



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Programa de doutoramento en Física Aplicada

Tese de doutoramento

**Compostos poliméricos con alúmina:
influencia da morfoloxía e reoloxía na
condutividade térmica**

Xoán X. García Fonte

Directoras:

Dra. M^a José Abad López

Dra. Ana Isabel Ares Pernas

Departamento de Física e Ciencias da Terra

Decembro 2018

Agradecementos

Non podo dar por rematado este traballo, sen antes agradecer os apoios recibidos e que fixeron posible que se materializase.

Agradecer ás miñas directoras de tese, Dra. María José Abad López e Dra. Ana Isabel Ares Pernas a súa implicación e dedicación incondicional (moitas veces a costa incluso do seu tempo persoal) á dirección deste traballo. O seu coñecemento e consellos foron de axuda imprescindible na elaboración da tese. É un pracer aprender de vós.

Ao departamento de Física da Universidade da Coruña e os seus directores durante este tempo M^a Carmen Ramírez, Joaquín López e Oscar Cabeza, ao grupo de Polímeros e ao seu director Luís F. Barral, e ao Laboratorio de Plásticos do Centro de Investigacións Tecnolóxicas e aos seus coordinadores durante o transcurso deste traballo José M. López Vilariño e Anne Gosset, que me acolleu e permitiu a realización deste traballo nas súas instalacións e equipos.

Aos compañeiros do grupo de Polímeros, os que están e os que estiveron, con quen compartín traballo e gratas convivencias.

Aos compañeiros-amigos do Laboratorio de Plásticos e CGAP, Natalia, Santiago, Aurora, Victoria, Laura A., Paula, Rosalía, Rosa, Laura H., Sonia, Jesús. Con vos foron moitas horas, moitos retos, moitas satisfaccións.

Á empresa Neoker S.L. e aos seus directores Carmen Cerecedo e Víctor Valcárcel, que nos proporcionaron os whiskers de alúmina utilizados na elaboración dos compostos. Tamén á Unidade de Microscopía dos SAI da UDC, pola axuda e profesionalidade na obtención de imaxes SEM.

A Javier Viña, catalizador último na evolución deste traballo.

A Elías Bengoa, referencia de coñecemento e sabedoría, e culpable primeiro da miña incorporación ao mundo dos plásticos.

Por suposto, a meus pais cuxo esforzo para lograr que acadase a formación necesaria culmina neste traballo. E a María, Xoán e Sara, fonte de enerxía que me incita a emprender sempre novos desafíos.

PERIODISTA

- ... pero din que os plásticos duran máis de 400 anos!!.

E.B.

- ...Ai,...ogallá!!!, pero quen pode aseguralo, se só hai 100 que existen!.

ÍNDICE

RESUMO	1
RESUMEN	3
ABSTRACT.....	5
INTRODUCCIÓN.....	7
Materiais compostos poliméricos	9
Compostos poliméricos termicamente condutivos	13
Materiais compostos poliméricos con alúmina	20
BIBLIOGRAFÍA.....	25
OBXECTIVOS.....	31
MATERIAIS E MÉTODOS ANÁLITICOS E DE PROCESADO	37
MATERIAIS.....	39
PREPARACIÓN DOS MATERIAIS COMPOSTOS.....	43
TÉCNICAS USADAS NA CARACTERIZACIÓN DOS COMPOSTOS	46
Caracterización morfolóxica mediante microscopía electrónica de barrido, SEM e FESEM	46
Caracterización reolóxica	47
Determinación de calor específica a presión constante mediante Calorimetría Diferencial de Varrido (DSC)	47
Determinación da condutividade térmica	52
BIBLIOGRAFÍA	54
CAPITULO 1. MESTURAS INMISCIBLES DE PEAD/PA6 COMO MATRIZ DE MATERIAIS COMPOSTOS.....	55
Análise morfolóxica	57
Análise reolóxica	63
Condutividade térmica	66
Tratamento de precizalla	68
BIBLIOGRAFÍA	76

CAPITULO 2. COMPOSTOS POLIMÉRICOS REFORZADOS CON WHISKERS	
DE α-ALÚMINA	79
Análise morfolóxica	82
Análise reolóxica	86
Condutividade térmica	93
Tratamento de precizalla	97
BIBLIOGRAFÍA	106
CAPITULO 3. COMPOSTOS POLIMÉRICOS REFORZADOS CON RECHEOS	
HÍBRIDOS. EFECTO DO PROCESADO	109
Análise morfolóxica	112
Análise reolóxica	121
Condutividade térmica	127
BIBLIOGRAFÍA	133
CONCLUSIÓNS	135
FINANCIACIÓN	141
ANEXOS	145
ANEXO I: Publicacións	147
ANEXO II: Portada de artigo	149

RESUMO

O desenvolvemento científico-tecnolóxico actual demanda materiais de altas prestacións, versátiles en canto a propiedades, con facilidade de moldeo e unha boa relación entre custo e propiedades. Dentro deste contexto, o obxectivo fundamental desta tese é o de deseñar novos compostos poliméricos con alta condutividade térmica e fácil procesabilidade a escala industrial. Para isto, incorporáronse fibras curtas (whiskers) de α -alúmina e unha combinación de whiskers e nanopartículas de α -alúmina (recheo híbrido) en diferentes mesturas inmiscibles de polietileno de alta densidade e poliamida 6. Durante o traballo da tese, analizouse con detalle a morfoloxía dos compostos obtidos, relacionándoa coa composición do material, as propiedades reolóxicas e a condutividade térmica obtida. Co obxectivo de optimizar as propiedades (fundamentalmente a condutividade térmica) coa menor cantidade de recheo, estudáronse diferentes estratexias: modificar a morfoloxía dos compostos induciendo a coalescencia mediante tratamentos de precizalla ou cambiar a secuencia de incorporación do recheo híbrido nas matrices poliméricas.

Dos datos obtidos pódese concluír que os whiskers de α -alúmina melloraron o valor da condutividade térmica das matrices chegando a triplicar, nos composites con 50% de fibras curtas, os valores de partida do polietileno ou da poliamida. Con baixos contidos de alúmina (30%), en xeral, a aplicación da precizalla incrementou a condutividade térmica dos compostos con whiskers. Aínda que o maior incremento se obtivo utilizando o recheo híbrido, con diferenzas en función da composición da matriz polimérica e do método de procesamento seguido.

RESUMEN

El desarrollo científico-tecnológico actual demanda materiales de altas prestaciones, versátiles en cuanto a propiedades, con facilidad de moldeo y una buena relación entre coste y propiedades. Dentro de este contexto, el objetivo fundamental de esta tesis es el de diseñar nuevos compuestos poliméricos con alta conductividad térmica y fácil procesabilidad a escala industrial. Para esto, se incorporaron fibras cortas (whiskers) de α -alúmina y una combinación de whiskers y nanopartículas de α -alúmina (relleno híbrido) en diferentes mezclas inmiscibles de polietileno de alta densidad y poliamida 6. Durante el trabajo de la tesis, se analizó con detalle la morfología de los compuestos, relacionándola con la composición del material, las propiedades reológicas y la conductividad térmica obtenida. Con el objetivo de optimizar las propiedades (fundamentalmente la conductividad térmica) con la menor cantidad de relleno, se estudiaron diferentes estrategias: modificar la morfología de los compuestos induciendo la coalescencia mediante tratamientos de precizalla o cambiar la secuencia de incorporación del relleno híbrido en las matrices poliméricas. De los datos obtenidos se puede concluir que los whiskers de α -alúmina mejoraron el valor de la conductividad térmica de las matrices llegando a triplicarse, en los compuestos con 50% de fibras cortas, los valores de partida del polietileno o de la poliamida. Con bajos contenidos de alúmina (30%), en general, la aplicación de la precizalla incrementó la conductividad térmica de los compuestos con whiskers. Aunque el mayor incremento, se obtuvo utilizando el relleno híbrido, con diferencias en función de la composición de la matriz polimérica y del método de procesamiento seguido.

ABSTRACT

The current scientific-technological development demands high-performance materials, versatile in terms of properties, with ease of molding and a good cost-properties ratio. In this context, the main target of this thesis is to design new polymer composites with high thermal conductivity and easy processability at industrial scale. For that purpose, α -alumina short fibers (whiskers) and a combination of whiskers and nanoparticles of α -alumina (hybrid filler) were added to different immiscible blends of high density polyethylene and polyamide 6. During the thesis work, the morphology of the composites was analyzed and related with the material composition, the rheological properties and the thermal conductivity obtained. To optimize the properties (mainly the thermal conductivity) with the low filler amount, different strategies have been studied: modifying the composite morphology by inducing coalescence after preshear treatments or changing the sequence of incorporation of the hybrid filler in the polymeric matrices.

From the obtained data, it can be concluded that the incorporation of α -alumina whiskers has improved the thermal conductivity of the matrices. The highest value was obtained with 50% short fibers, getting a threefold increase respect to polyethylene or polyamide values. In general, the application of preshear in compounds with 30% of whiskers, increased their thermal conductivity. With low alumina amounts (30%), generally, the preshear treatment increased the thermal conductivity of the composites with whiskers. Although the largest increase, it was obtained using the hybrid filler, with differences based on the composition of the polymer matrix and the processing method followed.

Introducción

INTRODUCCIÓN

Materiais compostos poliméricos

A evolución da humanidade estivo sempre fondamente vinculada co seu desenvolvemento tecnolóxico, e foi piar fundamental deste avance ao longo da historia, a utilización de materiais que permitiron a fabricación de ferramentas que á súa vez posibilitaron acadar novos logros tecnolóxicos.

Os primeiros materiais utilizados na fabricación de utensilios de uso humano, tiñan procedencia directa do medio natural (p. e. madeira e vexetación natural na construción de refuxios, utilización de barro na fabricación de vasillas, etc.). A combinación destes materiais primarios permitiu a obtención de novos compostos (p.e. o adobe) con prestacións melloradas respecto aos seus elementos de procedencia, con propiedades mecánicas ou físicas superiores, ou ben outorgando capacidades de moldeo que os materiais primitivos non posuían. Xorden, pois, os materiais compostos, formados pola combinación de dous ou máis materiais diferentes, co obxecto de mesturar as súas propiedades individuais e obter prestacións vantaxosas. Segundo a IUPAC defínense como "materiais multicompoñente que comprenden dominios de fase múltiples, diferentes (non gasosos) nos que polo menos un tipo de dominio de fase é unha fase continua". E en concreto, os compostos poliméricos, son aqueles nos que tan sequera un dos seus compoñentes é un polímero [1].

Respecto aos materiais poliméricos, os primeiros coñecidos, os polímeros naturais, foron utilizados profusamente ao longo da historia (amidón, celulosa, seda, lá, ...), pero a aparición das variedades sintéticas disparou exponencialmente o seu uso e as súas aplicacións industriais. Estes materiais resultaron ser moi versátiles na formulación de materiais compostos, funcionando como matrices (tanto resinas termoestables como termoplásticas) ou ben como elementos de reforzo (p.e. fibras de aramida [2] ou de polietileno [3]), permitindo a aparición de multitude de novos materiais.

A utilización de compostos poliméricos ten como vantaxe a boa relación entre propiedades físicas e peso dos materiais, o que permite en moitas aplicacións industriais a substitución de materiais tradicionais como os metais, por este tipo de compostos, coas mesmas prestacións pero máis lixeiros e con maior resistencia á corrosión.

A maiores, a facilidade e eficacia dos procesos de moldeado utilizados habitualmente na industria plástica permiten unha alta produtividade, e por iso, rendibilidade económica na súa utilización.

A selección da matriz polimérica, o tipo de recheo (natureza química, morfoloxía ou o seu tamaño) e o método de mesturado ou moldeo, van condicionar as propiedades macroscópicas (físicas e químicas) do material composto resultante.

No referente á matriz dos compostos, os materiais poliméricos poden ser clasificados segundo o tipo das súas macromoléculas e o seu comportamento térmico en termoplásticos e termoestables [4]. A elección do tipo de matriz terá que considerar aspectos tales como as prestacións que se van solicitar do material formulado, o tipo de moldeo a utilizar na elaboración do produto, a afinidade/compatibilidade co recheo, a densidade final requirida, o prezo e dispoñibilidade industrial, etc.

En canto aos recheos utilizados nos compostos poliméricos, poden ser clasificados atendendo á súa forma e ao seu tamaño. Respecto ao primeiro, clasifícanse en recheos:

- con morfoloxía unidimensional.- será o caso de fibras, tubos e whiskers (fibra de vidro, nanotubos de carbono, whiskers de alúmina, ...).
- con morfoloxía bidimensional.- de forma lamelar como o grafeno, ou procedentes da exfoliación de certos materiais (micas, talcos, ...)
- con morfoloxía tridimensional.- partículas esféricas de orixe inorgánico (metálicas, cerámicas, esferas de vidro), ou de orixe orgánica (negro de carbono).

Se atendemos ao tamaño da partícula utilizada como recheo, podemos clasificar os materiais compostos en tres grupos principais:

- macrocompostos: as dimensións do recheo está na orde de milímetros ou superiores.
- microcompostos: as dimensións do recheo están na orde de micras.
- nanocompostos: compostos nos que polo menos un dos dominios de fase ten polo menos unha dimensión da orde dos nanómetros [1].

No caso dos materiais macrocompostos, o recheo soe ter como función o reforzo mecánico ou diminución de custos, polo que se usan cargas minerais que permitan abaratar o prezo do material final.

Respecto aos microcompostos de matriz polimérica, os primeiros materiais desenvolvidos presentaban melloras nas propiedades mecánicas (incrementos

significativos en módulo, resistencia a tracción, resistencia a fractura, ...) [5][6], a súa procesabilidade permitía a utilización de técnicas comúns na industria (extrusión, inxección, etc.) e era aceptablemente boa con niveis de carga baixos e moderados, xerando microestruturas con boa distribución da fase dispersa na matriz. Posteriores traballos incidiron na modificación de outras propiedades (condutividade eléctrica e térmica, comportamento á luz, ...), pero para acadar resultados óptimos precísanse grandes porcentaxes de recheo, entre o 10 e o 70%, o que provocaba a aparición de dificultades no procesado do material, incrementos indeseados de densidade, ás veces, decrecemento da resistencia mecánica e maior fragilidade, e en moitas ocasións, incremento de prezo [7].

Na Táboa 1 sumarízanse algúns exemplos de recheos de uso común en formulacións de materiais compostos con cargas de tamaño micrométrico.

RECHEO	PROPIEDADES DO RECHEO	EFFECTOS NO MATERIAL COMPOSTO
CARBONATO CÁLCICO	BAIXO CUSTO, BOA DISPERSIÓN EN MATRIZ, PERMITE COLORACIÓN	INCREMENTO MÓDULO, E RESIST. IMPACTO. DIMINUCIÓN CONTRACCIÓN DIMENSIONAL
MICROESFERAS DE VIDRO	DENSIDADE REDUCIDA, BAIXA SUPERFICIE ESPECÍFICA, ESCASO INCREM. VISCOSIDADE EN FORMULACIÓN	INCREMENTO RESISTENCIA A DESGARRO, RESISTENCIA A COMPRESIÓN E ESTABILIDADE DIMENSIONAL.
TRIHIDRÓXIDO DE ALUMINIO	LIBERACIÓN DE CRISTAIS DE AUGA NA SÚA DESCOMPOSICIÓN	RETARDANTE DA CHAMA.
NEGRO DE CARBONO	BAIXO PREZO, BOA DISPERSIÓN EN MATRIZ	USO EN PIGMENTACIÓN DE COMPOSTOS. ESTABILIZANTE UV. INCREMENTO CONDUCT. ELECTRICA [8].
TALCO	ESTRUTURA LAMELAR, COR BRANCA, COMPATIBLE CON SUSTANCIAS ORGÁNICAS	INCREMENTO RIXIDEZ, E HDT. DIMINUCIÓN CONTRACCIÓN DIMENSIONAL, DUREZA. DUCTILIDADE. FACILITA PROCESADO.
CAOLIN	EXCELENTE RESIST. QUÍMICA, DIELECTRICO, ALTA SUPERFICIE ESPECÍFICA	APORTA CALIDADE SUPERFICIAL, ESTAB. DIMENSIONAL, AILLANTE EN RECUBRIMENTOS DE CABLES.
GRAFITO	PROPIEDADES LUBRICANTES, CONDUCTOR TERMICO, CONDUCTOR ELÉCTRICO	INCREMENTO CONDUCT. TÉRMICA E ELÉCTRICA. INCREMENTO DESLIZAMENTO SUPERFICIAL
FIBRA DE VIDRO	ALTAS PRESTACIÓNS MECÁNICAS	INCREMENTO RESISTENCIA A TRACCIÓN, RESISTENCIA IMPACTO E RIXIDEZ. INCREMENTO HDT E ESTABILIDADE DIMENSIONAL.
FIBRAS DE CARBONO	EXCELENTE RESIST. QUÍMICA, ALTAS PRESTACIÓNS MECÁNICAS, CONDUCTOR TÉRMICO, CONDUCTOR ELÉCTRICO	INCREMENTO RIXIDEZ, RESISTENCIA A TRACCIÓN E IMPACTO. INCREMENTO ESTABILIDADE DIMENSIONAL, E CONDUTIVIDADE TÉRMICA E ELÉCTRICA.
WHISKERS CERÁMICOS	ALTAS PRESTACIÓNS MECÁNICAS, DIELECTRICOS, CONDUCTORES TÉRMICOS	INCREMENTO RIXIDEZ E CONDUTIVIDADE TÉRMICA.

Táboa 1.- Exemplos de tipos de microrrecheos, as súas propiedades e os efectos que producen nos materiais compostos dos que forman parte.

Pola súa parte, os nanocompostos presentan a vantaxe, fronte aos outros tipos de materiais, de conseguir a mellora de certas propiedades mediante a adición dunha menor cantidade de recheo, que na maioría dos casos está entre o 0,5-5% en volume. Ademais, nalgúns casos os nanorrecheos poden ter propiedades diferentes ás que presenta o mesmo material pero con maior tamaño: p.e. a cor das partículas de Silicio cambia cando acadan tamaños nanométricos; ou os nanotubos de carbono presentan maior rixidez, resistencia e deformación á rotura que as fibras de carbono de tamaño micrométrico. Deste xeito é posible implementar ao composto as novas propiedades aportadas polos nanorrecheos. Por outra banda, debido ao tamaño nanométrico da fase dispersa (e por iso á alta relación de aspecto que presentan este tipo de cargas) hai maior volume interfacial, que modifica as propiedades macroscópicas do material formulado. En canto aos inconvenientes, cabe sinalar que a redución do tamaño a niveis nanométricos favorece a aparición de aglomerados das nanopartículas, e por iso unha distribución heteroxénea na matriz; isto pode supoñer unha perda de eficacia da carga, non logrando o incremento das propiedades esperado. Ademais o incremento da interfase pode tamén favorecer a dispersión fonónica (que como xa se verá máis adiante pode ter grande influencia en procesos condutivos eléctricos ou térmicos) [7][9][10]. É preciso o control das características da interfase, así como da morfoloxía obtida no mesturado dos compoñentes da formulación, para conseguir as propiedades desexadas do material composto [11][12][13][14][15].

Ademais do comentado anteriormente, as características dos materiais compostos dependerán tamén do método e parámetros experimentais do procesado ou moldeado do material.

Con respecto aos métodos de incorporación dos recheos nas matrices poliméricas, na bibliografía existente son numerosos os procedementos utilizados para mesturar os compoñentes das formulacións, e as técnicas elixidas dependen fundamentalmente da natureza da matriz: se é termoestable son habituais técnicas de mesturado en solución, polimerización *in situ*; no caso das matrices termoplásticas empréganse fundamentalmente técnicas de mesturado en fundido (extrusión, moldeado por inxección, compresión), dependendo do grao de orientación das cargas que se pretende obter [12]. Neste caso tamén deben ser considerados outros factores como a reoloxía dos compoñentes que forman parte da formulación, o tipo de recheo e a fracción volumétrica deste que se vai a incorporar, a facilidade de dispersión do recheo, o tipo de morfoloxía que interesa obter, etc.

Compostos poliméricos termicamente condutivos.

Os materiais poliméricos son moi apreciados para aplicacións técnicas polas súas propiedades como densidade reducida, facilidade e versatilidade de procesado, resistencia á corrosión e baixo custo, entre outras. Pero en certas aplicacións, algunhas das súas propiedades intrínsecas, como o seu carácter de illante térmico e eléctrico, limitan o seu uso [16]. A condutividade térmica é unha propiedade esencial en materiais utilizados tanto na industria aeroespacial e aeronáutica [17], como para a construción de intercambiadores de calor usados en medioambientes agresivos [16]. Ademais, se o material posúe a capacidade de ser dieléctrico, ten moitas aplicacións en áreas como a electrónica (encapsuladores de chips, placas base flexibles, chips construídos en arquitecturas tridimensionais ou en diodos emisores de luz) pois permiten a mellora da eficiencia dos dispositivos e un alongamento da vida útil dos mesmos [13], transporte de enerxía eléctrica (mediante cables de potencia eléctrica con alta capacidade de transmisión, proceso no que se xera gran cantidade de calor que precisa ser rapidamente disipado) [18], etc.

No que respecta á condutividade térmica, a maioría de polímeros utilizados habitualmente na industria presentan valores no rango comprendido entre 0,1-0,5 W/mK, moi baixos comparados con materiais cerámicos ou metálicos [13]. O deseño de materiais compostos condutores é unha das principais estratexias seguidas para lograr reverter esta situación. No deseño destes compostos, pódense incorporar na matriz ou matrices poliméricas unha variedade de recheos termicamente condutivos como sustancias orgánicas (p.e. negro de carbono, fibras de carbono, grafito, ...) ou metálicas (níquel, aluminio, cobre, magnetita, ...) [19][20], para obter materiais condutores térmicos e eléctricos; ou recheos cerámicos (nitruro de aluminio, alúmina, nitruro de boro, óxido de berilio, carburo de silicio,...), co obxectivo de lograr materiais condutores térmicos dieléctricos [21].

A condución térmica implica a transmisión da enerxía vibracional dunha partícula ás partículas adxacentes, principalmente por colisión, sen que haxa movemento de materia [17]. En sólidos, a calor pode ser transportada por portadores de carga (movemento de electróns) ou mediante fonóns. É unha propiedade anisotrópica (o seu valor depende da dirección en que se mida), e depende da estrutura das moléculas e o control da orientación destas pode orixinar un material que

sexa condutor nunha dirección pero illante noutra [22]. Matematicamente, a condutividade térmica ten dúas contribucións, a electrónica e a fonónica (Ecuación 1):

$$k = k_e + k_p \quad \text{Ec.1}$$

Onde:

k .- condutividade térmica total.

k_e .- condutividade térmica debida a electróns.

k_p .- condutividade térmica debida a fonóns.

No caso dos metais, o transporte da calor realízase principalmente por vía electrónica (a transferencia mediante fonóns é residual) e no caso dos polímeros a vía fundamental é mediante fonóns. Neste segundo caso, a condutividade térmica pode ser obtida a partir da ecuación de Debye (Ecuación 2):

$$k = \frac{c_p v l}{3} \quad \text{Ec. 2}$$

Onde:

k .- é a condutividade térmica

c_p .- é a calor específica a presión constante

v .- é a velocidade dos fonóns

l .- é o camiño libre medio dos fonóns

Para a maioría dos polímeros o parámetro l é moi pequeno, xa que se producen dispersións/interaccións con outros fonóns e na estrutura polimérica son abundantes os “defectos” e discontinuidades entre cadeas, polo que os valores finais de k son tamén baixos [13].

A complexidade dos mecanismos de conducción térmica expostos implica que sexa preciso considerar unha multitude de factores que afectaran, en maior o menor medida, á condutividade térmica do composto, como [17]:

- A natureza intrínseca dos materiais
- A proporción relativa, tamaño e forma en que se atopan os recheos condutores no conxunto da formulación
- A morfoloxía do composto

En canto á **natureza intrínseca** dos materiais, resulta ser de gran importancia o nivel de ordenamento interno dos átomos e o tipo de enlace atómico que os une, isto é, a cristalinidade que presenta o material, o grao de perfección destes cristais (ausencia de dislocacións, densidade atómica, tipo de estrutura cristalina), e tamén a enerxía de unión entre átomos, a dureza e a rixidez da estrutura cristalina. Así, o diamante presenta unha estrutura cristalina altamente ordenada, onde cada átomo de carbono está bloqueado nas tres dimensións polos átomos contiguos, que ao tempo tamén se atopan bloqueados por outros átomos da estrutura. Isto permite que presente niveis de condutividade térmica no entorno de 2000 W/mK. No caso dun polímero semicristalino como o polietileno de alta densidade (PEAD), cunha estrutura cristalina menos ordenada, que presenta defectos na estrutura e con dominios amorfos intermedios, os niveis de condutividade térmica están no entorno de 0,5 W/mK. Yu, J. et al miden a condutividade térmica en polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHPE), e determinan que en tódolos casos se produce un incremento desta propiedade cando se incrementa a porcentaxe de cristalinidade dos respectivos polímeros, despois de seren sometidos a un tratamento a alta presión e alta temperatura. Os incrementos acadados son maiores no caso do PEAD (11%) e no UHPE (37%), con aumentos da mesma magnitude na porcentaxe cristalina, e a diferenza entre eles é atribuído á maior cantidade de estruturas cristalinas de cadea extendida (ECC) producidas no caso do UHPE [23]. Esta diferenza está relacionada, entre outros factores, co maior nivel de ordenamento molecular no segundo caso [24]. Cando consideramos a condución de calor nun dominio amorfo, a propagación prodúcese de un átomo ao contiguo causando desordes vibracionais e rotacións de tódolos átomos do polímero arredor da súa posición de equilibrio (pola falta de confinamento destes), dispersando a enerxía a cadeas adxacentes e producindo fenómenos de inarmonicidade que provocan unha condución máis lenta da calor [17].

Respecto á **proporción de recheo termicamente condutor** no material composto, é precisa unha porcentaxe de carga mínima para permitir a formación de redes condutivas, que se establecen por contacto entre partículas de recheo, e acadar o chamado “threshold” condutivo. A teoría da percolación predí que a partir dunha concentración umbral de recheo (ou en inglés “threshold”) xérase, cando menos, un camiño condutivo ao longo dunha matriz illante, composto por partículas ou agregados de partículas interconectados entre si.

