogéneas, excepto en algunos casos que se explica en el siguiente apartado.

### 3.2.2.2 Curado con DDS

Este nuevo agente de curado es una amina aromática, que se caracteriza porque sus curados con la resina epoxi se realiza a temperaturas elevadas. Se vuelve a pesar las cantidades estequiométricas epoxi/amina necesarias para preparar las probetas en el molde de DMTA, el cual previamente se trató con el agente desmoldeante. El protocolo de curado consistió en un isoterma de 140 °C durante 5 horas más un postcurado de 190 °C durante 3 horas [*Pascault 2002*].

#### a) Porcentajes de las mezclas preparadas

Las cantidades estequiométricas pesadas de las mezclas de DGEBA y DDS, fueron tales de manera que la estequiometría epoxi/amina fuera otra vez lo más próxima a la unidad. En la **tabla 3.3.**, se recogen los porcentajes de los nanorrefuerzos en las mezclas. La diferencia con los casos estudiados con la m-XDA, estriba en los porcentajes finales que no son exactamente 1, 5 y 10 %(w/w), ya que los porcentajes de las mezclas iniciales fueron calculados para posteriormente mezclarlos con la m-XDA y no con la DDS.

**Tabla 3.4.** *Tabla que recoge los porcentajes preparadas para cada mezcla con nanorrefuerzos*

Muestra	DGEBA	PDMS-1k	PDMS-1k	PPR-1k	PPR-1k	PPR-1k	PPR-27k
%(w/w) final	--	0,9%	4,4%	0,9%	4,4%	8,8%	4,4%

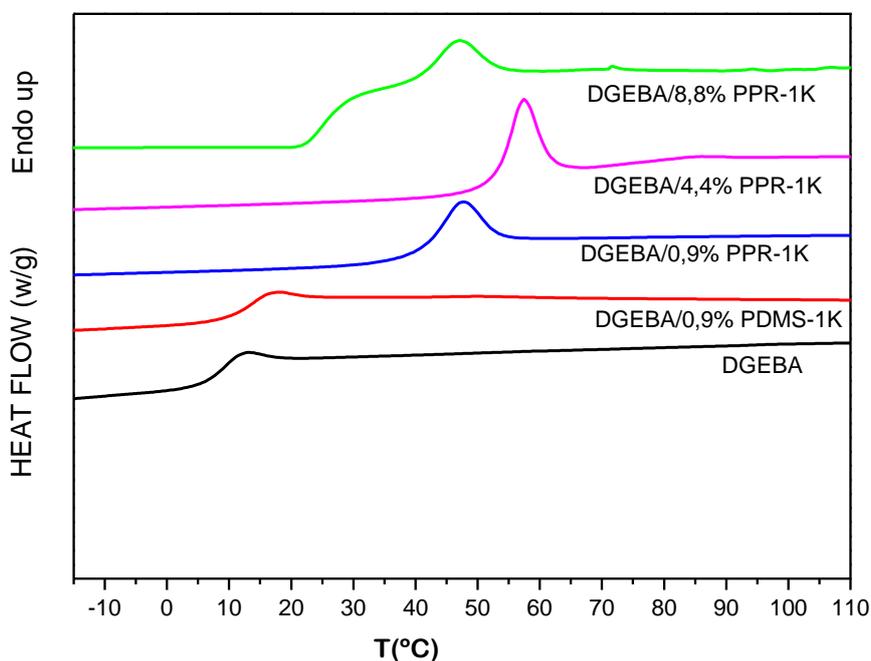
A continuación se explica el protocolo que se sigue para preparar las probetas de DMTA del sistema DGEBA/DDS. Este mismo protocolo se siguió en todos los casos restantes:

En un vial se añade el DGEBA puro y sobre él, se adiciona la DDS en estado sólido. Posteriormente, el vial con la mezcla al cual se le añade un imán, se pone en un baño de silicona previamente calentado a 180 °C, ya que el punto de fusión de la DDS está

en torno a 175 °C [Chemical Book]. El resto de los procesos es igual que en el caso con m-XDA, se aparta una pequeña cantidad de 15 mg en una cápsula para estudiar el comportamiento en las primeras etapas del curado con la amina en la matriz, y determinar si pudiera haber una eventual separación en fases. Otros 15 mg, se apartaron para curar por un lado la mezcla en una cápsula de aluminio, y medir posteriormente su temperatura de transición vítrea, y por otro lado, el resto de la mezcla se usa para preparar las probetas de DMTA.

b) Barridos térmicos de las mezclas en las primeras etapas del curado

Para determinar si la presencia de la DDS en el momento de mezclarla con todas las dispersiones estudiadas en la **tabla 3.4.**, podría generar una eventual separación en fases, se someten las muestras curadas a un barrido térmico desde -100 °C hasta 260 °C a la velocidad de 20 °C/min. El barrido que queda registrado se encuentra en las gráficas de la **figura 3.9.**



**Figura 3.9** Termograma del primer barrido realizado en las mezclas de DGEBA con refuerzos y mezclados con la DDS para su posterior curado.

En las termogramas de DGEBA/0.9% PDMS-1k , DGEBA/0.9% PPR-1k, y DGEBA/4.4% PPR-1k, no apreciándose ninguna otra transición además de lo esperable, por lo que

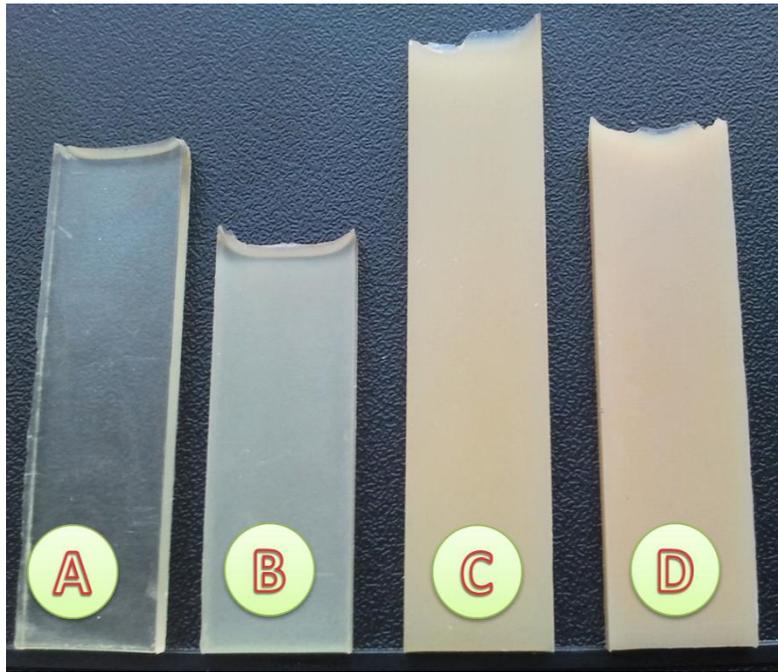
este resultado confirma lo que se veía al mezclar la DDS con todas las dispersiones, ya que en todos los casos las mezclas eran homogéneas a simple vista.

En primer barrido de DSC de DGEBA/8.8% PPR-1k se observa un hombro al lado del pico corresponde al Tg, esto indica que la mezcla no sea homogénea.

c) Aspecto de las probetas una vez curadas.

Una vez realizado el curado de las mezclas, se procede a analizar desde un punto de vista macroscópico, el aspecto de las probetas obtenidas. Se puede observar las probetas de DGEBA y las de PPR-1k en todos los porcentajes (**figura 3.10**) son completamente homogéneas. Por el contrario las probetas preparadas a partir de la dispersión de PDMS-1k, sólo son homogéneas con un porcentaje del 0.9% (w/w) y sin presencia alguna de burbujas en su interior, observando que a porcentajes del 4.4 % (w/w), se observaba separación de fases del PDMS-1k, por lo que se opta por no prepararla a porcentajes mayores (ver **figura 3.11**). Con respecto al PPR-27k, se opta por preparar primero la del porcentaje del 4.4 % (w/w), observándose que ya aparece precipitado del complejo (ver **figura 3.12**), por lo que no se continúa el estudio de las mezclas que contenían PPR-27k en otros porcentajes así como sus correspondientes polímeros libres.

Mientras que la adicción de PDMS para porcentajes superiores al 4.4% se obtuvieron muestras heterogéneas, dónde se pueden observar precipitados del orden de 0.5mm. Con los pseudopolirrotaxanos, las muestras presentaron un aspecto ópticamente homogéneo y sin precipitados. Para estudiar la morfología de las probetas, se emplea el SEM, cuyos resultados se muestran en el capítulo 4.



**Figura 3.10.** Probetas de DMTA procesado con DGEBA con PPR-1k.  
A: DGEBA, B: DGEBA/ 0.9% PPR-1k, C: DGEBA/ 4.4% PPR-1k, D: DGEBA/ 8.8% PPR-1k



**Figura 3.11** Probetas de DMTA procesado con DGEBA con 1%,5% de PDMS-1k.  
A: DGEBA, B: DGEBA/ 0.9% PDMS-1k, C: DGEBA/ 4.4% PDMS-1k

Cuando se utiliza pseudopolirrotaxano de mayor peso molecular se observan defectos macroscópicos como se puede ver en la **figura 3.11**. La razón de que ocurre esto es al aumentar el peso molecular, la miscibilidad de los pseudopolirrotaxanos en DGEBA disminuye [*Higgins 2009, Wolf 1985*].



**Figura 3.12** *Probetas de DMTA procesado con DGEBA con 5% de PPR-27k.*

*A: DGEBA, B: DGEBA/ 4.4% PPR-27k*

### **3.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA**

En este apartado se explica cómo se prepararon los materiales nanoestructurados de matriz termoplástica. Para eso al igual que en el apartado anterior donde se prepararon los materiales nanoestructurados de matriz termoestable, son preparadas mezclas a distintos porcentajes con los dos tipos de Pseudopolirrotaxanos y sus correspondientes polímeros libres. Para realizar las mezclas se utilizan dos equipos: la mezcladora y la micro-extrusora. Así mismo se realiza la evaluación de la

homogeneidad de las mezclas. Por último con las mezclas se preparan las probetas con una prensa de platos calientes.

### **3.3.1 Preparación de las mezclas**

Las mezclas son preparadas mediante la mezcladora y la micro-extrusora, ya que la matriz termoplástica a usar es PMMA.

#### **3.3.1.1 El uso de la Mezcladora**

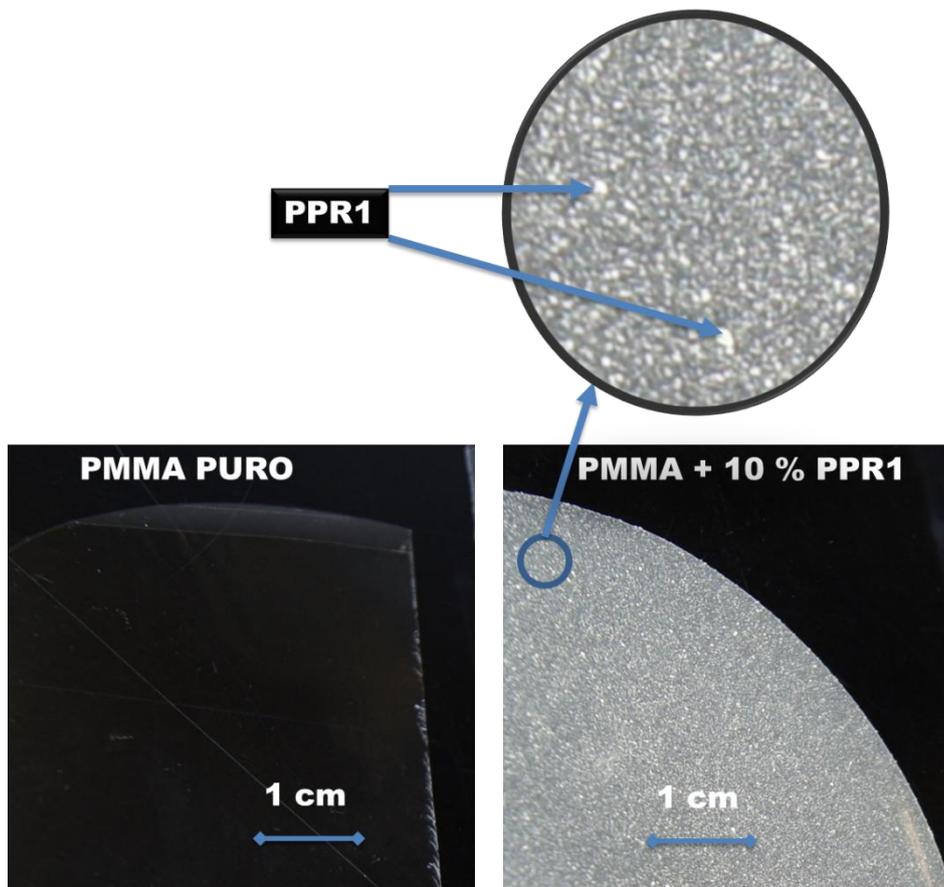
El funcionamiento y condiciones del uso ya se explicaron en el **apartado 2.5.1.1**. Todos los materiales utilizados para preparar las mezclas, exceptuando los polímeros libres, son secados a vacío a 80 °C, al menos durante un día, para eliminar cualquier resto de humedad que generara burbujas durante el mezclado. Cabe destacar que la temperatura de procesado finalmente utilizada en la mezcladora fue de 170 °C, la cual está aproximadamente 60 °C por encima de la  $T_g$  del PMMA utilizado en este trabajo. En la **tabla 3.5.**, se recogen los porcentajes preparados así como las cantidades pesadas en cada caso:

**Tabla 3.5.** *Tabla que recoge las cantidades pesadas para cada mezcla preparada*

Muestra	% (w/w)	m (g) refuerzo	m (g) PMMA	Aspecto
PMMA	---	---	15	Homogénea y translúcida
PDMS-1k	1	0.1515	15	Homogénea y translúcida
	5	0.7800	15	Homogénea y poca translúcida
	10	1.6667	15	Homogénea y opaca
PDMS-27k	1	0.1515	15	Homogénea y translúcida
	5	0.78	15	no obtenida
	10	1.6667	15	no obtenida
PPR-1k	1	0.06	6	Homogénea y translúcida
	5	0.3158	6	Poca homogénea
	10	0.6667	6	Con partículas de PPR visible
PPR-27k	1	0.1515	15	Homogénea y translúcida
	5	0.7800	15	Poca homogénea
	10	1.6667	15	Con partículas de PPR visible

Mientras que se puede preparar todas las mezclas para ambos pseudopolirrotaxanos (tal y como se ve en la **tabla 3.5.**), así como para el PDMS-1k en todos los porcentajes, tan sólo se obtiene la mezcla de PDMS-27k al 1 %(w/w), no pudiéndose preparar las mezclas al 5 y 10 %(w/w) de PDMS-27k en PMMA, debido a la incompatibilidad inherente de los componentes, ya que el PDMS es un polímero con carácter hidrofóbico y el PMMA es un polímero con carácter hidrofílico. Por tanto fue imposible obtener una mezcla de ambos a estos elevados porcentajes.

Para ver la homogeneidad de las mezclas preparadas, se procede a realizar un filme de cada una de ellas. Estos filmes fueron realizados con la prensa de platos calientes a 190 °C y 70 kN de presión durante 20 minutos. Se observa que las mezclas obtenidas con la mezcladora no resultan ser bastante homogéneas, tal y como se observa en la **figura 3.13.**, teniendo que usar posteriormente la micro-extrusora para conseguir una mejor homogeneización del nanorrefuerzo en la matriz de PMMA.



**Figura 3.13.** *Filmes de PMMA procesados con la mezcladora, que se obtienen con la prensa de los platos calientes, a 190 °C y 70 kN.*

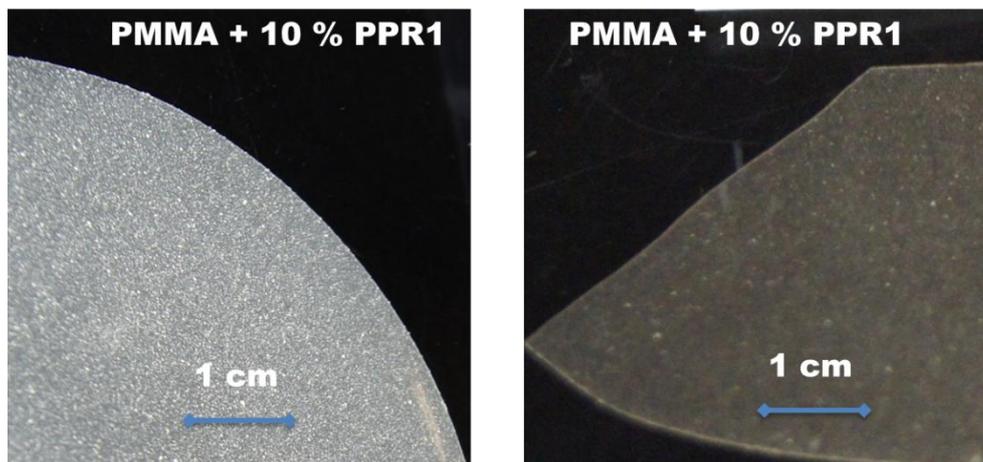
### 3.3.1.2 Reprocesado de las mezclas mediante la Micro-extrusora

Debido a la inexistente homogeneidad de las mezclas obtenidas mediante la mezcladora, ya que a simple vista se observaban agregados de Pseudopolirrotaxanos en las mezclas preparadas, fue necesario reprocesar todas las mezclas preparadas mediante la micro-extrusora, cuyo funcionamiento y condiciones ya se explicaron en el **apartado 2.4.2.2**. Todas las mezclas obtenidas previamente por la micro-extrusora, son cortadas en pequeños trocitos y secadas a vacío a 80 °C durante al menos un día, para eliminar cualquier resto de humedad. Cabe destacar que la temperatura de procesamiento utilizada en la micro-extrusora fue de 190 °C, para conseguir fundir bien el material.

La micro-extrusora contiene una cámara con doble husillo cónico que funciona en *modo contra-rotatorio*, de este modo, reduce el tiempo de residencia de material. En ningún momento se usa la recirculación del propio material obtenido, el cual sale en

forma de hilos (o churros). Posteriormente para evaluar la mejoría en la dispersión del nanorrefuerzo en la matriz termoplástica, fueron realizados distintos filmes con la prensa de platos calientes, a una temperatura de 190 °C y 70 kN de presión durante 20 minutos.

En la **figura 3.14** se muestra la comparación de los filmes, uno obtenido con la mezcladora (*imagen izquierda*) y el otro mezclado dos veces: mezcladora + micro-extrusora (*imagen derecha*). Se puede observar que, en el filme obtenido por la micro-extrusora, la dispersión era más homogénea.



**Figura 3.14.** El filme izquierdo proviene de la mezcla procesada con mezcladora, y el filme derecho proviene de la mezcla procesada con la mezcladora y posteriormente con la micro-extrusora. Los filmes se obtienen con la prensa de los platos calientes, a 190 °C y 70 kN

### 3.3.2 Preparación de las probetas mediante el uso de la Prensa de Platos Calientes

Una vez obtenidas las mezclas por la micro-extrusora, las cuales aparecen en forma de hilos, se observa la presencia de numerosas burbujas. Para evitar en la medida de lo posible la excesiva presencia de burbujas, todos los hilos obtenidos antes de preparar las probetas con objeto de eliminar esas burbujas, son previamente prensados a 190 °C y 70 kN de presión con la prensa de platos calientes para obtener filmes, posteriormente los filmes se cortan y se descartan las partes que contienen burbujas, utilizándose el resto del filme para preparar las probetas con los moldes mencionados

en el **apartado 2.5.2.**, los cuales previamente fueron tratados con el agente desmoldeante.

Con la prensa de los platos calientes en 190 °C, se coloca el molde por encima de un papel de poliamida, luego se añaden aproximadamente 3g de los trocitos de los filmes previamente cortados encima del molde, se aplican una presión de 70kN para aplastar los filmes en los carriles del molde y para eliminar el aire entre los filmes. Cuando la mezcla alcanza la temperatura de fusión, fluye por los sumideros y rellena todos los carriles del molde. Pasados 20 minutos, se comprueba que no hayan burbujas en las probetas, en el caso de detectar burbujas, se presionan otra vez las probetas hasta que se eliminan todas las burbujas. En ese momento, se pone el programa (ver **figura 2.13**) en marcha. Hay que destacar que para el molde de probetas de forma de hueso, es muy fácil que en la parte central de los carriles forme burbujas, ya que es mucho más estrecho que los extremos.

La temperatura utilizada para la preparación de las probetas es de 190 °C, ya que aunque con una temperatura mayor puede aumentar la fluidez del material, con lo cual puede también disminuir la aparición de las burbujas, no se sube la temperatura más de 190 °C para evitar la degradación del PMMA.

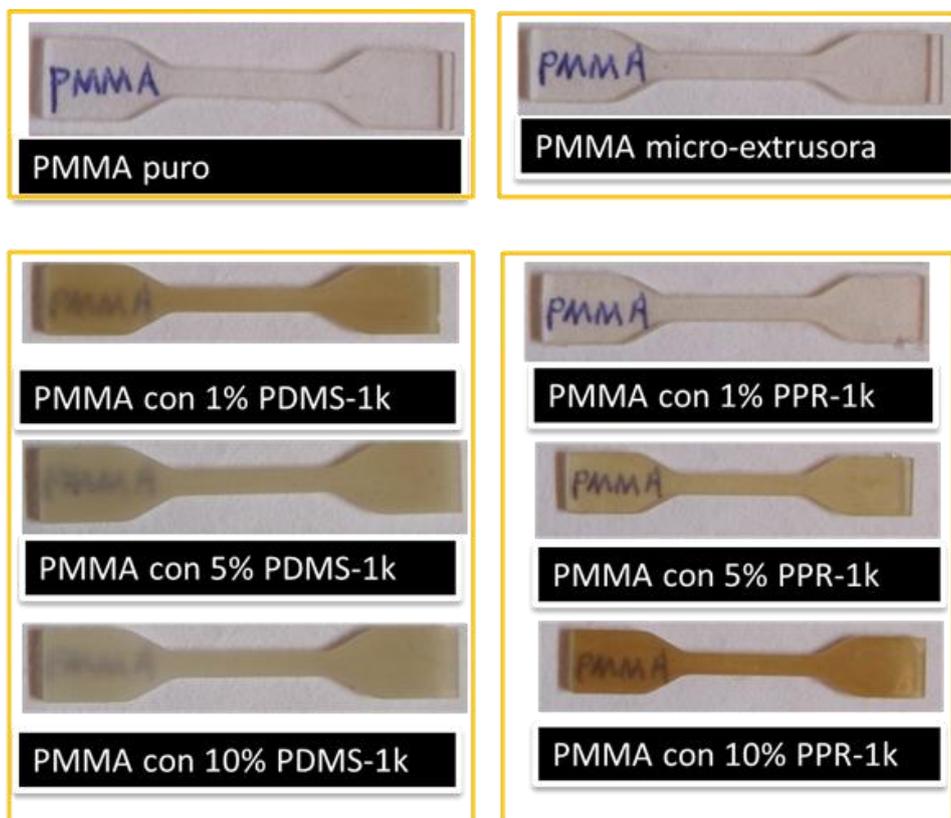
No obstante para confirmar la homogeneidad de las probetas obtenidas, se realizan unos barridos térmicos mediante DSC. Estos resultados se mostraran en el **apartado 4.3.1.**, ya que esos mismos barridos son utilizados para determinar posteriormente la  $T_g$ . Se realizaron para cada una de las muestras dos barridos desde 25 °C hasta 160 °C a una velocidad de 10 °C/min. Finalmente se evaluó la homogeneidad de las mezclas en el segundo barrido térmico. No se observó la presencia de más de un pico, por lo que se supuso que las mezclas fueron completamente homogéneas.