A priori, os incrementos da porcentaxe de recheo implican incrementos na condutividade térmica, aínda que este incremento é frecuentemente non-lineal. Por iso para acadar niveis de condutividade elevados, é preciso a adición de elevadas cantidades de recheo condutivo, o cal pode afectar negativamente ás propiedades mecánicas do composto (incremento da fragilidade), dificultar o procesado e incrementar o custo do material (cando o recheo ten un elevado prezo). Ademais resulta moi importante considerar o grao de dispersión e distribución das partículas de recheo e os agregados que forman, na matriz do composto.

En canto á **forma** do recheo, esta pode causar un incremento da fricción entre as partículas e a matriz polimérica que as contén (formas irregulares con moitas caras e esquinas pronunciadas), de xeito que se produce un importante aumento da viscosidade do material composto durante a mestura e/ou procesamento; isto, xunto coa necesidade de incorporar grandes volumes de recheo, pode facer inviable a utilización de técnicas de procesamento habitualmente utilizadas cos polímeros, nas que se precisan baixas viscosidades do material, como o moldeo por inxección. Ademais superficies rugosas ou partículas que forman agregados, tamén poden afectar á facilidade do procesamento ou á capacidade de dispersión do recheo na matriz; formas esféricas ou de bordes suaves poden ser máis facilmente procesables. Pero se pensamos na eficiencia condutora, debemos considerar a utilización de recheos que presenten unha alta relación de aspecto, para favorecer a formación de redes condutivas con baixas porcentaxes de recheo.

O **tamaño** das partículas de recheo tamén resulta unha característica importante a ter en conta na formulación de materiais compostos termicamente condutivos, pois tamaños pequenos de partícula implican un incremento da área interfacial e por iso incremento da dispersión fonónica e alteración do transporte de fonóns, de xeito que se incrementa a resistencia térmica a nivel interfacial. Isto ocorre polo menos a nivel macro e microscópico, pero a nivel nanométrico parecen actuar outros factores (e a miúdo máis decisivos) para reverter a situación. Así, moitos traballos [25][26][27] demostran que o incremento da condutividade térmica en nanocompostos pode ser atribuído a cambios químicos ocorridos na superficie das partículas cando acadan este tamaño, ou ben a diferenzas no comportamento reolóxico que varían os patróns de comportamento das partículas e estados de dispersión diferentes dentro dos compostos. Estas variacións poderían dominar (e aínda reverter) o incremento en resistencia interfacial creado pola redución de tamaño das partículas de recheo [25]. Neste apartado tamén resulta de interese apuntar a vía da utilización de recheos híbridos (recheos formados pola combinación de dúas ou máis especies que difiren en

composición química, estrutura, forma e/ou tamaño) como unha estratexia para mellorar a condutividade térmica das matrices poliméricas. Numerosos traballos proban a existencia de efectos sinérxicos, acadando mellores valores de condutividade con menor porcentaxe de recheo, debido ao aumento do grao de empacamento da carga na matriz polimérica [11][28][29][30].

Respecto ao control da **morfología do composto**, caben destacar as técnicas destinadas a orientar os recheos utilizados cando estes teñen formas non-esféricas; p.e. a orientación de fibras, nanotubos, láminas ou lamelas durante o procesado do composto, permite importantes incrementos da condutividade térmica, pero na dirección da orientación producida. Esta orientación pode ser inducida mediante técnicas de procesado (moldeo por inxección [31], extrusión[32], electrospinning [33]...), pola aplicación de campos electromagnéticos externos, ou ben, como no caso de nanotubos de carbono, por deposición de vapor químico [34]. Pero cando é necesaria a isotropía da condutividade térmica ou eléctrica estas técnicas non son de utilidade, e pode resultar interesante a formación de pequenos aglomerados; p.e. os recheos con xeometría tipo lamelar, en 2D, teñen unha condutividade térmica anisotrópica, moito máis elevada ao longo do plano que a través de plano (p.e. no nitruro de boro con forma de lamela a condutividade térmica ao longo do plano é superior a 300 W/mK, mentres que a través de plano é de 3 W/mK). Por iso, cando se utiliza este tipo de cargas pode resultar de interese favorecer a formación de aglomerados de partículas (mediante aglutinantes ou con outro tipo de aditivos) co fin de manter unidas varias lamelas de recheo e orientadas de forma aleatoria para formar un aglomerado de lamelas de maior tamaño [13]. Utilizouse esta estratexia con distintas matrices: PEAD [35], silicona [36], poliimida [37], etc., obtendo incrementos nas condutividades térmicas isotrópicas.

A estratexia dos **recheos híbridos** é utilizada recentemente na formulación de materiais compostos eléctrica e termicamente condutivos, xa que se considera que forman redes moi eficaces que poden ser logradas pola combinación de tamaños, formas ou diferentes naturezas dos recheos seleccionados para seren combinados [13]. Coa introdución de recheos da mesma forma pero de tamaños diferentes preténdese a optimización da densidade de empacamento da carga. Deste xeito, Yung e Liem (2007) empregaron dous tamaños de partícula de Nitruro de Boro (en matriz de resina epoxi) para obter maior condutividade térmica que cando utilizaron un único tamaño, coa mesma fracción volumétrica [38]. Tamén Sanada et al.(2009) obtiveron maior condutividade térmica en compostos nos que introduciron

nanorrecheos (con tamaño de 36 nm) de alúmina xunto con microrrecheos (con tamaños de 4,5 μ m, 9,0 μ m e 45,3 μ m) do mesmo material, e estes resultados foron atribuídos á consecución dunha estrutura compacta aleatoria [29]. A combinación de recheos con formas diferentes (distintas xeometrías de recheo) foi utilizada por Jiao et al. (2017) para formular compostos con Nitruro de aluminio (AlN en forma de partículas irregulares de tamaño 0,2-0,5 μ m) e nanotubos de carbono multiparedes (MWCNT con diámetro 10-20 nm e lonxitude 20-30 μ m) en matriz de resina epoxi. Os valores de condutividade térmica máis elevados (en relación ao volume de carga engadido) corresponderon ás mostras cargadas simultaneamente cos dous tipos de recheo, pois os MWCNT actúan como “pontes de conexión” entre as partículas de AlN para formar redes altamente termocondutivas (como se demostra nas imaxes de microscopía electrónica de transmisión aportadas no traballo) [39]. Lee et al. (2006) tamén estudan o efecto de diferentes tamaños e xeometrías de cargas combinadas, (AlN con forma case esférica e dous tamaños de partícula, SiC en forma de whiskers e Wollastonita de forma acicular) concluíndo que para contidos de recheo inferiores ao 50% en volume a mestura de xeometrías proporciona valores de condutividade térmica máis altos, xa que as formas fibrilares favorecen a interacción entre cargas [40].

Outra das estratexias utilizadas para maximizar a condutividade térmica dun material composto cunha determinada cantidade de recheo condutivo, é a utilización de **mesturas de polímeros inmiscibles como matriz** do composto. As matrices inmiscibles orixinan unha morfoloxía co-continua ou ben illa-mar, que poden ser utilizadas para distribuír nunha das matrices, ou ben na interfase delas, as cargas termicamente condutivas [11][12][14][18][41]. A formación destas estruturas virá determinada, fundamentalmente, polas fraccións volumétricas dun e doutro polímero, o ratio de viscosidades, a tensión interfacial que se producirá na interfase, e as técnicas e condicións de procesamento utilizadas para obter o material composto [42].

Neste sentido, cabe destacar o traballo de Yuan et al. (2017), que utilizaron unha mestura de PA6 e PA66 como matriz nun composto ao que engadiron diversas cantidades de Nitruro de Aluminio (AlN, cun tamaño de partícula de 10 μ m e unha densidade de 3,26 g/ml). Os valores de condutividade térmica para fraccións volumétricas do 25,5% (50% en peso) acadaron un incremento do 88% ao comparalos cos valores respectivos obtidos das formulacións baseadas en matrices singulares (ben PA6, ben PA66 coa mesma cantidade de recheo). Esta mellora é atribuída á colocación selectiva do recheo nunha das fases da matriz (PA66), o que permite un incremento da concentración volumétrica efectiva (pois toda a carga está concentrada

nunha soa matriz, polo que é máis doada a formación de vías termicamente condutivas) [14].

Tamén Zhou et al. (2016) investigaron un composto formado por matriz de PA6 e PP con recheo de láminas ou escamas de grafito e compararon os datos de condutividade térmica con compostos de matriz sinxela de PA6 e láminas de grafito estudados con anterioridade. A súa intención ao incorporar a matriz de PP foi a de conseguir un efecto de exclusión por tamaño, xa que o grafito presenta maior afinidade pola PA6 (polo seu carácter polar), quedando distribuído o recheo nesta fase ou ben na interfase de matrices, mentres que o PP forma “gotas” uniformemente distribuídas que ocupan espazo no interior do sistema. O resultado foi un incremento na condutividade térmica das formulacións con matrices mixtas excepto nun caso (proporción de matrices 8:2 cun 10% en peso de recheo), no que se atribuíu o decremento observado á grande presenza de espazos interfaciais entre matrices (e permiten o incremento do efecto de dispersión fonónica), que implica esta proporción concreta de compoñentes, sen que a cantidade de recheo presente acade o treshold condutivo a esa fracción volumétrica [16].

No caso de Xiang et al. (2012) estudan os cambios morfolóxicos producidos nun sistema formado por matriz de PEAD/PA6 (en proporción 50/50) e utilizando como recheo nanotubos de carbono multiparedes funcionalizados (FMWCNT) en distintas concentracións (de 0,5-10,0 % en peso). Para preparar as distintas formulacións partiron dunha masterbatch PEAD/FWCNT (20% de recheo) á que se engadiron as cantidades necesarias de PEAD e PA6 para conseguir as concentracións requiridas, mediante mestura en fundido nunha extrusora de dobre parafuso. Mediante microscopía electrónica de barrido, comprobán que, partindo dunha morfoloxía de fase continua formada por PA6 con partículas de PEAD de forma elíptica dispersas nela (morfoloxía illa-mar), co incremento da cantidade de recheo, evolúciónase cara un cambio no tamaño dos dominios de PEAD, chegando a unha morfoloxía co-continua (con 5% en peso de recheo) posiblemente como consecuencia de fenómenos de coalescencia; cando a cantidade de recheo é do 10% obsérvase unha inversión de fase, co predominio do PEAD, constituíndo unha morfoloxía illa-mar onde a fase dispersa é a PA6 [42].

En canto ás matrices que se utilizan para a formación deste tipo de estruturas, son numerosas as referencias de traballos realizados con mestura de poliamidas e poliolefinas [16][17][39]–[44]. Estas combinacións resultan particularmente atractivas para o desenvolvemento de novos compostos, debido a que sería posible acadar novos materiais que combinarían as propiedades de ambos polímeros; p.e., as

propiedades mecánicas, a resistencia térmica e as propiedades barreira ao osíxeno aportadas por unha poliamida 6 xunto coa boa procesabilidade, a tenacidade, propiedades barreira á auga e o baixo custo que aportaría, por exemplo, un polietileno [46]. Ademais o proceso de mestura é posible realizalo mediante técnicas en fundido de baixo custo (extrusión, inxección).

Materiais compostos poliméricos con alúmina.

O termo **alúmina** é utilizado comunmente para denominar o óxido de aluminio con fórmula química Al_2O_3 e existe en varias fases cristalinas, aínda que todas volven á fase máis estable, α -hexagonal, a elevadas temperaturas. Este é o óxido de aluminio máis frecuente e tamén se coñece cos nomes de aloóxido, aloxita ou alundum. Preséntase de forma natural como corindón mineral, que se corresponde coa fase polimórfica cristalina α -alúmina. Presenta interesantes propiedades físicas derivadas dos fortes enlaces iónicos interatómicos que posúe, pois resulta ser un composto altamente dieléctrico á vez que posúe unha condutividade térmica relativamente elevada (30 W/mK) para un material cerámico. Ten un elevado punto de fusión (2072 °C), e mecanicamente presenta unha alta dureza polo que tamén é usado como material abrasivo, revestimento en ferramentas de corte ou como material refractario. A alúmina cristalizada en fase alfa é a máis resistente e ríxida entre os compostos cerámicos tipo óxido, e as súas excelentes prestacións como material dieléctrico, refractario e de condutividade térmica, convértena no material seleccionado nunha ampla gama de aplicacións. Os minerais que conteñen alúmina representan o 15% da codia terrestre. Polo tanto, é un material moi abundante e case que inesgotable. A combinación dunha alta condutividade térmica, resistencia á compresión elevada e unha baixa expansión térmica, resulta nunha boa resistencia ao impacto térmico (é dicir, a resistencia que presenta cando é sometido a variacións pronunciadas de temperatura) [48]. Ademais é posible a súa obtención a partir de materias primas de alta dispoñibilidade (p.e. bauxita), e con un custo razoable que lle proporciona unha excelente relación prestacións/prezo [49][50].

A produción de materiais compostos con matriz polimérica e recheo de partículas de alúmina, adquire sentido cando se propón a implementación de propiedades dieléctricas ao tempo que se incrementa a capacidade condutora térmica no deseño dun novo material. Neste sentido, a mellora das características térmicas

dos compostos é necesaria para seren utilizados nalgunhas das aplicacións máis esixentes.

Como referencia previa á formulación de compostos con alúmina, unha das estratexias seguidas para a mellora das propiedades térmicas nos compostos poliméricos condutores, é a do control morfolóxico do material para acadar unha microestrutura que maximice a condutividade térmica. A utilización de **polímeros inmiscibles** como matriz polimérica é unha das opcións para lograr este obxectivo.

Hato, M.J. et al.(2016) utilizaron unha mestura inmiscible de PLA/PP compatibilizada con un 3% de PP enxertado con anhídrido maleico e cargada con alúmina bohemita, para lograr un incremento da estabilidade térmica (estimada mediante TGA, que os autores atribúen á interacción interfacial entre a fase PLA e a carga de alúmina bohemita), así como da temperatura de distorsión térmica (medidas HDT, que achacan ao efecto de reforzo das nanopartículas na mestura de matrices), co incremento da porcentaxe de carga (ata un 7% en peso) [51].

Laoutid, F. et al. (2015) traballaron coa incorporación de nanopartículas de alúmina (sen tratar, tratadas con silano e tratadas con ác. 11-fosfonoundecanoico) a unha matriz de PA6/PC, para estudar morfoloxía, reoloxía propiedades mecánicas e estabilidade térmica (TGA). A incorporación de carga prodúcese especificamente na fase PA6, e non se observa a súa presenza nin na fase PC nin na interfase de polímeros. Ademais, mediante ensaios DSC isotérmicos evidénciase que do 5% en peso de recheo proporciona máis resistencia á degradación térmica (en menor medida no caso da alúmina recuberta con silano), e ensaios TGA mostran un lixeiro incremento na temperatura de degradación dos compostos [52].

Tamén se ten estudado o efecto de **forma e tamaño** do recheo utilizado.

Zhao, Y. et al. (2018) introducen recheos de alúmina e aluminosilicatos nunha matriz de resina epoxi, comparando os resultados de condutividade térmica obtidos para os compostos formulados con distintas concentracións de carga, diferentes distribucións de tamaño de partícula e distintas formas das partículas (esféricas no caso da alúmina e cuboide no caso dos aluminosilicatos). Os resultados indican que os valores de condutividade térmica aumentan co incremento de carga, e ademais este incremento é máis efectivo cando o contido en recheo supera o 50% en volume. En canto ao tamaño e forma, resulta máis efectiva a utilización de cargas con partículas máis grandes e de forma cuboide [53].

Moitos autores utilizaron a vía da **modificación superficial** dos recheos de alúmina para acadar incrementos nas propiedades térmicas.

Sato et al. (2015) identifican a interfaz recheo-matriz como un dos puntos de significancia particular no mecanismo de conducción térmica, asumindo que a dispersión fonónica (que domina a conducción de enerxía térmica nos materiais compostos poliméricos) prodúcese principalmente neste punto debido ás “desordes estruturais” que limitan os camiños de transporte de fonóns en sólidos. Por iso, as interfaces entre dominios cristalinos e dominios amorfos son lugares especialmente indicados para a localización da dispersión fonónica. Mediante a “instalación” de sustancias orgánicas con estrutura ordenada (que moderen os agudos cambios estruturais na interfaz cristal-amorfo) preténdese diminuír a dispersión e mellorar o transporte de enerxía calorífica. Partículas de α -alúmina recubertas con 3-Aminopropil trietoxisilano (3-APS) e tratadas con Policarbodiimida dispersable en auga (WDC), e partículas de α -alúmina (tamaño de 0,5 μ m) tratadas só con (3-APS), foron engadidas a unha PA6 durante o proceso de síntese do polímero. Os compostos con α -alúmina/WDC resultantes mostraron incrementos próximos ao 20% en condutividade térmica, no rango de carga de sólidos en volume do 10% ao 30% [54].

Dong et al. (2005) recubriron superficialmente partículas de alúmina (tamaño 10 μ m) con un silano como axente compatibilizante, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPS). Deste xeito acadaron un incremento dun 6,5% na condutividade térmica do composto polimérico usando una matriz de poliestireno e procesado en fundido [55].

No caso de Bertazzo e Rezwan (2010), modificaron a superficie de partículas de α -alúmina mediante pretratamento con solución de NaOH e/ou “solución Piraña” e posterior funcionalización con ácidos carboxílicos, procedemento que podería favorecer a unión deste recheo coa matriz polimérica correspondente e minimizar a dispersión fonónica provocada pola interfase [56].

Ares et al. (2017) estudaron comparativamente a utilización de whiskers de alúmina sen tratamento e whiskers funcionalizados con un viniltrimetoxisilano, obtendo un maior incremento na temperatura de degradación térmica nos compostos con carga funcionalizada cunha maior concentración de silano [57].

Yang, D. Et al. (2018) compararon o comportamento de partículas de alúmina e partículas de alúmina recubertas con dopamina (inspirándose no mecanismo de adhesión do mexillón ao substrato). A comparativa mostra un incremento dos valores de condutividade térmica coa utilización do recheo recuberto con dopamina respecto aos valores acadados cando se utiliza alúmina sen tratar, e que é maior canto máis se incrementa o contido de carga. Este comportamento achácase á mellora da interacción interfacial carga/polímero, e a unha dispersión máis homoxénea do recheo na matriz polimérica [58].

A revisión bibliográfica mostrou tamén a existencia de traballos nos que se **combinan algunhas das distintas estratexias** antes citadas (modificación superficial ou compatibilización entre compoñentes da formulación, tamaño ou forma de partículas, utilización de cargas híbridas, mestura de matrices poliméricas) para conseguir efectos sinérxicos que permitan obter compostos coas mellores prestacións térmicas posibles.

Abad et al. (2012) formulan compostos de PA12 con diferentes tipos de whiskers de alúmina (fibras purificadas, fibras con forma de cinta e fibras recubertas de sílice), e conclúen que a utilización dos whiskers recubertos de sílice consegue o composto con mellor equilibrio entre propiedades reolóxicas, estabilidade térmica e custo económico [59].

Song, P. et al. (2017) utilizaron lamelas de alúmina tratadas superficialmente con silano como recheo en matriz de PA612, e conclúen que se produce un incremento dos valores de condutividade térmica co incremento da concentración de carga ata un 20% en vol., mentres que con un 30% en vol. hai unha caída dos niveis de condutividade que atribúen a un efecto de agregación das partículas do recheo. Co 40% en vol. a recuperación dos valores de condutividade é atribuída a que o efecto de agregación está compensado co incremento da cantidade de carga [60].

Anithambigai, P. et al. (2017) comparan o comportamento nunha matriz de resina epoxi de recheos de alúmina funcionalizada con silano en función do seu tamaño (10 μ e 44 μ), e obteñen os mellores valores de condutividade térmica cando utilizan as cargas de maior tamaño de partícula a altas concentracións (por riba do 45% en peso), pois a menores cantidades de recheo (por baixo do 30% en peso) as diferenzas entre os dous tipos de cargas son pequenas [61].

Akhtar, M.W. et al. (2017) compararon varios sistemas de compostos con matriz epoxi, utilizando diferentes cargas: alúmina, alúmina e grafeno e alúmina e grafeno compatibilizados con silano. Realizaron medidas de condutividade térmica en plano e acadaron os maiores incrementos nas mostras formuladas con recheos híbridos [62].

No mesmo sentido, Guan, F.-L. et al. (2016) traballaron coa mesma combinación de recheos, pero modificando tamaños e proporcións das cargas para comparar as condutividades térmicas respectivas [63].

Yu, W. et al. utilizan α -alúmina, MgO e lamelas de grafeno cun tamaño de 60 μ m, 5 μ m e nanométrico non cuantificado, como recheo dunha matriz formada por PC/ABS. Realizan distintas combinacións de proporcións entre estas cargas e

conclúen que se produce un efecto de sinerxia no incremento da condutividade térmica, xa que obtén un importante aumento deste parámetro canto se introduce na formulación do composto as tres cargas na proporción adecuada, e que resulta superior ao sumatorio do incremento dos valores acadados cando o recheo é engadido de forma individual. Así, os compostos con matriz PC/ABS formulados cun 70% en peso dunha carga de alúmina e MgO, incrementan os valores de condutividade térmica ata un 60% cando se substitúe parte desta carga cun 0.5% en peso de grafeno en forma lamelar [64].

Fan, J. et al. (2018) estudaron o comportamento de recheos híbridos (alúmina de 10-20 μ e carburo de silicio de 2,5 μ , con distinta natureza e tamaño) incorporados en diferentes proporcións nunha matriz de PEAD, utilizando unha pequena proporción de PEAD enxertado con anhídrido maleico. Os resultados indican que o composto cun valor máis alto de condutividade térmica correspóndese co formulado cunha proporción 1:4 de alúmina vs carburo de silicio, superior aos resultados obtidos coas formulacións que utilizan só carga de alúmina (incremento do 54,8%) ou só carburo de silicio (incremento do 8,8%), polo que conclúen que se produce un efecto sinérxico coa utilización dos recheos híbridos [65].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Iupac, "IUPAC Gold Book - composite."
- [2] H. Zweifel and S. E. (Stephen E. . Amos, *Plastics additives handbook*. Hanser Gardner Publications, 2001.
- [3] N. Bahramian, M. Atai, and M. R. Naimi-Jamal, "ScienceDirect Ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber reinforced dental composites: Effect of fiber surface treatment on mechanical properties of the composites," *Dent. Mater.*, vol. 31, pp. 1022–1029, 2015.
- [4] T. A. Osswald, E. Baur, S. Brinkmann, K. Oberbach, and E. Schmachtenberg, *International Plastics Handbook*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2006.
- [5] A. Kelly, "AN INTRODUCTION TO COMPOSITE MATERIALS," in *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, 1994, pp. xvii–xxix.
- [6] L. Gugliani and T. Gupta, "Wear and mechanical properties of Nylon 66–Al₂O₃ microcomposite," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 36, no. 17, pp. 1254–1262, Sep. 2017.
- [7] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, Eds., *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [8] H. Horibe, T. Kamimura, and K. Yoshida, "Electrical Conductivity of Polymer Composites Filled with Carbon Black," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 4A, pp. 2025–2029, Apr. 2005.
- [9] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," 2017.
- [10] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, Mar. 2009.
- [11] J. Cao *et al.*, "High thermal conductivity and high electrical resistivity of poly (vinylidene fluoride)/polystyrene blends by controlling the localization of hybrid fillers," *Elsevier*.
- [12] H. Pang, L. Xu, D.-X. Yan, and Z.-M. Li, "Conductive polymer composites with segregated structures," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 11, pp. 1908–1933, Nov. 2014.
- [13] H. Chen *et al.*, "Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 59, pp. 41–85, Aug.