### 3.3.3 Inspección visual de las probetas

Por último se realiza una inspección visual de las probetas para observar cómo salen los resultados. En la **figura 3.15.** y **3.16.**, se muestran las fotos de las probetas en forma de hueso.

Se compara el PMMA sacado directamente de la botella con el PMMA procesado con mezcladora posteriormente micro-extrusora, se puede ver que la transparencia es prácticamente igual, aunque durante los procesados el PMMA puro puede mezclarse con otras partículas no eliminados de los usos anteriores.

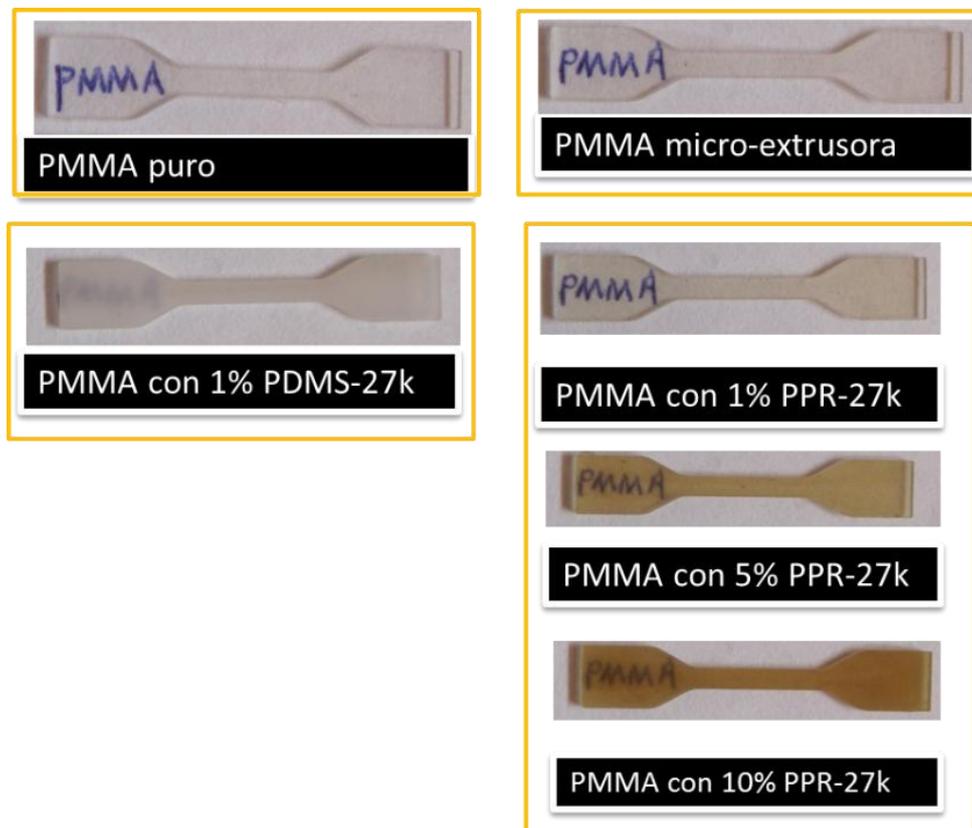
Se puede ver que en general, cuando se añade nanorreforzos la transparencia empeora. Al mismo tiempo, se observa que la transparencia de PMMA con PDMS de alto peso molecular (PDMS-27k) es peor que la de bajo peso molecular (PDMS-1k).



**Figura 3.15** comparación de la transparencia de las probetas de PMMA y las mezclas con PDMS-1k y sus pseudopolirrotaxanos correspondientes PPR-1k

Comparando las probetas PMMA/PDMS y las de pseudopolirrotaxanos correspondientes, se ve que al añadir ciclodextrinas al PDMS formándose complejo de inclusión, la transparencia mejora respecto a las probetas con polímeros libres, esto es muy importante ya que la gran importancia de aplicaciones de PMMA es debido a su excelente transparencia que es de un 92% de transmisión [Matweb].

Se puede observar que conforme aumenta el porcentaje de pseudopolirrotaxanos en el PMMA, las probetas se vuelven más coloreadas y pierden transparencia. Parece que esa degradación del color debe estar catalizada por la presencia del pseudopolirrotaxano, porque a mayores porcentajes las muestras se colorean.



**Figura 3.16** Comparación de la transparencia de las probetas de PMMA y las mezclas con PDMS-27k y sus pseudopolirrotaxanos correspondientes PPR-27

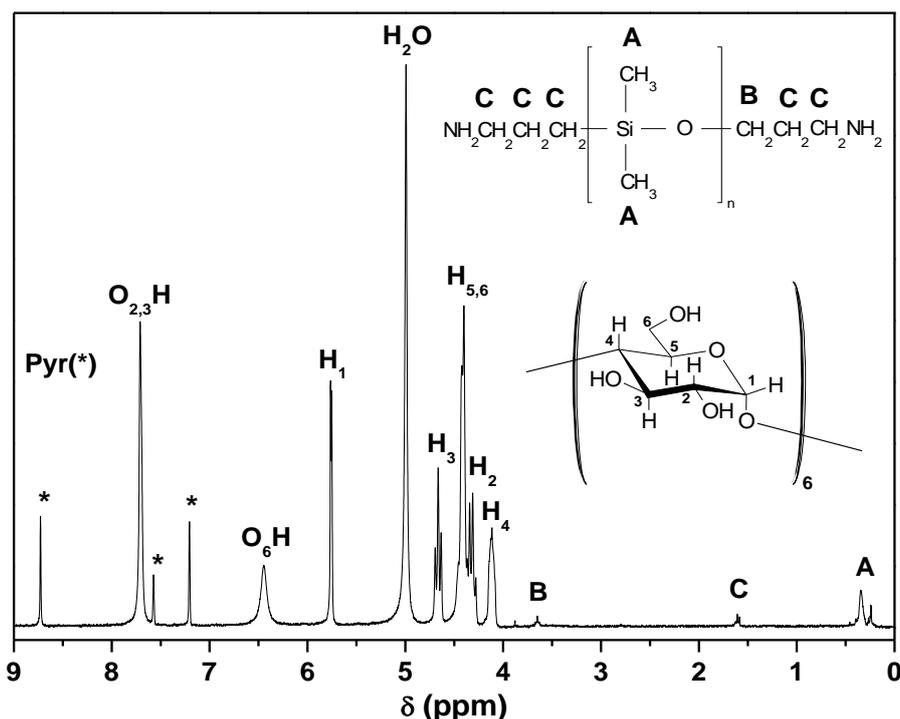


## **Capítulo 4 Resultados**

## 4.1. PSEUDOPOLIRROTAXANOS SINTETIZADOS

### 4.1.1. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-<sup>1</sup>H):

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se han realizado en un *Bruker Avance DPX 500 MHz*, usando como disolvente Piridina a temperatura ambiente. La razón de usar este disolvente, es que además de disolver la muestra, la cinética de descomplejación en Piridina, de los complejos sintetizados es más lenta [Wenz 2006] que si usáramos DMSO o DMF. Todas las señales se han referenciado a la señal del disolvente, que es un grupo de tres señales que aparece a 8.70, 7.57 y 7.20 ppm aproximadamente. La **figura 4.1.**, muestra un espectro típico de RMN-<sup>1</sup>H para un pseudopolirrotaxano basado en PDMS y  $\gamma$ -Ciclodextrina [Atencia 2006]:



**Figura 4.1.** Espectro típico de RMN-<sup>1</sup>H en Piridina de un pseudopolirrotaxano basado en Polidimetilsiloxano bisaminopropil terminal y  $\gamma$ -CD.

Las señales para cada pseudopolirrotaxano se detallan a continuación:

**PPR-1k (Piridina-<sup>5</sup>d, 500MHz):**  $\delta$  7.71 (ancha, 1H x 16, O(2)H y O(3)H de  $\gamma$ -CD), 6.45 (ancha, 1H x 8, O(6)H de  $\gamma$ -CD), 5.75 (d, 1H x 8, C(1)H de  $\gamma$ -CD), 4.99 (s, H<sub>2</sub>O), 4.66 (t, 1H x 8, C(3)H de  $\gamma$ -CD), 4.40 (m, 1H x 24, C(5)H y C(6)H de  $\gamma$ -CD), 4.31 (m, 1H x 8, C(2)H de  $\gamma$ -CD), 4.11 (ancho, 1H x 8, C(4)H de  $\gamma$ -CD), 3.65 (pequeña, 1H x 2, -CH<sub>2</sub>-O- del PDMS), 1.60, 1.58, (m, 1H x 12, CH<sub>2</sub> del PDMS), 0.46, 0.34, 0.26, 0.24, 0.23 (m, 1H x 78, CH<sub>3</sub> del PDMS).

**PPR-27k (Piridina-<sup>5</sup>d, 500MHz):**  $\delta$  7.68 (ancha, 1H x 16, O(2)H y O(3)H de  $\gamma$ -CD), 6.42 (ancha, 1H x 8, O(6)H de  $\gamma$ -CD), 5.73 (d, 1H x 8, C(1)H de  $\gamma$ -CD), 5.01 (s, H<sub>2</sub>O), 4.63 (t, 1H x 8, C(3)H de  $\gamma$ -CD), 4.36 (m, 1H x 24, C(5)H y C(6)H de  $\gamma$ -CD), 4.27 (m, 1H x 8, C(2)H de  $\gamma$ -CD), 4.08 (ancho, 1H x 8, C(4)H de  $\gamma$ -CD), 3.63 (pequeña, 1H x 2, -CH<sub>2</sub>-O- del PDMS), 1.59, 1.56, (m, 1H x 12, CH<sub>2</sub> del PDMS), 0.50, 0.42, 0.36, 0.21 (m, 1H x 78, CH<sub>3</sub> del PDMS).

La señal de los grupos amino terminales se encuentra solapada en todos los casos con la señal de agua que aparece. Esta señal no se puede eliminar fácilmente ya que tanto la Piridina como los pseudopolirrotaxanos sintetizados son altamente higroscópicos. Para conocer la estequiometría del complejo se han comparado las integrales del protón del C (1) de la  $\gamma$ -Ciclodextrina, con la integral del protón de los grupos metilo del PDMS [*Atencia 2006, Okumura 2001 y 2003*]. Los resultados de los análisis de los espectros se encuentran recogidos en la **tabla 4.1.:**

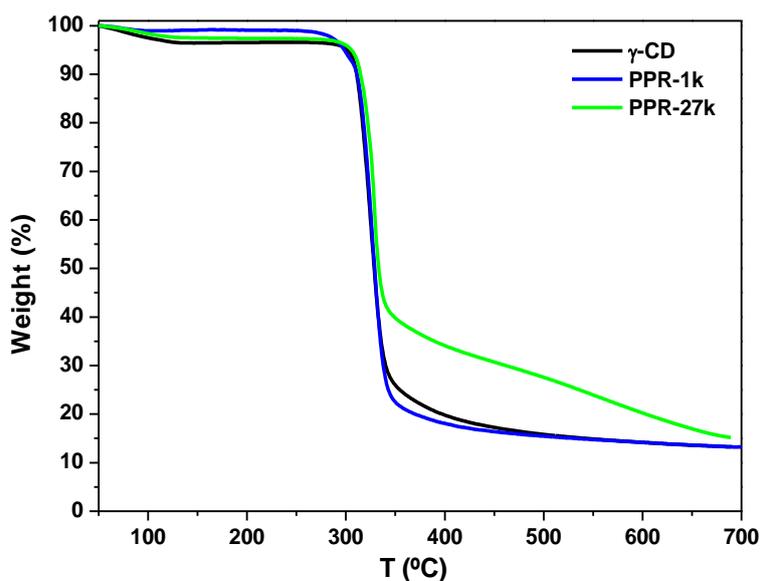
**Tabla 4.1.:** Resultados de los análisis de RMN-1H de los pseudopolirrotaxanos

Pseudopolirrotaxano	Mn (g/mol) <sup>a</sup>	PDMS (u.r.)	Número de CDs por cadena	Unidades monomérica de DMS <sup>b</sup> / CD
PPR-1k	7485	14	5	2.80
PPR-27k	106117	365	61	5.98

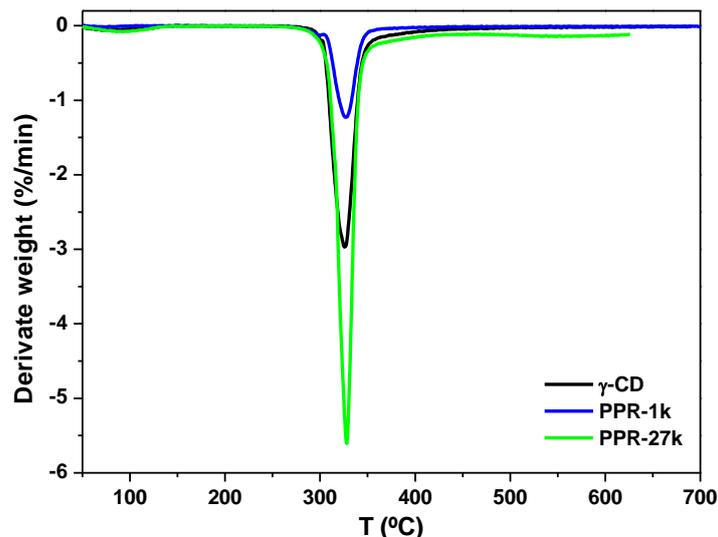
a). Peso Molecular en número del pseudopolirrotaxano estimado según los resultados de RMN-<sup>1</sup>H, y calculado en función de las ciclodextrinas incluidas en el polímero. b). La estequiometría está calculada en función de las ciclodextrinas que están compartidas por el número de unidades monoméricas de dimetilsiloxano (DMS).

#### 4.1.2. Caracterización por Termogravimetría (TGA)

Los termogramas de todos los pseudopolirrotaxanos muestra que a pesar de que el PDMS libre presenta un punto de ebullición alrededor de 205 °C, cuando forma complejo de inclusión con la ciclodextrina, el polímero se estabiliza y la temperatura de descomposición del complejo de inclusión se incrementa hasta los 310 °C aproximadamente para cada uno. Como se observa en las **figuras 4.2.** y **4.3.** Se muestran los termogramas de los pseudopolirrotaxanos [Atencia 2006].



**Figura 4.2.** Termogramas de los pseudopolirrotaxanos basados en PDMS y  $\gamma$ -CD



**Figura 4.3.** Derivadas de los termogramas de los pseudopolirrotaxanos sintetizados

El análisis de los termogramas obtenidos confirma lo reportado en la bibliografía [Okumura 2001 y 2003, Porbeni 2001], que explica que cuando el PDMS forma complejo con la ciclodextrina, el polímero se estabiliza (descompone a 205 °C), ya que se observa cómo la temperatura de descomposición de los PPR alcanza los 300 °C aproximadamente para cada uno, tal y como se observa en la **tabla 4.2**.

Se definen dos temperaturas características para los resultados de TGA:

La temperatura inicial  $T_{\text{onset}}$ , que es la temperatura a partir de la cual comienza la degradación. La temperatura de máxima velocidad descomposición,  $T_{\text{max}}$ , es la cual el cambio de masa presenta el valor máximo correspondiente a la reacción completa.

**Tabla 4.2.:** Resultados de los análisis de RMN-1H de los pseudopolirrotaxanos

Muestra	$T_{\text{onset}}$ ( °C)	$T_{\text{max}}$ ( °C)
γ-CD	303	326.1
PPR-1k	305	327.5
PPR-27k	308	328.1

## 4.2. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE MATRIZ TERMOESTABLE CON PSEUDOPOLIRROTAXANOS.

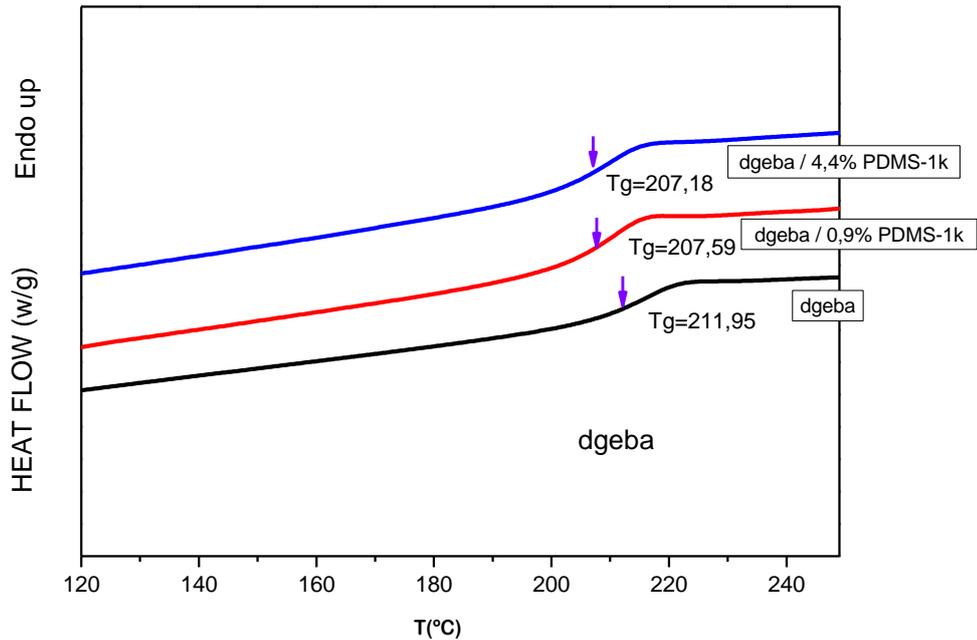
En este apartado se muestran los resultados del comportamiento térmico y mecánico de los materiales nanoestructurados de matriz termoestable mediante calorimetría térmica de barrido y termogravimetría. Posteriormente se estudia la morfología mediante microscopía electrónica de barrido.

### 4.2.1. Evaluación de la Temperatura de Transición vítrea ( $T_g$ )

La técnica utilizada en este apartado es Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para cada una de las muestras de mezclas de DGEBA/DDS curado, se realizaron dos barridos desde 100 °C hasta 250 °C a una velocidad de 20 °C/min. Finalmente se evaluó la  $T_g$  de las muestras en el segundo barrido.

Se obtienen termogramas como resultados que se muestran en la **figuras 4.4. y 4.5.**

En la **figura 4.4** se observa que al añadir PDMS-1k en DGEBA, la  $T_g$  disminuye, tanto con 0.9% como con 4.4%. Al incorporar PDMS, que es un plastificante, este introduce volumen libre en el sistema, haciendo que los eslabones que componen las cadenas del sistema se pueden mover con más facilidad, de manera que rebaja las  $T_g$ s [[Horta 1994](#)]. Como era de esperar, la  $T_g$  disminuye a medida que aumenta el porcentaje de PDMS, se observa que el valor de  $T_g$  de la mezcla con 4.4% de PDMS-1k es ligeramente menor que la de mezcla con 0.9% PDMS-1k, ya que al aumentar el porcentaje de PDMS, aumenta la presencia de extremos terminales, cuales generan volumen libre en el sistema.



**Figura 4.4** El segundo barrido de los resultados de mezclas de DGEBA con PDMSA-1k

En la **figura 4.5.**, se observa que en general las Tg's disminuyen al incorporar pseudopolirrotaxanos, probablemente porque los PPRs deban formar aglomerados. Pese a la formación de aglomerados, la incorporación del pseudopolirrotaxano, provoca un aumento en la temperatura de transición vítrea, cuando comparamos el mismo nanocomposite pero con el PDMS sin CD. En general, cuando el PDMS forma complejo con ciclodextrina mejora la miscibilidad con DGEBA y reduce el efecto de plastificante que tenía el PDMS.

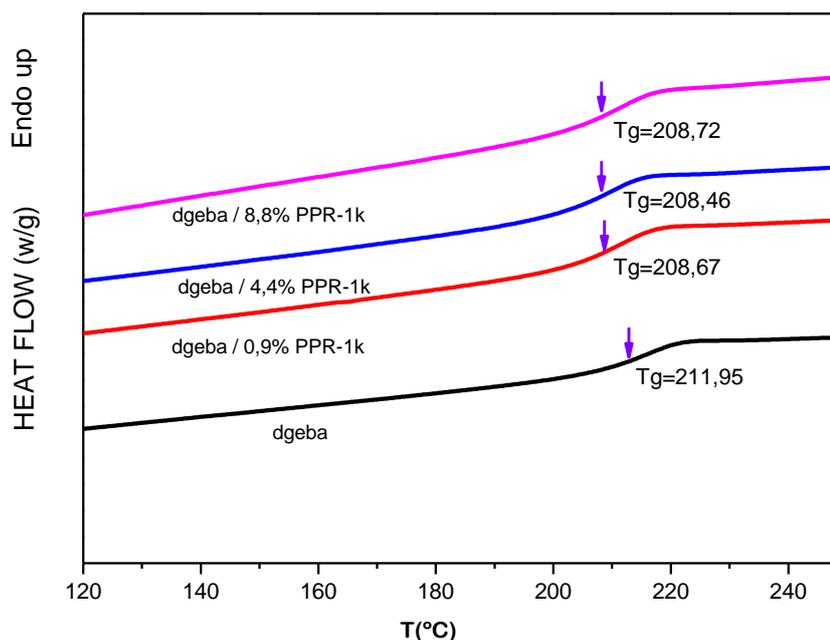


Figura 4.5 El segundo barrido de los resultados de mezclas de DGEBA con PPR-1k

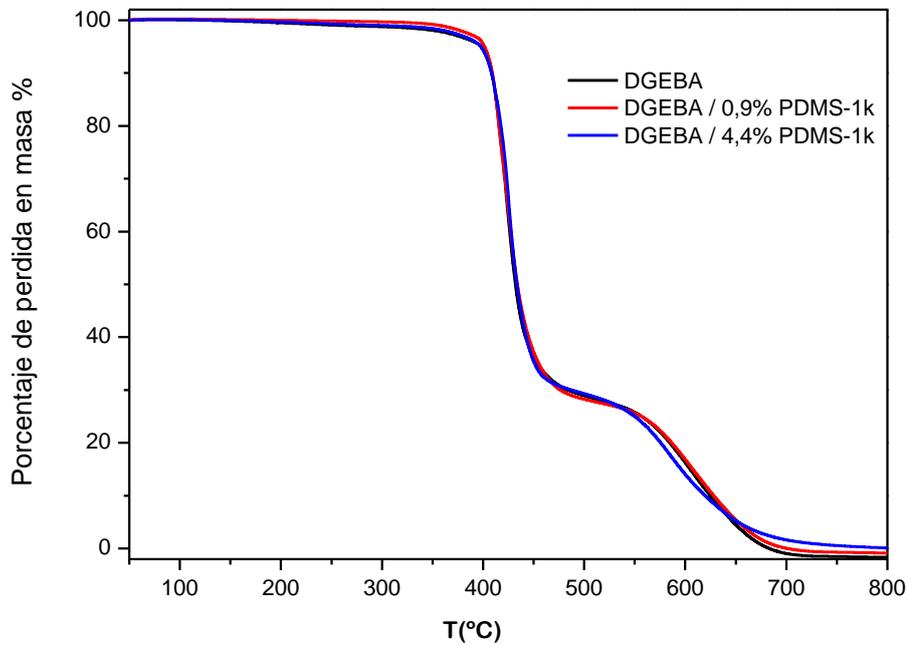
Tabla 4.3. Tabla que recoge los  $T_g$ s y  $\Delta C_p$  de los DGEBA con los pseudopolirrotaxanos

Muestra	% (w/w) final	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g·°C)
DGEBA	--	211,95	0,2458
PDMS-1k	0,9%	207,59	0,2137
	4,4%	207,18	0,2144
PPR-1k	0,9%	208,67	0,2347
	4,4%	208,46	0,2328
	8,8%	208,72	0,2304

#### 4.2.2. Análisis Termogravimétrico

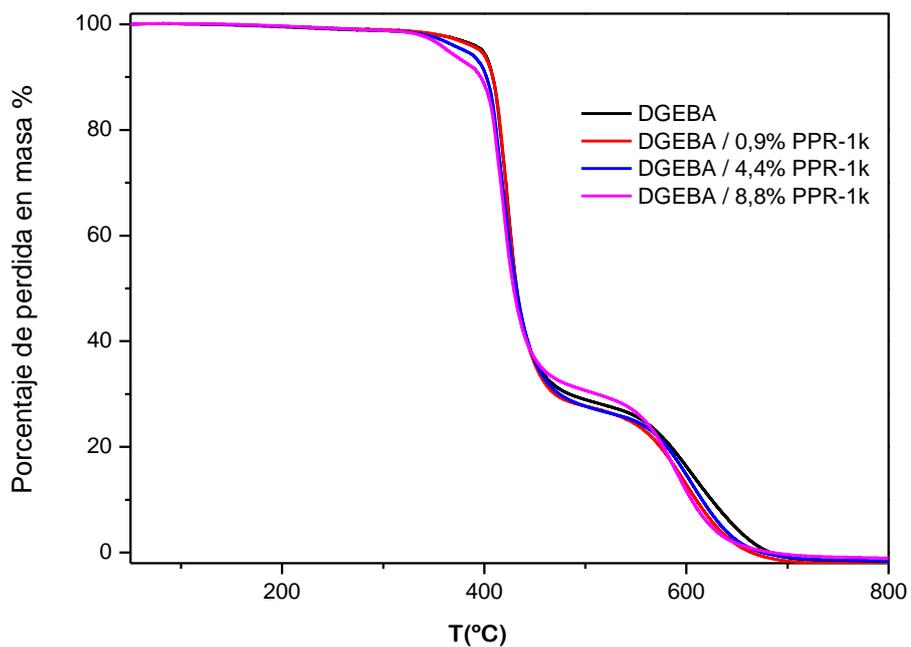
Las muestras correspondientes a los nanocomposites termoestables son registradas realizando un previo paso isoterma a 50 °C durante 5 minutos, para después registrar el barrido dinámico desde 50 °C hasta 800 °C a razón de 15 °C/min.

Comparando los resultados de las termogramas de las muestras DGEBA/ PDMS -1k con las de DGEBA sin nanocomposites, se observa que el comportamiento de descomposición es prácticamente igual.



**Figura 4.7** Termogramas de DGEBA con PDMS-1k

Ocurre algo distinto en el caso con los PPR-1k, en la **figura 4.8**, se observa que al incorporar el PPR-1k, la muestra empieza a descomponerse antes comparando con DGEBA sin nanorrefuerzos, y a mayor porcentaje de PPR en DGEBA, menor es la temperatura que empieza a descomponerse.



**Figura 4.8** Termogramas de DGEBA con PPR-1k

Comparando los termogramas de mezclas DGEBA/PPR-1k, y DGEBA/PPR-27k, no se nota una diferencia apreciable, por el que se puede concluir que el peso molecular de nanocomposites no tiene un efecto importante en la descomposición de mezclas.

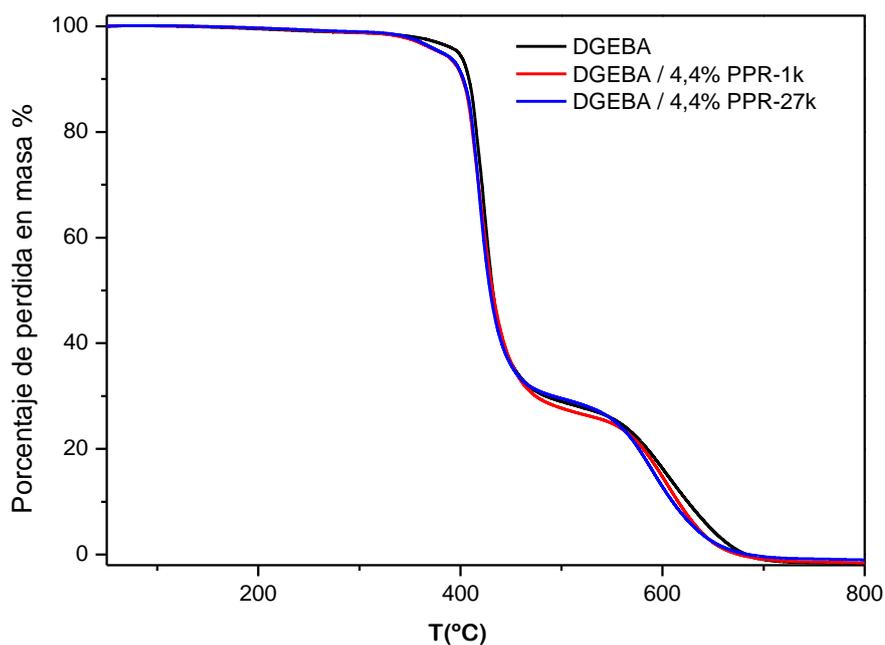


Figura 4.9 Termogramas de DGEBA con 4.4% de PPR

Tabla 4.4 Resultados de los termogramas en las mezclas de DGEBA

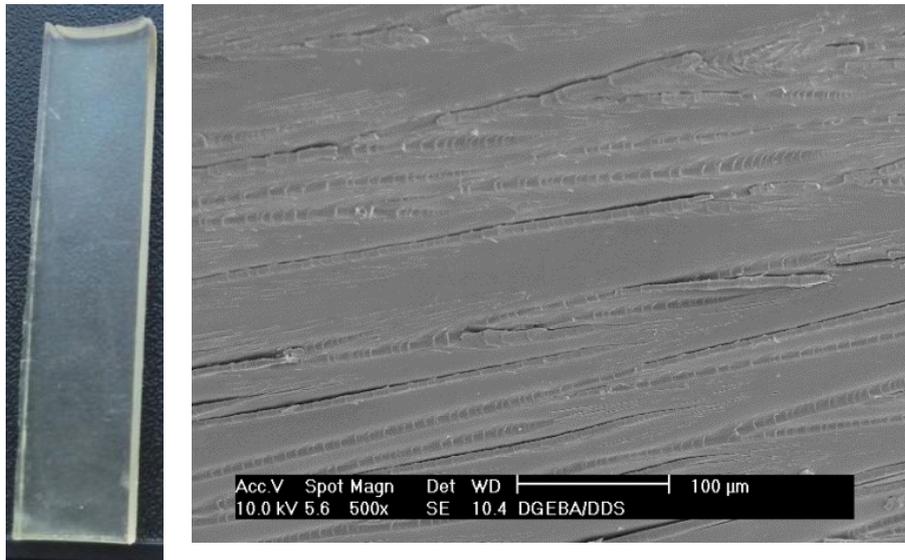
	% (w/w)	T <sub>onset</sub> °C	porcentaje % (T <sub>onset</sub> )	T max °C	porcentaje % (T <sub>max</sub> )
DGEBA	--	388	96,17	423	64,57
PDMS-1k	0.9	386	97,42	425	64,1
	4.4	385	96,62	426	64,13
PPR-1k	0.9	389	95,81	420	72,44
	4.4	378	95,24	413	77,67
	8.8	381	92,78	419	65,07
PPR-27k	4.4	381	95,05	419	67,33

Concluimos que ni la presencia de pseudopolirrotaxano, a diferentes porcentajes, ni el aumento del peso molecular influye en la estabilidad térmica de la matriz.

### 4.2.3. Caracterización morfológica

Las siguientes imágenes muestran las micrografías realizadas mediante SEM de las probetas curadas con DDS de las mezclas DGEBA con nanorrefuerzos. La adición de nanorrefuerzos puede llevar a cabo un cambio en la respuesta mecánica de compuestos. La tensión de rotura es altamente sensible a la presencia de estos aditivos, principalmente en altas concentraciones. La pobre interacción entre los aditivos y la matriz polimérica produce mayores efectos de concentración de tensiones. Por otra parte, si existe una buena interacción entre los aditivos y la matriz, sería posible alcanzar un incremento de propiedades mecánicas [Juárez 2011].

Las imágenes de la **figura 4.10** muestran que el sistema *DGEBA/DDS* tiene una superficie de fractura relativamente lisa, homogénea, ya que no tiene nanorrefuerzos añadidos.



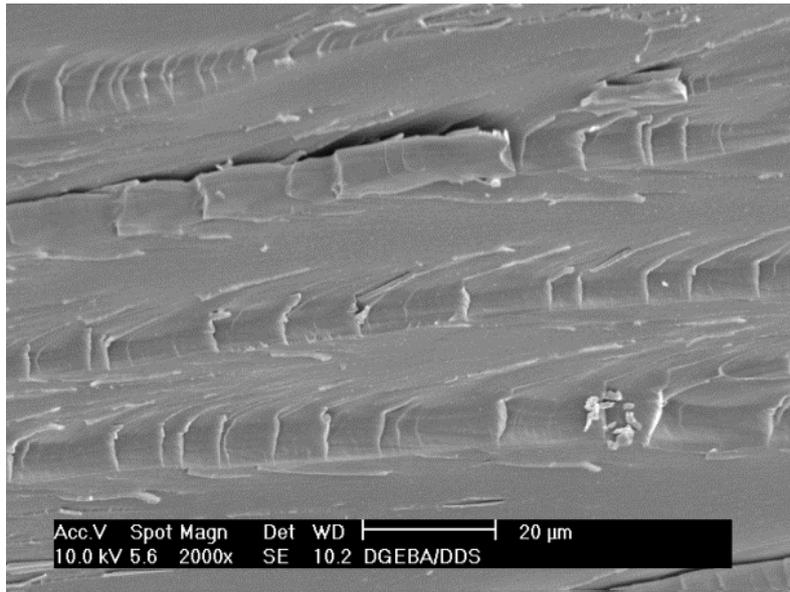


Figura 4.10 DGEBA/DDS a 500 X y 2000 X en SEM

En las micrografías de DGEBA/DDS/4,4% PDMS-1k (ver figuras 4.11 y 4.12.), se observa cierto grado de heterogeneidad, en concordancia con la separación de fases observada macroscópicamente en las probetas de DMTA. Esa separación o segregación en fases está confirmada, por la presencia de macroporos en la superficie de fractura. Se deduce un empeoramiento en las propiedades mecánicas por dichos macroporos. Esto será comprobado en el estudio de DMTA (ver apartado 4.4.1).

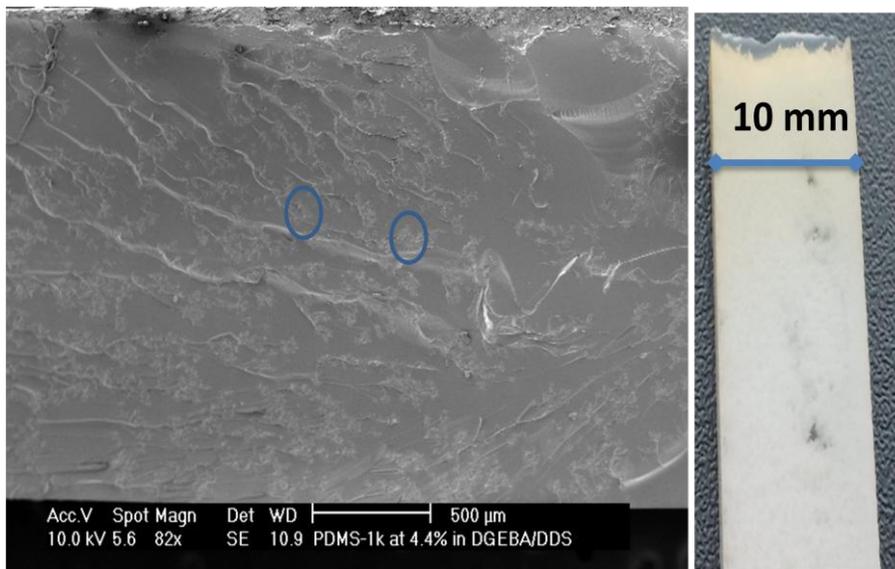
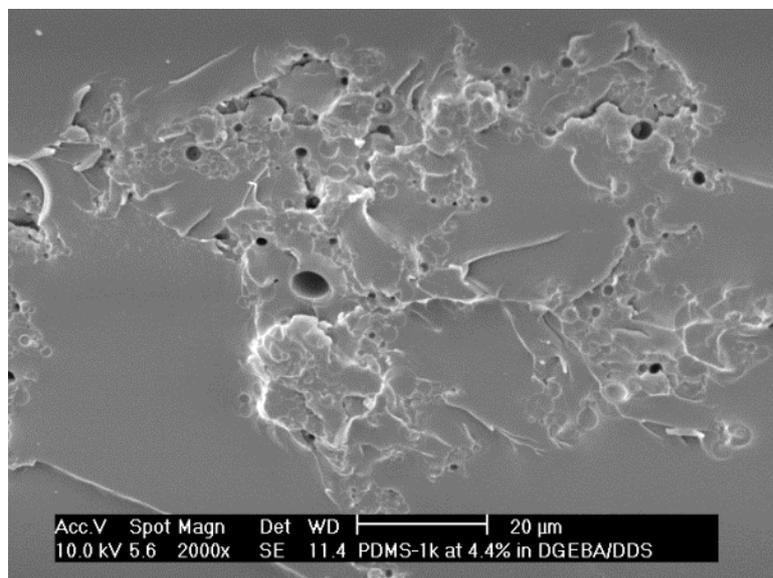
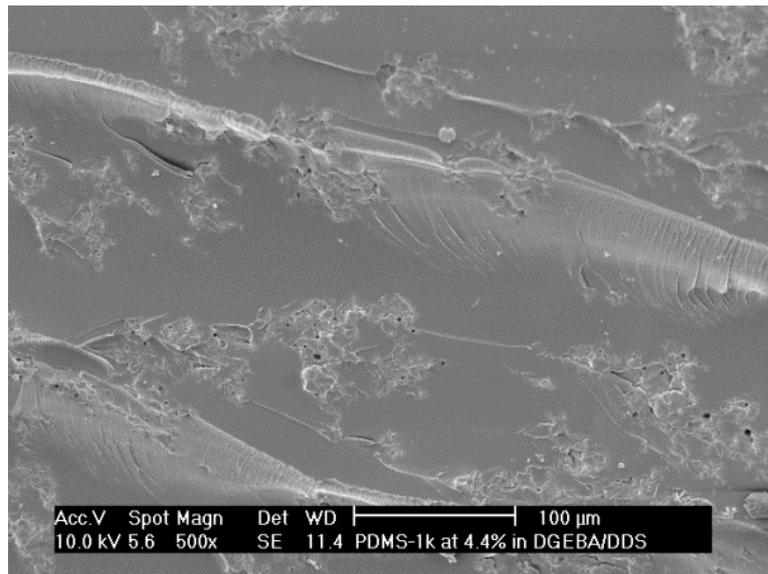


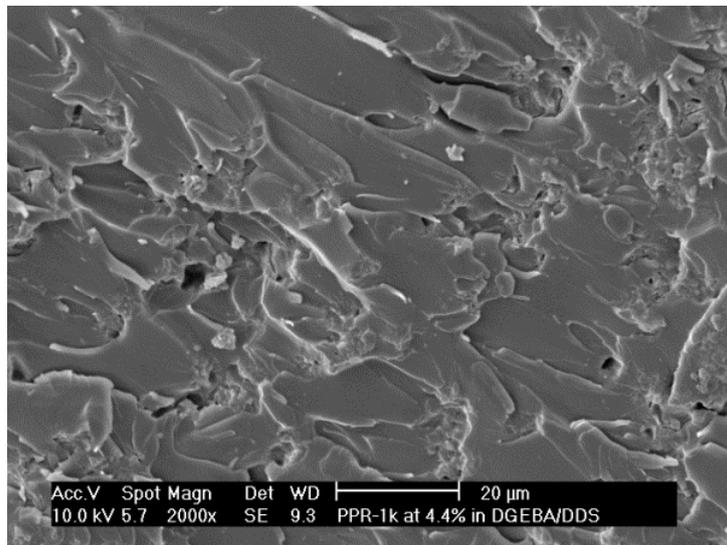
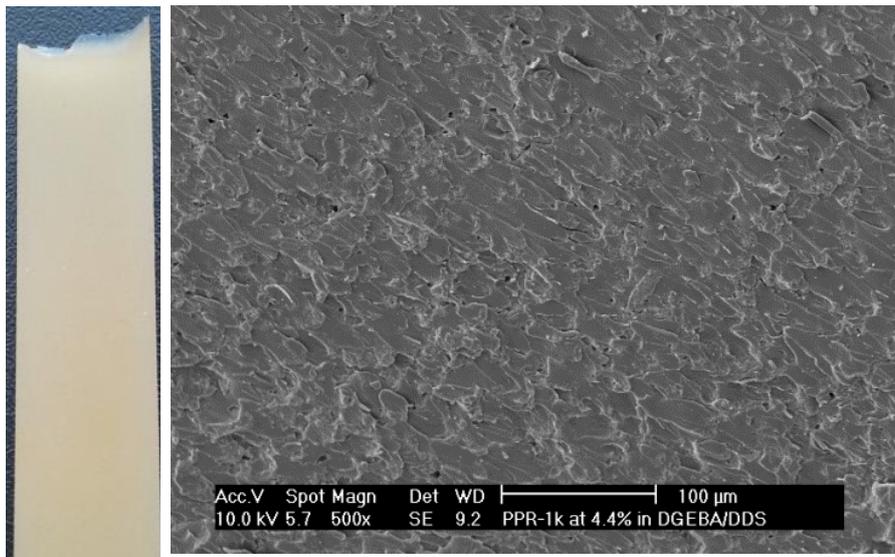
Figura 4.11 DGEBA/DDS/4,4% PDMS-1k a 80 X y la probeta de DMTA



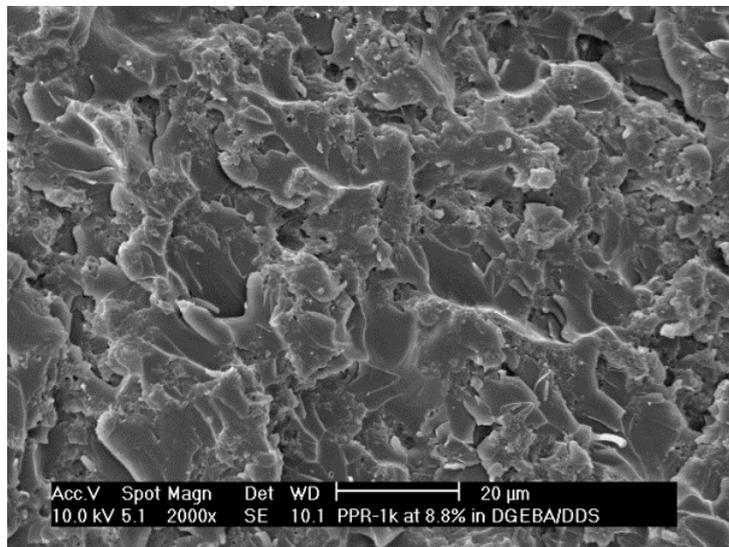
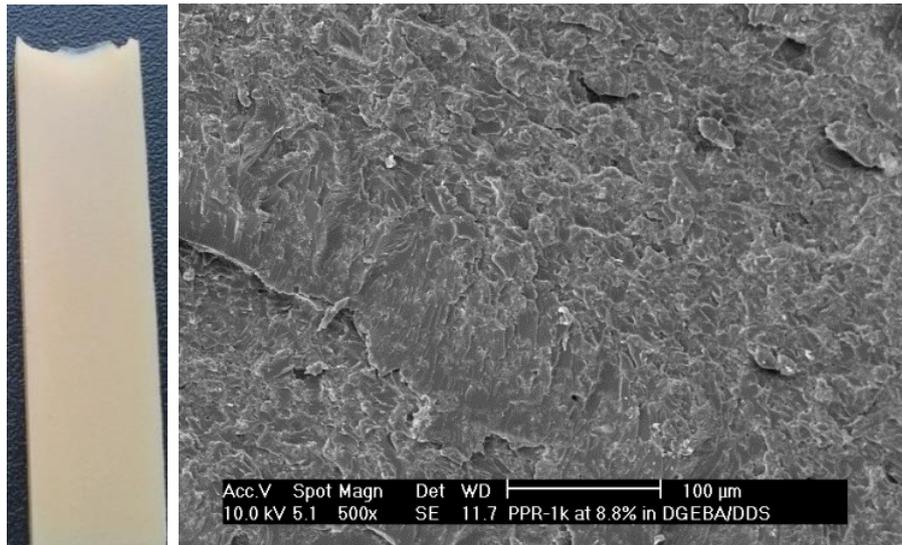
**Figura 4.12** DGEBA/DDS/4,4% PDMS-1k a 500 X y 2000 X en SEM

Sin embargo, en las micrografías de *DGEBA/DDS/4.4%PPR-1k* (ver **figura 4.13**), y *DGEBA/DDS/8.8%PPR-1k* (ver **figura 4.14**), no hay grandes diferencias con la matriz sin reforzar. También se puede observar la ausencia de macroporos como los vistos en las muestras que contenían PDMS libre, por lo que no parece que hay en la muestra ningún efecto de arrancamiento. Al no tener dominios esféricos claramente visibles parece que el PPR está insertado en la matriz, no observándose una macroseparación de fases. No obstante si parece que exista una microseparación en fases, pero no en forma de agregados, ya que se dispone homogéneamente en todo el material, lo cual podría favorecer que las grietas de fractura generadas no se propagaran. Se aprecian

además, más líneas de fractura repartidas homogéneamente por todo el material, si lo comparamos con el DGEBA sin nanorrefuerzos, y en un principio parecen que se sitúan en distintas facetas. Esas líneas son más pequeñas, por lo que podrían corresponderse a zonas donde se hubiesen concentrado más cantidad de pseudopolirrotaxanos, lo cual puede llevar a mejorar ostensiblemente las propiedades mecánicas. Para comprobar esta suposición, se realizará más adelante un ensayo por DMTA (ver apartado 4.4.1).