- 2016.
- [14] D. Yuan, Y.-F. Gao, Z.-X. Guo, and J. Yu, "Improved thermal conductivity of ceramic filler-filled polyamide composites by using PA6/PA66 1:1 blend as matrix," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 40, p. 45371, Oct. 2017.
- [15] L. Arboleda-Clemente, X. García-Fonte, M.-J. Abad, and A. Ares-Pernas, "Role of rheology in tuning thermal conductivity of polyamide 12/polyamide 6 composites with a segregated multiwalled carbon nanotube network," *J. Compos. Mater.*, p. 2199831774971, Dec. 2017.
- [16] S. Zhou, W. E. I. Luo, H. Zou, M. Liang, and S. Li, "Enhanced thermal conductivity of polyamide 6/polypropylene (PA6/PP) immiscible blends with high loadings of graphite," *J. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 327–337, 2016.
- [17] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, and D. Ruch, "Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 1–28, Oct. 2016.
- [18] D. L. Zhang *et al.*, "High thermal conductivity and excellent electrical insulation performance in double-percolated three-phase polymer nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 144, pp. 36–42, 2017.
- [19] Y. Mamunya, V. Davydenko, ... P. P.-E. polymer, and undefined 2002, "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders," *Elsevier*.
- [20] B. Weidenfeller, M. Höfer, F. S.-C. P. A. A. Science, and undefined 2002, "Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers," *Elsevier*.
- [21] J. Hong, S. Yoon, T. Hwang, J. Oh, S. H.-T. Acta, and U. 2012, "BN-AIN 2012 High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers.pdf," *Elsevier*.
- [22] Jukka Rantala, "The Anisotropic Thermal Conductivity of Plastics | Electronics Cooling," *Electronics cooling*, 2001. [Online]. Available: <https://www.electronics-cooling.com/2001/08/the-anisotropic-thermal-conductivity-of-plastics/#>. [Accessed: 02-Apr-2018].
- [23] J. Yu, B. Sundqvist, B. Tonpheng, and O. Andersson, "Thermal conductivity of highly crystallized polyethylene," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 1, pp. 195–200, 2014.
- [24] C. L. Choy, "Thermal conductivity of polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 18, no. 10, pp. 984–1004, Oct. 1977.
- [25] K. Pashayi, H. R. Fard, F. Lai, S. Iruvanti, J. Plawsky, and T. Borca-Tasciuc, "High thermal conductivity epoxy-silver composites based on self-constructed nanostructured metallic networks," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 10, p. 104310,

- May 2012.
- [26] S. Kemalolu, G. Ozkoc, and A. Aytac, "Thermally conductive boron nitride/SEBS/EVA ternary composites: 'Processing and characterization,'" *Polym. Compos.*, vol. 31, no. 8, p. NA-NA, Aug. 2009.
- [27] J. Fu, L. Shi, D. Zhang, Q. Zhong, and Y. Chen, "Effect of nanoparticles on the performance of thermally conductive epoxy adhesives," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 9, pp. 1809–1819, Sep. 2010.
- [28] G.-W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, and H. G. Yoon, "Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 5, pp. 727–734, May 2006.
- [29] K. Sanada, Y. Tada, and Y. Shindo, "Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers," *Compos. Part A*, vol. 40, pp. 724–730.
- [30] S. Y. Pak, H. M. Kim, S. Y. Kim, and J. R. Youn, "Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 13, pp. 4830–4838, Nov. 2012.
- [31] J. F. Feller, S. Roth, and A. Bourmaud, "Conductive polymer composites: Electrical, thermal, and rheological study of injected isotactic poly(propylene)/long stainless-steel fibers for electromagnetic interferences shielding," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 4, pp. 3280–3287, May 2006.
- [32] X. Zhang, L. Shen, H. Wu, and S. Guo, "Enhanced thermally conductivity and mechanical properties of polyethylene (PE)/boron nitride (BN) composites through multistage stretching extrusion," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 89, pp. 24–28, Dec. 2013.
- [33] V. Datsyuk, S. Trotsenko, and S. Reich, "Carbon-nanotube–polymer nanofibers with high thermal conductivity," *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 605–608, Feb. 2013.
- [34] S. Sihn, S. Ganguli, A. K. Roy, L. Qu, and L. Dai, "Enhancement of through-thickness thermal conductivity in adhesively bonded joints using aligned carbon nanotubes," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 658–665, Mar. 2008.
- [35] C. Raman, "Boron nitride in thermoplastics: effect of loading, particle morphology and processing conditions.," in *Proceedings of the NATAS Annual conference on Thermal Analysis and Applications (Vol.36)*, 2008, pp. 1–10.
- [36] A. Gowda, S. Paisner, ... S. T.-, 2005. EPTC 2005, and undefined 2005, "Spherical boron nitride fillers for high performance thermal greases," *ieeexplore.ieee.org*.
- [37] M. Tanimoto, T. Yamagata, ... K. M.-T. 32nd J., and undefined 2011,

- “Hexagonal boron nitride filled polyimide films: effects of filler particle size and ori-entation on composite thermal conductivity,” *op.titech.ac.jp*.
- [38] K. C. Yung and H. Liem, “Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 6, pp. 3587–3591, Dec. 2007.
- [39] J. Jiao, Y. Cui, and Y. Xia, “Improved thermal conductivity of epoxy composites prepared with a mixed filler of multiwalled carbon nanotubes and aluminum nitride particles.”
- [40] G.-W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, and H. G. Yoon, “Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 5, pp. 727–734, May 2006.
- [41] X. Wei, T. Zhang, and T. Luo, “Chain conformation-dependent thermal conductivity of amorphous polymer blends: the impact of inter- and intra-chain interactions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 47, pp. 32146–32154, Nov. 2016.
- [42] F. Xiang *et al.*, “Cocontinuous morphology of immiscible high density polyethylene/polyamide 6 blend induced by multiwalled carbon nanotubes network,” *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 2, pp. 350–361, Feb. 2012.
- [43] R. C. Willemse, A. Posthuma De Boer, J. Van Dam, and A. D. Gotsis, “Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension.”
- [44] B. B. Khatua, D. J. Lee, H. Y. Kim, and J. K. Kim, “Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene- *r an* -propylene) Rubber Blends,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 7, pp. 2454–2459, 2004.
- [45] G. Filippone, N. T. Dintcheva, D. Acierno, and F. P. La Mantia, “The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high-density poly(ethylene)/poly(amide) 6 blends,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 5, pp. 1312–1322, 2008.
- [46] W. S. Chow and Z. A. Mohd Ishak, “Polyamide blend-based nanocomposites: A review,” *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 211–232, 2015.
- [47] C. Burgstaller, B. Riedl, W. Stadlbauer, and K. Gmbh, “THE INFLUENCE OF BLEND COMPOSITION AND ADDITIVE TYPE ON THE PROPERTIES OF LDPE-PA6-BLENDS ... Fach hochschule Oberösterreich F & E GmbH , Franz-Fritsch-Strasse 11 , 4600 Wels , Austria Abstract Materials & Methods,” pp. 61–65, 2016.
- [48] L. Ferrer Olmos, “Resistencia de los materiales cerámicos a los cambios bruscos de temperatura,” *Bol. la Soc. Española la Cerámica*, vol. 3, no. 6, pp.

- 603–610, 1964.
- [49] Wikipedia, “Aluminium oxide,” *edited on 9 April 2018*. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide. [Accessed: 19-Apr-2018].
- [50] Accuratus, “Aluminum Oxide | Al₂O₃ Material Properties,” 2002. [Online]. Available: <http://accuratus.com/alumox.html>. [Accessed: 19-Apr-2018].
- [51] M. J. Hato, T. E. Motaung, S. V. Motloung, and L. F. Koao, “The effect of boehmite alumina nanoparticles on the properties of polylactide/polypropylene blend composites,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 35, no. 15, pp. 1191–1200, 2016.
- [52] F. Laoutid, A. Picard, O. Persenaire, and P. Dubois, “Investigation of the alumina nanoparticle role in the enhancement of the mechanical properties of polyamide/polycarbonate blends,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 112, pp. 137–144, 2015.
- [53] Y. Zhao, Z. Zhai, and D. Drummer, “Thermal Conductivity of Aluminosilicate- and Aluminum Oxide-Filled Thermosets for Injection Molding: Effect of Filler Content, Filler Size and Filler Geometry,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 4, p. 457, Apr. 2018.
- [54] K. Sato, A. Ijuin, and Y. Hotta, “Thermal conductivity enhancement of alumina/polyamide composites via interfacial modification,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 8, pp. 10314–10318, 2015.
- [55] C. P. Wong, “Effect of interface on thermal conductivity of polymer composite,” *Proc. Electron. Components Technol. 2005. ECTC '05.*, vol. 2, pp. 1451–1454, 2005.
- [56] S. Bertazzo and K. Rezwani, “Control of α -alumina surface charge with carboxylic acids,” *Langmuir*, vol. 26, no. 5, pp. 3364–3371, 2010.
- [57] A. Ares *et al.*, “Effects of silane functionalization of alumina whiskers on high-density polyethylene composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 25, pp. 3141–3151, 2014.
- [58] D. Yang *et al.*, “Mussel Inspired Modification for Aluminum Oxide/Silicone Elastomer Composites with Largely Improved Thermal Conductivity and Low Dielectric Constant,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 9, pp. 3255–3262, 2018.
- [59] M. J. Abad *et al.*, “Rheology and thermal behavior of polyamide reinforced with alumina whiskers,” *Polym. Compos.*, vol. 33, no. 12, pp. 2207–2217, Dec. 2012.
- [60] P. Song *et al.*, “Thermally stable, conductive and flame-retardant nylon 612 composites created by adding two-dimensional alumina platelets,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 97, pp. 100–110, Jun. 2017.
- [61] P. Anithambigai *et al.*, “Potential thermally conductive alumina filled epoxy

- composite for thermal management of high power LEDs.”
- [62] M. W. Akhtar, Y. S. Lee, D. J. Yoo, and J. S. Kim, “Alumina-graphene hybrid filled epoxy composite: Quantitative validation and enhanced thermal conductivity,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 131, pp. 184–195, Dec. 2017.
- [63] F.-L. Guan, C.-X. Gui, H.-B. Zhang, Z.-G. Jiang, Y. Jiang, and Z.-Z. Yu, “Enhanced thermal conductivity and satisfactory flame retardancy of epoxy/alumina composites by combination with graphene nanoplatelets and magnesium hydroxide,” 2016.
- [64] W. Yu, H. Xie, L. Chen, M. Wang, and W. Wang, “Synergistic thermal conductivity enhancement of PC/ABS composites containing alumina/magnesia/graphene nanoplatelets,” *Polym. Compos.*, vol. 38, no. 10, pp. 2221–2227, 2017.
- [65] J. Fan and S. Xu, “Aluminum oxide particles/silicon carbide whiskers’ synergistic effect on thermal conductivity of high-density polyethylene composites,” *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, vol. 27, no. 5, pp. 339–347, 2018.

Objetivos

OBXECTIVOS

OBXECTIVO XERAL

O obxectivo xeral do traballo desenvolvido nesta tese é o deseño de novos **polímeros compostos con unha elevada capacidade de condución térmica**, utilizando cargas cerámicas de α -alúmina, que manteñan ao mesmo tempo, **a facilidade no seu procesado** mediante as técnicas de transformación típicas para materiais termoplásticos. Este materiais resultan de interese debido a que consegue complementar as prestacións propias dos materiais poliméricos (baixa densidade, facilidade e eficacia de procesado, boa relación propiedades/custo, etc.) cunha mellor condutividade térmica, o que permitiría ampliar as aplicacións industriais dos mesmos.

O enfoque seguido para optimizar as formulacións dos materiais compostos foi a utilización, como matriz, de distintas combinacións de dous polímeros inmiscibles (o polietileno de alta densidade e a poliamida 6), de amplo uso a nivel industrial, co obxectivo de atopar a morfoloxía do composto que maximice a condución térmica cun contido de recheo dado.

Para chegar a este punto, planificouse a consecución dos seguintes **OBXECTIVOS PARCIAIS**:

- Estudar a morfoloxía e reoloxía das mesturas PEAD/PA6 en tres diferentes ratios, para seren utilizadas como matriz dos materiais compostos.
- Cuantificar a condutividade térmica das diferentes mesturas PEAD/PA6.
- Avaliar a influencia da incorporación de distintas cantidades de whiskers (fibras cortas) de α -alúmina na morfoloxía e propiedades reolóxicas das mesturas PEAD/PA6
- Medir a condutividade térmica dos compostos con whiskers de alúmina en función do contido de carga e a ratio PEAD/PA6.
- Examinar a influencia dos tratamentos de precizalla na morfoloxía e condutividade térmica dos compostos deseñados con whiskers de alúmina.
- Analizar a condutividade térmica dos compostos poliméricos reforzados con recheo híbrido de alúmina; combinación de fibras cortas (whiskers) e nanopartículas de α -alúmina.

- Achar a secuencia de incorporación do recheo híbrido nas mesturas PEAD/PA6 que maximice a condutividade térmica.
- Avaliar as propiedades reolóxicas dos materiais con recheo híbrido en función da secuencia de procesado utilizada para a preparación dos compostos.

En canto á **relevancia dos obxectivos propostos**, hai que sinalar que existe unha grande demanda industrial de novos materiais con alta condutividade térmica e de carácter dieléctrico. Se ademais, se suma a boa procesabilidade que caracteriza os compostos poliméricos, procesables mediante técnicas de moldeo de gran eficacia (curtos tempos de fabricación e baixo gasto enerxético no seu procesado) o que da lugar a unha excelente relación entre custo e propiedades, o deseño dos compostos poliméricos reforzados con alúmina pode ter un grande impacto no desenvolvemento científico-tecnolóxico de novas aplicacións, facilmente escalables dende un punto de vista industrial.

Algunhas das potenciais aplicacións prácticas nas que poderían utilizarse estes novos materiais son:

- construción de intercambiadores de calor, permitindo o seu uso en ambientes exteriores ou ambientes agresivos, mellorando a durabilidade dos dispositivos actuais.
- fabricación de tubarías para sistemas de recuperación enerxética (por exemplo sistemas de xeotermia).
- utilización como capa de cobertura en condutores eléctricos de alta capacidade e potencia, onde resulta de interese a disipación de calor producida polo transporte enerxético ao tempo que é indispensable que se garanta o illamento eléctrico.
- construción de placas base na industria electrónica, con mellores rendementos acadados por unha mellor disipación térmica (que actualmente lastra a eficacia dos dispositivos electrónicos) permitindo a maiores, a construción de dispositivos con arquitecturas complexas (chips 3D) asegurando un funcionamento eficiente.

A memoria desta tese de doutoramento estruturouse en diferentes capítulos cuxo contido se describe a continuación:

Introdución.- neste capítulo faise un estudo exhaustivo do estado da arte existente de compostos poliméricos con alta condutividade térmica, facendo referencia ao coñecemento sobre mesturas de matrices inmiscibles, así como á formulación de

materiais compostos con diferentes tipos de carga, orientados á mellorar da súa condutividade térmica.

Capítulo 1.- Describe o estudo morfolóxico e reolóxico realizado nas mesturas inmiscibles PEAD/PA6, con tres diferentes ratios: 40%PEAD/60%PA6, 50%PEAD/50%PA6 e 60%PEAD/40%PA6. Contén tamén a análise da condutividade térmica dos mixtións antes e despois de seren sometidos a tratamentos de precizalla.

Capítulo 2.- No capítulo dous preséntanse os resultados obtidos a partires da caracterización dos compostos poliméricos reforzados con fibras cortas de alúmina (whiskers) utilizando como matriz as diferentes ratios PEAD/PA6, estudadas no capítulo anterior. Así, analízase a morfoloxía e reoloxía dos compostos desenvolvidos con distintos contidos de recheo cerámico (30% , 40% e 50% en peso de whiskers de α -alúmina), e o incremento nos valores da condutividade térmica en función do contido de carga e da ratio PEAD/PA6. Na última parte do capítulo, estudase o efecto do tratamento de precizalla aplicado aos compostos cun 30% en peso de whiskers na morfoloxía, reoloxía e a condutividade térmica dos materiais.

Capítulo 3.- Neste capítulo descríbese o efecto da utilización de recheos híbridos (whiskers de α -alúmina e nanopartículas de α -alúmina) na morfoloxía, reoloxía e valores de condutividade térmica dos materiais compostos formulados. Ademais nesta sección avalíouse a influencia da secuencia seguida para a extrusión dos compostos nas propiedades finais dos mesmos.

Conclusións.- Nesta última parte da memoria sintetízanse os principais resultados acadados durante a realización do traballo.

*Materiais e métodos
analíticos e de procesado*

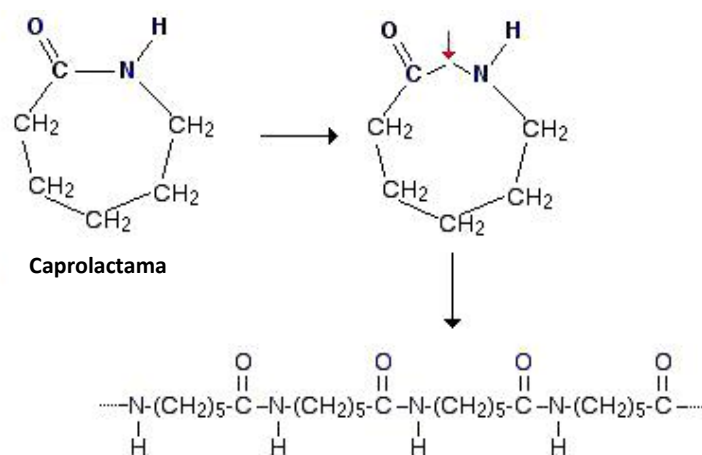
MATERIAIS E MÉTODOS ANÁLITICOS E DE PROCESADO

MATERIAIS

Os compostos estudados neste traballo, foron deseñados mesturando os recheos de alúmina nunha matriz polimérica formada por unha mestura inmiscible de resinas termoplásticas.

Os polímeros escollidas foron, en primeiro lugar a **POLIAMIDA 6 (PA6)** Zytel 7335FA NC010 de DuPont, e como segundo compoñente, o **POLIETILENO de ALTA DENSIDADE (PEAD)** 25055E de Dow Chemical Company.

A **poliamida 6** é un polímero sintético alifático formado por unións tipo amida (-CO-NH-) entre monómeros de ϵ -caprolactama (que é a amida cíclica do ácido ϵ -aminocaprónico). É un polímero de policondensación sintetizado a partir de un só tipo de monómero. Son as poliamidas chamadas poliamidas Z, ou tamén poliamidas AB, onde Z correspóndese co número de carbonos (incluídos os pertencentes a grupos carbonilo) presentes na cadea principal do monómero do aminoácido do que proceden (neste caso 6).



Esquema 1.- Estrutura química da PA6 e orixe a partir do precursor.

Teñen carácter semicristalino, e a alta polaridade do grupo CONH permite a formación de pontes de hidróxeno entre as cadeas moleculares cercanas, que determinan as súas características como dureza, resistencia á calor ou alto módulo de

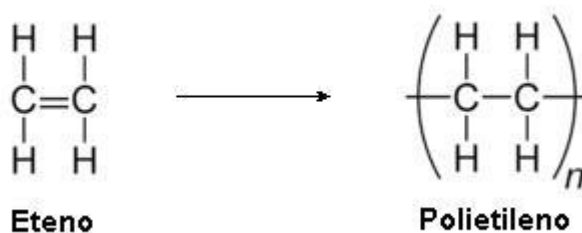
elasticidade (rixidez). Por outro lado, a presenza de segmentos alifáticos lineais entre os grupos CONH determina o seu grao de cristalinidade [1].

Na Táboa 2 preséntase un resumo das propiedades físicas da PA6 ZYTEL 7335FA NC010 (DuPont):

ZYTEL 7335FA NC010 (DuPont)		
PROPIEDAD	VALOR (UNIDADES)	MÉTODO DE ENSAIO
DENSIDADE	1,13 (g/cm ³)	ISO 1183
TEMPERATURA DE FUSIÓN	221 (°C)	ISO 11357-1/-3
ÍNDICE DE FLUIDEZ (230°C/2,16kg)	25 (g/10min)	ISO 1133
ESFORZO EN FLUENCIA	90 (MPa)	ISO527
DEFORMACIÓN A ROTURA	15 (%)	ISO527
MÓDULO DE YOUNG	3600 (MPa)	ISO 527
RESISTENCIA A IMPACTO	70 (KJ/m ²)	ISO 179/1eU

Táboa 2.- Resumo das propiedades físicas da resina Zytel 7335FA NC010 segundo o fabricante.

O **polietileno** é un polímero sintético termoplástico obtido a partir da polimerización do etileno. Está constituído por una cadea principal formada por grupos etil que se repiten de forma indefinida, e que á súa vez pode presentar ramificacións. A súa estrutura química é $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$, molécula composta por dous átomos de carbono e catro de hidróxeno unidos mediante enlaces covalentes, e esta unidade básica repítese indefinidamente para formar as macromoléculas da cadea principal de polietileno (Esquema 2).



Esquema 2.- Estrutura química do Polietileno e orixe a partir de precursor.

O tamaño da cadea e a existencia de ramificacións dependerá dos parámetros do proceso de síntese (temperatura, presión, ...) e do tipo de catalizador utilizado na reacción química. Obtense a partir do monómero etileno (ou eteno en nomenclatura IUPAC con fórmula $-\text{CH}=\text{CH}-$), que é unha molécula bastante estable e que polimeriza

nun proceso altamente exotérmico. Ten carácter semicristalino, con dominios amorfos e cristalinos, polo que presenta tanto temperatura de transición vítrea como temperatura de fusión, valores que varían segundo o tamaño medio das macromoléculas que o conforman e o % de cristalinidade que presenta. Clasifícase en varias categorías baseadas no método de síntese utilizado (condicións no proceso de polimerización, catalizadores utilizados) e, por iso, na densidade, extensión, ramificación e peso molecular das cadeas moleculares xeradas, e estrutura e % da fase cristalina.

Neste estudo o polietileno utilizado é de alta densidade (PEAD), que de maneira xenérica pódese dicir que ten unha densidade maior a $0,94 \text{ g/cm}^3$ e baixo grao de ramificación [1] [2] [3].

Na Táboa 3 preséntase un resumo das propiedades físicas do PEAD DOW HDPE25055E:

DOW HDPE25055E		
PROPIEDAD	VALOR (UNIDADES)	MÉTODO DE ENSAIO
DENSIDADE	0,955 (g/cm^3)	ASTM D792
TEMPERATURA DE FUSIÓN	134,6 ($^{\circ}\text{C}$)	ISO 11357-1/-3
ÍNDICE DE FLUIDEZ (190$^{\circ}\text{C}$/2,16kg)	25 ($\text{g}/10\text{min}$)	ISO 1133
ESFORZO EN FLUENCIA	27,0 (MPa)	ASTM D638
DEFORMACIÓN A ROTURA	200 (%)	ASTM D638
MÓDULO EN FLEXIÓN	870 (MPa)	ASTM D790
RESISTENCIA A IMPACTO	55,0 (KJ/m^2)	ASTM D1822

Táboa 3.- Resumo das propiedades físicas da resina HDPE 25055E, segundo o fabricante.

Como recheo incorporáronse á matriz polimérica whiskers de alúmina **NKRv[®] Fibers** subministrados por Neoker S.L., cunha pureza maior do 99,7% de contido de α -alúmina. Estas fibras de corindón son obtidas mediante deposición vapor-líquido-sólido (VLS), partindo de pezas de aluminio depositadas sobre pó de SiO_2 nunha atmosfera de argon e nun rango de temperaturas entre 1300-1600 $^{\circ}\text{C}$ [4].

Os whiskers de α -alúmina son monocristalinos e están compostos principalmente de formas fibrilares, aínda que tamén se aprecian lamelas e partículas de formas irregulares e tamaños variables.

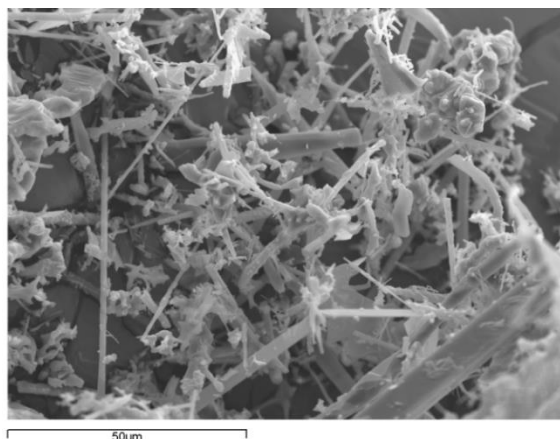


Figura 1.- Imaxe SEM de whiskers de α -alúmina **NKRv® Fibers**.

Na Táboa 4 resúmense as propiedades físicas e químicas aportadas polo fabricante:

CARACTERÍSTICA	TÉCNICA	PARÁMETROS
TAMAÑO	SEM, HRSEM, MICROSCOPIA ÓPTICA	RATIO DE ASPECTO MEDIO: $>10^3$
COMPOSICIÓN QUÍMICA	EDS	α -Alúmina (Cristais simples de Zafiro)

Táboa 4.- Resumo das propiedades físicas e químicas de Whiskers de α -Alúmina **NKRv® Fibers**.

Tamén se incorporan como recheo nanopartículas de α -Alúmina subministradas por ION-LI-TEC Nanomaterials,

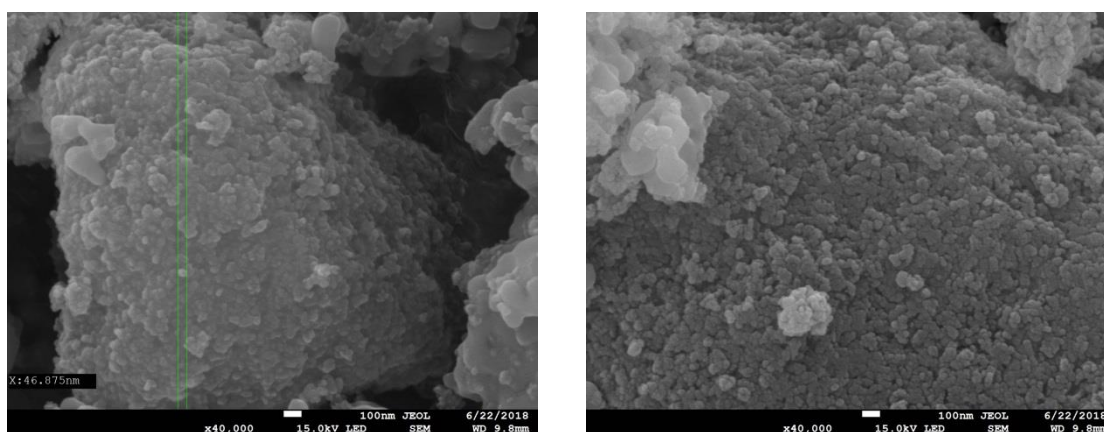


Figura 2.- Imaxes FESEM (x40.000) de nanopartículas de α -alúmina **Ion-li-tec**: a) medida dunha partícula, e b) aspecto xeral do recheo.

As súas características físicas aportadas polo fabricante quedan expostas na Táboa 5:

CARACTERÍSTICA	PARÁMETROS
TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA	40nm
MORFOLOXÍA APARENCIA	PRÓXIMA A MORFOLOXÍA ESFÉRICA PÓ BLANCO
COMPOSICIÓN QUÍMICA PESO MOLECULAR	Po de α -Óxido de aluminio, 99.5% PUREZA 101,96 u

Táboa 5.- Resumo das propiedades físicas e químicas de nanoparticulas de alúmina segundo o fabricante.

PREPARACIÓN DOS MATERIAIS COMPOSTOS

A preparación dos diferentes materiais compostos foi realizada mediante extrusión, utilizando unha miniextrusora Minilab Haake Rheomex CTW5 de Thermo Scientific, equipada con dous parafusos xemelgos cónicos e contrarrotantes, cunha capacidade de 7 cm³. Para asegurar a calidade da dispersión do recheo na matriz polimérica e a homoxeneidade do composto, en tódolos casos, incluíuse unha fase de recirculación do material durante 5 min. Posteriormente, os compostos foron moldeados por inxección, nunha miniinectora Haake Minijet Pro, en probetas de distintas xeometrías para os diferentes ensaios de caracterización.

A mestura das distintas formulación dos compostos realizouse en dous pasos: para unha primeira serie de compostos, en cada formulación extruíuse primeiro a cantidade de recheo necesaria coa totalidade de PEAD desa formulación a 235°C, cunha velocidade de 40 r.p.m e un tempo de recirculación de 5 minutos, obténdose unha masterbatch en matriz de PEAD, en granza.