**Figura 4.13** DGEBA/DDS/4,4% PPR-1k a 500 X y 2000 X en SEM



**Figura 4.14** DGEBA/DDS/8,8% PPR-1k a 500 X y 2000 X en SEM

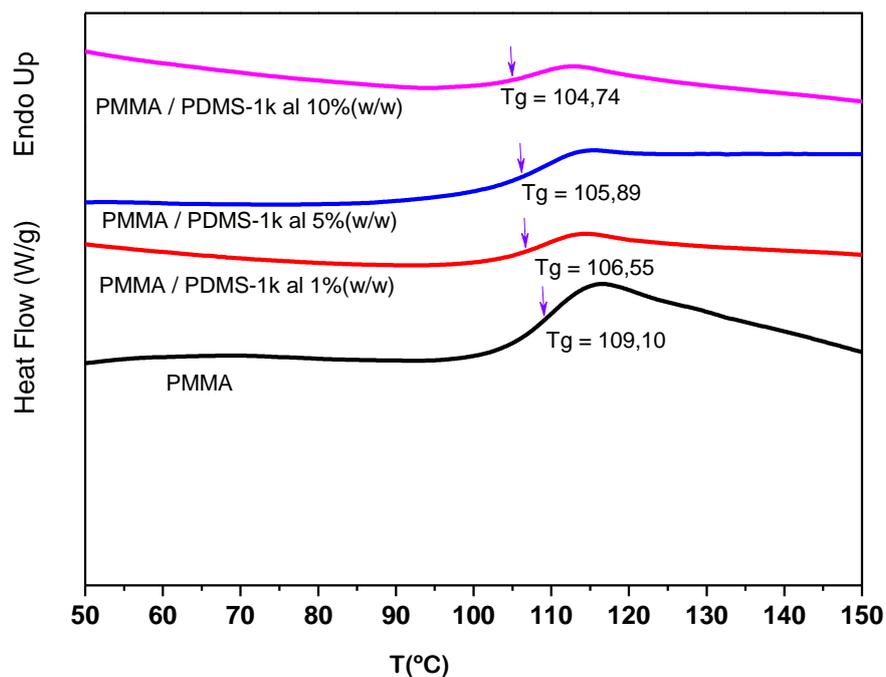
### **4.3. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE MATRIZ TERMOPLASTICA CON PSEUDOPOLIRROTAXANOS. EVALUACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS**

En este apartado se explica la caracterización de los materiales nanoestructurados de matriz termoplástica mediante calorimetría térmica de barrido y termogravimetría. Posteriormente se estudia la morfología mediante microscopía electrónica de barrido, y se evalúan sus propiedades mecánicas con el ensayo de tracción.

### 4.3.1. Evaluación de la Temperatura de Transición vítrea ( $T_g$ )

La técnica utilizada en este apartado es DCS. Se realizaron para cada una de las muestras dos barridos desde 25 °C hasta 160 °C a una velocidad de 10 °C/min. Finalmente se evaluó la  $T_g$  de las mezclas en el segundo barrido térmico.

En **figura 4.15.**, se puede ver las  $T_g$  ha disminuido ligeramente, y a la mitad que aumenta el porcentaje de PDMS-1k, la  $T_g$  disminuye más. Porque PDMS son hidrofóbicos y PMMA es hidrofílico, estos dos no son miscibles entre sí. En la mezcla, el PDMS-1k se comporta como un plastificante, aumentando el volumen libre del sistema y bajando correspondientemente la  $T_g$ .



**Figura 4.15** Termograma de PDMS-1k en PMMA

Tanto en PPR-1k (ver **figura 4.16.**), como en PPR-27k (ver **figura 4.17.**) a distintos porcentajes, las  $T_g$ 's disminuyen al incorporar pseudopolirrotaxanos, debido a que probablemente estos se encuentren plegados sobre sí mismos, liberan mas volumen libre en el sistema, independientemente del peso molecular que presenten los PPR.

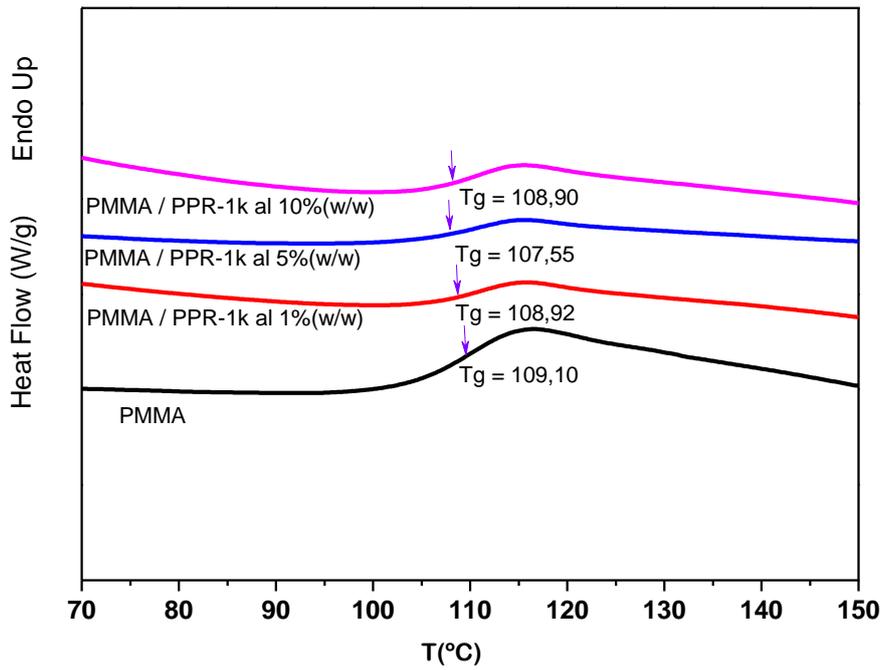


Figura 4.16 Termograma de PPR-1k en PMMA

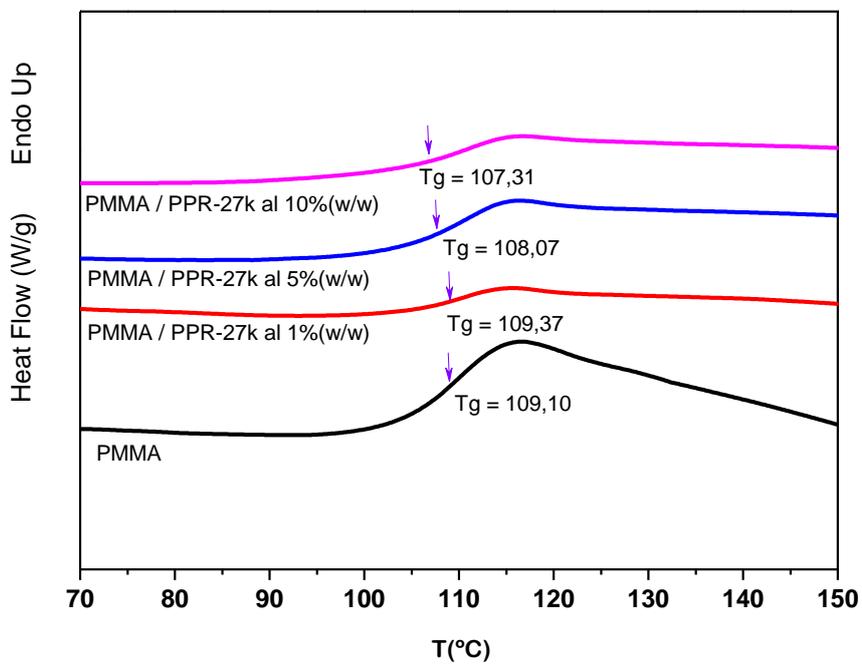
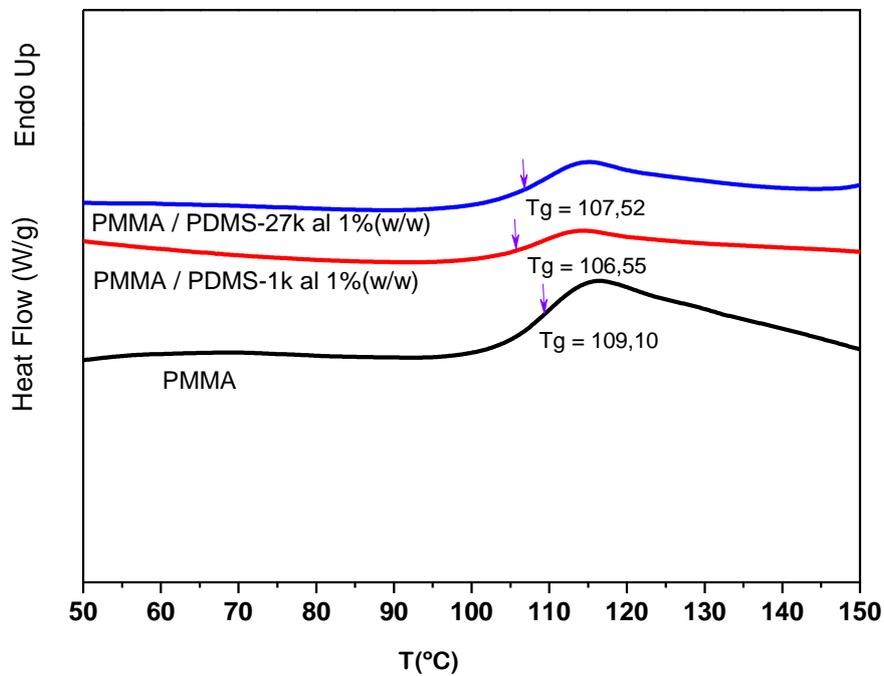


Figura 4.17 Termograma de PPR-27k en PMMA

En la **figura 4.18.**, vemos el efecto del peso molecular de los polímeros libre a la hora de evaluar su comportamiento como plastificante. Al tener PDMS-1k un peso molecular más bajo, los eslabones son más cortos, por tanto poseen más eslabones terminales. Por una parte, estos eslabones terminales están menos sujetos que los intermedios por tanto mayor movilidad, por otra parte, cada terminaciones causa de imperfección en el empaquetamiento del sólido. Por estas 2 razones el volumen libre que se incrementa con la adición de PDMS-1k es mayor, por tanto, presenta una Tg menor.



**Figura 4.18** Termograma de PDMS-1k en PMMA, PDMS-27k en PMMA

**Tabla 4.5** Valores de la Temperatura de Transición vítrea ( $T_g$ ) y su correspondiente variación en su capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) de las mezclas de PMMA con distintos nanorreforzos

Muestra	% (w/w) final	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g·°C)
PMMA	---	109,10	0,3149
PDMS-1k	1	106,55	0,0794
	5	105,89	0,1137
	10	104,74	0,0684
PDMS-27k	1	107,52	0,1577
PPR-1k	1	108,92	0,0838
	5	107,88	0,0761
	10	108,90	0,1018
PPR-27k	1	109,37	0,1325
	5	108,07	0,1203
	10	107,31	0,08988

#### 4.3.2. Análisis Termogravimétrico

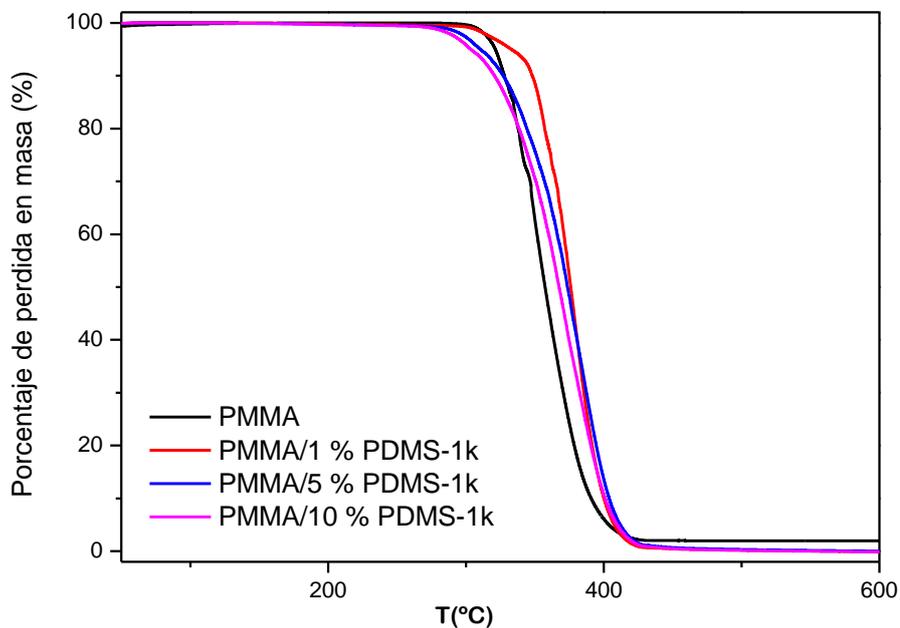
Las muestras correspondientes a los nanocomposites termoplásticos son registradas realizando un previo paso isoterma a 50 °C durante 5 minutos, para después registrar el barrido dinámico desde 50 °C hasta 600 °C a razón de 15 °C /min.

Con los valores de la **tabla 4.6**, se ven que todas las muestras comienza a descomponer se a las 300 °C aproximadamente, después de 450 °C, las muestras se descomponen totalmente.

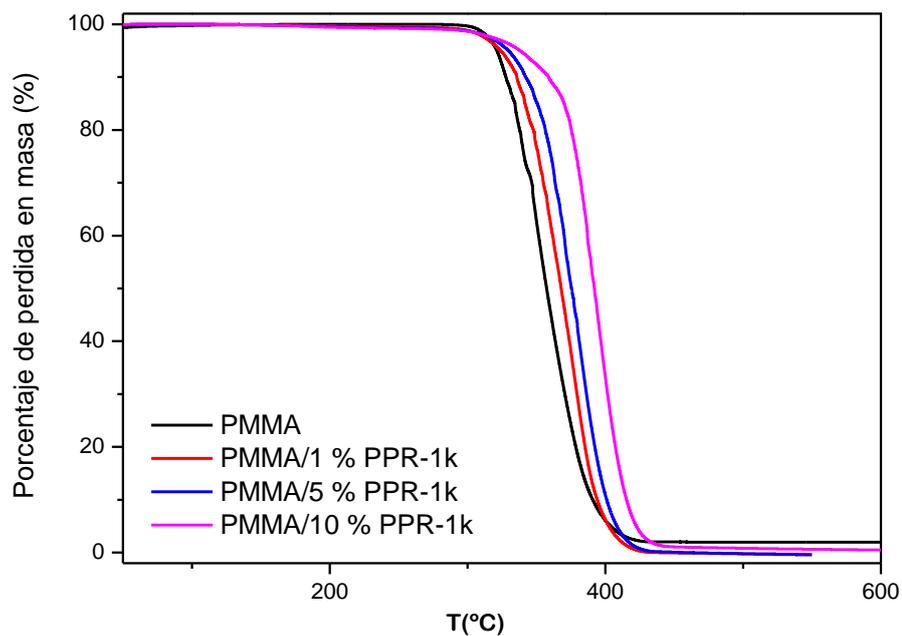
Comparando las termogramas de pérdida de porcentaje en masa, se puede ver que tanto en las mezclas con polímeros libres como con los correspondientes pseudopolirrotaxanos, los nanorreforzos retrasan la descomposición de las mezclas, aunque los efectos no son en todos los casos iguales como se ve en las **figuras 4.19., 4.20., 4.21. y 4.22.** Se puede ver que la presencia de las pseudopolirrotaxanos

consigue una mejora mayor que los polímeros libres. Este efecto se puede observar en las 4 figuras antes mencionadas, aunque en la **figura 4.20**, el caso de la mezcla de PMMA con PPR-1k, se ve claramente que al aumentar el porcentaje de PPR-1k, la mezcla tarda más en descomponerse, también se puede comprobar este efecto en la **tabla 4.6.**, que la temperatura de máxima velocidad de descomposición ha aumentado hasta tener una diferencia de más que 40 °C respecto al PMMA puro. En el caso de PMMA con PDMS-27k, no se ve con claridad el efecto del porcentaje en cuanto el retraso de la descomposición, pero se puede confirmar que en todas mezclas con PPR-27k, se han conseguido retrasar la descomposición, y la temperatura de máxima velocidad de descomposición ha aumentado 34 – 43 °C comparando con la de PMMA puro.

Al final viendo los porcentajes en la masa al finalizado los experimentos, solo en el caso de PMMA puro se ha observado que queda un 1.99% de la masa en las cápsulas, en el resto de los casos son cero o prácticamente cero.

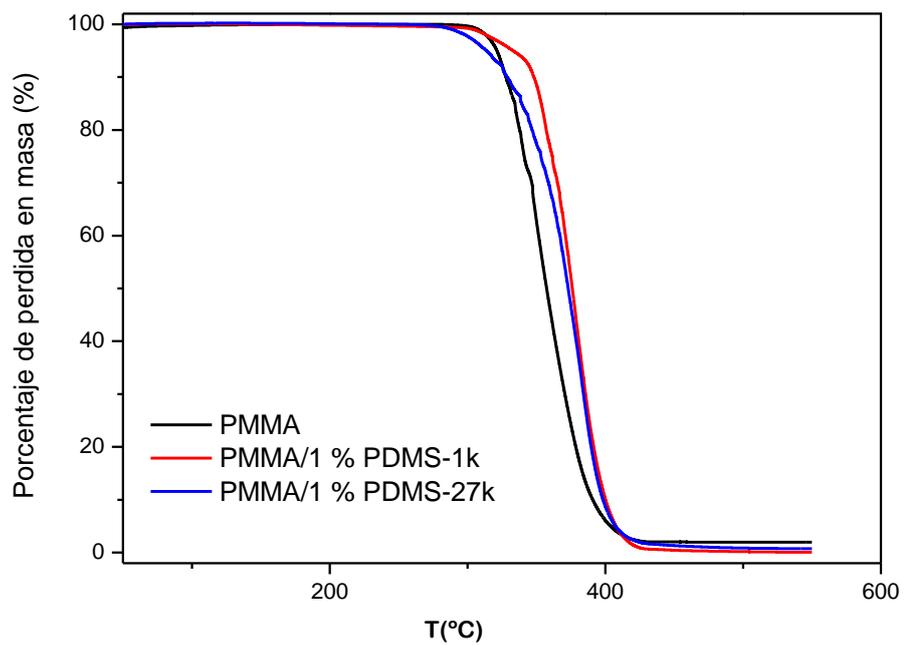


**Figura 4.19** Termogramas de PDMS-1k en PMMA

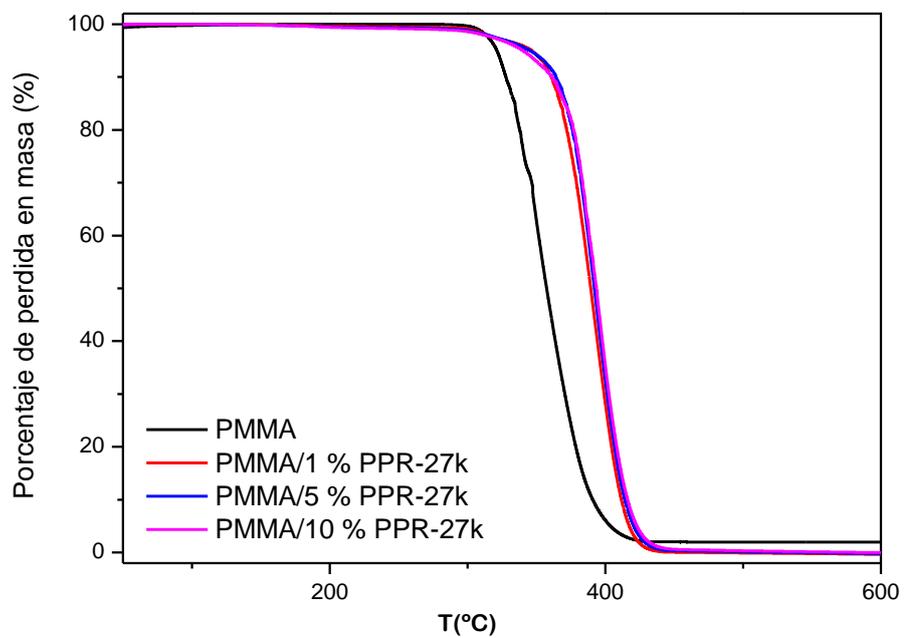


**Figura 4.20** Termogramas de PPR-1k en PMMA

Comparando los polímeros libres de PDMS-1k y PDMS-27k, no se nota una gran diferencia en el efecto de retraso la descomposición, pero se puede observar tanto en la **figura 4.22.**, como en la tabla de resumen de resultados, en PMMA/PDMS-27k, la temperatura con que empieza descomponer la mezcla es más baja que en el caso con PDMS-1k.



**Figura 4.21** *Termogramas de PDMS en PMMA*



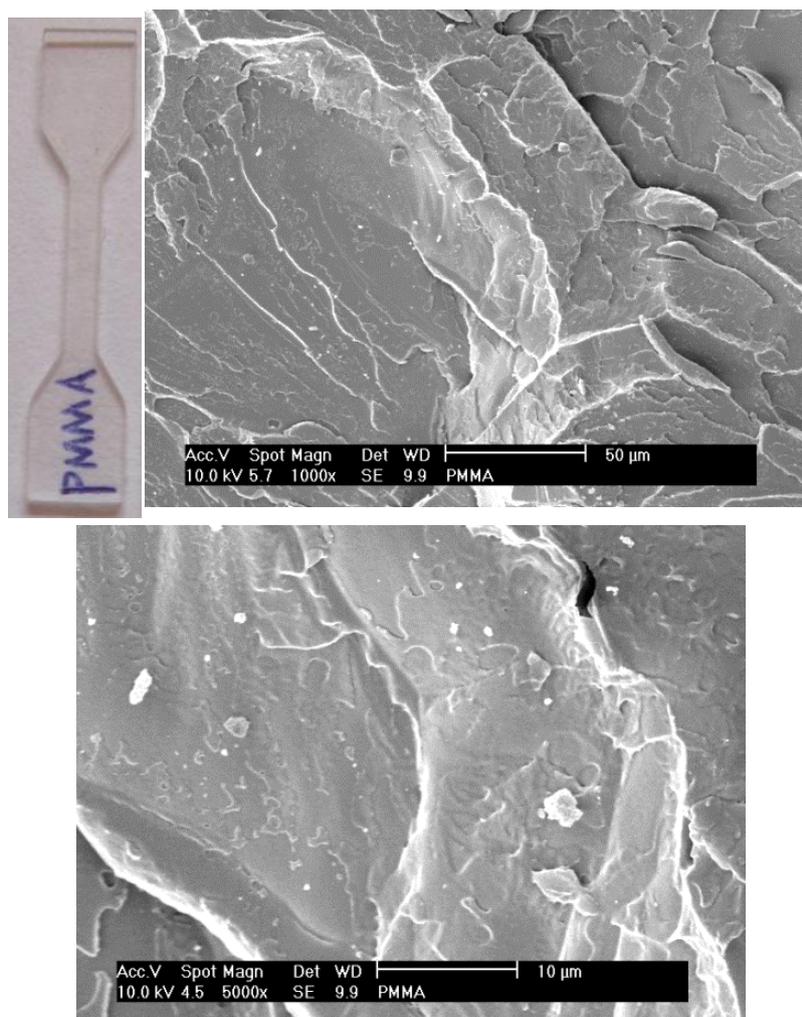
**Figura 4.22** *Termogramas de PPR-27k en PMMA*

**Tabla 4.6** Resultados de los termogramas en las mezclas de PMMA

	% (w/w)	T <sub>onset</sub> (°C)	porcentaje % (T <sub>onset</sub> )	T <sub>max</sub> (°C)	porcentaje % (T <sub>max</sub> )
PMMA micro-extrusora	--	305	99,96	347,65	67,83
PDMS-1k	1	306	98,94	384	33,01
	5	286	99	373	51,06
	10	274	99,15	367	50,86
PDMS-27k	1	278	99,64	384	29,83
PPR-1k	1	297	99,09	374	39,37
	5	308	98,33	379	44,4
	10	306	98,44	386	63,08
PPR-27k	1	296	99,39	381	66,8
	5	304	98,76	390	53,59
	10	306	98,38	385	67

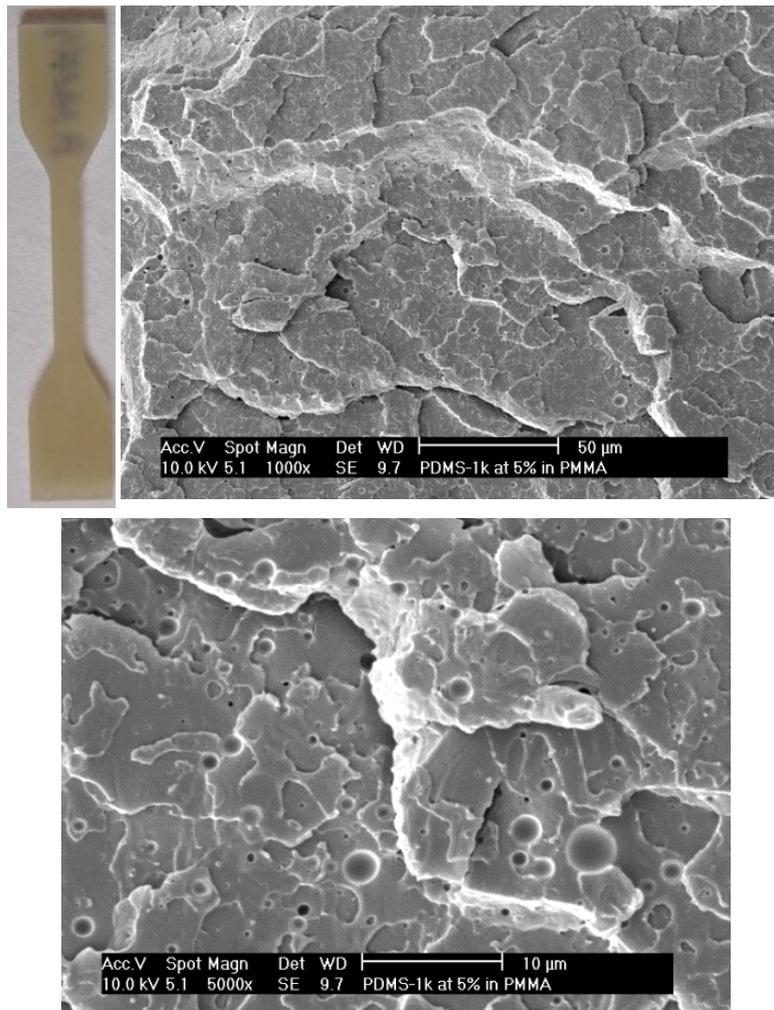
#### 4.3.3. Caracterización morfológica

Como se ha comentado en el **apartado 4.2.3.**, que la morfología está íntimamente relacionada con las propiedades mecánicas. En la **figura 4.23.**, que corresponde a las micrografías de PMMA puro, no se observa ninguna heterogeneidad ya que presenta la superficie de fractura lisa.