Nun segundo proceso de extrusión, incorporouse a PA6, previamente secada en estufa durante 6 horas a 90°C, á masterbatch de whiskers de alúmina e PEAD, cos mesmos parámetros de extrusión (235°C, 40 r.p.m. e 5 minutos de recirculación) (Figura 2).

O resultado desta segunda extrusión (que xa se corresponde coa formulación final do composto) verteuse directamente na cámara de inxección da inectora (Figura 3) previamente prequentada a 235°C, e inxectouse nun molde acondicionado a 130°C (Figura 4), aplicando unha presión inicial de 800 bar durante 10s e unha postpresión de 500 bar durante 5s.

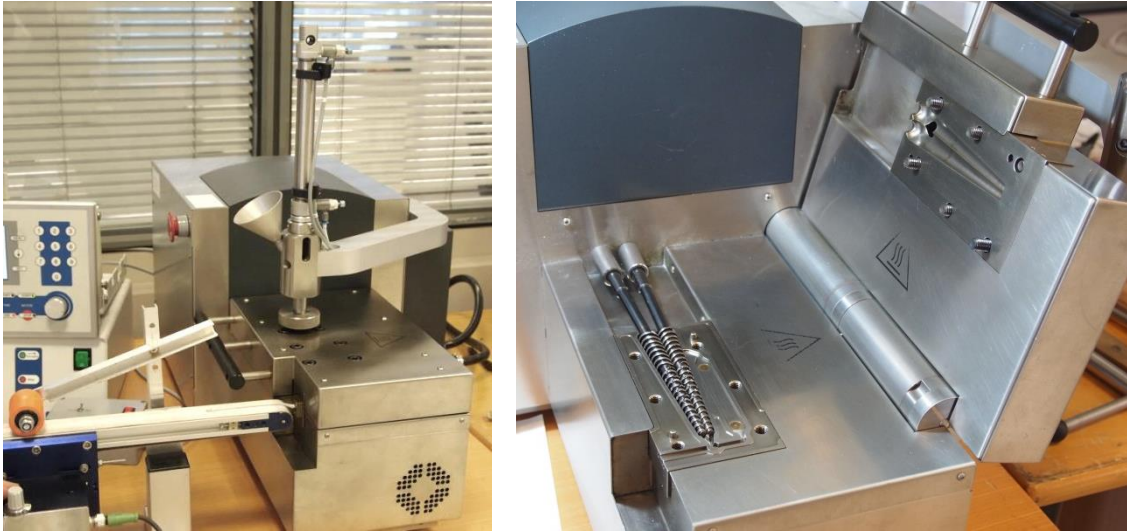


Figura 2.- Extrusora Minilab Haake Rheomex CTW5 durante extrusión (esquerda) e detalle de parafusos e cámara de extrusión (dereita).

Deste xeito, obtivéronse probetas en forma circular de diámetro 25 mm. e espesor 1,5 mm., que foron utilizadas para os diferentes ensaios, ben de forma directa, ou ben obtendo delas pezas do tamaño axeitado mediante corte.

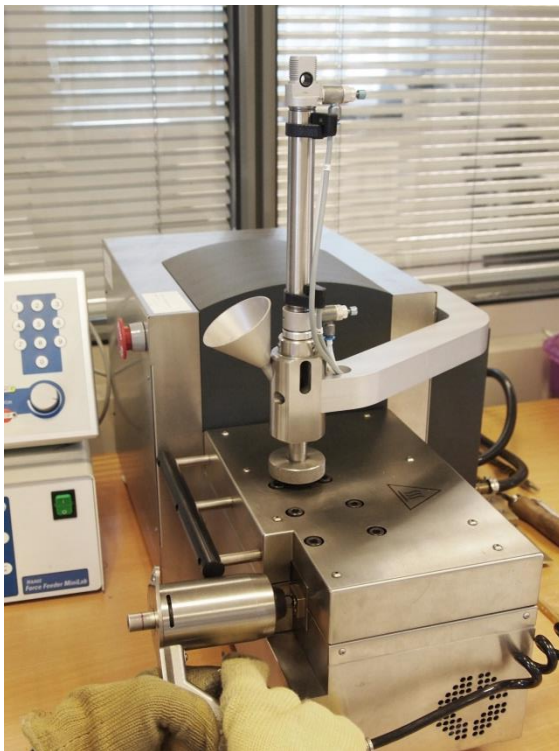


Figura 3.- Vertido en cámara da inxectora.



Figura 4.- Moldeado en Haake Minijet Pro.

Nunha segunda serie de formulacións, nas que se introduciron recheos híbridos (dúas clases de recheos diferenciados polo tamaño e forma de partícula, e

sistema polo que foron sintetizados) estudáronse tres rutas de incorporación do recheo de tamaño nanométrico:

- Formulacións con denominación “h1”.- As nanopartículas mestúranse previamente coa poliamida 6 formando unha masterbatch, que posteriormente se mestura por extrusión coa masterbatch formada por PEAD e whiskers.
- Formulacións con denominación “h2”. A partires da masterbatch PEAD e whiskers, nun segundo paso de extrusión incorpóranse directamente as nanopartículas de α -Alúmina e a PA6.
- Formulacións con denominación “h3”.- As nanopartículas incorpóranse no PEAD xunto cos whiskers, formando una masterbatch de PEAD/whisker/nanopartículas á que se engade, no segundo paso de extrusión, a PA6.

As formulacións dos diferentes compostos son recollidas da Táboa 6.

Nomenclatura das mostras	PEAD wt%	PA6 wt%	Whiskers wt%	Nanopart. wt%	Whiskers vol. %	Nanopart. vol%
100PE	100	0	0	0	0	-
100PA	0	100	0	0	0	-
60PE40PA	60	40	0	0	0	-
60PE40PA 30w	42	28	30	0	10,1	-
60PE40PA 40w	36	24	40	0	14,9	-
60PE40PA 50w	30	20	50	0	20,7	-
50PE50PA	50	50	0	0	0	-
50PE50PA 30w	35	35	30	0	10,2	-
50PE50PA 40w	30	30	40	0	15,1	-
50PE50PA 50w	25	25	50	0	21,0	-
40PE60PA	40	60	0	0	0	-
40PE60PA 30w	28	42	30	0	10,4	-
40PE60PA 40w	24	36	40	0	15,3	-
40PE60PA 50w	20	30	50	0	21,3	-
60PE40PA h1	42	28	15,8	14,2	5,1	5,0
50PE50PA h1	35	35	16	14	5,2	5,0
40PE60PA h1	28	42	16,2	13,8	5,4	5,0
60PE40PA h2	42	28	15,8	14,2	5,1	5,0
50PE50PA h2	35	35	16	14	5,2	5,0
40PE60PA h2	28	42	16,2	13,8	5,4	5,0
60PE40PA 3	42	28	15,8	14,2	5,1	5,0
50PE50PA h3	35	35	16	14	5,2	5,0
40PE60PA h3	28	42	16,2	13,8	5,4	5,0

Táboa 6.- Nomenclatura utilizada e composición das formulacións producidas.

Como se pode observar na táboa, as formulacións con denominación h1, h2 e h3, difiren unicamente polo xeito en que se produciu a incorporación das nanopartículas de alúmina, mantendo sempre a proporción total do recheo no composto.

TÉCNICAS USADAS NA CARACTERIZACIÓN DOS COMPOSTOS

Caracterización reolóxica.

Os ensaios reolóxicos dos materiais compostos formulados, leváronse a cabo mediante un reómetro de deformación controlada ARES de TA Instruments, cunha xeometría de pratos paralelos de 25 mm. de diámetro a 1 mm de “gap” de ensaio. Para comparar os resultados obtidos coas distintas formulacións, realizáronse tódolos ensaios a unha temperatura de 235°C en atmosfera de nitróxeno, para evitar a degradación termooxidativa das mostras durante o ensaio.

Os ensaios dinámicos realizáronse na rexión viscoelástica lineal (LVE), onde o módulo é independente da deformación, no rango de frecuencias entre 10^{-1} a 10^2 radiáns/segundo. Previamente, determinouse a rexión LVE realizando ensaios de varrido de deformación.

Para establecer as condicións definitivas dos tratamentos de cizalla a baixa velocidade e investigar os efectos da coalescencia nas mostras, sometéronse a un fluxo continuo a diferentes velocidades de cizalla: $0,02\text{s}^{-1}$; $0,1\text{ s}^{-1}$; $0,2\text{ s}^{-1}$ e $0,4\text{ s}^{-1}$, seguidos de ensaios de varrido de frecuencia.

Os ensaios de relaxación realizáronse tamén a 235°C utilizando unha xeometría de pratos paralelos (25 mm. de diámetro) cun “gap” de 1mm. Nalgúns casos non se aplicou precizalla; noutros aplicouse unha precizalla a 4 s^{-1} durante 300 s e mediuse a evolución do módulo ao cesar á precizalla.

Caracterización morfolóxica mediante microscopía electrónica de varrido, SEM e FESEM.

Esta técnica de análise foi utilizada para estudar a morfoloxía dos compostos en función da composición e método de procesado. A morfoloxía dos materiais compostos fabricados foi observada utilizando un microscopio electrónico de varrido (SEM) JEOL JSM 6400 cunha voltaxe de aceleración de 20kV. As mostras, moldeadas por inxección, foron criofracturadas en nitróxeno líquido, e posteriormente recubertas cunha capa metálica de ouro mediante electrodeposición en baleiro. Para poder identificar e medir as nanopartículas de α -alúmina, foi necesario utilizar un microscopio electrónico de varrido de emisión de campo (FESEM) JEOL JSM 7200F, que permite traballar con baixos potenciais, conseguindo melloras notables na resolución.

Para poder identificar a natureza das fases presentes na morfoloxía dos compostos, algunhas das mostras foron sometidas a un proceso de “etching” cun disolvente selectivo para a eliminación dunha das fases da matriz polimérica, antes da súa análise morfolóxica por SEM . As mostras seleccionadas somerxéronse en ácido fórmico durante 3h a temperatura ambiente, para disolver a PA6, ou en xileno a 80°C durante 3 horas, para disolver o polietileno. Despois, laváronse cunha disolución ácido fórmico:auga 30:70 ou xileno:etanol 30:70 aplicando ultrasóns (sonicador Branson) cunha sonda de 12 mm de diámetro en punta, durante 3 ciclos de 1 min a 30W, co obxecto de retirar os restos de polímeros disoltos que puidesen quedar na superficie da mostra.

Determinación da calor específica a presión constante e porcentaxe de cristalinidade das matrices poliméricas mediante Calorimetría Diferencial de Varrido (DSC).

O DSC é unha técnica de análise térmica onde se mide a diferenza entre a velocidade de fluxo de calor dun crisol que contén a mostra e un crisol de referencia en función da temperatura e/ou do tempo, cando ámbolos dous son sometidos a un mesmo programa de temperatura controlado [5]. O calorímetro consiste, esquematicamente, nun forno con sensores integrados en posicións determinadas

para referencia e mostra, que permite determinar as diferencias de temperatura e potencia consumida entre elas durante o ciclo ao que son sometidas, e posteriormente, debuxar o termograma do ensaio, como a potencia diferencial en función da temperatura (ou o tempo no caso dos ensaios isotérmicos). A aplicación desta técnica permite determinar propiedades como a temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c), temperatura de transición vítrea (T_g), entalpías de reacción, entalpías de fusión e de cristalización, tempo de indución a oxidación (OIT), graos de curado en procesos de reticulación de resinas termoestables, calor específica a presión constante (c_p), etc.

Neste traballo o DSC foi utilizado para o cálculo da calor específica a presión constante dos compostos segundo a norma UNE-EN ISO 11357-4:2014 e tamén para o cálculo da porcentaxe de cristalinidade das matrices poliméricas a partir dos datos de entalpía de fusión determinados para cada un dos polímeros (que neste caso posúen natureza semicristalina).

A **calor específica a presión constante (c_p)** defínese como a cantidade de calor precisa para incrementar a temperatura nun grao, por unidade de masa do material, a presión constante [6]. O seu cálculo realízase mediante a Ecuación 3, que é válida nun intervalo de temperatura onde o material non mostre eventos térmicos salientables (pois nestes hai absorción ou cesión de calor asociada aos cambios de fase):

$$c_p = m^{-1} C_p = m^{-1} (dQ/dT)_p \quad \text{Ec.3}$$

Onde:

m .- masa do material

C_p .- capacidade calorífica

dQ .- cantidade de calor precisa para aumentar a temperatura do material en dT

subíndice p .- indica un proceso isobárico

c_p .- calor específica a presión constante

A calor específica dos materiais foi medida nun aparello DSC 2010 CE de TA Instruments, utilizando o zafiro como patrón de referencia. No procedemento que

marca a norma, a c_p calcúlase en base aos resultados obtidos a partir de 3 termogramas dinámicos realizados no mesmo rango de temperaturas e baixo a mesma velocidade de quecemento: a liña de base (os crisois de mostra e referencia están baleiros), o termograma de referencia (ensaio que corresponde ao zafiro) e o termograma da mostra. Nestes dous últimos, procúrase utilizar masas de mostras similares, para evitar variacións debidas a ese parámetro, no cálculo da c_p . Ademais, para asegurar que a liña de base do equipo se mantén constante ao longo dos experimentos, engadiuse no programa de ensaio unha rampa isotérmica no inicio e no final dos varridos dinámicos.

Na Figura 5 móstrase un exemplo deste cálculo a partir dos termogramas obtidos:

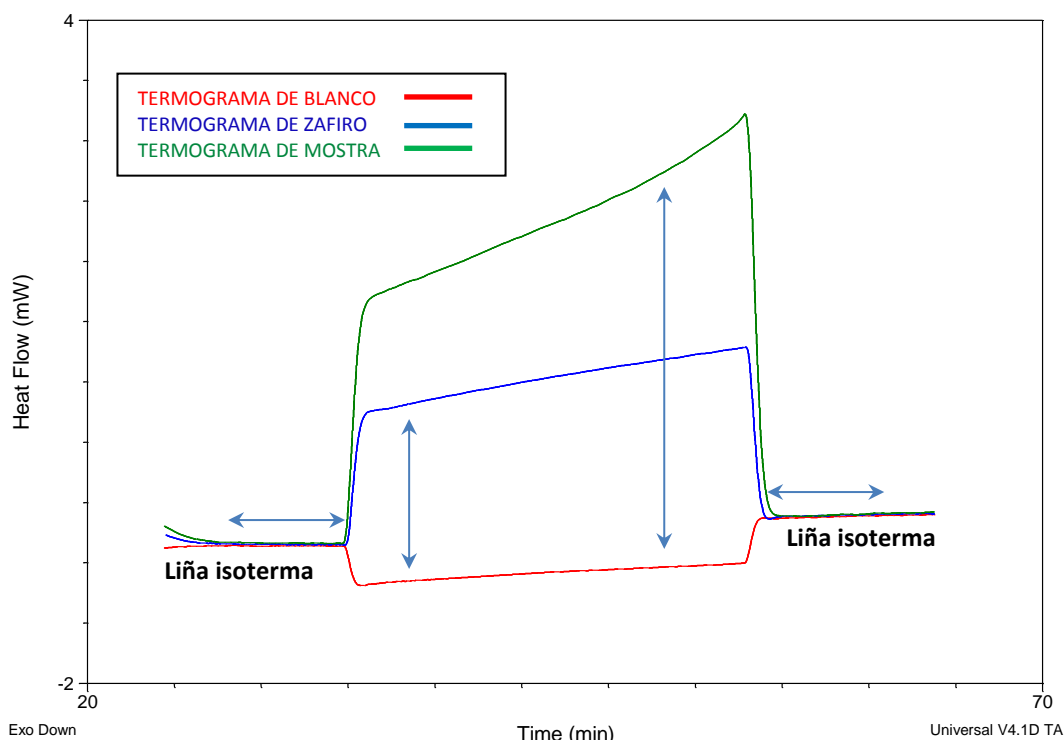


Figura 5.- Exemplo de cálculo de c_p a partir dos termogramas para liña base, referencia e mostra.

Unha vez obtidos os datos de fluxo de calor e masa, de referencia e mostra respecto á liña base, calculamos c_p , mediante a Ecuación 4:

$$c_P^{MOS} = c_P^{REF} \cdot \frac{m^{REF} \cdot (P_{MOSTRA} - P_{LINEA\ BASE})}{m^{MOS} \cdot (P_{REFERENCIA} - P_{LINE\ BASE})} \quad \text{Ec. 4}$$

Onde :

superíndice ^{REF}.- representa referencia.

Superíndice ^{MOS}.- representa mostra.

c_p .- calor específica a presión constante.

m .- masa.

P .- é a velocidade de fluxo de calor (dQ/dt).

Para establecer o rango de temperaturas do ensaio dinámico fíxose previamente un termograma para comprobar se dentro do rango de temperaturas de interese existían ou non eventos térmicos que puidesen distorsionar os resultados. O programa de ensaio especificábase a continuación:

- Isotherma á temperatura de inicio (0°C) durante 10 min.
- Rampa de quecemento a 5°C/min ata 105°C
- Isotherma á temperatura final de ensaio (105°C) durante 10 min.

Realizáronse tres réplicas por ensaio para obter os valores medios e desviación estándar da c_p ás temperaturas de interese.

O cálculo da **porcentaxe de cristalinidade** de cada un dos polímeros constituíntes das formulación fabricadas, realizouse a partir da determinación da entalpía de fusión mediante DSC. Esta determinación realízase medindo a área por debaixo do pico que mostra o termograma de ensaio, tomando como límite inferior a liña base previa e posterior ao evento térmico que consideramos. Na figura 6 mostrase un exemplo deste cálculo.

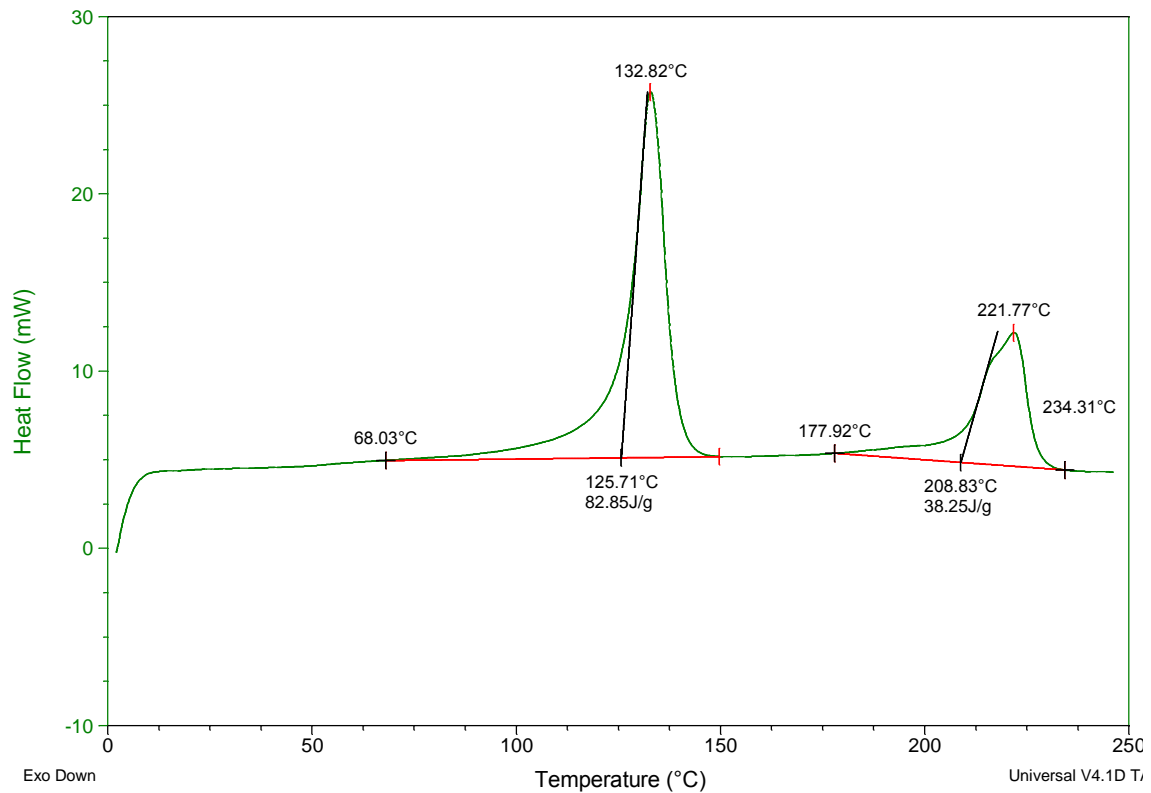


Figura 6.- Exemplo de cálculo das entalpías de fusión en mestura 40PE60PA para os dous polímeros do mixtión (primeiro pico correspondente a PEAD e segundo pico a PA6).

O programa do ensaio dinámico que permite este cálculo foi o seguinte:

- Rampa de quecemento de T^a ambiente ata 300°C a unha velocidade de 10°C/min.
- isoterma de 1min a 300°C.
- Rampa de arrefriado a velocidade de 10°C/min ata 0°C
- Isotherma de 1 min a 0°C.
- Rampa de quecemento ata 300°C a velocidade de 10°C/min.
- Arrefriado a 40°C.
- Ensaio realizado en atmosfera de Nitróxeno.

Realizáronse dúas réplicas de cada mostra, para asegurar a precisión dos datos.

Posteriormente, os datos obtidos para a entalpía de fusión normalizáronse respecto á porcentaxe relativa de cada polímero na mestura, e relacionáronse cos

valores obtidos da bibliografía para unha hipotética especie polimérica 100% cristalina, e que son respectivamente:

- Entalpía de fusión para **PEAD 100% cristalino = 293J/g** [7] [8]
- Entalpía de fusión para **PA6 100% cristalino = 230J/g** [9]

Determinación da condutividade térmica.

A condutividade térmica dun material cuantifica a velocidade do transporte de enerxía en forma de calor a través dun corpo sometido a un gradiente de temperatura. Pódese calcular en función da difusividade térmica, a calor específica do material e a súa densidade segundo a Ecuación 5:

$$k = \alpha \cdot c_p \cdot \rho \quad \text{Ec. 5}$$

- Onde:
- α é a difusividade térmica (m^2/s)
 - c_p é a calor específica a presión constante ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$).
 - ρ é a densidade do material (kg/m^3).

Para determinar a condutividade térmica dos compostos avalíouse a súa **difusividade térmica** mediante a técnica “Laser Flash”, cun condutímetro Laser Flash Assay LFA 447 Nanoflash de NETZSCH-Gerätebau, que dispón dun detector In-Sb e pode realizar medidas entre temperatura ambiente e os 300°C (Figura 7). Mediante este método, aplícase enerxía calorífica a una das caras da mostra, mediante un pulso de luz láser de alta intensidade e curta duración, e mídese o cambio de temperatura, en función do tempo, na cara oposta da mostra. Unha análise matemática dos datos obtidos, permite determinar o valor da difusividade térmica α , que para condicións adiabáticas (é dicir, sen que ocorra perda de calor da mostra durante a medida) descríbese como:

$$\alpha = 0,1388 \frac{l}{t_{50}} \quad \text{Ec. 6}$$

Onde α é a difusividade térmica, l é o espesor da mostra e t_{50} é o tempo no cal a temperatura da mostra acada a metade do seu valor máximo. Asímesa as

condicións adiabáticas, cando a mostra é moi delgada e ten unha difusividade térmica grande. Neste caso utilizáronse as probetas obtidas a partir de mostras inxectadas, cortadas en cadrados de dimensións de $8,0\pm 0,1$ mm de lado, cun espesor de $1,5\pm 0,1$ mm, e recubertas con pintura de grafito, para incrementar a absorción da enerxía láser e a emisión de radiación IR cara ao receptor. A duración das medidas é moi curta, 100 ms, e a perda de calor é depreciable.

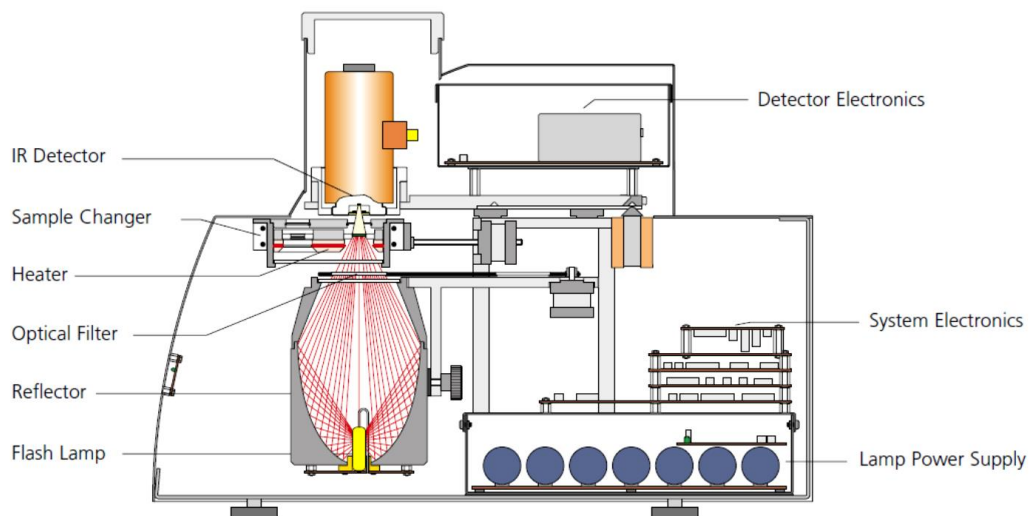


Figura 7.- Esquema do condutímetro Laser Flash Assay (LFA) LFA 447 Nanoflash

Finalmente, os valores de difusividade obtidos foron corrixidos para a súa análise mediante o modelo Cowan de corrección de pulso.

A **calor específica a presión constante (c_p)** dos compostos poliméricos determinouse mediante Calorimetría Diferencial de Varrido (DSC), tal e como se describiu no apartado anterior, e as **densidades** dos materiais foron estimadas teoricamente, a partir das densidades dos compoñentes e da porcentaxe en que están presentes en cada formulación específica, seguindo a regra das mesturas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. A. Osswald, E. Baur, S. Brinkmann, K. Oberbach, and E. Schmachtenberg, *International Plastics Handbook*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2006.
- [2] “Polietileno (PE) | Tecnología de los Plásticos.” [Online]. Available: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2012/07/polietileno-pe.html>. [Accessed: 24-Jan-2018].
- [3] I. ERNESTO ROCA GIRÓN Asesorado por and I. José Eduardo Calderón García, “ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y APLICACIONES INDUSTRIALES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD).”
- [4] V. Valcárcel, C. Cerecedo, and F. Guitián, “Method for Production of α -Alumina Whiskers via Vapor-Liquid-Solid Deposition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 10, pp. 1683–1690, Oct. 2003.
- [5] ISO 11357-1:2017, “Norma Española Plásticos Calorimetría diferencial de barrido (DSC) Parte 1 : Principios generales,” 2017.
- [6] ISO 11357-4:2014, “Plásticos Calorimetría diferencial de barrido (DSC) Noviembre 2014 Parte 4: Determinación de la capacidad térmica específica,” pp. 4–6, 2014.
- [7] D. Xiang, E. Harkin-Jones, and D. Linton, “Effect of cooling rate on the properties of high density polyethylene/multi-walled carbon nanotube composites,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1664, 2015.
- [8] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics (Volume 3) - Crystal Melting*, vol. 18, no. 12. Wiley-Blackwell, 1980.
- [9] E. Klata, S. Borysiak, K. Van de Velde, J. Garbarczyk, and I. Krucińska, “Crystallinity of polyamide-6 matrix in glass fibre/polyamide-6 composites manufactured from hybrid yarns,” *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 12, no. 3, pp. 64–69, 2004.

Capítulo 1

CAPÍTULO 1

MESTURAS INMISCIBLES DE PEAD/PA6 COMO MATRIZ DE MATERIAIS COMPOSTOS.

Este capítulo ten por obxectivo xeral a caracterización das mesturas de PEAD/PA6 formuladas con distintas ratios (ver Táboa 7), que posteriormente serán utilizadas como matriz dos materiais compostos con alúmina. Na parte final estúdase a influencia da coalescencia inducida nas mesturas inmiscibles PEAD/PA6, aplicando tratamentos de precizalla a baixa velocidade, coa intención de favorecer a mobilidade da fase dispersa (fundamentalmente referida ás gotas de PA6) e inducir un cambio na morfoloxía das mesturas.

As mesturas PEAD/PA6 foron preparadas por extrusión, tal e como se describiu no capítulo anterior, e posteriormente realizouse a súa caracterización mediante a **análise morfolóxica**, utilizando un microscopio electrónico de varrido (SEM), **ensaio reolóxico** para analizar e comparar o comportamento en fundido de polímeros puros e mesturas formuladas, ensaios de calorimetría para determinar o **grao cristalino** dos polímeros, e **ensaio de difusividade térmica** e calorimetría para determinar a **capacidade calorífica específica** e calcular a condutividade térmica das matrices. As mostras analizadas e a súa composición foron as seguintes:

Nomenclatura das mostras	PEAD wt%	PA6 wt%	PEAD vol%	PA6 vol.%
100PE	100	0	100	0
100PA	0	100	0	100
60PE40PA	60	40	64	36
50PE50PA	50	50	54,2	45,8
40PE60PA	40	60	44,1	55,9

Táboa 7.- Composición (% en peso e % en volume) das mesturas de polímeros inmiscibles.

Análise morfolóxica

O termo **morfoloxía** en mesturas de polímeros inmiscibles está referido ao tamaño, forma e distribución espacial das fases constituíntes; ademais considera a orientación das fases, a área interfacial e o volume da interfase, etc. Nos procesos de mesturado en fundido, como a extrusión, a formación da morfoloxía durante a mestura

de polímeros pode implicar a aparición de procesos tales como a formación de “gotas”, a extensión destas para dar lugar a formas oblongas ou fibrilares, a ruptura das estruturas fibrosas en gotas máis pequenas, a coalescencia destas pequenas pingas para formar gotas de maior tamaño, ... [1]. O balance destes procesos que compiten entre si, determina o tamaño final das fases ou a súa disposición [2], e depende da composición da mestura (especies poliméricas que a constitúen e proporción entre elas), da relación de viscosidade entre os compoñentes e dos parámetros de procesamento (no noso caso, as condicións de extrusión).

As morfoloxías illa-mar danse en mesturas onde unha das fases está en moita menor proporción (fase dispersa) que a outra (fase continua), aínda que a súa constitución depende tamén en grande medida da relación de viscosidades das fases (que tamén determinará o tamaño e forma das gotas da fase dispersa). No caso das morfoloxías co-continuas, están favorecidas cando se reduce a diferenza entre as proporcións das fases da mestura, e están tamén influenciadas pola relación de viscosidades [3].

Neste traballo mestúranse dous polímeros, con carácter semicristalino e inmiscibles entre eles, con diferentes temperaturas de fusión, que son procesados nunha extrusora de dobre parafuso, e a morfoloxía da mestura vai cambiando ao longo do proceso de extrusión. O polímero con menor temperatura de fusión (PEAD) adquire en primeiro lugar un comportamento pseudo-líquido, polo que se forma unha suspensión na que a fase continua está constituída por este polímero e a fase dispersa polo de maior temperatura de fusión (PA6), que aínda permanece en estado sólido. Co avance da suspensión ao longo do eixo da extrusora chega un momento en que se acada a temperatura de fusión da PA6 e fórmase unha mestura de líquidos, onde as gotas deste polímero recentemente formadas quedan dispersas na fase continua do PEAD. Neste momento, e dependendo das condicións de procesado ás que está sendo sometida a mestura, hai varias opcións:

- esta morfoloxía persiste ao longo da extrusión (e constitúese unha morfoloxía illa-mar que permanece unha vez ocorrido o arrefriamento da masa polimérica extruída).
- constitúese unha morfoloxía co-continua ben como resultado do incremento do contido da fase dispersa (por se producir coalescencia entre as gotas dispersas), ben como estado morfolóxico de transición nun proceso de inversión de fases (provocado pola variación das condicións de procesado como velocidade de cizalla ou temperatura de extrusión), que se mantén unha vez arrefece a masa de extrusión.

- ocorre unha inversión de fase, onde a PA6 forma a fase continua e o PEAD a fase dispersa, (dependendo das proporcións entre polímeros e das condición de procesado aplicadas) constituíndo tamén unha morfoloxía illa-mar unha vez que a masa polimérica arrefría. [3] [4]

As micrografías da Figura 8 mostran a morfoloxía de mesturas inmiscibles con diferentes ratios PEAD/PA6. Para identificar a fase dispersa, algunhas mostras foron introducidas en ácido fórmico (proceso de “etching”), un disolvente selectivo da poliamida, antes da súa análise por microscopía electrónica (ver micrografías á dereita na Figura 8).

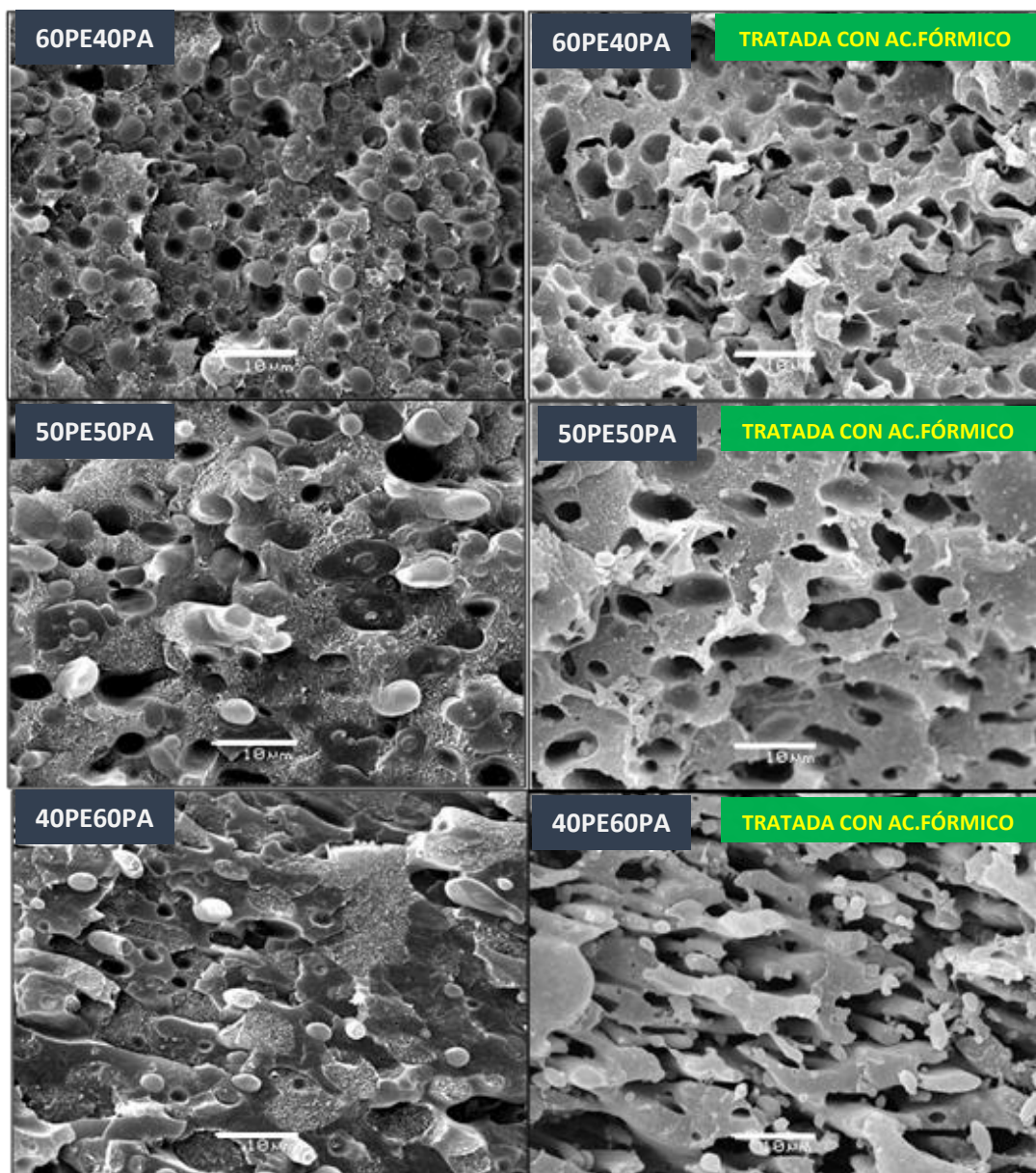


Figura 8: Micrografías SEM (X2000) de mesturas inmiscibles de PEAD/PA6 antes (esquerda) e despois do proceso de etching (dereita) con ácido fórmico durante 180 minutos.

Como se pode ver na figura, as ratios 60PE40PA e 50PE50PA presentan unha morfoloxía tipo illa-mar, onde a poliamida representa a fase dispersa e o polietileno a matriz continua. No caso da ratio 40PE60PA, mostra unha morfoloxía co-continua.

Estas micrografías das mostras sometidas a etching, usáronse para determinar o tamaño da fase dispersa (fase de poliamida). As medidas realizáronse mediante a utilización do programa de procesado de imaxes IMAGE J, no que unha vez determinados os contornos das partículas correspondentes á fase dispersa, obtivéronse os radios medios. A partir deles estimáronse os diámetros promedios en volume, D_v , segundo a Ecuación 7 [5]:

$$D_v = \left(\frac{\sum_i n_i R_i^4}{\sum_i n_i R_i^3} \right) \times 2 \quad \text{Ecuación 7}$$

A partir de métodos estadísticos utilizados habitualmente para determinar os valores promedio de pesos moleculares en polímeros, dedúcense as fórmulas para establecer valores promedio dos diámetros da fase dispersa. Así definimos o diámetro promedio en número, D_n , e tamén o diámetro promedio en peso, D_w , segundo as ecuacións 8 e 9 respectivamente:

$$D_N = \frac{\sum N_i D v_i}{\sum N_i} \quad \text{Ecuación 8} \quad D_W = \frac{\sum N_i D v_i^2}{\sum N_i D v_i} \quad \text{Ecuación 9}$$

A relación D_W/D_N define os índice de polidispersidade, **PDI** (Ecuación 10) [6]:

$$PDI = D_W/D_N \quad \text{Ecuación 10}$$

Na Figura 9 móstrase un exemplo de micrografía procesada para a obtención dos radios medios dos dominios da fase dispersa. Os diámetros promedio en volume (D_v) e os seus correspondentes índices de polidispersidade (**PDI**) resúmense na Táboa 8. A formulación 40PE60PA presenta morfoloxía co-continua, polo que non é posible determinar os D_v das fases constituíntes.

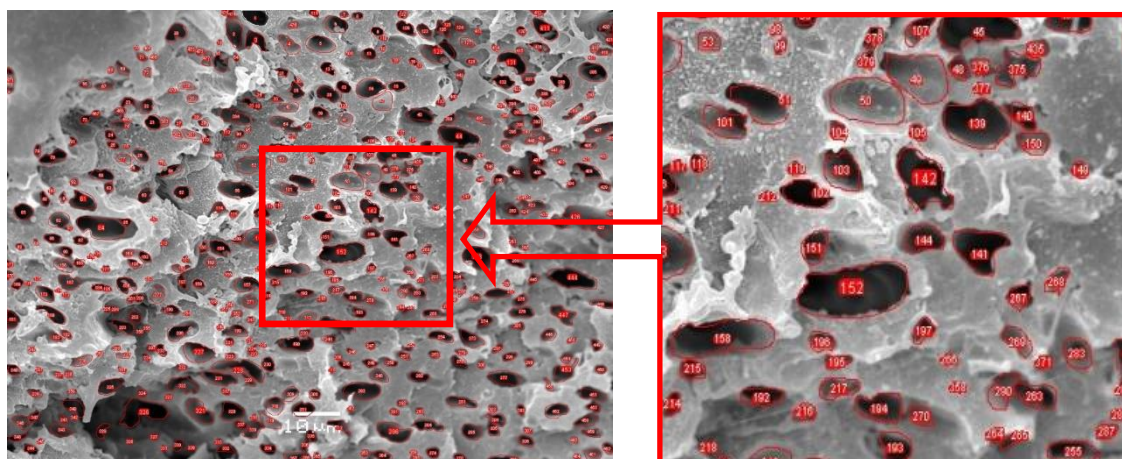


Fig. 9. Micrografía 1000x procesada para a obtención das medidas de Dv en 50PE50PA e detalle ampliado para apreciar a delimitación dos dominios medidos.

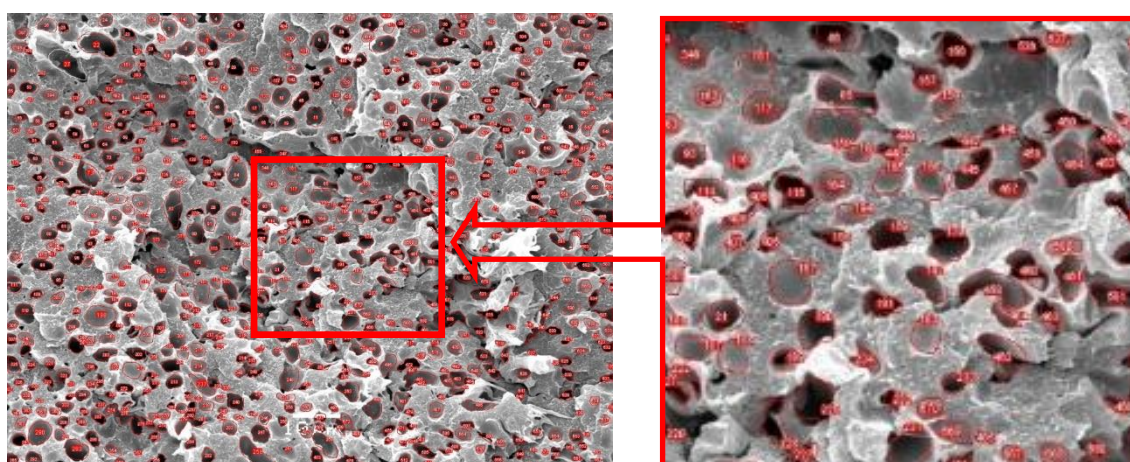


Fig. 10,. Micrografía 1000x procesada para a obtención das medidas de Dv en 60PE40PA e detalle ampliado para apreciar a delimitación dos dominios medidos.

O tamaño de diámetro medio dos dominios correspondentes á PA6 medido na mestura de matrices con proporción 50PE50PA resultou ser maior que o medido para a proporción 60PE40PA; ademais, o índice de polidispersidade calculado tamén resultou ser maior no caso da primeira proporción de mesturas poliméricas, mostrando máis diferenza entre os tamaños de dominios medidos.

Mesturas PEAD/PA6	Dv (μm)/PDI	Nº partículas medidas
50PE50PA	4.00/1.26	478
60PE40PA	3.16/1.14	682
40PE60PA	-/-	-

Táboa 8.- Diámetros de volume medio e Índices de polidispersidade para as formulacións de matrices con morfoloxía illa-mar. No caso da formulación 40PE60PA, a morfoloxía é de tipo co-continuo.

A formación da morfoloxía durante o mesturado de polímeros en estado fundido implica procesos de transformación ou evolución de morfoloxías; p.e. a partir dunha morfoloxía cunha fase de matriz continua na que se acomoda outra fase dispersa en forma de gotas (morfoloxía illa-mar), estas poden sufrir procesos de “extensión” durante o mesturado para dar lugar a fibras; pero se este proceso de extensión continúa, as fibras poden evolucionar ata producir a súa rotura, orixinando novas gotas, agora de menor tamaño. A progresión do proceso de mestura, pode así mesmo, orixinar procesos de coalescencia no que xorden de novo gotas de maior tamaño. A evolución da morfoloxía durante o procesado vai estar condicionada por parámetros como a relación de viscosidade e elasticidade entre fases da composición da mestura, velocidade de cizalla durante o procesado e a tensión interfacial [1] [2] [9].

Para as mesturas PEAD/PA6, a relación de viscosidade defínese segundo a ecuación:

$$p = \frac{\eta_{PA}}{\eta_{PE}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Onde: p .- Relación de viscosidades.

η_{PA} .- Viscosidade da PA6.

η_{PE} .- Viscosidade do PEAD.

Estudos sobre deformación e rompemento das gotas en fluxos elongacionais e de cizalladura [10] [11] [12] mostran que os procesos dispersivos que orixinan gotas máis finas da fase dispersa, están favorecidos cando os compoñentes da mestura teñen unha relación de viscosidade $p = 1$. Cando $p > 1$ a deformación e rotura das gotas é máis difícil, polo que se xeran gotas con distribución de tamaños con maior dispersión. Cando $p < 1$, durante o procesado prodúcese a extensión das gotas iniciais para formar fibras, que superado un certo esforzo crítico rompen en pequenas gotas. Tamén se observou que o fluxo elongacional resulta moi eficaz para producir a rotura de gotas, aínda cando a relación de viscosidade non é favorable [1] [2] [12]. A Táboa 9 resume o efecto producido sobre a deformación da fase dispersa, segundo o valor acadado por p :

Valor da relación de viscosidade	Estado de deformación de fase dispersa
$p \ll 1$	Formación de formas fibrilares
$p = 0,7$	Formación de fibras e partición en pequenas gotas nos extremos
$p = 1$	Partición de fibras en 2 gotas similares
$p = 6$	A fase dispersa mantense sen romper

Táboa 9.- Estado de fase dispersa según a relación de viscosidade entre fases.

Seguindo este modelo, na mestura 60PE40PA onde o PEAD é maioritario, espérase a típica morfoloxía illa-mar (como se pode ver nas micrografía) onde a poliamida con forma esférica (fase dispersa) está finamente distribuída. Esta morfoloxía é a esperada para unha mestura inmiscible cunha proporción de viscosidade η_{PA}/η_{PE} inferior a 1 ($\eta_{PA} / \eta_{PE} = 0,58$, medido a 235°C e 100 s^{-1}). O tamaño dos dominios dispersos teñen un diámetro medio de $3,16 \mu\text{m}$ e a súa dispersión está máis preto dunha estreita distribución monodispersa ($\text{PDI} < 1.2$).

Para a mestura 50PEAD/50PA6, o tamaño dos dominios dispersos (poliamida) é maior (aproximadamente $D_v = 4 \mu\text{m}$) e a distribución de tamaños é moderadamente polidispersa ($1.2 < \text{PDI} < 2$). As fibras están deformadas debido ao cizallamento. Finalmente, a combinación 40%PEAD/60%PA6 mostra unha morfoloxía co-continua onde a fase de polietileno (compoñente minoritario) mostra dominios interconectados en forma de fibras alongadas.

A pesar de que o cálculo teórico elaborado por Paul e Barlow predí unha inversión de fase ao redor de 60PE40PA ($\lambda = \frac{\eta_{PA}}{\eta_{PE}} = 0,58$ e $\phi_{PE} = (1 + \lambda)^{-1} = 0,63 \text{ vol.}$) [13], as micrografía SEM demostran que ten lugar en composicións con maior cantidade de poliamida. Esta incongruencia pódese explicar debido a que o modelo teórico non ten en conta o comportamento non-newtoniano de polímeros e que o cálculo da relación de viscosidade non se realiza coa mesma taxa de cizallamento que os polímeros sofren durante a extrusión [3] [14].

Análise reolóxica

A caracterización reolóxica dos materiais en fundido dá información sobre a estrutura dos compostos. Como xa se dixo con anterioridade, realizáronse ensaios

dinámicos dentro da rexión viscoelástica lineal a unha temperatura constante de 235°C. As figuras amosan a dependencia dos módulos elástico (G') (Figura 11), viscoso (G'') (Figura 12) e da viscosidade (η) (Figura 13) coa frecuencia respectivamente, para as combinacións PEAD/PA6 tanto para os polímeros individuais como para as mesturas.

Pódese ver que os polímeros (PEAD e PA6) presentan un predominio do módulo elástico en todo o rango de frecuencias estudiado ($G' > G''$) e o PEAD mostra maior elasticidade e viscosidade que a PA6. Ademais o PEAD mostra o típico decrecemento neste parámetro en función da frecuencia, propio dun polietileno cunha distribución ampla de pesos moleculares.

No que respecta aos valores dos módulos das mesturas dos polímeros inmiscibles, están entre os valores obtidos para os polímeros individuais en case todo o rango de frecuencias (Figuras 11 e 12). Este comportamento é aínda máis claro no caso do módulo viscoso como cabía esperar tratándose de mixtións inmiscibles. As pequenas diferenzas que se observan na curva de módulos pódense explicar tendo en conta a diferente morfoloxía das mesturas (illa-mar no caso de 60PE40PA e 50PE50PA e co-continúa co caso 40PE60PA) e no feito de que os dous polímeros son inmiscibles.

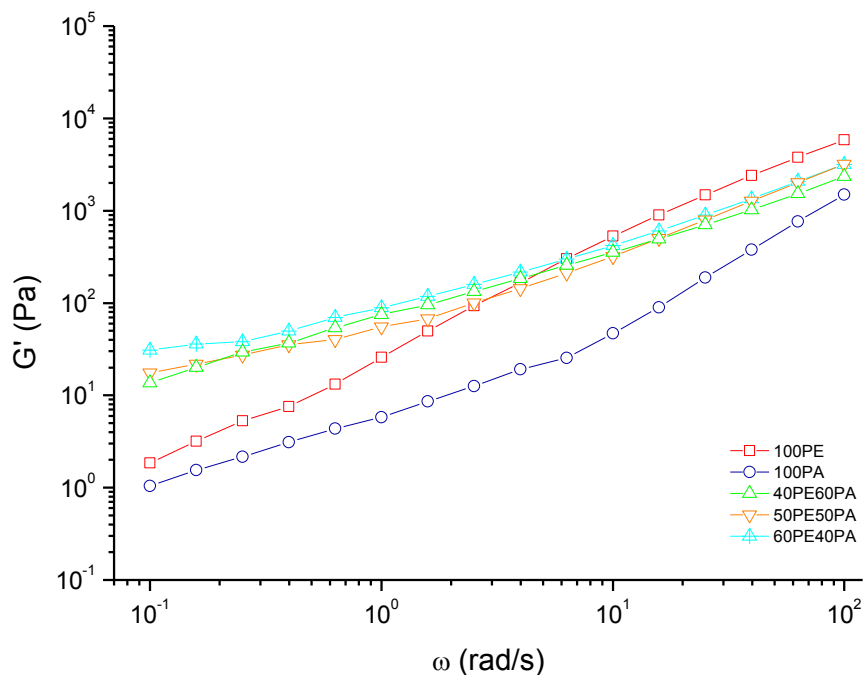


Figura 11.- Módulo elástico fronte á frecuencia para os polímeros e as súas mesturas.

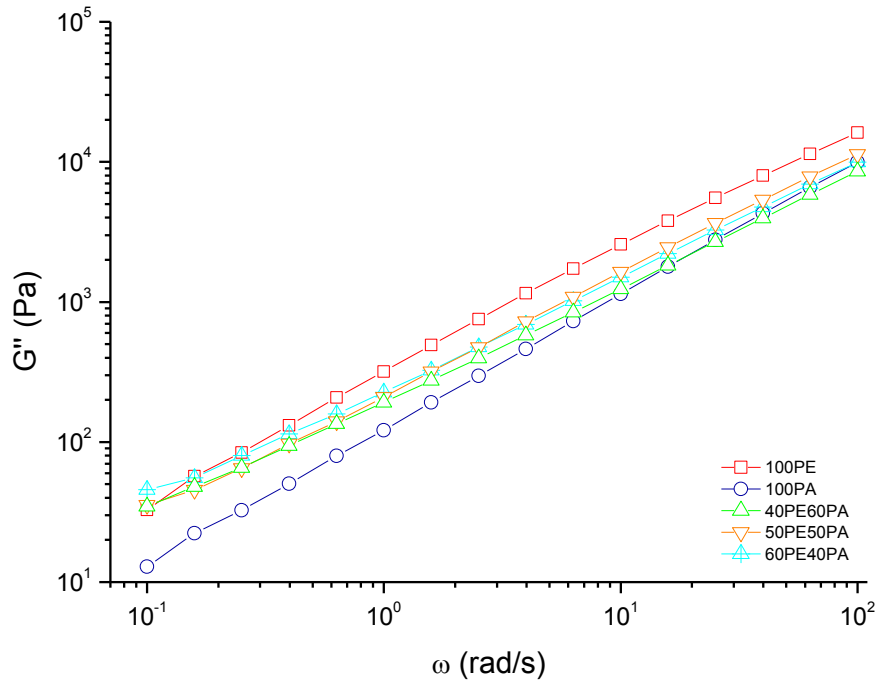


Figura 12.- Módulo viscoso fronte á frecuencia para matrices sen cargas.