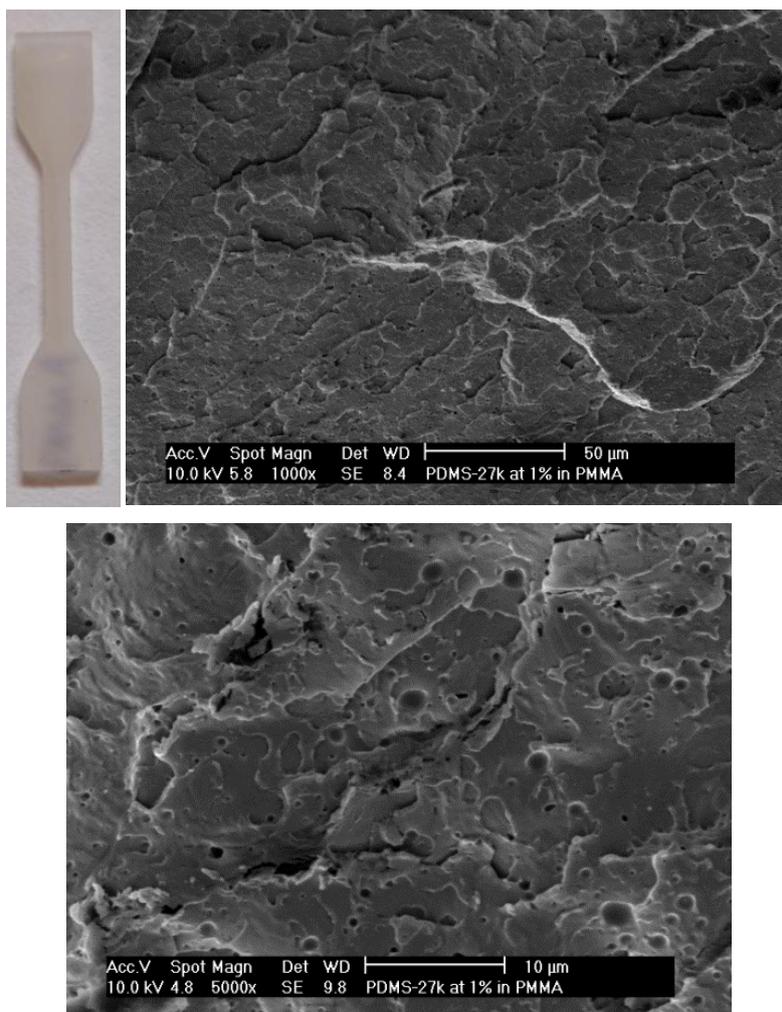
**Figura 4.23** PMMA a 1000 X y 5000 X en SEM

En cambio para el sistema de *PMMA/5%PDMS-1k* (ver **figura 4.24.**), se puede observar dominios esféricos de tamaño entre 0.5 y 3.5 µm, dichos dominios esféricos son de PDMS-1k, ya que el PDMS-1k tiene una miscibilidad baja en PMMA, para confirmar a que los dominios esféricos son de PDMS, se realiza un análisis composicional en los dominios, obteniéndose entre un 13 y un 15% de Silicio y fuera de esos dominios se detecta entre un 2 y un 4% de Silicio, concluyendo que la presencia de Silicio, es mayor en los dominios esféricos, y por tanto son de PDMS. En ningún momento se observa la presencia de macroporos, como los vistos en las muestras de DGEBA/DDS con PDMS libre en 4.4 % (ver **figura 4.12.**)



**Figura 4.24** *PMMA/5%PDMS-1k a 1000 X y 5000 X en SEM*

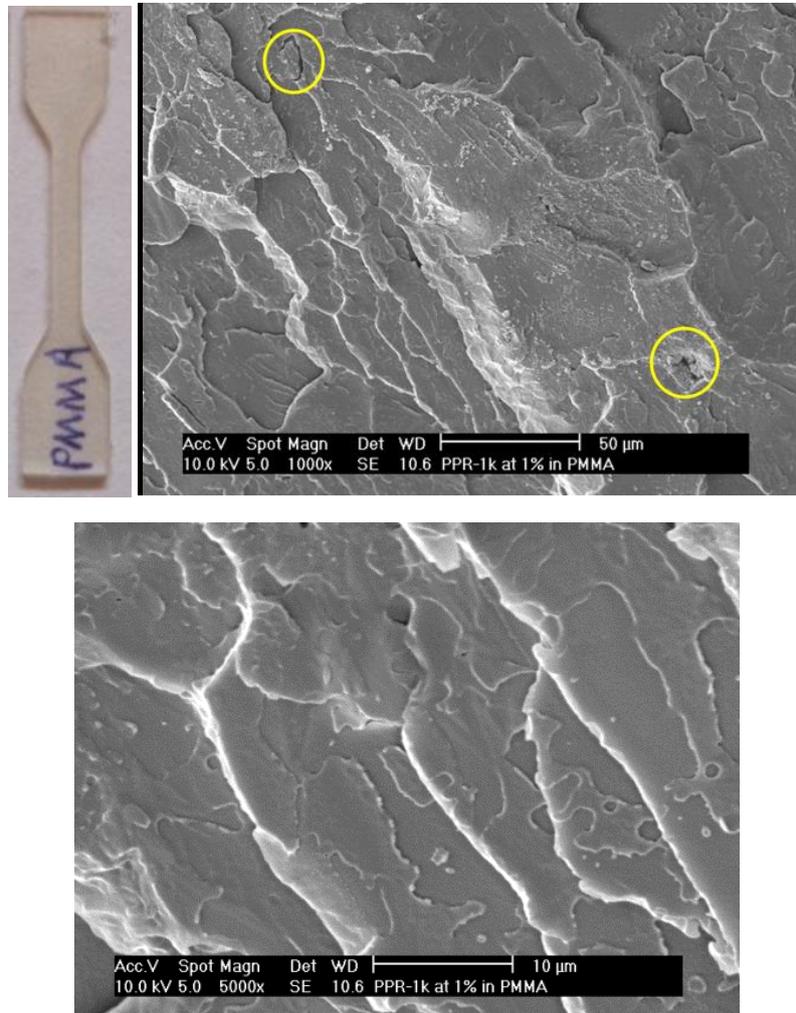
Los mismos dominios esféricos también se puede observar en el sistema de *PMMA/1%PDMS-27k* (ver **figura 4.25**), a pesar de tener solamente un 1% de PDMS-27k, el número de dominio esféricos es tan elevado como en el caso de *PMMA/5%PDMS-1k*, esto es debido al que PDMS-27k tiene una miscibilidad mucho peor en PMMA, ya que este polímero tiene una mayor peso molecular, y por tanto una mayor longitud de cadena.



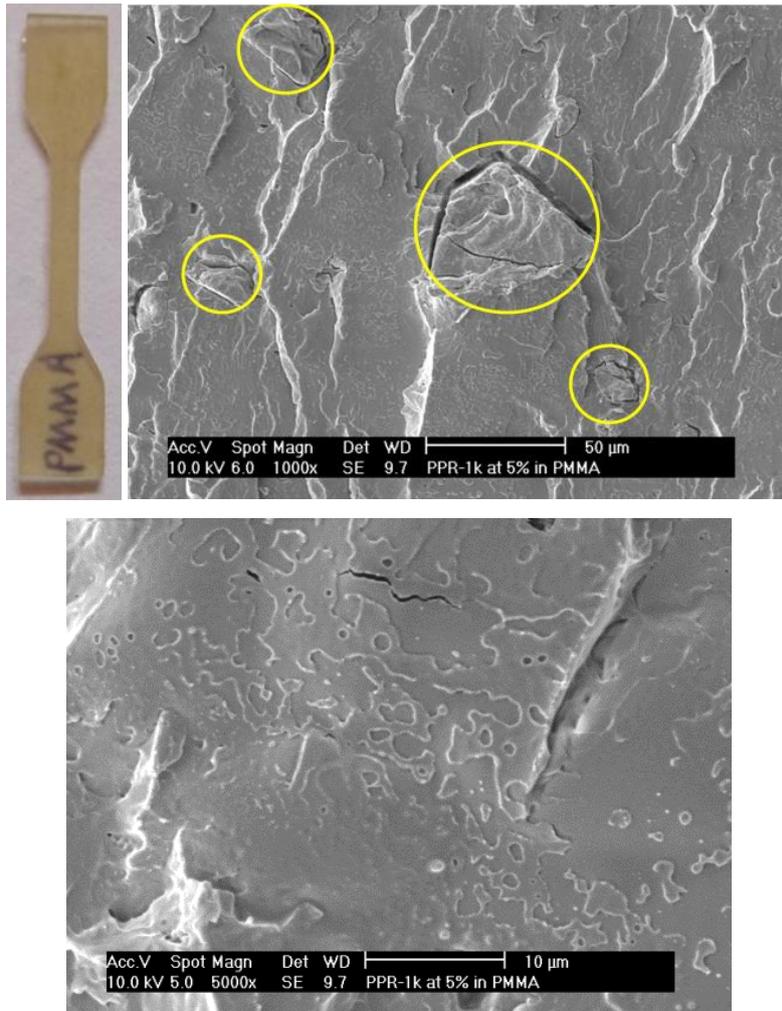
**Figura 4.25** PMMA/1%PDMS-27k a 1000 X y 5000 X en SEM

En cambio al analizar los sistemas que contienen PPRs en distintos porcentajes en la matriz de PMMA (ver **figuras 4.26., 4.27. y 4.28.**), dichos complejos tienen buena miscibilidad con el PMMA, ya que no se observan los dominios esféricos que antes aparecían en los sistemas de PMMA con PDMS. Aún así, se observan zonas heterogéneas en los sistemas que contienen PPR (señaladas con círculos amarillos en las figuras), y conforme aumenta el porcentaje de PPR, más zonas heterogéneas son observadas. El análisis composicional realizado en el sistema que contiene PPR-27k al 5 % en PMMA, revela un alto contenido de **Si (18 – 22 %)** en estas zonas, con lo cual se puede confirmar que pueden ser debidos a la presencia de los pseudopolirrotaxanos (ver la **figura 3.14.**, donde se observan aglomerados de PPR en los filmes de las mezclas en PMMA). Alrededor de estos aglomerados, se observan grietas, que son

concentradores de tensiones, y por tanto se deduce que las probetas con pseudopolirrotaxanos tendrán peores resistencias mecánicas. Para confirmar esta última conclusión, se realizarán ensayos de tracción más adelante.



**Figura 4.26** PMMA/1% PPR-1k a 1000 X y 5000 X en SEM



**Figura 4.27** PMMA/5% PPR-1k a 1000 X y 5000X en SEM

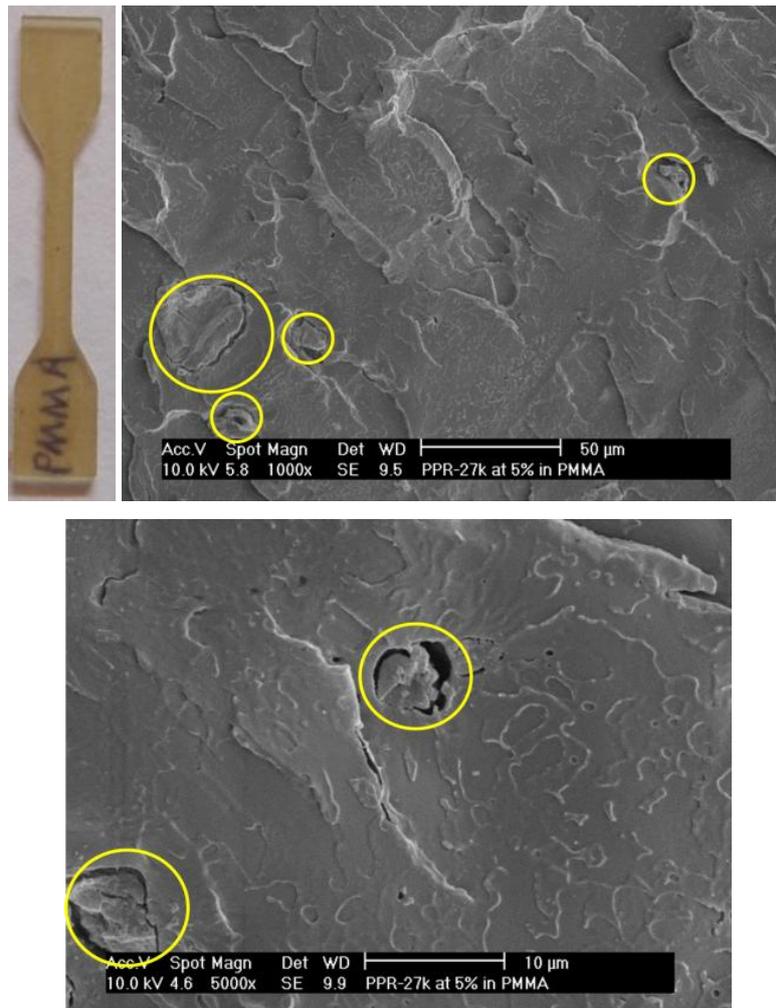


Figura 4.28 PMMA/5% PPR-27k a 1000 X y 5000X en SEM

## 4.4. EVALUACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS

### 4.4.1. Materiales Nanoestructurados de Matriz Termoestable: Análisis Termo-Mecano-Dinámico (DMTA)

Para este ensayo, se aplica el modo de single cantiléver en multifrecuencias (0.5, 1, 2, 5 y 10 Hz) y deformación controlada. El rango de temperaturas utilizado comprendió desde -110 °C hasta 250 °C con una velocidad de 1°C/min. El coeficiente de Poisson de la resina curada es de 0.40 y la fuerza de torque es de 10 in ·lbs.

#### 4.4.1.1 Módulo de almacenamiento

Se había definido en el **capítulo 2**, el **módulo de almacenamiento  $E'$** , el cual se relaciona con la rigidez del material, que refleja la respuesta elástica, y por tanto es

una medida de la energía que puede recuperarse de la deformación producida en el material.

Las **figuras 4.29. y 4.30.**, muestran la variación del módulo de almacenamiento con respecto temperatura a la frecuencia de 1 Hz. Podemos ver que el módulo de almacenamiento permanece casi igual para una gran distancia de la temperatura, luego disminuye bruscamente y se nivela. La región en la que aparece la fuerte disminución es la región de transición vítrea del material.

#### a) Efecto de la presencia de CDs

En la región vítrea ( $T < T_g$ ) se observa que un aumento de la cantidad de PDMS provoca una disminución del módulo de almacenamiento (ver **tabla 4.7.**), mientras que con la adición de pseudopolirrotaxano, el modulo de almacenamiento tiene una ligera mejora. Cuando se incorpora PDMS en DGEBA, este actúa como plastificante, es decir, hace que las cadenas se muevan con más facilidad, disminuyendo la rigidez del material y por tanto  $E'$ . Pero cuando el PDMS forma complejo de inclusión con las ciclodextrinas, los grupos hidroxilo ( $-OH$ ) de las CDs interaccionan con las matriz epoxi, y dichas interacciones refuerzan la interfase PPR-DGEBA [[Cao 1989](#), [Al-Rawajfeh 2006](#)], mejorando ligeramente el módulo de almacenamiento. En la **figura 4.30**, se puede ver que el sistema de DGEBA/4.4% PPR-1k (*curva azul*), está por encima del sistema de DGEBA/ 4.4% PDMS-1k (*curva rojo*) y del sistema de DGEBA puro (*curva negra*). Esto resultados confirman los resultados de micrografías de SEM (**apartado 4.2.3**).

**Tabla 4.7** Valores de módulo de almacenamiento  $E'$  de las probetas de mezclas de DGEBA

a 1Hz	% (w/w)	$E'$ (Gpa) a 25 °C	$E'$ (Gpa) a 40 °C	$E'$ (Mpa) a 250 °C
DGEBA	--	2,046	1,924	29,84
PDMS-1k	0,9	2,190	2,067	29,13
	4,4	1,862	1,753	24,64
PPR-1k	0,9	2,034	1,914	31,1
	4,4	2,203	2,068	38,28
	8,8	2,176	2,052	45,35

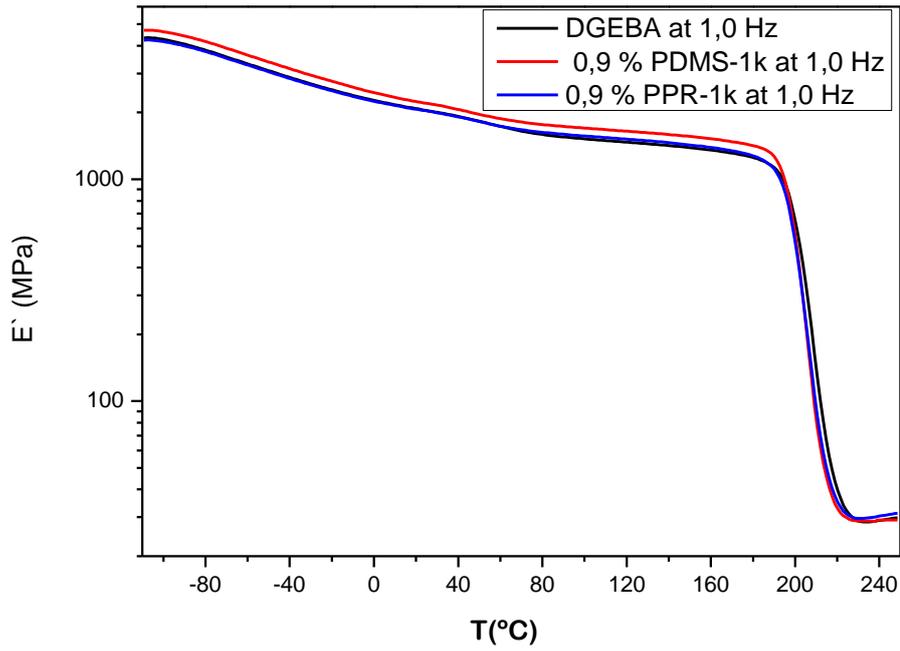


Figura 4.29 Módulo de almacenamiento  $E'$  de las probetas con 0.9% nanocomposite a 1 Hz

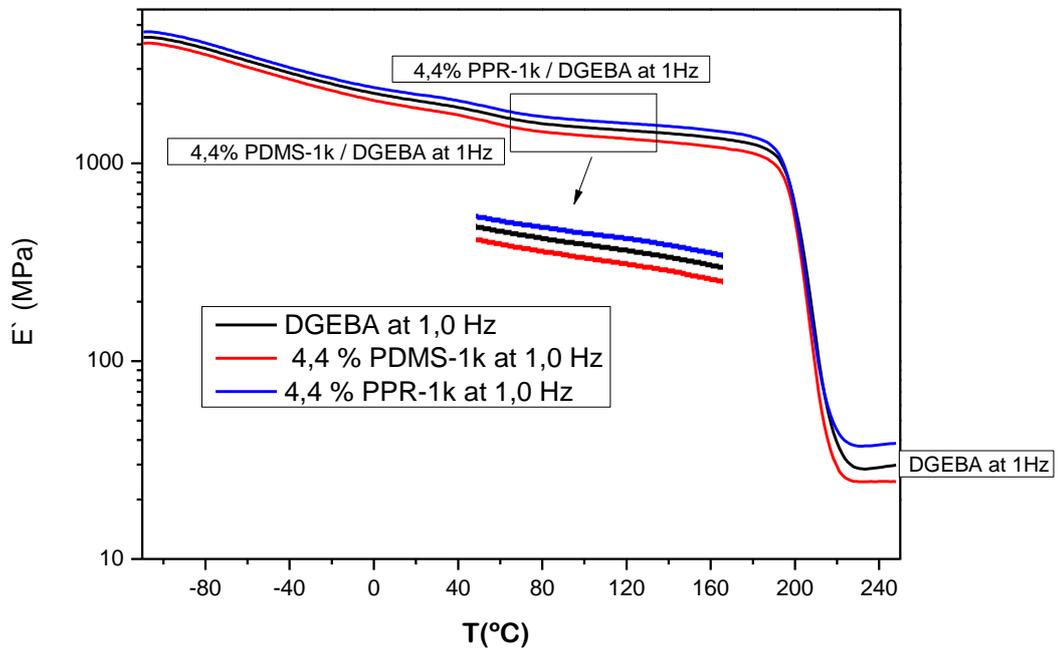


Figura 4.30 Modulo de almacenamiento  $E'$  de las probetas con 4.4% nanocomposite a 1 Hz

En cambio en la región elastomérica ( $T > T_g$ ), cuando se incorpora PDMS, el módulo de almacenamiento prácticamente no sufre variación comparado con el DGEBA sin nanorreforzados. Este módulo de almacenamiento en esta región, se relaciona con el grado de entrecruzamiento y la distancia entre nudos y por tanto con la rigidez del material [Morell 2012]. Pero cuando se incorpora el PPR, conforme aumenta su porcentaje, el valor de  $E'$  aumenta considerablemente en comparación con los sistemas de DGEBA con PDMS, lo que implica que la rigidez del material es mayor en los sistemas que contienen PPR. Para evaluar este efecto estudiaremos a continuación el efecto de los porcentajes de PPRs.

#### **b) Efecto de porcentajes de pseudopolirrotaxanos (PPRs)**

En la **figura 4.31.**, se puede observar que a mayor porcentaje de PPRs, el módulo de almacenamiento en la región vítrea ( $T < T_g$ ), es ligeramente mayor, comparando con el sistema de DGEBA puro (ver **tabla 4.7.**). El efecto no es suficiente con cargas pequeñas, pero con un porcentaje mayor que 4.4% (w/w) de PPRs, la diferencia es más evidente, aunque el módulo de almacenamiento de DGEBA/4.4%PPR-1k y DGEBA/8.8%PPR-1k son similares en esta región. En cambio en la región elastomérica ( $T > T_g$ ), se observa una notable diferencia con los distintos porcentajes de PPR-1k. Comprobando que conforme aumenta el porcentaje de PPR, aumenta  $E'$ , lo cual conlleva que podría progresivamente aumentar el grado de entrecruzamiento y el sistema será cada vez más rígido. Para confirmar esta última suposición, se realizará un análisis del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ).

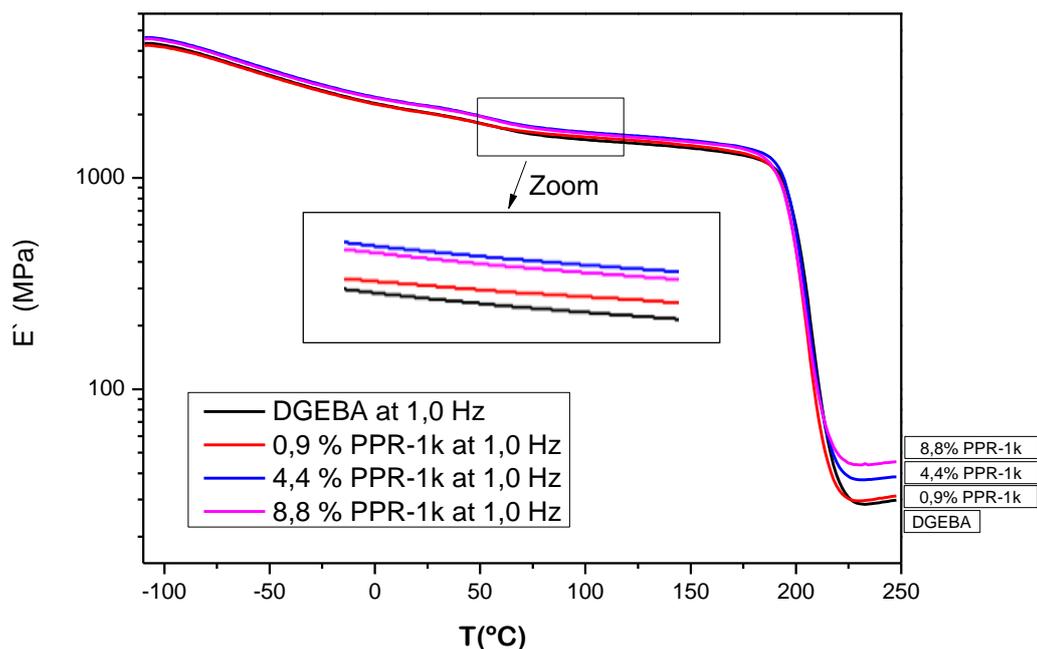


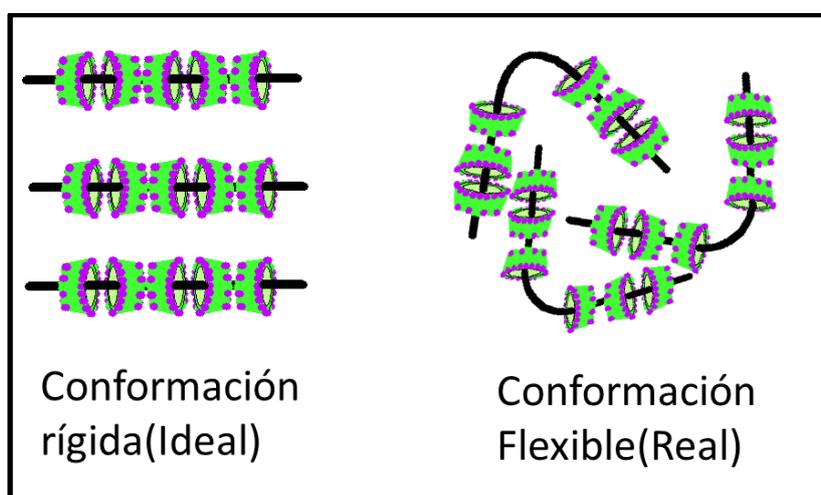
Figura 4.31 Variación de  $E'$  con la Temperatura para los sistemas DGEBA/DDS/PPR-1k

#### 4.4.1.2. Factor de Perdidas ( $\tan \delta$ )

Al analizar las gráficas de  $\tan \delta$  de las muestras a 1Hz, se observan que todas las curvas son unimodales con unas anchuras similares, lo cual evidencia el carácter homogéneo de los sistemas [Morell 2012]. Se observa tanto en la figura 4.32., como en la figura 4.33., que al incorporar PDMS o PPR, los picos de las curvas se desplazan ligeramente hacia la izquierda, es decir, las  $T_g$ 's disminuyen, en comparación con el DGEBA puro. Esto se debe a que cuando se incorpora PDMS o PPR, el volumen libre aumenta. Como se había comentado en el apartado 4.2.1., la adición de PDMS incrementa el volumen libre del sistema, rebajando la  $T_g$ . Por otro lado, la presencia de los PPRs, también debe introducirlo.

Estudios experimentales realizados en polirrotaxanos basados en polietilenglicol (PEG) y  $\alpha$ -CD, han demostrado que estos complejos en Dimetilsulfóxido (DMSO) en concentraciones elevadas, forman agregados entre ellos [Araki 2007, Travelet 2008, 2009 y 2010]. En cambio en concentraciones muy diluidas estos agregados desaparecen [Mayumi 2009]. Estos resultados han sido verificados recientemente por

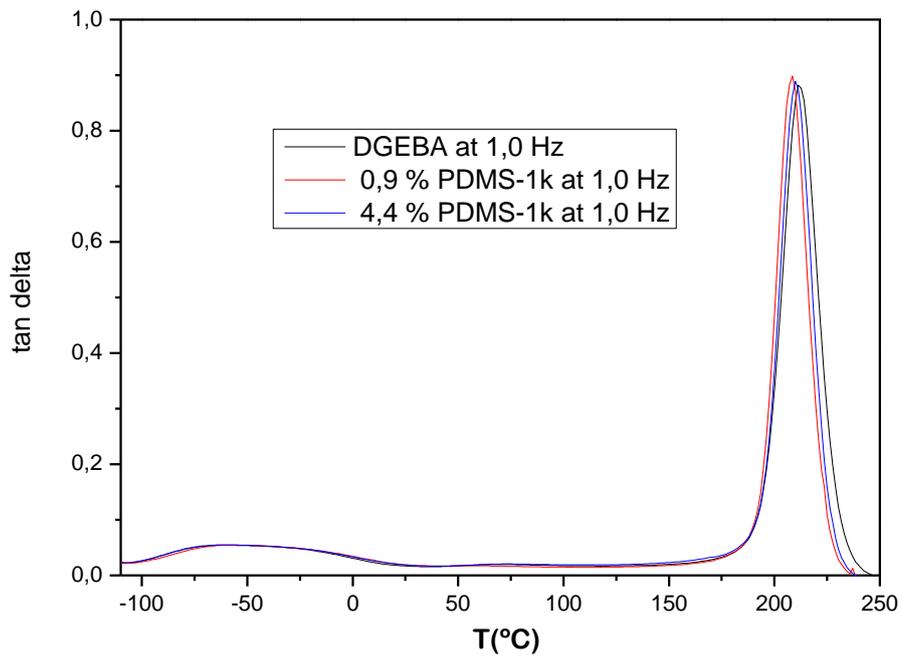
otros estudios experimentales combinados con estudios por Dinámica Molecular, donde se ha comprobado que los polirrotaxanos de PEG y  $\alpha$ -CD en DMSO, se pliegan sobre sí mismos formando unas estructuras tipo “hairpin” [Peña-Bahamonde 2012]. Por tanto puede que los PPRs usados en este trabajo, en el momento de mezclarlos con DGEBA, también tengan un comportamiento similar y por tanto se plieguen sobre mismos, adoptando una conformación con mayor flexibilidad (ver **figura 4.32.**) e introduciendo volumen libre en el sistema.



**Figura 4.32** La conformación ideal y real de los pseudopolirrotaxanos en la matriz de DGEBA

Al aumentar el porcentaje de PPR en el sistema, se observa que disminuye la altura de las curvas (ver **figura 4.33 (a) y (b)**). La altura de los picos de las curvas de  $\tan \delta$  está relacionada con la movilidad de las cadenas del material, y por tanto con el grado de entrecruzamiento. Conforme la altura disminuye, el grado de entrecruzamiento aumenta, por tanto para confirmar que este grado aumenta se realiza un curado dinámico en estos sistemas (ver **apartado 4.4.1.5.**). Los resultados obtenidos demuestran que conforme aumenta el porcentaje de PPRs, el calor desprendido de las reacciones es menor, por lo que en principio el grado de entrecruzamiento (uniones químicas epoxi-amina) disminuye. Por tanto la disminución de la altura de la  $\tan \delta$ , podría deberse a la presencia de los grupos hidroxilo de las CDs, los cuales podrían estar generando nuevos puntos de unión físicos, que reforzaran la rigidez del sistema.

También se puede observar que todas las curvas del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ), son unimodales (ver **figuras 4.33b.** y **4.34.**), y en el ensanchamiento de las curvas son prácticamente iguales, el hecho confirma que las mezclas son homogéneas ya que el ensanchamiento de las curvas de  $\tan \delta$  relaciona la dispersabilidad de los nanorrefuerzos en la matriz.



**Figura 4.33a**  $\tan \delta$  de DGEBA &  $\tan \delta$  de DGEBA/PDMS

Aumentando la escala, cogiendo solamente el pico corresponde a la transición vítrea, se obtiene la siguiente figura:

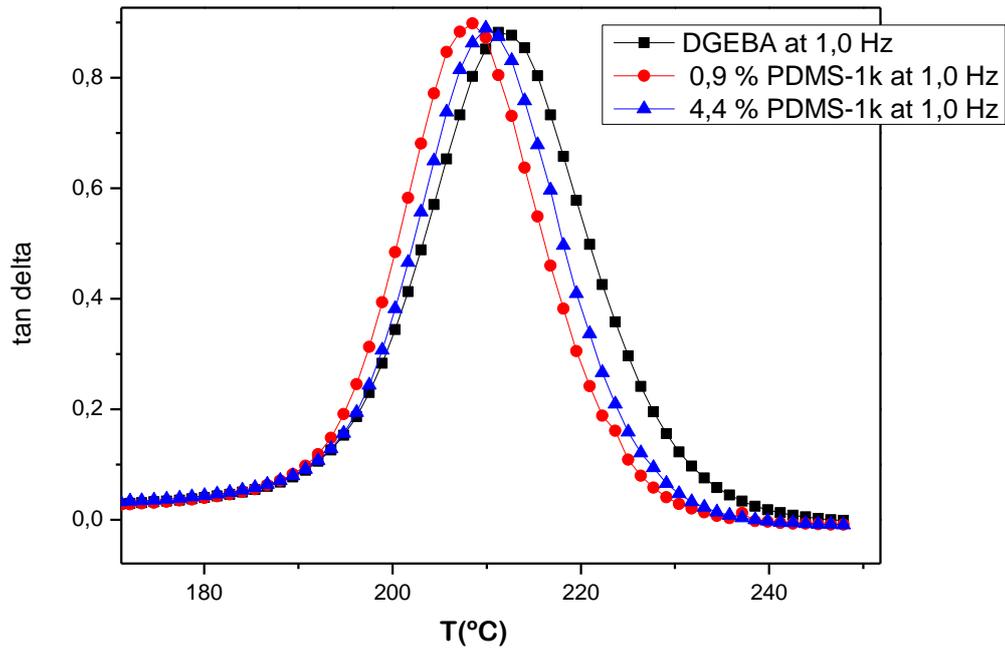


Figura 4.33b  $\tan \delta$  de DGEBA &  $\tan \delta$  de DGEBA/PDMS

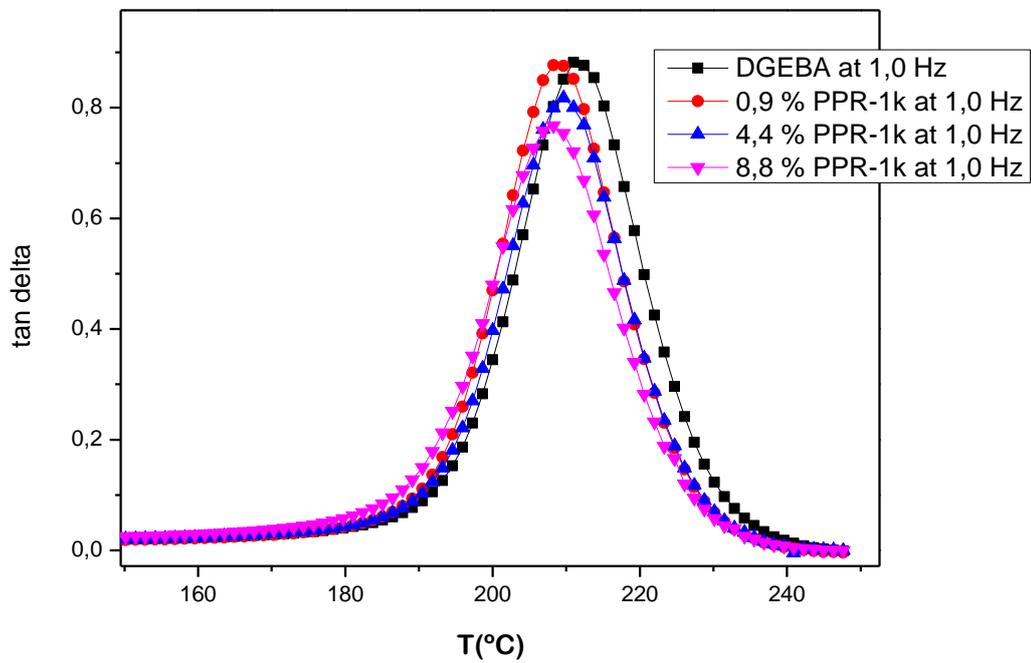


Figura 4.34  $\tan \delta$  de DGEBA &  $\tan \delta$  de DGEBA/PPR

Otro parámetro muy importante en las curvas de  $\tan \delta$  es el área por debajo de la curva, confirma si hay más movilidad de las cadenas, los valores de la **tabla 4.8** se muestra que al incorporar PPR, las áreas han disminuido.

**Tabla 4.8** los parámetros más importantes de la grafica de  $\tan \delta$  tomados a 1 Hz

	% (w/w)	Tg (°C)	$h_{\text{máxima}}$	Área
DGEBA	--	212,18	0,8819	20,8732
PDMS-1k	0,9	208,51	0,8982	18,226
	4,4	209,89	0,8892	18,7288
PPR-1k	0,9	209,64	0,8767	19,8541
	4,4	209,64	0,8179	18,7914
	8,8	208,28	0,7675	18,7943

#### 4.4.1.3 Tg's obtenidas a distintas frecuencias por DMTA y comparándolas con las de DSC

En la **tabla 4.9**, se puede ver que para todas las muestras, una mayor frecuencia de ensayo conlleva un mayor valor de Tg, y un aumento de una década en la frecuencia produce un desplazamiento de la curva de 7 °C. [*Prolongo 2003*]

Comparando Tg's determinadas por DSC y las que son determinados por DMTA, se ve que a frecuencia bajas, las Tg's son muy similares [*Prolongo 2003*].

**Tabla 4.9** Tg's obtenidas con DSC y con DMTA

Tg (°C)	% (w/w)	DSC	DMTA 0.5Hz	DMTA 1Hz	DMTA 2Hz	DMTA 5Hz	DMTA 10Hz
DGEBA	--	211,95	210,78	212,18	214,37	217,16	219,80
PDMS-1k	0,9	207,59	205,90	208,07	209,46	212,22	214,96
	4,4	207,18	208,51	209,89	211,90	214,71	216,79
PPR-1k	0,9	208,67	207,54	208,94	211	213,73	217,88
	4,4	208,46	209,02	210,42	212,46	215,27	218
	8,8	208,72	206,56	208,65	210,74	214,77	216,27

#### 4.4.1.4 La energía de activación

Se estudia la energía de activación en las distintas mezclas de DGEBA, para ello los valores de frecuencias y temperaturas correspondientes se ajusta con una ecuación de tipo Arrhenius:

$$f = f_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

Donde  $f$  es la frecuencia,  $f_0$  es la frecuencia a la temperatura infinita,  $E_A$  la energía de activación,  $T$  es la temperatura de transición vítrea,  $R$  la constante universal de los gases. Tomando logaritmo neperiano a los dos lados de la ecuación,

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_A}{RT}$$

Representado  $\ln f$  frente  $1/T$ , siendo  $T$  las  $T_g$  a las frecuencias de 0.5, 1, 2, 5 y 10 Hz en la curva de  $\tan \delta$ , se obtienen los valores de la energía de activación para la transición vítrea en la **tabla 4.10**.

Se esperaba unos valores de energía de activación en las mezclas DGEBA/PDMS menores que en DGEBA puro, y mayores en las mezclas DGEBA/PPR que en DGEBA puro por los valores de  $T_g$ 's obtenidos por DMTA a diferentes frecuencias, ya que la energía de activación asociada al proceso de relajación está íntimamente relacionada con la  $T_g$  [*Prolongo2003*]. Viendo los resultados en la **tabla 4.11**, solamente se han cumplido en algunos casos. Esto puede deberse a los errores de ajuste de  $E_a$ .

**Tabla 4.10** Energía de activación de las muestras de DGEBA en  $T_g$

	% (w/w)	$E_a$ (kJ/mol)
DGEBA	--	643,37 ± 31,62
PDMS-1k	0,9	615,44 ± 49,09
	4,4	692,59 ± 26,85
PPR-1k	0,9	564,29 ± 61,04
	4,4	648,17 ± 36,83
	8,8	574,00 ± 30,36

Sin embargo, los nanorrefuerzos no tienen un efecto importante en la relajación secundaria de las muestras, ya que todos los valores (ver **tabla 4.11**) de energía de activación son prácticamente iguales.

**Tabla 4.11** Energía de activación de las muestras de DGEBA en la relajación secundaria

	% (w/w)	Ea (kJ/mol)
DGEBA	--	54,00 ± 0,89
PDMS-1k	0,9	56,99 ± 2,98
	4,4	50,11 ± 1,00
PPR-1k	0,9	54,60 ± 1,87
	4,4	53,62 ± 2,09
	8,8	57,58 ± 1,82

#### 4.4.1.5 Estudio del grado de entrecruzamiento en las mezclas de DGEBA/PPR-1k

Para ver si el grado de entrecruzamiento en las probetas de DMTA con distintos porcentajes de PPR-1k en DGEBA es el responsable de la ligera mejora del valor de  $E'$ , se lleva a cabo un DSC dinámico, que consiste en un barrido de 25 °C hasta 340 °C con velocidad de 10 °C /min. La diferencia de este curado dinámico con los demás DSC de DGEBA/DDS realizados es que, la cápsula de DSC se quenchea a temperatura ambiente al ser preparada, para “parar” la reacción, ya que la mezcla se realiza a una temperatura de 175 °C (ya que la DDS funde a esa temperatura). Se obtienen los resultados en la **figura 4.35**.

Se puede ver que conforme que aumente el porcentaje de PPR-1k en DGEBA, el valor absoluto de la entalpía disminuye, lo que implica una menor conversión entre epoxi y ánima, que el grado de entrecruzamiento disminuye.

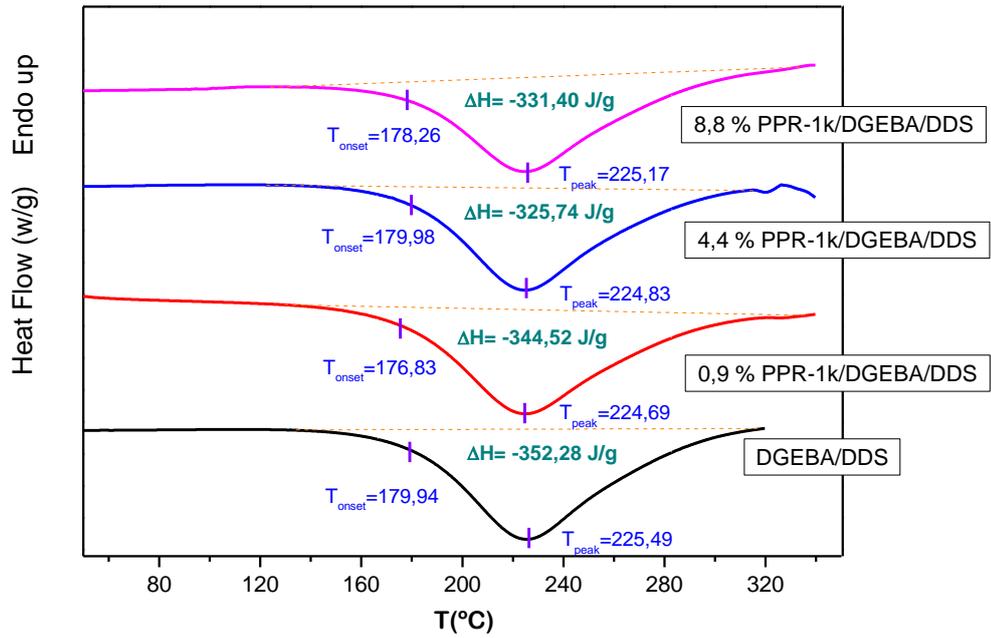


Figura 4.35 Termogramas de curado dinámico de DGEBA/DDS

Para evaluar la  $T_g$  de las muestras procesado con curado dinámico, se lleva a cabo un barrido de 70 °C hasta 250 °C con velocidad de 10 °C/min, se obtienen las siguientes termogramas:

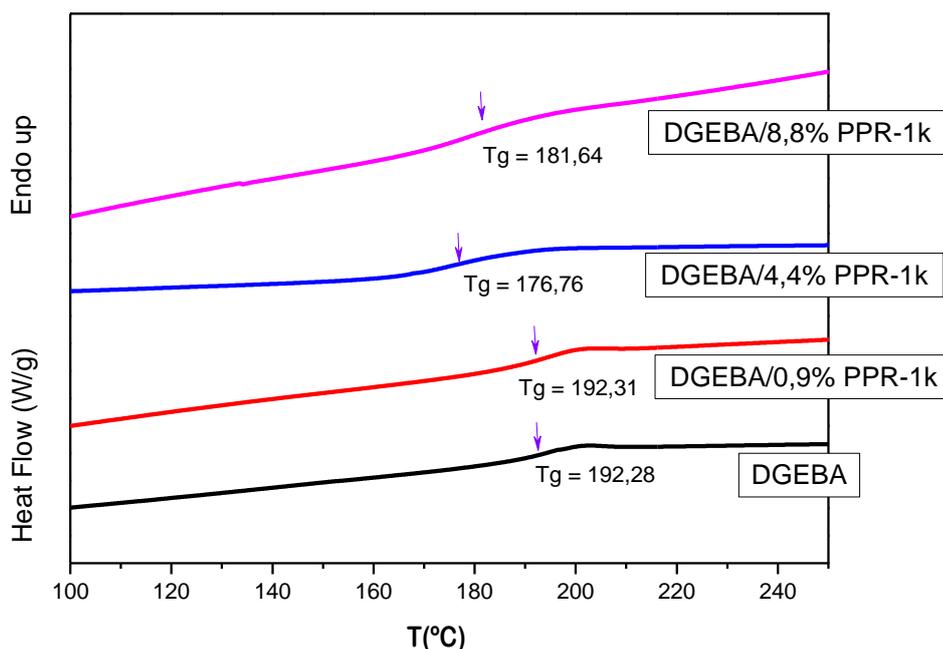


Figura 4.36 Termogramas de primer barrido de mezclas DGEBA/DDS/PPR

Se recogen los valores de Tg's obtenidos con DSC dinámico y DSC isoterma a partir de las muestras de 5 horas a 140°C curado y 3 horas de 190°C post-curado, se ve que los valores de Tg de curados dinámico son menores, esto es lógico ya que el curado dinámico se realiza con menos tiempo y la conversión no será completo.