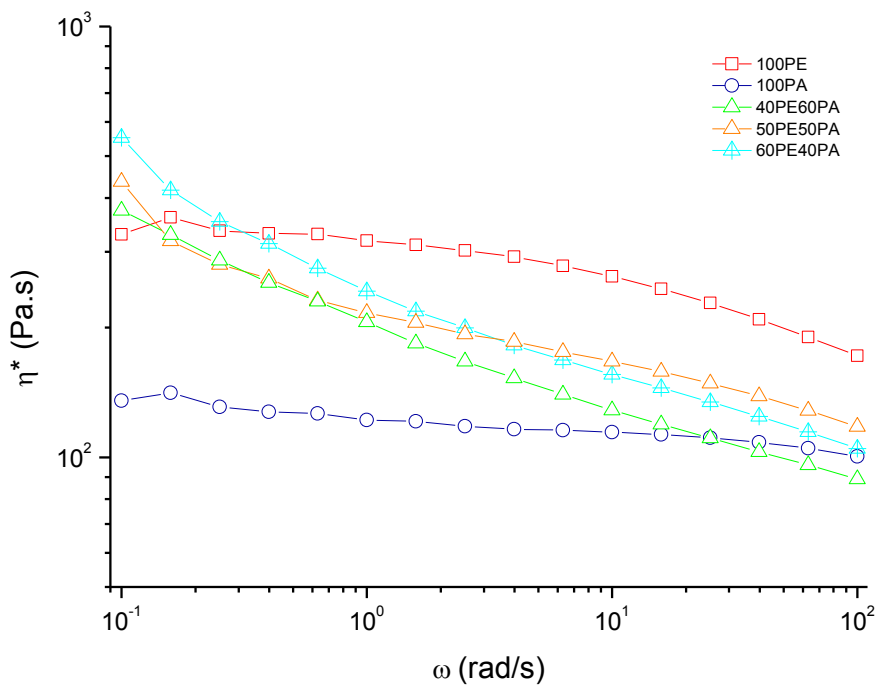


Figura 13.- Viscosidade fronte á frecuencia para matrices sen cargas.

Con respecto á viscosidade (Figura 13) pódese ver un comportamento case Newtoniano en todo o rango de frecuencias, no caso da PA, e no caso do PEAD un comportamento newtoniano a frecuencias baixas, para pasar a frecuencias máis altas a un comportamento pseudoplástico. Este comportamento pseudoplástico obsérvase

para as mesturas inmiscibles en todo o rango de frecuencias. Ao igual que sucedía no caso dos módulos, as pequenas diferenzas observadas entre os mixtións poden deberse á inmiscibilidade das matrices e á diferente morfoloxía obtida en cada caso.

Condutividade térmica

A condutividade térmica a temperatura ambiente, calculouse como o produto entre a difusividade térmica, a calor específica a presión constante e a densidade, propiedades intrínsecas do material . A difusividade térmica expresa a velocidade de transferencia de calor da cara fría á cara quente que se produce nun material ata que acada o equilibrio térmico [15]. Mediuse mediante a técnica de Flash Láser, e os valores obtidos para as mesturas de polímeros sitúanse comprendidos entre os que se determinaron para os dous polímeros.

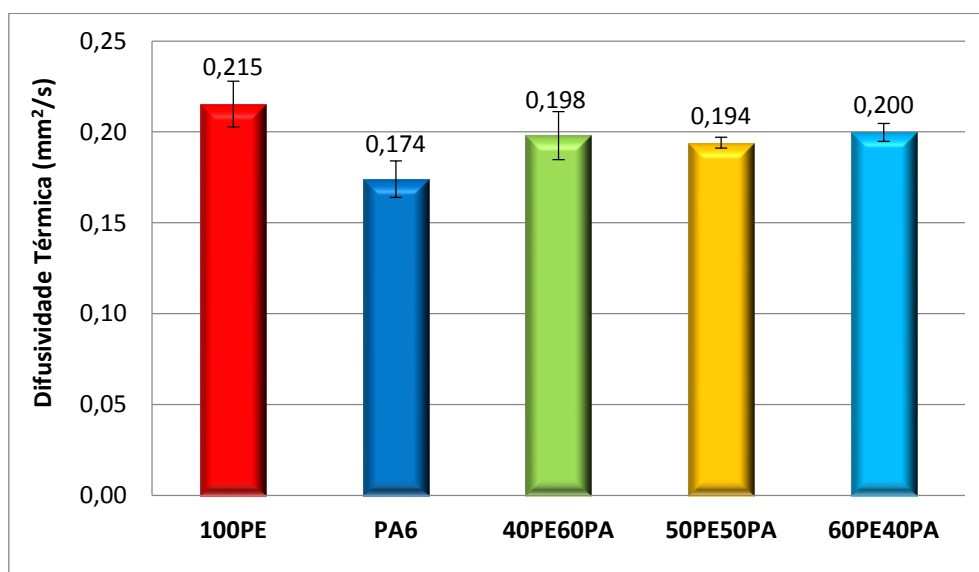


Figura 14.- Difusividade térmica das matrices poliméricas e mesturas de PEAD/PA6.

En canto á calor específica a presión constante (indica a cantidade de calor requirida por unidade de masa dun material para incrementar a súa temperatura en 1°K) [15], os valores medidos para as mesturas de polímeros en proporción 40PE60PA e 60PE40PA non son significativamente diferentes dos que se obtiveron para as matrices puras; só no caso da mestura 50PE50PA pode apreciarse un incremento destacable (Figura 15).

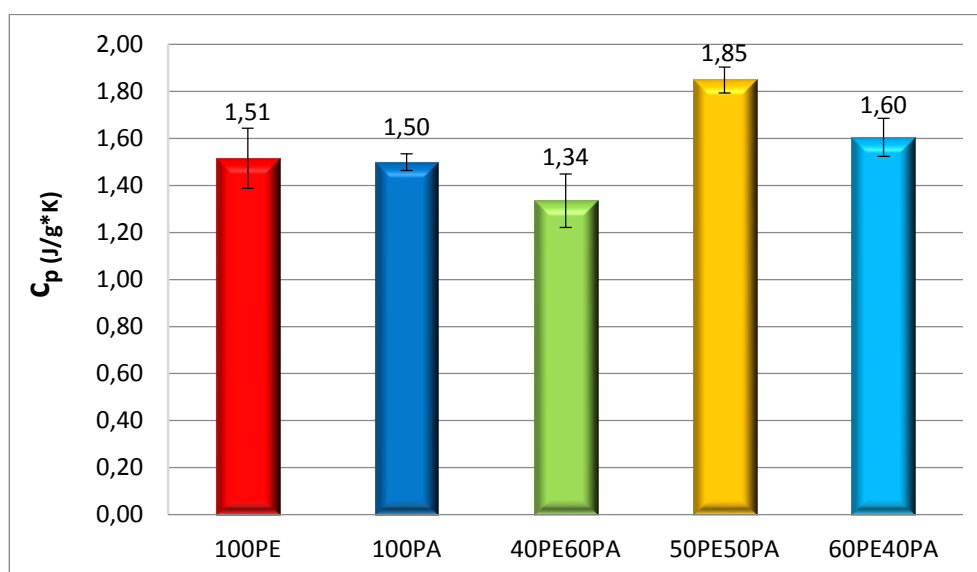


Figura 15.- Capacidade calorífica a presión constante das matrices poliméricas puras e mesturas de PEAD/PA6.

Respecto aos valores de condutividade térmica (Figura 16), tendo en conta as desviacións dos valores medios, non hai diferenzas entre o PEAD e a PA6. Nas mesturas, a formulación 50PE50PA presenta os mellores valores de condutividade térmica, que pode ser atribuído a que se producen cambios na estrutura interna da matriz de PEAD (variacións no grao de cristalinidade) que poden ser os causantes da mellora deste parámetro. Para comprobar esta hipótese, realizáronse ensaios de calorimetría (DSC) para determinar a entalpía de fusión dos polímeros para tódalas mesturas elaboradas, segundo o procedemento descrito no capítulo de Materiais e Métodos. A partir destes datos calculáronse as porcentaxes de cristalinidade en cada caso. Os resultados móstranse na Táboa 10:

Mostras	%CRISTALINIDADE_PEAD	%CRISTALINIDADE_PA6
100PE	64,5±0,2	-
100PA6	-	30,4±1,5
60PE40PA	65,7±1,7	28,0±1,1
50PE50PA	73,4±1,1	27,4±0,8
40PE60PA	72,1±1,9	27,4±0,4

Táboa 10.- Porcentaxe de cristalinidade de cada polímero nas mesturas correspondentes.

Deste xeito, o incremento nos valores de condutividade térmica correspóndense tamén co incremento do grao cristalino medido para a fase de PEAD

na mestura 50PE50PA, mentres que na 60PE40PA apenas sofre variacións, e na 40PE60PA resulta estar máis influenciada polo diferente tipo de morfoloxía que se xera nesta formulación que polo incremento observado na súa estrutura cristalina. En canto á evolución no grao cristalino da fase PA6, prodúcense en tódolos casos leves decrementos, cuxa afección sobre a condutividade térmica total queda minimizada considerando que se trata da fase menos condutiva.

En canto á outra mestura, 40PE60PA, os valores de condutividade son os máis baixos probablemente por presentar unha morfoloxía co-continua, que implica maior superficie interfacial, e por iso maior probabilidade de dispersión fonónica.

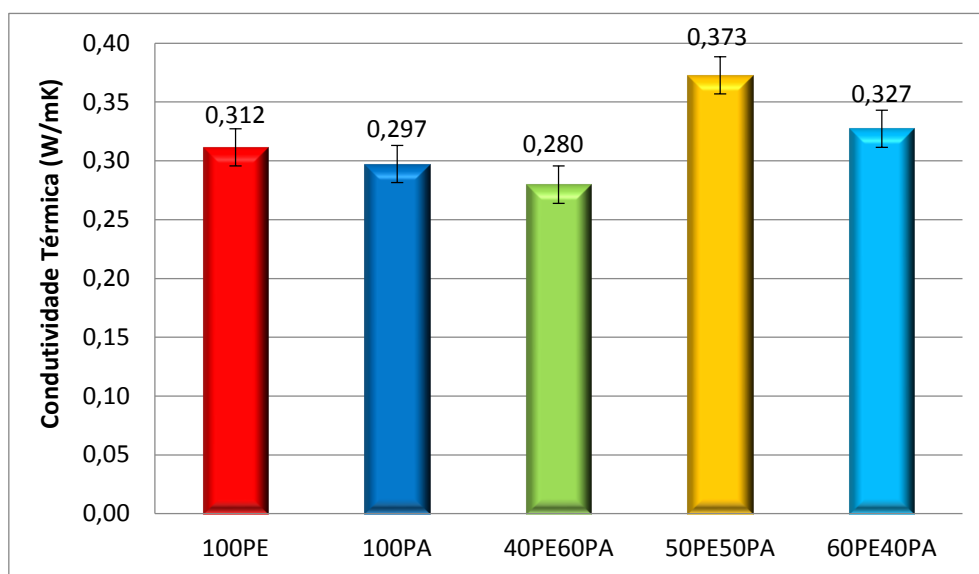


Figura 16.- Valores de condutividade térmica das matrices poliméricas puras e combinacións de PEAD/PA6.

Efectos da precizalla

Tanto neste capítulo como nos seguintes, con esta estratexia preténdese incrementar o tamaño dos dominios da fase dispersa e ver como os cambios morfolóxicos afectan á condutividade térmica.

Para conseguir a coalescencia da fase dispersa nas mesturas PEAD/PA6, en ensaios previos á aplicación do tratamento, probouse o efecto da utilización de distintas cizallas a baixa velocidade nas mostras, con frecuencias de entre $0,02\text{ s}^{-1}$ e $0,4\text{ s}^{-1}$ (na Figura 17 móstrase a gráfica obtida para as distintas velocidades de cizalla ensaiadas na mestura 60PE40PA).

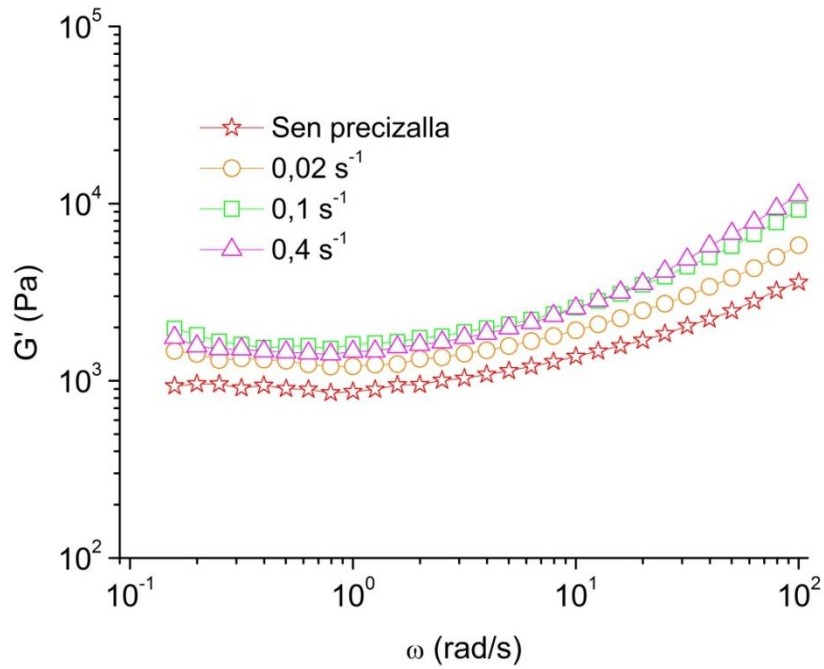


Figura 17.- Curvas de módulo elástico vs frecuencia a distintas velocidades de cizalla para a mestura 60PE40PA.

A taxas de cizalla baixas non se apreciaron cambios morfolóxicos significativos, pero a una frecuencia de $0,4 \text{ s}^{-1}$ observouse con claridade o efecto de coalescencia das “gotas” de PA6 (Figura 18), polo que esta foi a velocidade seleccionada para realizar os ensaios de coalescencia con todas as formulacións.

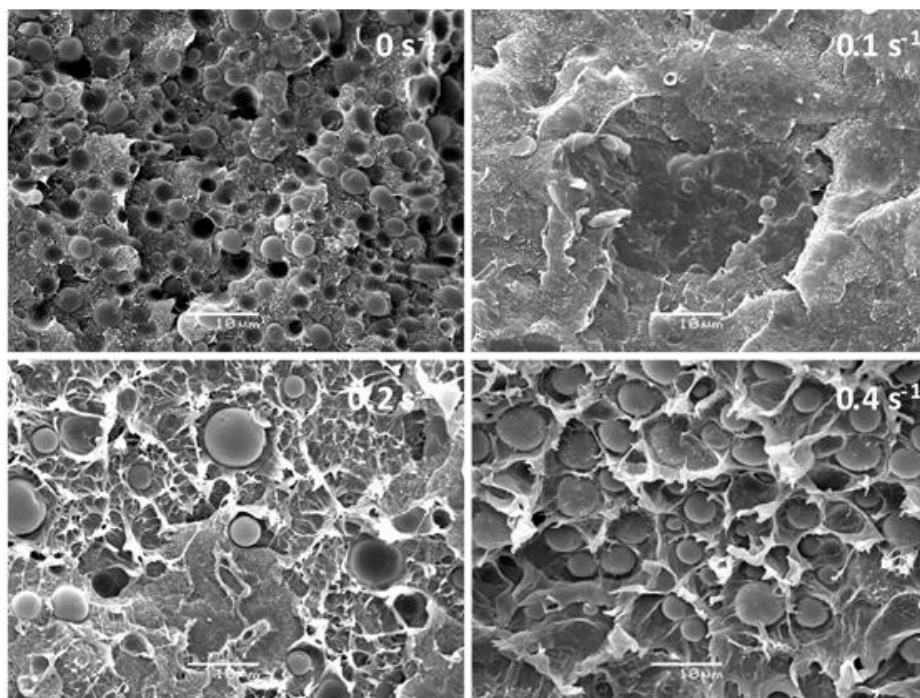


Figura 18 .- Micrografías da mestura 60PE40PA despois de ser sometida a diferentes velocidades de cizalla.

Posteriormente, obtivéronse a morfoloxía mediante SEM, as curvas reolóxicas respectivas (G' fronte a frecuencia), e os valores de condutividade térmica.

Nas Figuras 19, 20 e 21 preséntanse as micrografía das distintas ratios de mesturas de polímeros antes e despois de ser aplicada a precizalla, e logo de seren sometidas a etching específico para apreciar mellor a distribución da fase dispersa.

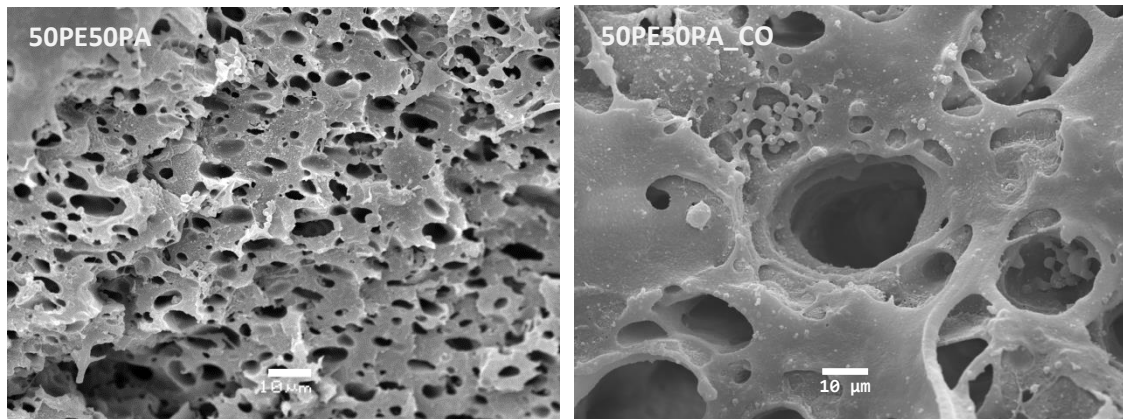


Figura 19.- Morfoloxía de mesturas 50PE50PA e 50PE50PA_CO post-tratamento de etching.

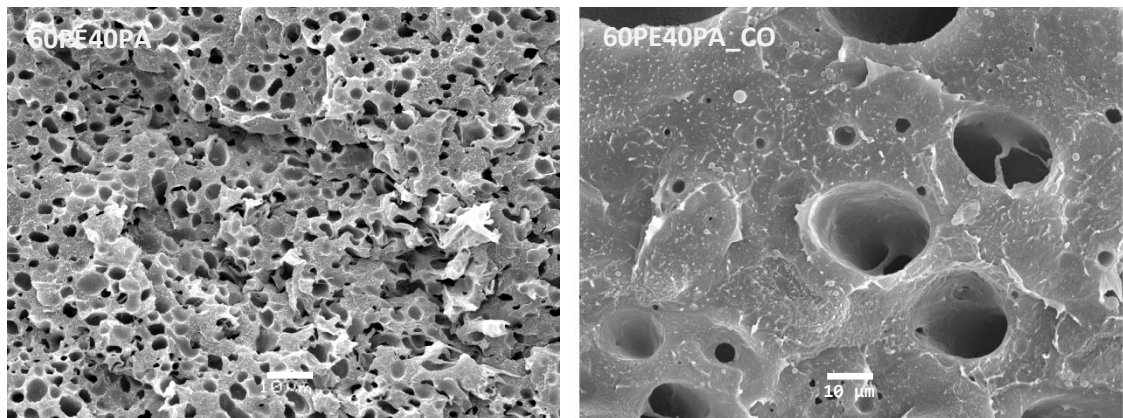


Figura 20.- Morfoloxía de mesturas 60PE40PA e 60PE40PA_CO post-tratamento de etching.

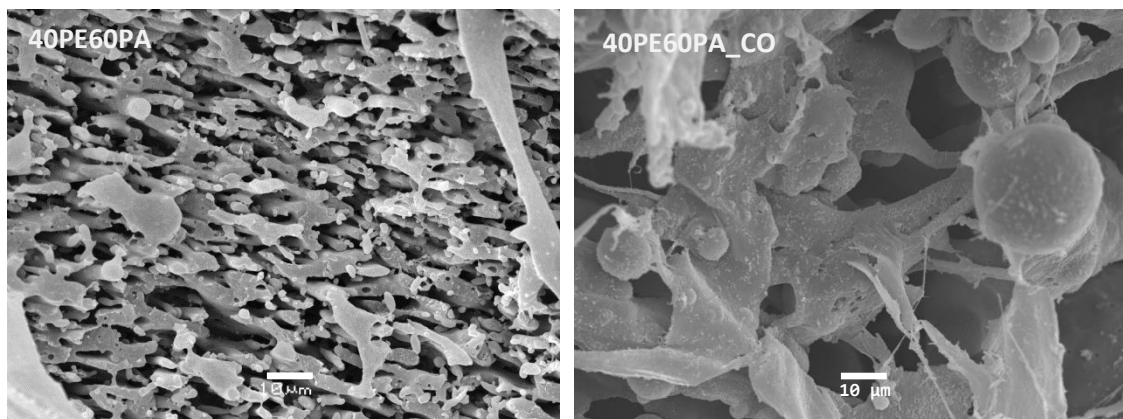


Figura 21.- Morfoloxía de mesturas 40PE60PA e 40PE60PA_CO post-tratamento de etching.

Unha vez aplicada a precizalla, medíronse os diámetros de volume medios e os índices de polidispersidade da fase dispersa, que se mostran na Táboa 11. Nesta táboa non se inclúen os datos para a formulación 40PE60PA xa que presenta unha morfoloxía co-continua.

No caso dos mixtións 50PE50PA e 60PE40PA a aplicación da precizalla implica a coalescencia das gotas que forma a fase dispersa, e por iso, un evidente incremento no tamaño dos dominios de PA6 xunto con variacións no grao de polidispersidade destes; agora este parámetro pasa a ser de elevada polidispersidade ($PDI > 2$) tanto no caso de 50PE50PA como no de 60PE40PA. A orixe desta evolución da morfoloxía atópase no feito de que a relación de viscosidades entre fase continua e fase dispersa, η_{PA} / η_{PE} , é inferior a 1, polo que a mobilidade dos dominios de PA é relativamente doada, favorecéndose os procesos de coalescencia. Que este efecto sexa maior no caso de 50PE50PA_CO probablemente se deba a que neste caso a cantidade relativa de PA é maior, polo que a probabilidade de colisión entre dominios se incrementa, xunto co feito de que os tamaños de partida das gotas da fase dispersa son tamén maiores.

Ratios PEAD/PA6	Dv (μm)/PDI	Nº Dominios	Precizalla a 0.4 s^{-1}	
			Dv (μm)/PDI	Nº Dominios
50%PEAD50%PA6	4.00/1.26	478	18.77/1.70	77
60%PEAD40%PA6	3.16/1.14	682	12.31/2.24	130
40%PEAD60%PA6	-	-	-/-	-

Táboa 11.- Diámetros de volume medio e Índices de polidispersidade para as formulacións de matrices con morfoloxía illa-mar. No caso da formulación 40PE60PA, a morfoloxía é de tipo co-continuo.

Para confirmar a coalescencia, realizáronse ensaios de relaxación para as ratios 60%PEAD40%PA6 e 50%PEAD50%PA6. Os resultados (Figura 21) amosan a relaxación en dous pasos para as mesturas de polímeros sen recheo, tal e como se esperaba para o caso de especies inmiscibles, correspondendo o primeiro tramo da curva á relaxación da fase PEAD, e a continuación o segundo que corresponde á relaxación da fase PA6.

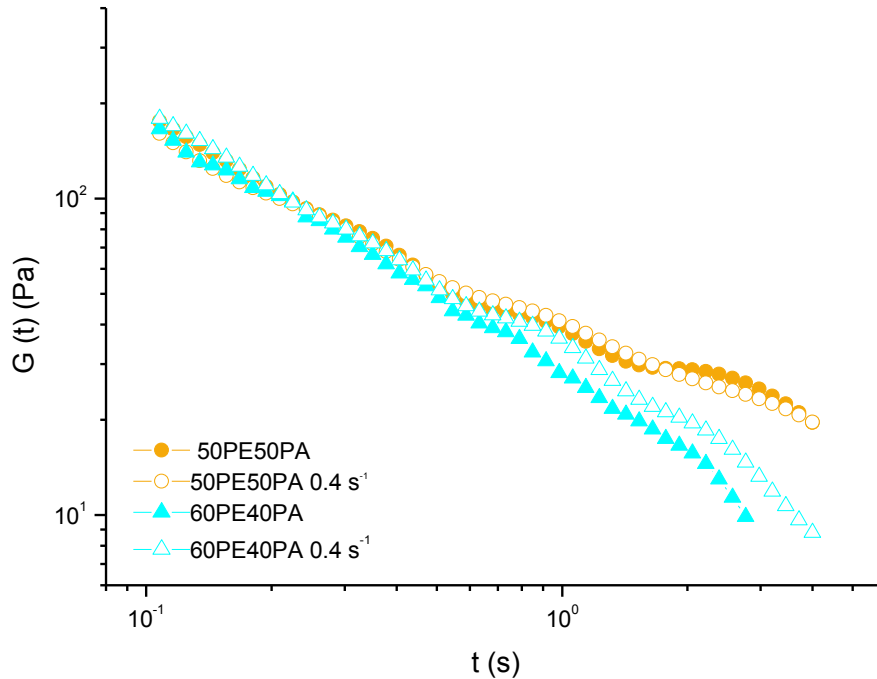


Figura.- 22.- Resultados dos ensaios de relaxación para as mesturas con morfoloxía illa-mar.

En canto as propiedades de condutividade térmica, as figuras 23, 24 e 25 mostran os valores da difusividade, calor específica e condutividade térmica das mostras antes e despois do proceso de precizalla.

A **difusividade térmica** medida para a mostra 40PE60PA sometida a precizalla, mostra valores lixeiramente inferiores respecto á súa referencia sen cizallar, mentres que tanto en 50PE50PA como en 60PE40PA as leves variacións que se obteñen nos ensaios de difusividade non resultan ser significativamente diferentes (Figura 23). No entanto, as diferenzas que tamén se producen nos valores obtidos para a calor específica a presión constante (aínda sen ser significativamente diferentes dentro de cada serie de mixtións) (Figura 24) acumuladas ás obtidas para a difusividade térmica, provocan que os valores resultantes da condutividade térmica presenten maiores diferenzas dentro de cada serie (Figura 25).

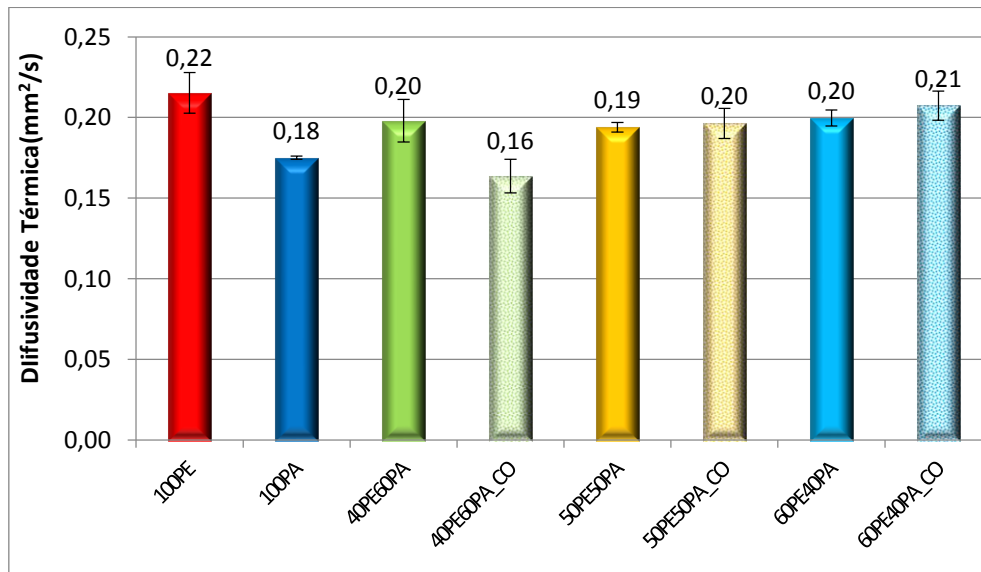


Figura 23.- Valores de Difusividade Térmica para cada formulación e mostrás precizalladas.

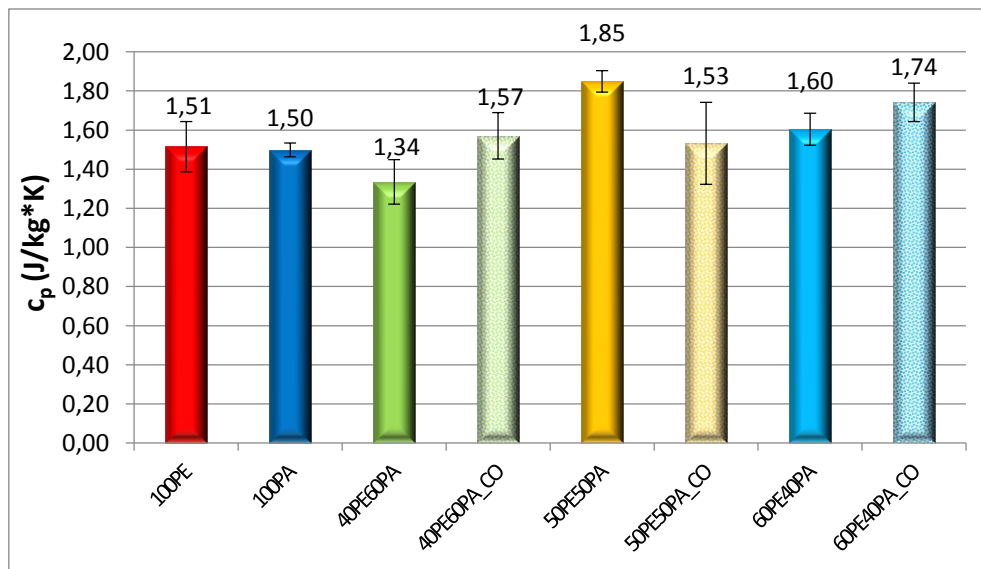


Figura 24.- Valores de Capacidade calorífica a presión constante para cada formulación e mostrás precizalladas.

Os valores para a condutividade térmica (Figura 22) vense afectados co tratamento de precizalla no caso das mesturas que presentan morfoloxía illa-mar. Así, mentres a formulación 50PE50PA_CO sofre unha pequena diminución dos valores de condutividade, a 60PE40PA_CO experimenta un leve incremento destes valores.

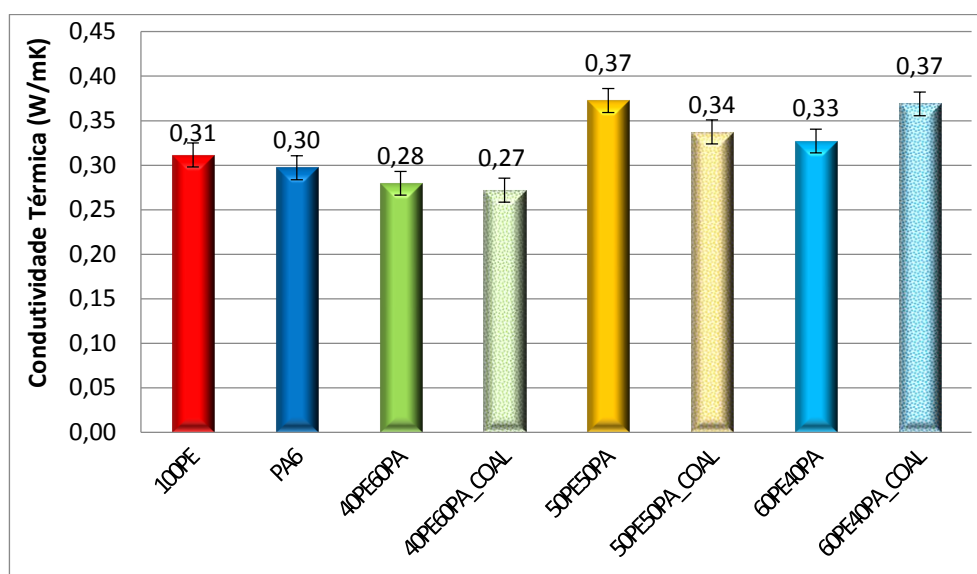


Figura 25.- Valores de Condutividade térmica para cada formulación e mostras precizalladas.

Este efecto pode ser atribuído a que no primeiro caso o tratamento de precizalla (que implica someter a mostra a un novo ciclo de fusión, seguido da cizalla mecánica durante a que ocorre a coalescencia e unha nova fase de recristalización durante o arrefriado) reduce o grao cristalino do PEAD da formulación aproximadamente 11 puntos porcentuais (respecto á formulación sen tratamento de cizalla) (Táboa 12). Pola contra, na mestura 60PE40PA, o grao de cristalinidade mantense practicamente invariable. No caso da fase PA6, o grao cristalino en ámbolos dous casos practicamente non sofre variacións.

Mostras	%CRISTALINIDADE_PEAD	%CRISTALINIDADE_PA6
100PE	64,5±0,2	-
100PA6	-	30,4±1,5
60PE40PA	65,7±1,7	28,0±1,1
60PE40PA_CO	62,3±0,3	27,7±0,7
50PE50PA	73,4±1,1	27,4±0,8
50PE50PA_CO	61,8±0,0	28,1±1,3
40PE60PA	72,1±1,9	27,4±0,4
40PE60PA_CO	72,3±1,1	27,3±0,0

Táboa 12.- Porcentaxe de cristalinidade para tódalas formulacións.

Ademais, coa diminución do número de gotas da fase dispersa que se produce pola coalescencia (recordemos os datos relativos ao número de dominios medidos na Táboa 11) , redúcese tamén a área interfacial entre polímeros, e por iso, tamén o efecto de dispersión fonónica, resultando incluso nun leve incremento da condutividade térmica.

Na mestura con proporcións 40PE60PA, o tratamento de precizalla non supón cambios no grao cristalino de ningún dos polímeros, e tampouco hai variacións salientables nos valores de condutividade térmica acadados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. G. Gómez, M. Lucía, and Á. Láinez, “Mezclas multicomponentes de poliolefinas/PS sin compatibilizar: reología, procesamiento y caracterización morfológica y mecánica,” Universidad EAFIT, 2012.
- [2] H.-J. Radusch, “*Phase Morphology of Dynamically Vulcanized Thermoplastic Vulcanizates*” in *Micro- and nanostructured multiphase polymer blends systems : phase morphology and interfaces*, 1st Editio. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.
- [3] L. A. Utracki, *POLYMER BLENDS HANDBOOK*. Dordercht / Boston / London: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [4] J. K. Lee and C. D. Han, “Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder,” *Polymer (Guildf)*., vol. 41, no. 5, pp. 1799–1815, Mar. 2000.
- [5] E. A. Collins, “*Measurement of particle size and particle size distribution*” in *Emulsion polymerization and emulsion polymers 1997 - Lovell, P. and El-Aasser, M. Baffinns Lane*, Chichester: John Wiley and Sons, 1997.
- [6] B. B. Khatua, D. J. Lee, H. Y. Kim, and J. K. Kim, “Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene- *r an* -propylene) Rubber Blends,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 7, pp. 2454–2459, 2004.
- [7] G. Pan, B. Zu, X. Guo, Y. Zhang, C. Li, and H. Zhang, “Preparation of molecularly imprinted polymer microspheres via reversible addition-fragmentation chain transfer precipitation polymerization,” *Polymer (Guildf)*., vol. 50, no. 13, pp. 2819–2825, 2009.
- [8] A. S. A. Nematollahzadeh, M. J. Abdekhodaie, “Submicron Nanoporous Polyacrylamide Beads with Tunable Size for Verapamil Imprinting,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, pp. 189–199, 2012.
- [9] F. Xiang *et al.*, “Cocontinuous morphology of immiscible high density polyethylene/polyamide 6 blend induced by multiwalled carbon nanotubes network,” *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 2, pp. 350–361, Feb. 2012.
- [10] H. P. Grace, “Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixer as dispersion device in such systems,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 277, pp. 225–277, 1982.

- [11] Z. H. Shi and L. A. Utracki, "Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part II: Theoretical derivations," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 24, pp. 1834–1845, Dec. 1992.
- [12] T. S. Omonov, C. Harrats, P. Moldenaers, and G. Groeninckx, "Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 20, pp. 5917–5927, Sep. 2007.
- [13] D. R. Paul and J. W. Barlow, "Polymer Blends," *J. Macromol. Sci. Part C*, vol. 18, no. 1, pp. 109–168, Jan. 1980.
- [14] L. A. Utracki, "On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 35, no. 8, pp. 1615–1637, Nov. 1991.
- [15] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, and D. Ruch, "Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 1–28, Oct. 2016.
- [16] D. Xiang, E. Harkin-Jones, and D. Linton, "Effect of cooling rate on the properties of high density polyethylene/multi-walled carbon nanotube composites," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1664, 2015.
- [17] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics (Volume 3) - Crystal Melting*, vol. 18, no. 12. Wiley-Blackwell, 1980.
- [18] E. Klata, S. Borysiak, K. Van de Velde, J. Garbarczyk, and I. Krucińska, "Crystallinity of polyamide-6 matrix in glass fibre/polyamide-6 composites manufactured from hybrid yarns," *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 12, no. 3, pp. 64–69, 2004.
- [19] S. Zhou, W. E. I. Luo, H. Zou, M. Liang, and S. Li, "Enhanced thermal conductivity of polyamide 6/polypropylene (PA6/PP) immiscible blends with high loadings of graphite," *J. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 327–337, 2016.

Capítulo 2

CAPÍTULO 2

COMPOSTOS POLIMÉRICOS REFORZADOS CON WHISKERS DE α -ALÚMINA

Unha vez estudado, no capítulo anterior, o comportamento dos mixtións de PEAD e PA6 en distintas proporcións, analizarase a incorporación de whiskers de alúmina ás diferentes mesturas poliméricas inmiscibles formuladas anteriormente, obtendo materiais con diferentes porcentaxes de carga. Os recheos de natureza cerámica son os elixidos cando se pretende implementar condutividade térmica e carácter dieléctrico, mediante a incorporación dunha carga a un material composto. A elección dos whiskers de alúmina como recheo condutivo ven avalada por propiedades tales como a alta relación de aspecto que presentan, así como a súa variedade de formas e tamaños, que poden resultar ser beneficiosas á hora de acadar con maior facilidade a consecución dunha rede condutiva [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7]. Neste capítulo, avaliarase a influencia do contido de whiskers nas propiedades reolóxicas, condutividade térmica e morfoloxía das mesturas de PEAD/PA6. Ademais, despois do mesmo tratamento de precizalla a baixa velocidade, que se estudou no capítulo anterior para inducir a coalescencia dos dominios da fase dispersa, analizarase a influencia dos cambios acadados na morfoloxía nas propiedades físicas dos compostos.

Mediante a utilización destas estratexias, pretendese avanzar cara á obtención dunha formulación con boa condutividade térmica, coa menor cantidade posible de carga, xa que a redución dos niveis de recheo utilizados nas formulacións permite obter materiais máis facilmente procesables, ao tempo que son economicamente máis vantaxosos.

Deste xeito, deseñase as novas formulacións dos materiais compostos de matriz polimérica a partir das proporcións estudadas no Capítulo I, ás que se engaden cantidades crecentes de carga (whiskers de alumina): 30%, 40% e 50% en peso. Estas cantidades de recheo representan no entorno do 10%, 15% e 21% respectivamente da cantidade total do composto expresada en volume, valores que permiten o procesado mediante técnicas de mesturado en fundido e de produción habitualmente utilizadas con materiais poliméricos (extrusión, inxección).

As formulacións obtidas refírense na Táboa 13:

Nomenclatura da mostra	PEAD wt%	PA6 wt%	Whiskers wt.% (vol.%)
60PE40PA30w	42	28	30 (10.1)
60PE40PA40w	36	24	40 (14.9)
60PE40PA50w	30	20	50 (20.8)
50PE50PA30w	35	35	30 (10.3)
50PE50PA40w	30	30	40 (15.1)
50PE50PA50w	25	25	50 (21.1)
40PE60PA30w	28	42	30 (10.4)
40PE60PA40w	24	36	40 (15.3)
40PE60PA50w	20	30	50 (21.4)

Táboa13.- Formulacións con whiskers de alúmina.

Tal e como se indicou con anterioridade (apartado de Materiais e Métodos), o xeito de adición do recheo ao composto foi mediante a extrusión en dúas etapas. Primeiro obtívose unha masterbatch de whiskers de alumina en matriz de polietileno, para logo ser diluída coa cantidade necesaria de poliamida 6.

Análise morfolóxica

Como xa se comentou no Capítulo 1, segundo a ratio PEAD/PA6, a morfoloxía que presenta a mestura polimérica é distinta. Así, a utilización dunha porcentaxe 40%PEAD/60%PA6 orixina unha morfoloxía co-continua, mentres que porcentaxes 50%PEAD/50%PA6 e 60%PEAD/50%PA6 constitúen morfoloxías tipo illa-mar. Cando os whiskers de alúmina foron incorporados ás distintas mesturas dos polímeros inmiscibles, a morfoloxía sufriu cambios significativos, como se pode ver na serie de micrografías da Figura 26. Estas imaxes presentan as morfoloxías dos materiais sen cargas e tamén cargados cun 30% de whiskers respectivamente, despois de seren sometidos a tratamentos de etching específicos (ácido fórmico para as proporcións 50PE50PA e 60PE40PA das mesturas poliméricas con e sen whiskers e para o composto 40PE60PA, e xileno para o composto 40PE60PA30w).

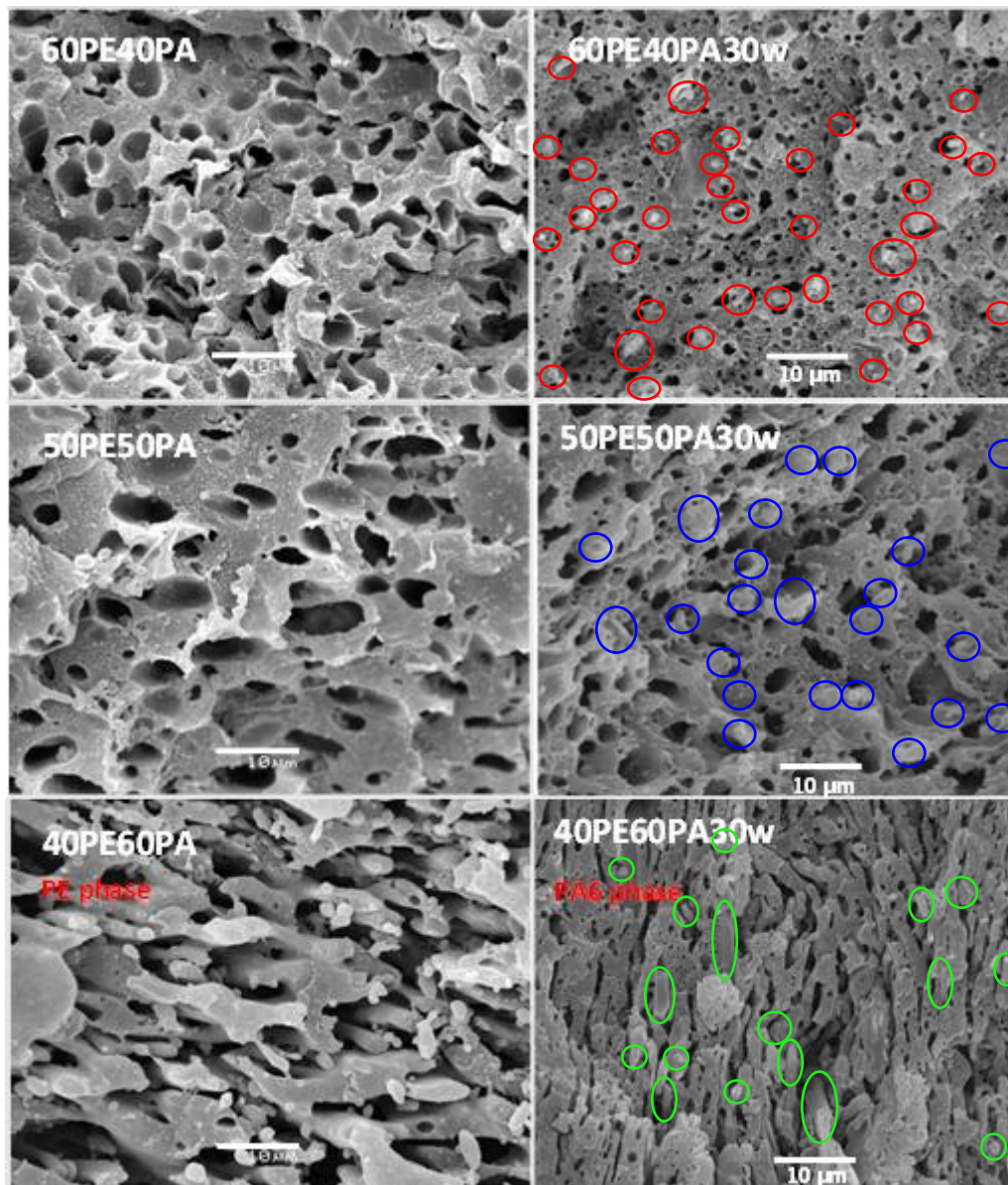


Figura 26: Micrografías SEM (X2000) de mesturas inmiscibles de PEAD/PA6 (dereita) e evolución da morfoloxía coa incorporación de whiskers (esquerda), despois do proceso de etching con ácido fórmico (proporcións 60PE40PA e 50PE50PA con e sen whiskers e composto 40PE60PA) ou xileno (composto 40PE60PA30w) durante 180 minutos. Nas formulacións con whiskers, sinálanse a posición dalgunhas das cargas presentes nos compostos.

Nas proporcións 60PE40PA e 50PE50PA, con morfoloxía illa-mar, mantense a microestrutura de partida e o cambio prodúcese no tamaño dos dominios dispersos (poliamida) que diminúen a medida que aumenta a cantidade de whiskers no composto. Ademais, a fase de poliamida pasa a estar máis finamente dispersa.

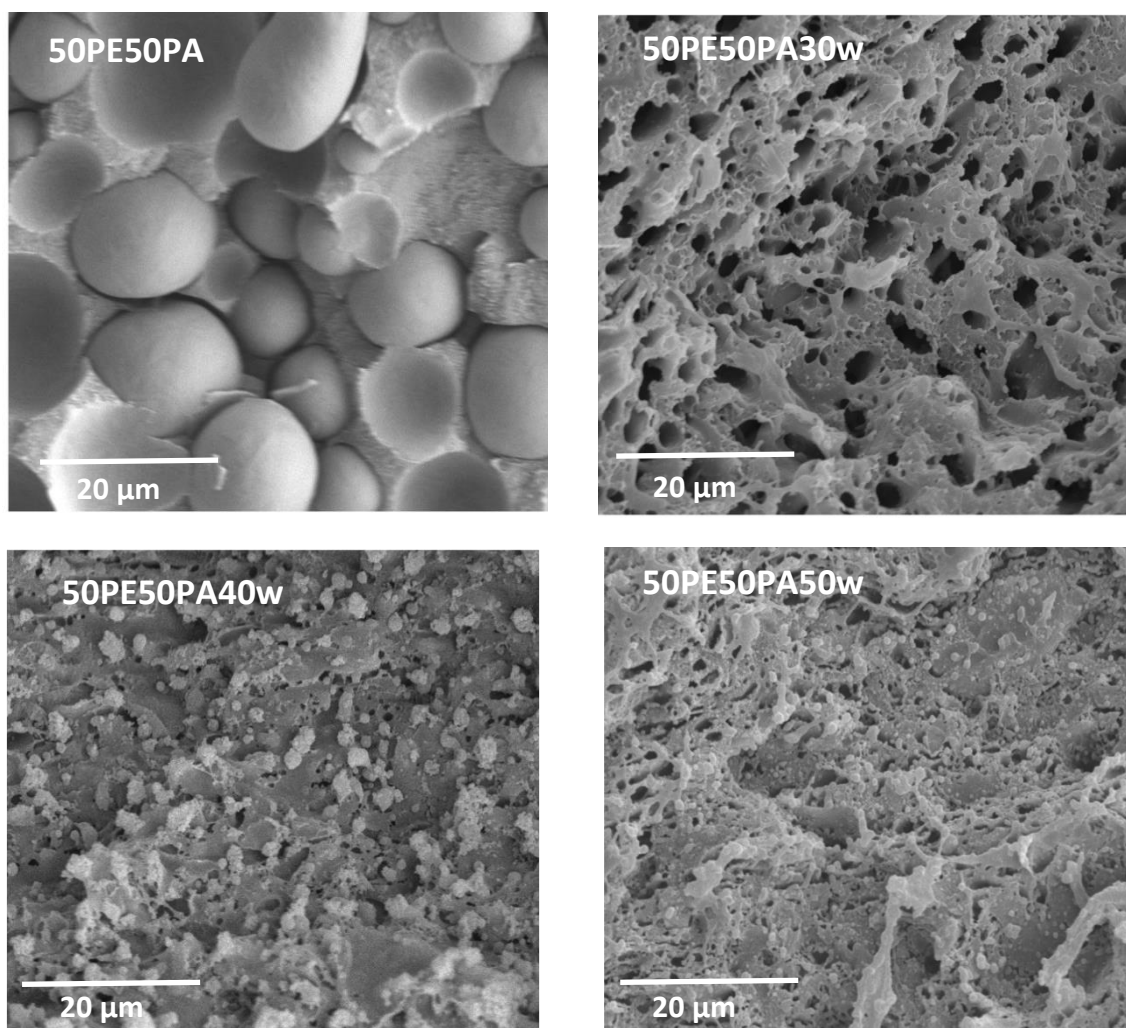


Figura 27: Exemplo de evolución da morfoloxía co incremento da porcentaxe de carga (0, 30, 40 e 50% whiskers) en compostos con matriz 50PE50PA. A primeira micrografía corresponde á superficie criofracturada directamente, mentres que as seguintes foron tratadas con ac. fórmico despois da criofractura (tratamento de etching da fase PA6).

Cómpre lembrar que os compostos preparáronse mediante proceso de extrusión en dous pasos, onde primeiro a alúmina se incorpora na matriz de polietileno e, nun segundo paso, a mestura PEAD/Whiskers dilúese con poliamida 6 (tamén por extrusión) para obter a formulación desexada. Polo tanto, agora a relación de viscosidade entre os materiais é $\eta_{PA}/\eta_{PE-whiskers} = 0,3$ (medidas a 235°C e 100 s⁻¹) para o composto 50PE50PA30w, menor que a relación η_{PA}/η_{PE} (relación de viscosidades das matrices), e esta relación diminúe proporcionalmente á cantidade de carga orixinando dominios dispersos de menor tamaño. Salzano de Luna et al. sinalan ao aumento da viscosidade nunha das fase como causa para que se produza o retardo da coalescencia das gotas dispersas durante o mesturado en fundido [8].

A partires das micrografía obtidas por SEM despois de someter os compostos a etching con ácido fórmico, foi posible medir os diámetros dos dominios da fase dispersa (agora eliminada) observándose unha redución do seu diámetro medio desde 4.00 μm (en formulación sen carga) a 2.52 μm cando se engadiu un 30% en peso de whiskers no composto con ratio 50%PEAD/50%PA6. Para os compostos que teñen matriz cunha ratio 60%PEAD/40%PA6, o diámetro medio dos dominios de poliamida (fase dispersa) diminuíu de 3,16 μm (sen carga) a 1,35 μm ao engadir un 30% en peso de whiskers, apreciándose ademais un aumento da dispersión na distribución dos tamaños medidos.