Tabla 4.12 Tg's obtenidos por DSC dinámico y DSC isoterma

Tg (°C)	% (w/w)	Tg DSC curado dinámico	Tg DSC curado isoterma
DGEBA	--	192,28	211,95
PPR-1k	0,9	192,31	208,67
	4,4	176,76	208,46
	8,8	181,64	208,72

#### 4.4.2. Materiales Nanoestructurados de Matriz Termoplástica: Ensayos de tracción

Se realiza ensayos de tracción con las probetas preparadas con el molde de forma de hueso. La célula utilizada es de 5kN, la velocidad de ensayo de tracción es 1mm/min.

Previamente, se fija la longitud de la probeta, es decir, todas las probetas tendrá la misma longitud inicial,  $l_0 = 12.52\text{mm}$ . La anchura de la probeta es 2.04 mm, y el espesor es 1.04 mm.

Se realiza 6 ensayos para cada tipo de probeta, se obtienen los siguientes parámetros haciendo la media de los 6 resultados.

**Tabla 4.13** Los resultados de ensayo de tracción

<b>PMMA micro-extrusora</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	35,40	29,94	32,71 ±1,96
Modulo de elasticidad(Mpa)	2011,54	1693,83	1913,54 ±126,28
Resistencia de tracción(Mpa)	--	--	--
Resistencia de fractura(Mpa)	57,48	54,63	56,31 ±1,16
%Alargamiento de rotura	0,05800	0,04500	5,320 ±0,563

<b>PMMA + 1%PDMSA12</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	38,67	29,90	34,37 ±3,03
Modulo de elasticidad(Mpa)	1956,86	1589,67	1730,66 ±135,60
Resistencia de tracción(Mpa)	52,59	51,12	51,72 ±0,55
Resistencia de fractura(Mpa)	51,78	50,23	50,81 ±0,57
%Alargamiento de rotura	0,07880	0,05600	6,555 ±0,948

<b>PMMA + 5%PDMSA12</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	33,35	23,66	28,75 ±4,05
Modulo de elasticidad(Mpa)	1646,35	1547,96	1597,69 ±50,86
Resistencia de tracción(Mpa)	38,51	34,88	37,18 ±1,73
Resistencia de fractura(Mpa)	36,89	32,01	35,03 ±2,35
%Alargamiento de rotura	0,07810	0,07720	7,778 ±0,040

<b>PMMA + 10%PDMSA12</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	29,39	25,87	27,89 ±1,34
Modulo de elasticidad(Mpa)	1719,17	1486,17	1608,03 ±108,56
Resistencia de tracción(Mpa)	39,78	35,59	36,86 ±1,74
Resistencia de fractura(Mpa)	36,90	33,01	34,75 ±1,39
%Alargamiento de rotura	0,08240	0,07340	7,788 ±0,382

<b>PMMA + 1%PDMSA32</b>	valor max	valor min	media
-------------------------	-----------	-----------	-------

Limite elástico(Mpa)	32,04	29,17	30,54 ±1,21
Modulo de elasticidad(Mpa)	1697,76	1593,11	1631,57 ±49,79
Resistencia de tracción(Mpa)	47,25	44,93	45,91 ±0,98
Resistencia de fractura(Mpa)	45,85	44,64	45,23 ±0,60
% Alargamiento de rotura	0,09850	0,07957	9,274 ±0,886

<b>PMMA + 1%PPR1</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	37,28	31,23	34,80 ±2,58
Modulo de elasticidad(Mpa)	1742,99	1671,82	1701,20 ±32,82
Resistencia de tracción(Mpa)	--	--	--
Resistencia de fractura(Mpa)	56,43	50,89	53,75 ±2,86
% Alargamiento de rotura	0,05339	0,03993	4,632 ±0,723

<b>PMMA + 5%PPR1</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	37,30	32,37	34,90 ±2,07
Modulo de elasticidad(Mpa)	1824,35	1582,17	1727,88 ±90,25
Resistencia de tracción(Mpa)	--	--	--
Resistencia de fractura(Mpa)	55,98	48,55	51,14 ±2,90
% Alargamiento de rotura	0,05339	0,03519	4,028 ±0,742

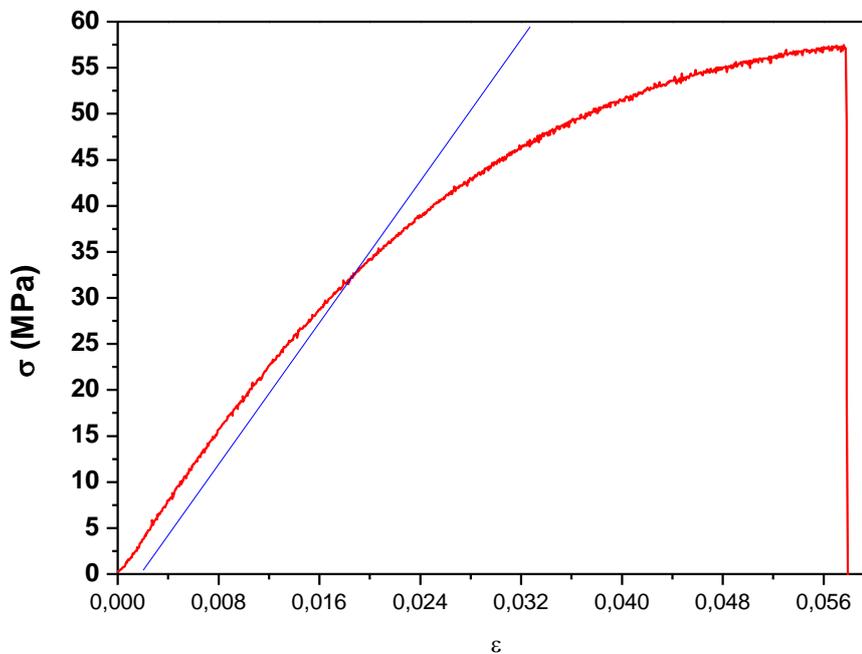
<b>PMMA + 10%PPR1</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	35,92	31,25	33,11 ±1,16
Modulo de elasticidad(Mpa)	1886,71	1579,51	1818,93 ±60,28
Resistencia de tracción(Mpa)	--	--	--
Resistencia de fractura(Mpa)	63,91	44,09	46,68 ±1,85
% Alargamiento de rotura	0,07712	0,03190	3,40 ±0,161

<b>PMMA + 1%PPR4</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	41,65	34,07	37,21 ±3,10
Modulo de elasticidad(Mpa)	1725,76	1585,23	1669,66 ±53,52
Resistencia de tracción(Mpa)	--	--	--
Resistencia de fractura(Mpa)	57,16	48,60	52,91 ±3,34
% Alargamiento de rotura	0,04850	0,03770	4,254 ±0,424

<b>PMMA + 5%PPR4</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	37,33	32,25	34,16 ±2,02
Modulo de elasticidad(Mpa)	2000,29	1835,44	1931,92 ±60,13
Resistencia de tracción(Mpa)	--	--	--
Resistencia de fractura(Mpa)	54,79	46,24	50,32 ±3,43
% Alargamiento de rotura	0,04100	0,03060	3,574 ±0,398

<b>PMMA + 10%PPR4</b>	valor max	valor min	media
Limite elástico(Mpa)	33,01	28,70	30,61 ±1,75
Modulo de elasticidad(Mpa)	2148,35	1806,77	1987,14 ±124,57
Resistencia de tracción(Mpa)	--	--	--
Resistencia de fractura(Mpa)	48,63	39,24	43,33 ±3,84
%Alargamiento de rotura	0,03400	0,02400	2,803 ±0,433

Se representan debajo tres curvas de tensión – deformación obtenidas por los ensayos de tracción de las muestras de PMMA con los distintos nanarrefuerzos utilizados, la primera (ver **figura 4.37**) corresponde a PMMA micro-extrusora, en la que se observa la resistencia de fractura, pero no aparece en la curva la resistencia de tracción como se puede ver en la **figura 2.16** del capítulo 2; la segunda curva corresponde a PMMA/PDMS (ver **figura 4.38**), en la que aparece un máximo valor de tensión que corresponde a la tensión de tracción y luego un valor ligeramente menor en la rotura denominado resistencia de fractura; y el tercero corresponde a PMMA/PPR(ver **figura 4.39**).



**Figura 4.37** Curva de Tensión – deformación de PMMA

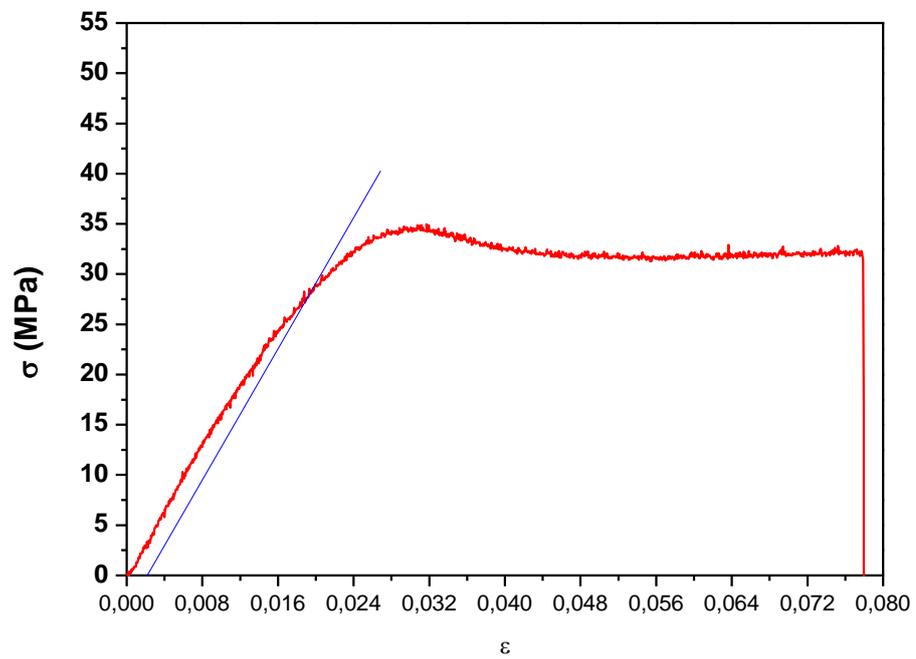
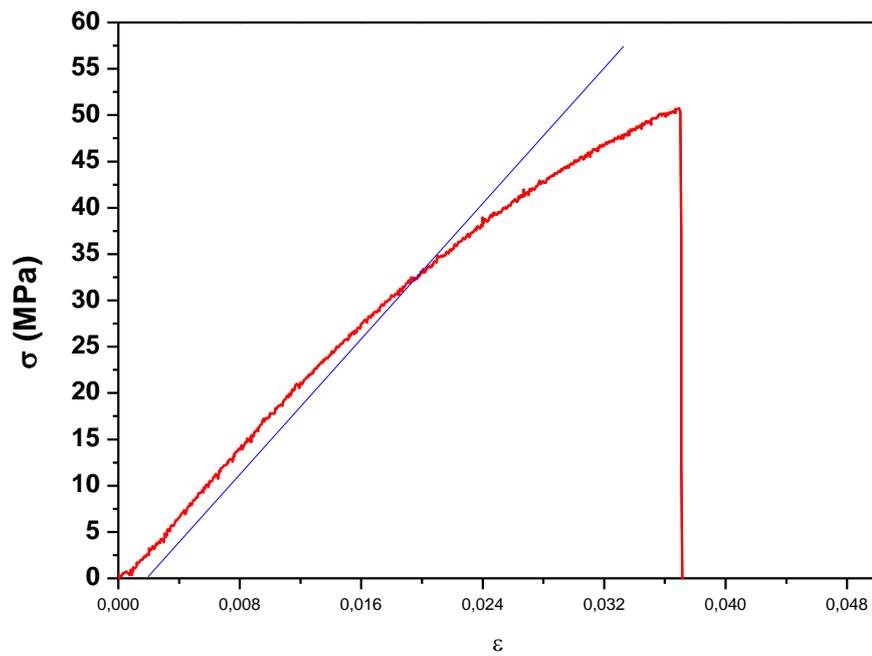


Figura 4.38 Curva de Tensión – deformación de PMMA/5%PDMS-1k



**Figura 4.39** *Curva de Tensión – deformación de PMMA/5%PPR-1k*

#### **4.4.2.1 Limite elástico**

En la **figura 4.40**, se muestra que al añadir los nanorrefuerzos en PMMA, el límite elástico no tiene mucha variación, en las series de PPR-1k, PPR-27k, han tenido un pequeño incremento, pero por los errores que tienen, no se puede asegurar que si el incremento de límite elástico se debe al incorporación de pseudopolirrotaxanos. En los casos como 5%, 10% de PDMS-1k, 1% PDMS-32, el límite elástico ha disminuido. Se puede ver que en una misma serie, cuando mayor es el porcentaje de nanorrefuerzos, menor es el límite elástico.

Para las mezclas con polímeros libres, esto se debe al que al incorporar PDMS al PMMA, se incrementa el volumen libre, las cadenas del sistema se mueven más fáciles, por tanto, el límite elástico disminuye.

Para las mezclas con pseudopolirrotaxanos, por una parte, los pseudopolirrotaxanos se pliegan sobre sí mismo en la mezcla formándose aglomerados liberando volumen, disminuye el límite elástico. Por otra parte, como se puede ver en las micrografías de SEM (**apartado 4.3.3**), alrededor de los aglomerados de pseudopolirrotaxanos aparecen grietas, que son concentradores de tensiones que empeora las propiedades mecánicas.

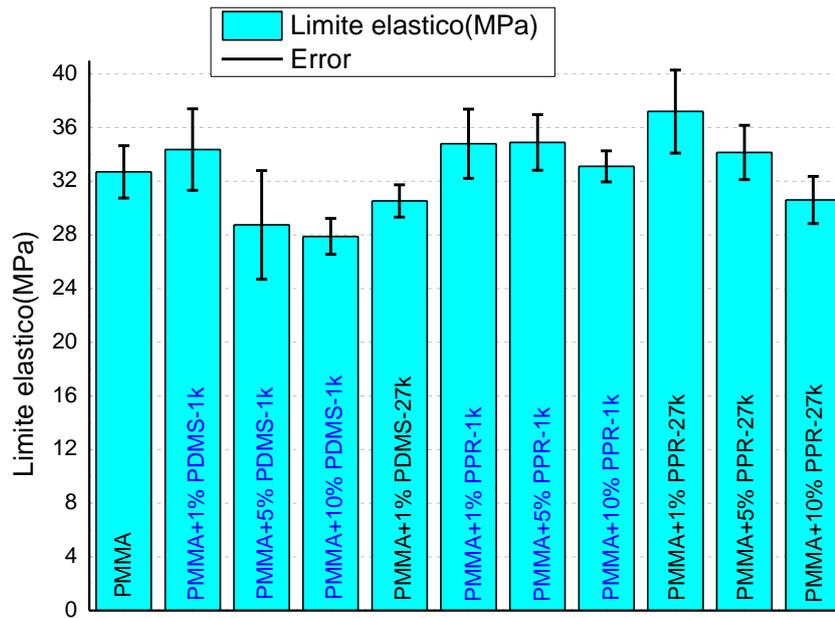


Figura 4.40 Límite elástico de las probetas

#### 4.4.2.2 Módulo de elasticidad

Del módulo de elasticidad, se ve que en las mezclas con PDMS, el módulo de elasticidad es más baja. En las con pseudopolirrotaxanos, la diferencia no es apreciable respecto al PMMA puro, aun así, en una misma serie, al mayor porcentaje de PPR, mayor es el módulo de elasticidad.

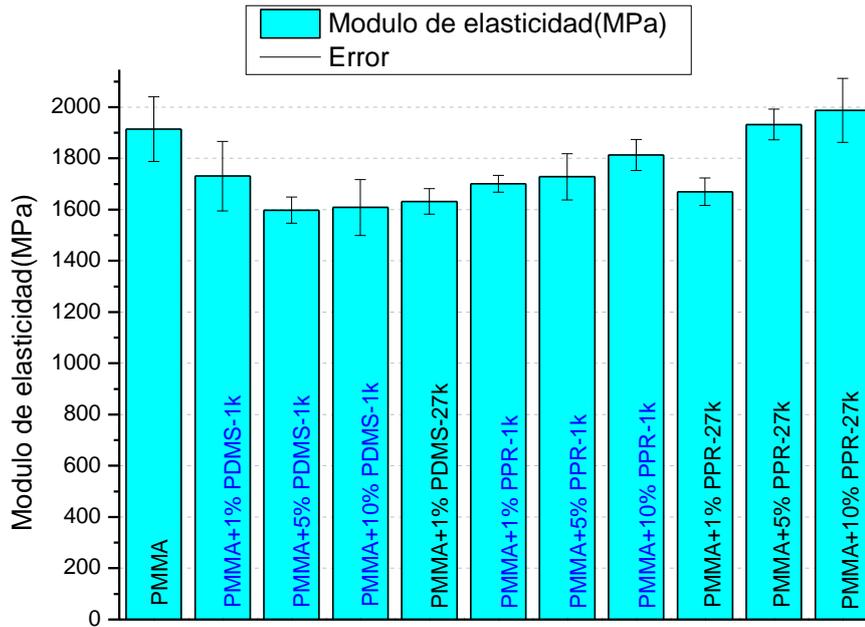


Figura 4.41 Módulo de elasticidad de las probetas

#### 4.4.2.3 Resistencia de Tracción y de Fractura

Se puede ver que en las probetas de PMMA/PDMS (ver figura 4.38), las curvas tienen resistencia de tracción (pico máximo) y resistencia de fractura (menor que resistencia de tracción). Pero en las probetas de PMMA sin nanorrefuerzos o con pseudopolirrotaxanos, no se observa la resistencia de tracción, sino solo la resistencia de fractura por la baja ductilidad que tiene. En la figura 4.43, se puede observar claramente, todas las probetas con nanorrefuerzos tienen menor resistencia de fractura que las de PMMA sin nada y a medida que aumente el porcentaje de PPR, la resistencia de fractura disminuye, esto confirma los resultados de SEM.

NO se esperaba que la resistencia de rotura de probeta PMMA/1%PDMS-27k tenga un valor menor que PMMA/1%PDMS-1k, ya que PDMS-27k al tener un peso molecular mayor, debería aportar menor volumen libre [Horta 1997], por tanto tendrá un valor de resistencia mayor. Lo que ocurre aquí puede deberse a problemas durante el proceso de manipulación.

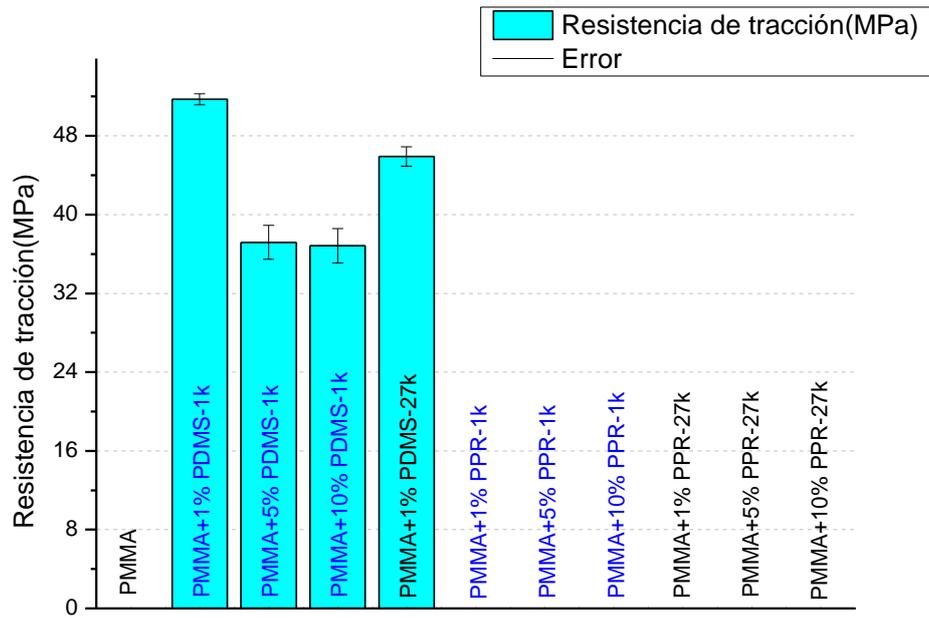


Figura 4.42 Resistencia de tracción de las probetas

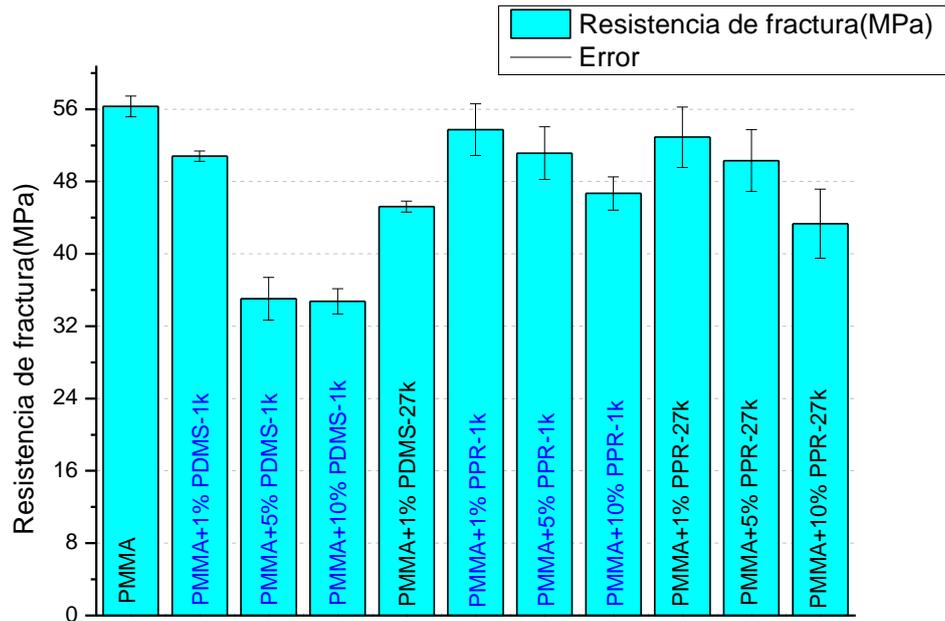


Figura 4.43 Resistencia de fractura de las probetas

#### 4.4.2.4 La ductilidad estudiando la elongación

Sobre la ductilidad, se puede ver en la **figura 4.44**, que la diferencia de adición de PDMS o PPR es apreciable. Para las probetas de PMMA/PDMS, la elongación es mayor que para PMMA puro, y al mayor porcentaje de PDMS, mayor es la elongación. Y También se observa que el efecto de peso molecular en PDMS es muy importante, la probetas con PDMS-27k tiene una elongación mucho mayor que las con PDMS-1k debido a su mayor viscosidad.

Mientras en las probetas con pseudopolirrotaxanos ocurre lo contrario. La adición de los PPR empeora la ductilidad, y conforme aumente el porcentaje de PPR, disminuye la elongación, por tanto, peor es la ductilidad.

No se lleva a cabo ensayos de tenacidad, pero se espera que con la adición de pseudopolirrotaxanos se mejore la tenacidad.

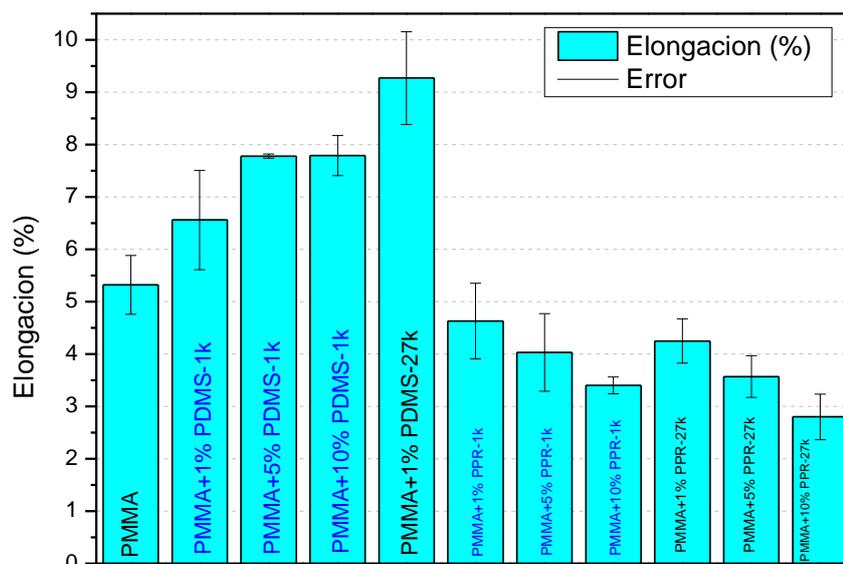


Figura 4.44 Elongación de las probetas

Para ver si el procesado con Mezcladora, Micro-extrusora y Prensa de los platos calientes afecta a las propiedades mecánicas de PMMA, se compara los valores (ver **tabla 4.14**) obtenidos de los ensayos con los valores facilitados de Polymer Handbook [Hsu 1999], se puede ver que la resistencia de tracción y la elongación del ensayo están dentro del rango, pero el módulo de elasticidad es mucho más baja que el dato de la bibliografía.

Tabla 4.14 Las características mecánicas de PMMA

	PMMA puro del ensayo	Dato de Polymer Handbook
Resistencia a la tracción (Mpa)	56,31 ±1,16	48-76
Módulo de elasticidad(Mpa)	1913,54 ±126,28	3180
Elongación (%)	5,320 ±0,563	2-10



# **Capítulo 5 Conclusiones y trabajos futuros**

En este capítulo, basándose en el trabajo realizado, se extraen las conclusiones de cada fase de experimento, y se propone una serie de trabajos para futuro.

## **5.1 SÍNTESIS DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS**

- ✓ Conforme aumenta el peso molecular del PDMS, el número de CDs por unidad monomérica de DMS que entran a formar el complejo, es menor. Esto parece indicar que el PPR-27k debe tener una mayor flexibilidad estructural que el PPR-1k.

## **5.2 NANORREFUERZOS EN MATRICES TERMOESTABLES (DGEBA)**

### **5.2.1 Miscibilidad**

- ✓ PDMS-1k tiene baja miscibilidad en DGEBA. En las mezclas de PDMS-1k en DGEBA, aunque el análisis de homogeneidad con DSC no detecta dos transiciones, ya que el PDMS-1k tiene un bajo peso molecular, pero eso no significa que sea miscible ya que se observa una separación de fases macroscópicamente pasado una semana.
- ✓ El PDMS-27k tiene baja miscibilidad en DGEBA. El análisis de homogeneidad con DSC detecta dos Tg's, conforme que aumente el porcentaje de PDMS-27k, separación de fases es más evidente.
- ✓ Tanto PDMS-1k como PDMS-27k cuando forman complejos de inclusión con la ciclodextrina, los grupos hidróxilos '-OH' mejoran la miscibilidad del complejo en DGEBA si los comparamos con los polímeros libres.

### 5.2.2 Curado de mezclas de nanorrefuerzos en DGEBA

- ✓ Durante el curado con m-XDA, se observa separación de fases macroscópicamente en las probetas de DGEBA/1%PPR-1k y DGEBA/1%PPR-27k, por lo que esta amina no resulta adecuada para curar estos sistemas.
- ✓ Durante el curado con DDS, se observa separación de fases en las probetas de DGEBA/4.4%PPR-27k. Por lo que no se continúa estudiar las mezclas de DGEBA/PPR-27k.
- ✓ Durante el curado con DDS, se observa separación de fase en las probetas de DGEBA/4.4% PDMS-1k, mientras que en las probetas de 0.9%, 4.4%, y 8.8% de PPR-1k en DGEBA no se observa macroscópicamente separación de fases. Esto implica que los grupos 'OH' interacciona con DGEBA y mejora la miscibilidad de pseudopolirrotaxanos en él.

### 5.2.3 Morfología con SEM

- ✓ Se observa macro separación de fases y macroporos en las muestras de 4.4% PDMS-1k en DGEBA.
- ✓ Mientras no se observa macro separación de fases ni macroporos en las muestras de *DGEBA/PPR-1k*, ya que PPR-1k está homogéneamente insertados en la matriz. Se aprecian además, más líneas pequeñas de fractura repartidas homogéneamente por todo el material, si lo comparamos con el DGEBA sin nanorrefuerzos, esas líneas, que podrían corresponderse a zonas donde se hubiesen concentrado más cantidad de pseudopolirrotaxanos, pueden impedir la propagación de grietas generadas, por tanto mejorar las propiedades mecánicas.

### 5.2.4 Propiedades térmicas

*Las temperaturas de transición vítrea(DSC)*

- ✓ La adición de PDMS en DGEBA disminuye la Tg por incorporar volumen libre al sistema.
- ✓ Mientras la adición de pseudopolirrotaxanos disminuye la Tg porque los PPR se pliegan sobre si mismo liberando el volumen libre.
- ✓ Los valores de Tg del sistema DGEBA/PDMS, son más bajos que los de DGEBA/PPR. Porque los grupo 'OH' interacciona con los anillos aromáticos de epoxi, creando nuevos puntos de unión físico, y por tanto aumentando ligeramente la Tg.

#### Estabilidad térmica(TGA)

- ✓ La adición de PDMS o PPR no mejora la estabilidad térmica de DGEBA, incluso en los caso de DGEBA/PPR-1k, la descomposición empieza con menor temperatura, aunque el efecto es ligero.

### **5.2.5 propiedades mecánicas con DMTA**

- ✓ La adición de PDMS en DGEBA disminuye el módulo de almacenamiento, mientras que la adición de PPR-1k aumenta ligeramente el módulo de almacenamiento a pesar de tener una conversión menor de epoxi-amina. Esto es debido a la presencia de los grupos hidroxilo de las CDs, los cuales podrían estar generando nuevos puntos de unión físicos, que reforzaran la rigidez del sistema.

## **5.3 NANORREFUERZOS EN MATRICES TERMOPLÁSTICAS (PMMA)**

### **5.3.1 Miscibilidad**

- ✓ PDMS-27k tiene muy baja miscibilidad en PMMA, no se pueden preparar mezclas de PMMA con más de 1% de PDMS-27k.

- ✓ PDMS-1k tiene mejor miscibilidad que PDMS-27k en PMMA, porque se lleva a cabo preparar mezclas de PMMA con hasta 10% de PDMS-1k.
- ✓ Cuando PDMS-27k cuando forma complejo de inclusión (pseudopolirrotaxanos) con ciclodextrina, los grupos hidrófilos '-OH' mejoran la miscibilidad de del complejo en PMMA.

### 5.3.2 Morfología con SEM

- ✓ Se observan dominios esféricos en micrografías de PMMA/PDMS-1k y PMMA/-27k por la baja miscibilidad de los PDMS en PMMA.
- ✓ No se observan dominios esféricos en las PMMA/PPR-1k, y PMMA/PDMS-27k, esto implica que cuando PDMS forman complejos de inclusión con CD, se mejora la miscibilidad del complejo en PMMA.
- ✓ Se observan aglomerados de orden de 0.5 – 3.5 $\mu$ m de pseudopolirrotaxanos en los sistemas de PMMA/PPR-1k y PMMA/PDMS-27k, además, se observan grietas alrededor de estos aglomerados.

### 5.3.3 Propiedades térmicas

#### Las temperaturas de transición vítrea(DSC)

- ✓ La adición de PDMS en PMMA disminuye la Tg por incorporar volumen libre al sistema, mientras la adición de pseudopolirrotaxanos incrementa la Tg respecto al PMMA/PDMS, aunque el valor también es más bajo que el de DGEBA puro.

#### Estabilidad térmica(TGA)

- ✓ La adición de PDMS o PPRs en PMMA mejora la estabilidad térmica, retrasan la descomposición respecto al PMMA puro.
- ✓ El efecto de retrasar la descomposición de PDMS-1k y PDMS-27k son similares.

- ✓ El efecto de retrasar la descomposición incrementa con un incremento de porcentaje de PPR-1k en PMMA, retrasa la descomposición hasta 40 °C respecto a PMMA puro. Mientras que para PMMA/PPR-27k, es indistinto el porcentaje de PPR-27k, se retrasan la descomposición de 34 -43 °C.

#### **5.3.4 propiedades mecánicas con Ensayos de Tracción**

- ✓ La adición de PPR-1k o PPR-27k empeora las resistencias mecánicas por tener pseudopolirrotaxanos aglomerados en las matrices, que en su alrededor se observan grietas. Cuando mayor es el porcentaje de PPRs, peor son las resistencias mecánicas por tener mayor número de grietas.
- ✓ La adición de PDMS mejora de ductilidad de PMMA.
- ✓ Se espera un incremento de tenacidad con la adición de pseudopolirrotaxanos.

#### **5.3.5 propiedades ópticas**

- ✓ Las probetas de PMMA/PPR tienen mejor transparencia óptica que las probetas con los polímeros libre correspondientes.
- ✓ Conforme aumente el porcentaje de pseudopolirrotaxano en PMMA, se pierde la transparencia por la degradación de CD. Pero las probetas de PMMA/PPR no tienen una transparencia mala, esto es muy importante ya que muchas aplicaciones de PMMA es debido a su excelente transparencia.

### **5.4 TRABAJOS FUTUROS**

Para los pseudopolirrotaxanos en matrices termoplásticas, se ha conseguido una mejora de la estabilidad térmica sin perder la transparencia, pero las propiedades mecánicas has empeorado por tener aglomerados de pseudopolirrotaxanos en las matrices.

Se espera estabilizar el PPR y posteriormente modificar superficialmente el PPR para mejorar la interfase matriz-refuerzo y así intentar conseguir una mejora en las propiedades mecánicas.

Se espera conseguir las conformaciones rígidas de los pseudopolirrotaxanos, de esta manera mejorar la rigidez de matriz-PPR y aumentar su Tg, ya sea la matriz termoplástico o termoestable.

También se espera hacer ensayos de tenacidad para confirmar si la adición de pseudopolirrotaxanos mejora la tenacidad.



# Bibliografía

- Abe 2004** Y. Abe, T. Gunji in “*Oligo- and Polysiloxanes*”, ***Progress in Polymer Science***, 29, 149 – 182, (2004)
- Albella 1993** J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda y J.M.Serratos, “*Introducción a la ciencia de materiales*”.**CSIC**, M-7774-1993
- Al-Rawajfeh 2006** Aiman Eid Al-Rawajfeh, Hasan A. Al-Salah, Ismael Al-Rhael in “ *Miscibility, Crystallinity and Morphology of Polymer Blends of Polyamide-6/ Poly (6-hydroxybutyrate)*”, ***Jordan Journal of Chemistry*** , 1 (2), 155 – 170 , (2006)
- Araki 2007** J. Araki, K. Ito in “*Strongly Thixotropic Viscosity Behavior of Dimethylsulfoxide Solution of Polyrotaxane Comprising  $\alpha$ -Cyclodextrin and Low Molecular Weight Poly(ethylene glycol)*”, ***Polymer***, 48, 7139 – 7144, (2007)
- Atencia 2006** J.J. Atencia Frías en “*Síntesis de Polirrotaxanos como Nanorrefuerzos en Resinas Epoxídicas*”, Diploma de Estudios Avanzados, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, (2006)
- Bender 1978** M.L. Bender, M. Komiyama in “*Cyclodextrin Chemistry*”, Springer Berlag, Berlin (D), (1978)
- Callister 1998** William D. Calister, Jr, “*Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales*”. Editorial Reverté, vol 1, (1998)
- Cao 1989** X.y. Cao, M. Jiang, T.y. Yu,” *Controllable specific interaction and miscibility in polymer blends, Hydrogen bonding and morphology*”, Makromol. Chem. 190, 11 7- 128 (1989)
- Castrillo 2010** P.D. Castrillo Sánchez en “*Preparación, Caracterización y Análisis de Materiales Nanocompuestos basados en Sistemas Epoxi-Caolín*”, *Tesis Doctoral*, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, (2010)
- Covas 2004** J.A. Covas, P. Costa in “*A Miniature Extrusion Line for Small Scale Processing Studies*”, ***Polymer Testing***, 23, 763 – 773, (2004)
- Cowie 2008** J.M.G. Cowie, V. Arrighi in “*Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*”, 3<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, (2008)
- Gorga 2004** R.E. Gorga, R.E. Cohen in “*Toughness Enhancements in Poly(Methyl Methacrylate by Addition of Oriented Multiwall Carbon Nanotubes*”, ***Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics***, 42, 2690 – 2702, (2004)
- Harada 1990** A. Harada, M. Kamachi in “*Complex Formation between Poly(ethylene glycol) and  $\alpha$ -Cyclodextrin*”, ***Macromolecules***, 23, 2821 – 2823, (1990)
- Higgins 2010** J.S. Higgins, J.E.G. Lipson, R.P. White in “*A simple approach to polymer mixture miscibility*”, ***Philosophical Transactions of the Royal Society A***, 368, 1009-1025,

- (2010)
- Horta 1994** A. Horta Zubiaga en **“Macromoléculas”**, 1ª Edición, Editorial UNED, Madrid, (1994)
- Horta 1997** A. Horta Zubiaga, C. Sánchez Renamayor, I. Fernández de Piérola, A.A. Pérez Dorado en **“Los Plásticos más usados”**, Edit. U.N.E.D., Madrid, (1997)
- Hsu 1999** Shaw Ling Hsu, **“Polymer Data Handbook”**, **Oxford University Press**, Inc.,745,(1999)
- Huang 1999** L. Huang, E. Allen, A.E. Tonelli, in **“Inclusion Compounds formed between Cyclodextrins and Nylon 6”**, **Polymer**, **40**, 3211 – 3221, (1999)
- Juárez 2011** David Juárez Varón en **“Procesado, modelización y caracterización de mezclas industriales de SEBS con materiales con cambio de fase(PCM) para la mejora el confort térmico en aplicaciones de ortopedia y puericultura”**, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, (2011)
- Koo 2006** J.H. Koo in **“Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications”**, McGraw-Hill, New York, (2006)
- Lakshmi 2010** M.Suguna Lakshmi, B.S.R.Reddy **“Development of Inter-Crosslinking Polymer Materials From DGEBA/PDMS Epoxy Resin Systems: Processing And Application Study”**, **Malaysian Polymer Journal**, **5** ( 2), 84 – 98, (2010)
- May 1988** C.A. May in **“Epoxy Resins. Chemistry and Technology”**, Marcel Dekker, New York, (1988)
- Mayumi 2009** K. Mayumi, H. Histoshi Endo, N. Noburu Osaka, H. Yokoyama, M. Nagao, M. Shibayama, K. Ito in **“Mechanically Interlocked Structure of Polyrotaxane Investigated by Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering”**, **Macromolecules**, **42** (16), 6327 – 6329, (2009)
- Moczó 2008** J. Moczó, B. Pukánsky in **“Polymer Micro and Nanocomposites: Structure, Interactions, Properties”**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **14**, 535 – 563, (2008)
- Morell 2012** M.Morell, X.F.Francis, J.Gombau, F.Ferrando, A.Lederer, X.Ramis in **“Multiarm star poly(glycido)-block-poly(styrene) as modifier of anionically cured diglycidylether of 131isphenol A thermosetting coatings”**, **Progress in Organic Coating**, **73**, 62-69, (2012)
- Okumura 2000** Y. Okumura, K. Ito, R. Hayawaka in **“Theory on Inclusion Behavior between Cyclodextrin Molecules and Linear Polymer Chains in Solutions”**, **Polymer Advanced Technology**, **11**, 815 – 819, (2000)
- Okumura 2001** H. Okumura, Y. Kawaguchi, A. Harada in **“Preparation and Characterization of Inclusion Complexes based in Poly(dimethylsiloxane)s with Cyclodextrins”**, **Macromolecules**, **34**, 6338 – 6343, (2001)
- Okumura 2003** H. Okumura in **“Complex Formation of Inorganic Polymers whit Organic**

- Hosts and Construction of Organic-Inorganic Hybrids Using Macromolecular Recognition of Cyclic Organic Hosts*"; Ph.D. Thesis, Graduate School of Science, Osaka University, Japan, (2003)
- Pascault 2002** J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams in *"Thermosetting Polymers"*, Marcel Dekker, New York, (2002)
- Pascault 2010** J.P. Pascault, R.J.J. Williams in *"Epoxy Polymers. New Materials and Innovations"*, WILEY-VCH, Verlag Gmbh & Co., Weinheim, (2010)
- Paul 2011** J. Paul, A.B. Cherian, K.P. Unnikrishnan, E.T. Thachil in *"Synthesis of pendant epoxy functional polydimethyl siloxane for modification of Diglycidyl Ether of Bisphenol A"*, ***Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal***, 1 (2), 22 – 29, (2011)
- Peña-Bahamonde 2012** J. Peña-Bahamonde, J.J. Atencia, J. Pozuelo, M.P. Tarazona, F. Mendicuti ***under preparation***
- Porbeni 2001** F.E. Porbeni, E.M. Edeki, I.D. Shin, A.E. Tonelli in *"Formation and Characterization of the Inclusion Complexes between Poly(dimethylsiloxane) and Polyacrylonitrile with  $\gamma$ -Cyclodextrin"*, ***Polymer***, 42, 6907 – 6912, (2001)
- Prolongo 2003** S.G. Prolongo en *"Termoestables Híbridos Organo Inorgánicos. Síntesis, Caracterización y Propiedades."*, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, (2003)
- Rico 2009** Maite Rico Varela en *"Estudio de la Influencia de un Modificador Termoplástico Polidisperso sobre una Matriz Epoxi-Amina. Morfología, Curado y Separación de Fases"*, Tesis Doctoral, Universidad de A Coruña, La Coruña, (2009).
- Riew 1989** C.K. Riew in *"Rubber – Toughened Plastics"*, A.C.S., Washington, (1989)
- Smith 1999** W.F. Smith, "Fundamento de la ciencia e ingeniería de materiales", tercera edición, McGraw-Hill, 1999
- Stark 1982** F.O. Stark, J.R. Falender, A.P. Wright, in *"Comprehensive Organometallic Chemistry I"*; Eds.: S.G. Wilkinson, F.G.A. Stone, W. Edwards, E.W. Abels, Vol 2, pp 305, Pergamon, France, (1982)
- Strong 1996** A.B. Strong in *"PLASTICS: Materials and Processing"*, 1<sup>st</sup> Edition, Prentice-Hall, New Jersey, (1996)
- Sukhanova 2007** T. E. Sukhanova, S. V. Bronnikov, A. I. Grigor'ev, G. N. Gubanova, M. P. Perminova, N. Marangoci, M. Pinteala, V. Harabagiu, and B. Simionescu, *"Synthesis, Structure, and Thermal Properties of Polyrotaxanes Derived from  $\beta$ -Cyclodextrin and Polydimethylsiloxane"*, ***Russian Journal of Applied Chemistry***, 80 ( 7), 1111 – 1115, (2007)
- Travelet 2008** C. Travelet, G. Schlatter, P. Hébraud, C. Brochon, A. Lapp, D. Anokin, D. Ivanov, C. Gaillard, G. Hadziioannou in *"Multiblock Copolymer Behavior of  $\alpha$ -CD/PEO-Based-Polyrotaxanes: Towards to Nano-cylinder Self-Organization of  $\alpha$ -CDs"* ***Soft***

- Matter*, 4, 1855 – 1860, (2008)
- Travelet 2009** C. Travelet, G. Schlatter, P. Hébraud, C. Brochon, A. Lapp, G. Hadziioannou in “*Formation and Self-Organization Kinetics of  $\alpha$ -CD/PEO-Based-Pseudopolyrotaxanes in Water. A Specific Behavior at 30 °C*”, *Langmuir*, 25 (15), 8723 – 8734, (2009)
- Travelet 2010** C. Travelet, P. Hébraud, C. Perry, C. Brochon, G. Hadziioannou, A. Lapp, G. Schlatter in “*Temperature-Dependent Structure of  $\alpha$ -CD/PEO-Based-Polyrotaxanes in Concentrated Solution of DMSO: Kinetics and Multiblock Copolymer Behavior*”, *Macromolecules*, 43, 1915 – 1921, (2010)
- Uyar 2005a** T. Uyar in “*Nanostructuring Polymers with Cyclodextrins*”; PhD Thesis, Graduate Faculty North State University, United States of America, (2005)
- Uyar 2005b** T. Uyar, C.C. Rusa, M.A. Hunt, E. Aslan, J. Hacaloglu, A.E. Tonelli in “*Reorganization and Improvement of Bulk Polymers by Processing with their Cyclodextrin Inclusion Compounds*”, *Polymer*, 46, 4762 – 4775, (2005)
- Wenz 1992** G. Wenz, B. Keller in “*Threading Cyclodextrin Ring on Polymer Chain*”, *Angewandte Chemie International Edition*, 31, 197 – 199, (1992)
- Wenz 2006** G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller in “*Cyclodextrin Rotaxanes and Polyrotaxanes*”, *Chemical Reviews*, 106 (3), 782 – 817, (2006)
- Wenz 2009** G. Wenz in “*Recognition of Monomers and Polymers by Cyclodextrins*”, *Advanced Polymer Sciences*, 222, 1 – 54, (2009)
- Wolf 1985** B.A. Wolf, “*Solubility of Polymers*”, *Pure & Applied Chemistry*, 57 (2), 323 – 336, (1985).
- Zheng 1997** S. Zheng, J. Huang, Y. Li, Q. Guo in “*A DSC Study of Miscibility and Phase Separation in Crystalline Polymer Blends of Phenolphthalein Poly (ether ether sulfone) and Poly(ethylene oxide)*”, *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 35 (9), 1383 – 1392, (1997)

## Otras referencias

Chemical Book	<a href="http://www.chemicalbook.com">http://www.chemicalbook.com</a>
Matweb	<a href="http://www.matweb.com">http://www.matweb.com</a> , Chi Mei Acryrex® CM-205 PMMA

# GLOSARIO

<b>DDS</b>	4,4-Diamino Difenil Sulfona
<b>DGEBA</b>	Diglicidiléter de bisfenol A
<b>DMSO o DMF</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DMTA</b>	Análisis Termo-Mecano-Dinámico
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>m-XDA</b>	Meta Xilendiamina
<b>PDMS</b>	Polidimetilsiloxano
<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato
<b>PPR</b>	Pseudopolirrotaxanos
<b>RMN</b>	resonancia magnética nuclear
<b>SEM</b>	Microscopia Electrónica de Barrido
<b>Tg</b>	Temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b><math>\gamma</math>-CD</b>	$\gamma$ -Ciclodextrina