% MATRIZ	0% whiskers		30% whiskers	
	Dv (μm)/PDI	η_{PA}/η_{PE}	Dv (μm)/PDI	$\eta_{PA}/\eta_{PE-30\%w}$
50%PEAD/50%PA6	4.00/1.26	0,58	2.52/1.31	0,30
60%PEAD/40%PA6	3.16/1.14	0,58	1.35/1.25	0,35

Táboa 14.- Diámetros promedio en volume e Índices de Polidispersidade para as formulacións de mesturas sen carga e compostos con incorporación do 30% de whiskers.

Estudios previos de Ares et al. [9] [10] mostraron que hai unha escasa afinidade entre os whiskers e a matriz de polietileno, xa que no estudo morfolóxico púidose comprobar que as superficies resultantes de criofractura non mostraban restos de partículas de recheo procedentes da rotura producida, e só aparecen longos whiskers, así como os orificios poliédricos resultantes do oco deixado pola desunión sufrida entre carga e matriz de polietileno; por outro lado a afinidade do recheo coa poliamida debido ao seu carácter polar é moito maior, como se mostra no traballo de Abad et al. [11], onde as micrografía obtidas de mostras de poliamida cargada con whiskers de alúmina, mostran superficies procedentes de criofractura sen ocos, con partículas ben dispersas (sen aglomerados) e firmemente unidas á matriz polimérica.

Pese á maior afinidade dos whiskers de alúmina coa poliamida, e a que a viscosidade da poliamida é menor que a do polietileno, os whiskers mantéñense principalmente na fase de polietileno (ver micrografía á dereita na Figura 26). A migración de whiskers de alúmina á fase termodinamicamente máis favorable non se produciu durante o segundo paso de extrusión, debido posiblemente ao tamaño dos whiskers e a que o tempo de mesturado na extrusora foi demasiado curto.

Observouse un comportamento diferente na matriz 40%PEAD/60%PA6 cando se engadiron os whiskers. A micrografía 40PE60PA30w (na parte dereita da Figura 28) despois do *etching* con xileno (disolve selectivamente a poliolefina), mostra que a morfoloxía co-continua, observada na mestura inmiscible sen carga, avanza cara a unha morfoloxía case illa-mar, onde o PE constitúe a fase dispersa na matriz de poliamida. Neste caso, algúns dos whiskers de alúmina (aqueles con maior tamaño), incorpóranse á fase de poliamida, probablemente debido ao pequeno tamaño dos dominios de polietileno.

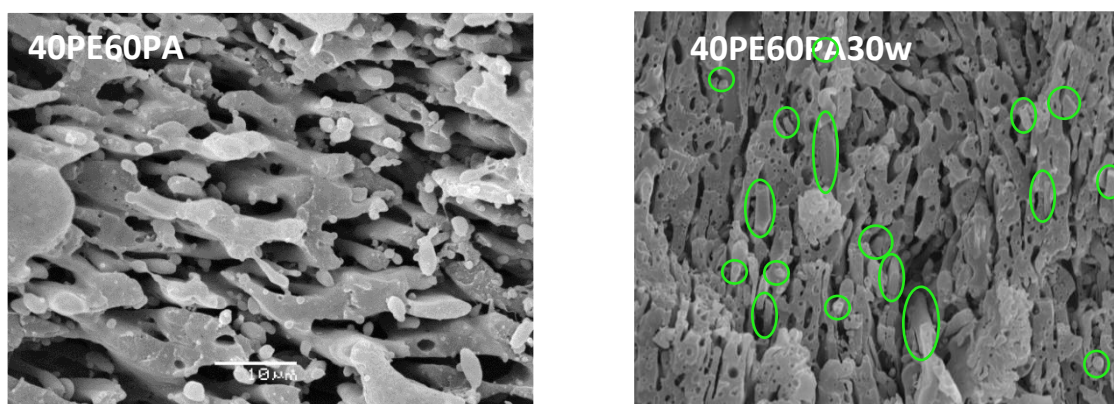


Figura 28.- Cambio de morfoloxía pola adición de carga en mesturas con 40%PEAD/60%PA6. Na micrografía do composto 40PE60PA30w (previo tratamento de *etching* con xileno que disolve especificamente o PEAD) márcase a presenza de whiskers de alúmina na fase de PA.

Análise reolóxica

Cando se realiza a incorporación do recheo na matriz de PEAD (durante o primeiro proceso de extrusión), prodúcese un incremento da viscosidade da fase cargada. Por iso, ao engadir a PA6 no segundo paso de extrusión varía tamén a relación de viscosidades, respecto á observada nas mesturas das matrices poliméricas, e consecuentemente cambia tamén o comportamento reolóxico. Polo tanto, os cambios observados nos tamaños dos dominios de fase, como se veu nas imaxes SEM, son atribuíbles ao efecto combinado destes dous fenómenos.

Nas figuras 29, 30, 31 (G' vs frecuencia para cada proporción de matrices poliméricas respectivamente) e 32 (G'' vs frecuencia para tódalas formulacións) pódese observar o efecto dos whiskers de alúmina sobre as diferentes combinacións de matrices poliméricas con diferentes proporcións de PEAD e PA6. Como mostran as gráficas, os valores de G' e G'' aumentan progresivamente co incremento do contido de alúmina, cara a unha meseta obvia na rexión de baixa frecuencia (máis evidente en G'). A incorporación do recheo no polímero transforma o comportamento terminal como pseudo-líquido (a baixas frecuencias) en mesturas inmiscibles, nun comportamento non terminal pseudo-sólido ($G' > G''$) en compostos con carga, (isto é, o umbral de percolación está claramente superado no caso dos compostos cargados) que indica a formación dunha estrutura interconectada de whiskers na fase de PE.

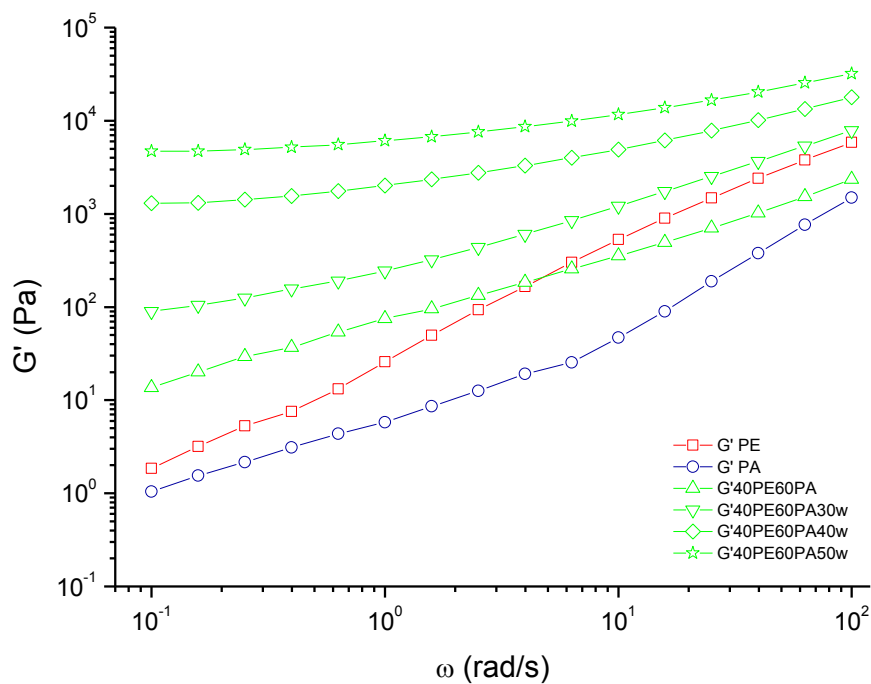


Figura 29.-. Módulo de almacenamento vs frecuencia para matrices e formulacións 40%PEAD/60%PA6 sen e con whiskers.

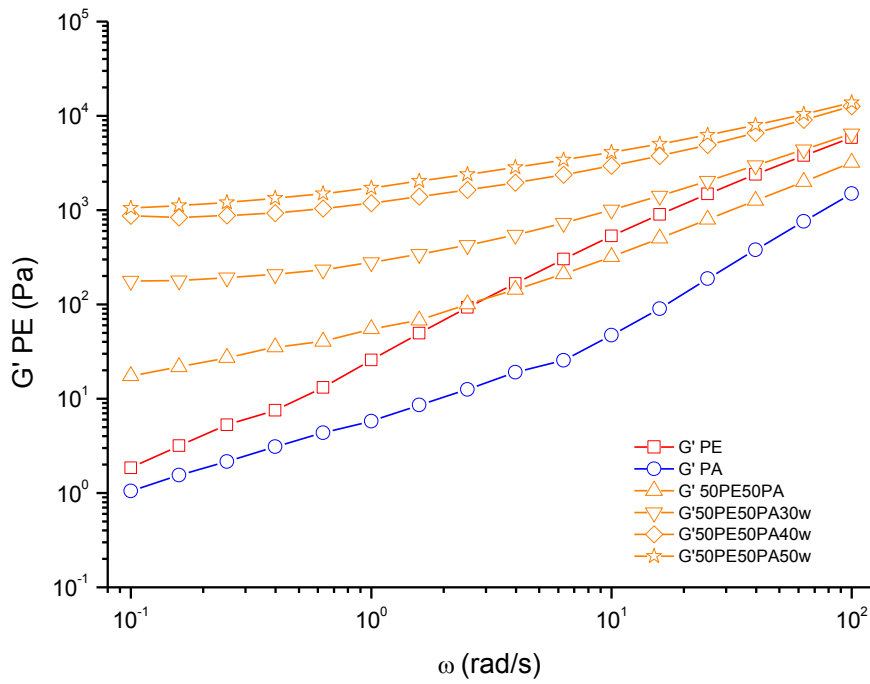


Figura 30.- Módulo de almacenamento vs frecuencia para matrices e formulacións 50%PEAD/50%PA6 sen e con whiskers.

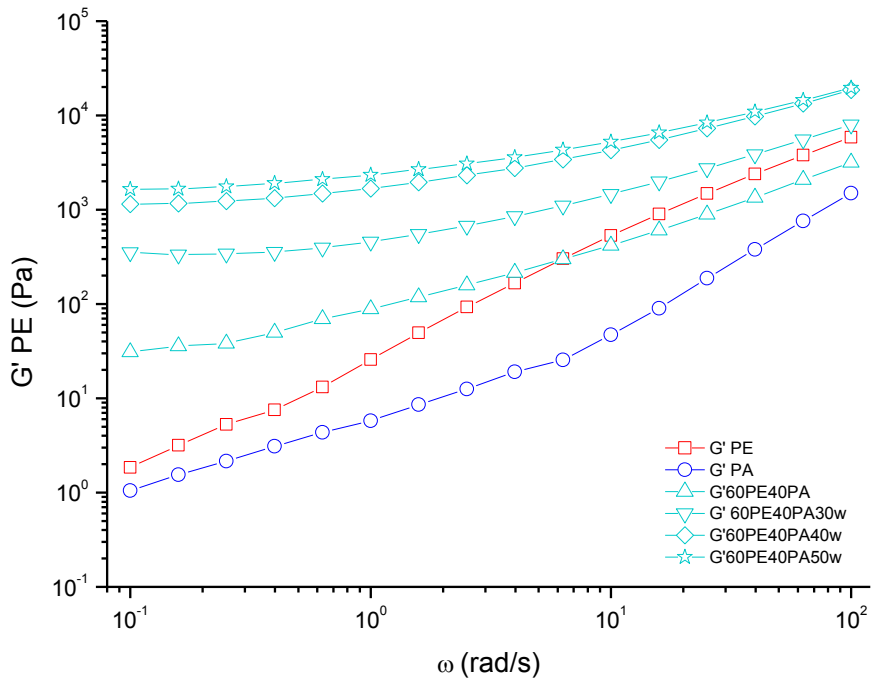


Figura 31.- Módulo de almacenamento vs frecuencia para matrices e formulacións 60%PEAD/40%PA6 sen e con whiskers.

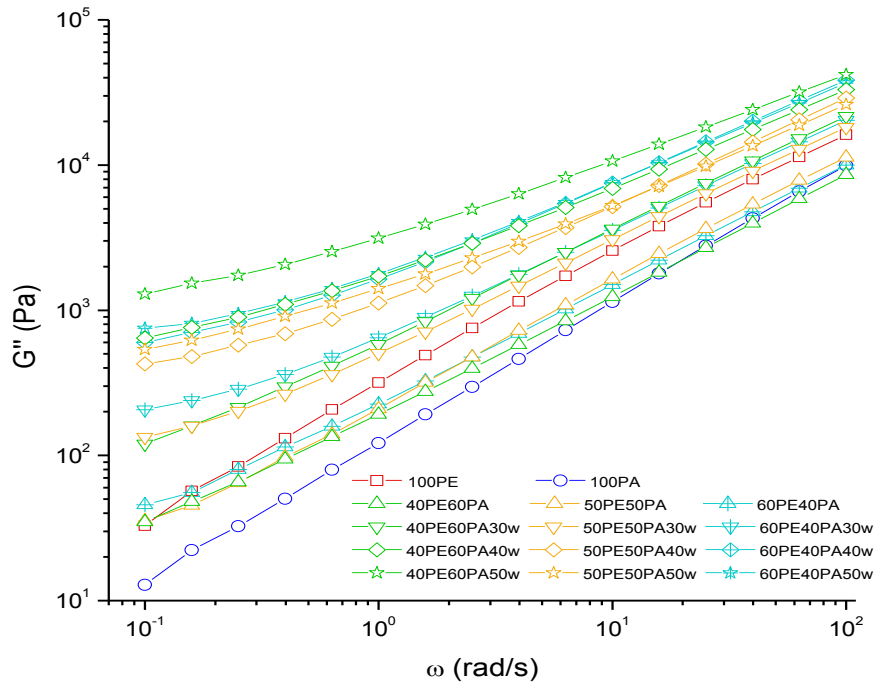


Figura 32.- Módulo de perda vs frecuencia para matrices e formulacións sen e con whiskers.

Esta transición corrobórase cos resultados da Figura 33 (onde se representa o ángulo de fase fronte á frecuencia): a diminución do ángulo de fase indica que os compostos están percolados reoloxicamente.

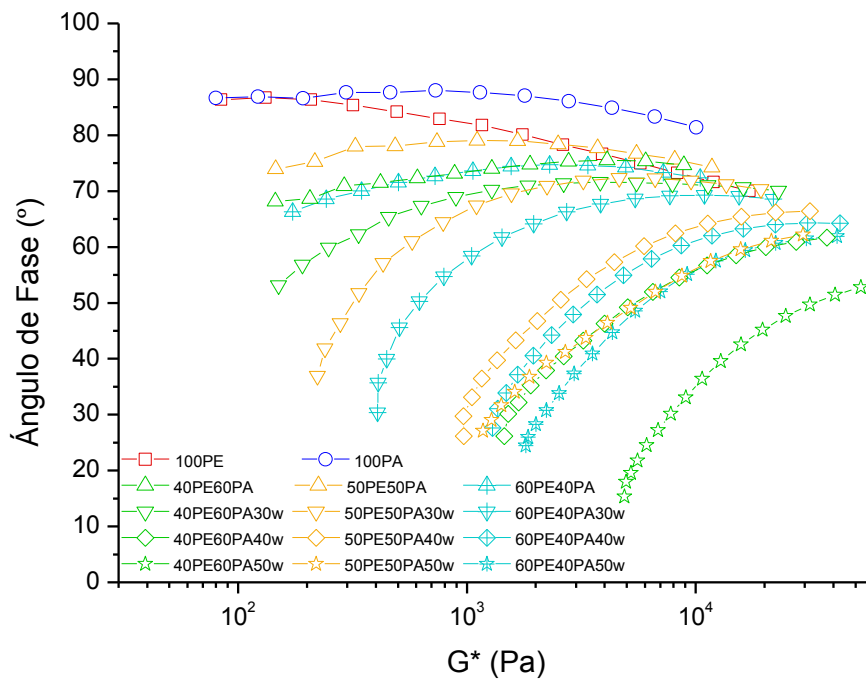


Figura 33.- Ángulo de fase vs módulo complexo para matrices e formulacións sen e con whiskers.

Os diagramas van Gulp-Palmen tamén demostran o efecto da adición de recheo sobre a relaxación dos compostos a tempos longos (baixas frecuencias). Obsérvase unha redución significativa nos valores dos ángulos de fase coa adición de recheo como consecuencia das interaccións físicas entre as cadeas das matrices poliméricas e os whiskers, que dificultan a capacidade de movemento do polímero.

Ademais, os datos reolóxicos mostran diferenzas de rixidez entre os compostos (Figuras 34, 35 e 36). Para avalialos, recóllense na Táboa 15 os puntos de cruzamento das curvas de G' e G'' así como a frecuencia á que intersectan (G_c, ω_c), para todos os compostos. Os puntos de cruzamento desprazáronse claramente a frecuencias máis altas co aumento da porcentaxe de carga nos compostos; logo o incremento de carga implica o incremento da rixidez en tódalas proporcións de matrices poliméricas analizadas.

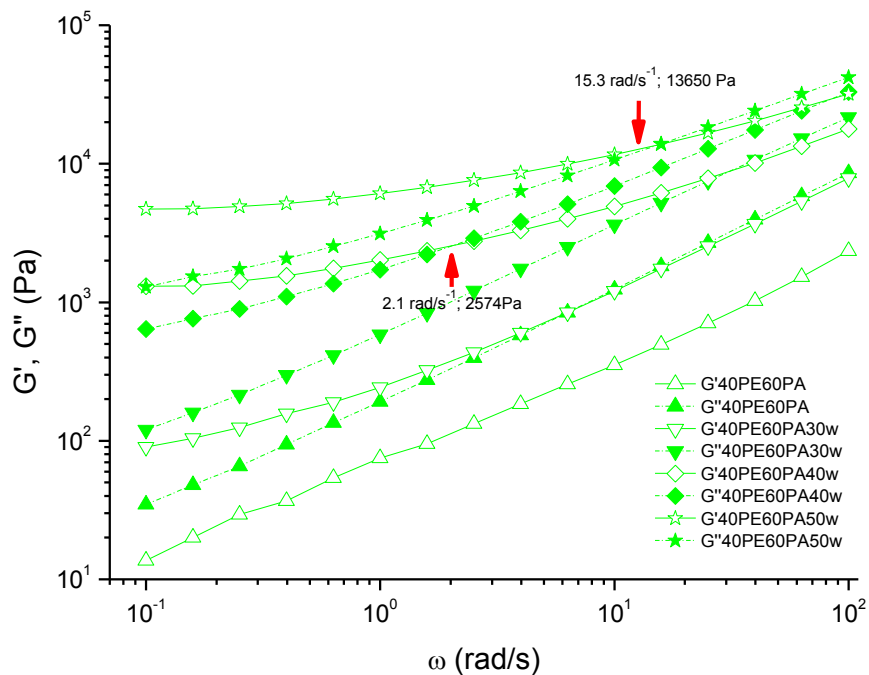


Figura 34.- Puntos de cruce para formulacións con proporción 40PE60PA.

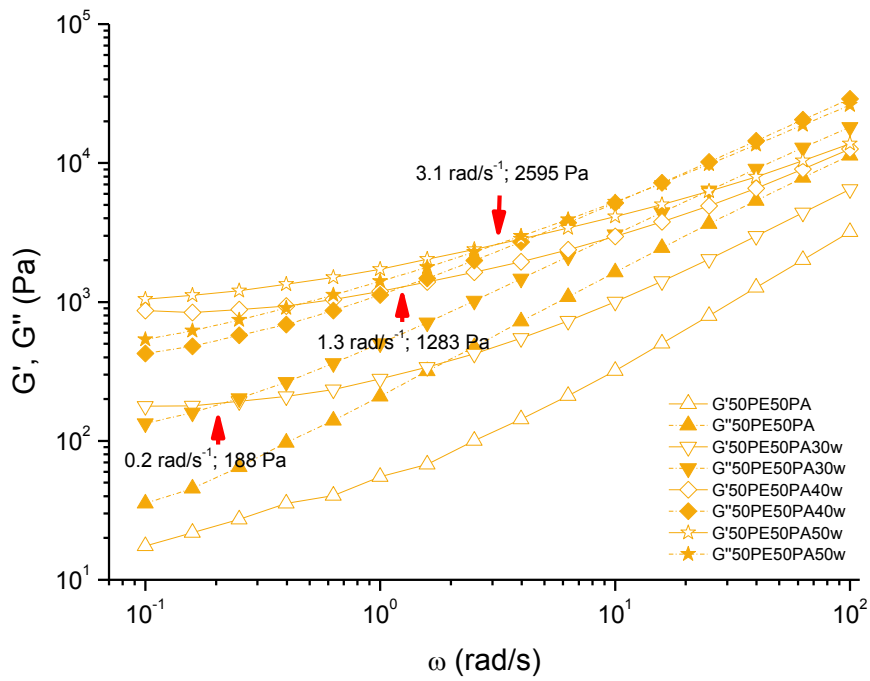


Figura 35.- Puntos de cruce para formulacións con proporción 50PE50PA.

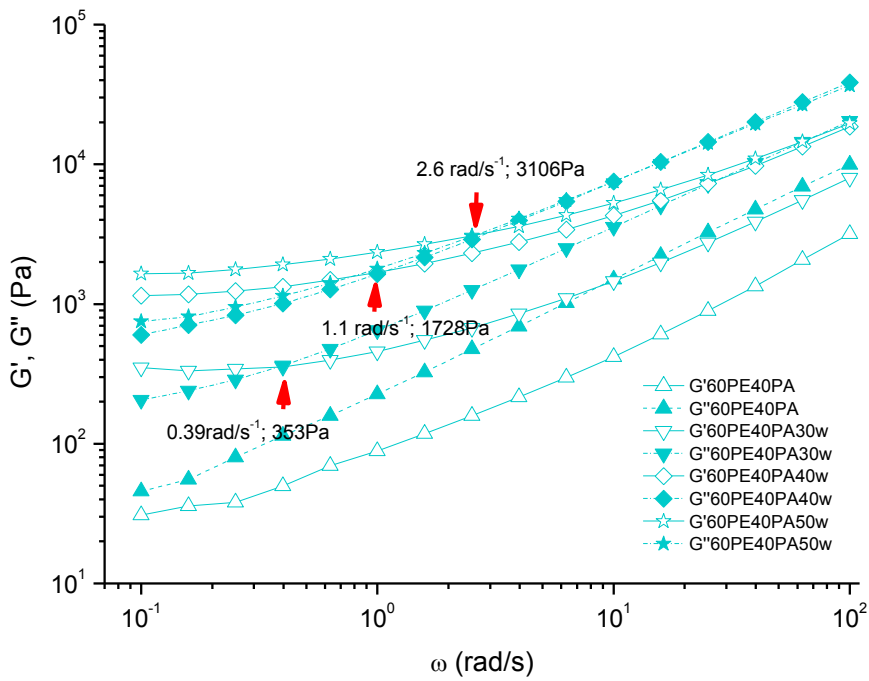


Figura 36.- Puntos de cruce para formulacións con proporción 60PE40PA.

Nomenclatura da mostra	ω_c / G_c (rad.s ⁻¹ /Pa)
60PE40PA30w	0.4 / 353
60PE40PA40w	1.1 / 1728
60PE40PA50w	2.6 / 3106
50PE50PA30w	0.2 / 188
50PE50PA40w	1.3 / 1283
50PE50PA50w	3.1 / 2595
40PE60PA30w	$G'' > G'$
40PE60PA40w	2.1 / 2574
40PE60PA50w	15.3 / 3650

Táboa 15.- Resume dos puntos de cruzamento (G_c) das curvas de G' e G'' e frecuencia á que intersectan (ω_c), para todos os compostos.

A resposta elástica nos compostos con alta cantidade de recheo indica que se formou unha densa rede percolada [12]. Unha rede máis densa podería incrementar os camiños condutores en compostos e, en teoría, mellorar a súa condutividade térmica [5].

Ao igual que ocorría na análise morfolóxica, en reoloxía obsérvase un comportamento diferente no caso dos compostos 40%PEAD/60%PA6/whiskers. Nos demais compostos, 60%PEAD/40%PA6/whiskers e 50%PEAD/50%PA6/whiskers, ambos con morfoloxía illa-mar e ambos con whiskers situados maioritariamente na fase continua do PEAD, o efecto do recheo obsérvase mesmo nas concentracións máis baixas (30% en peso) con un claro punto de cruce que indica o cambio de comportamento de líquido a sólido (percolación reolóxica). No caso das ratios 40%PEAD/60%PA6, a morfoloxía co-continua da mestura inmiscible cambia a morfoloxía case illa-mar coa adición de recheo nos compostos 40%PEAD/60%PA6/whiskers. Neste caso, as partículas de alúmina localízanse principalmente na fase dispersa, (agora constituída por PEAD), e só as fibras máis grandes poden incorporarse á fase continua de PA6. Xa que o recheo está localizado principalmente nos dominios PEAD, isto fai que sexa necesario unha maior cantidade de carga (a partir de 40% en peso) para observar un punto de cruzamento, probablemente debido á cantidade de fibras de gran tamaño que se incorporan á fase PA6. Por isto un 30% de carga non é suficiente para obter un comportamento de pseudo-sólido. Ademais, a partir dunha concentración do 40% aparece o comportamento sólido, como se pode ver nos puntos de cruzamento da Táboa 15, que

podería estar relacionado co feito de que os whiskers teñen máis compatibilidade coa PA6 (con carácter polar), de xeito que aqueles que chegan a interaccionar con esta fase contribúen dunha forma importante ao reforzo do composto.

Condutividade térmica

A difusividade térmica mostra unha tendencia alcista conforme se incrementa a porcentaxe de carga que se engade aos compostos (Figura 37). Os valores de difusividade entre os distintos mixtións coa mesma porcentaxe de carga son moi similares, igual que cando se utiliza como matriz única a PA6; so destacan os valores que ofrecen as formulacións de PEAD como matriz única con recheo de whiskers, principalmente con altas porcentaxes de carga

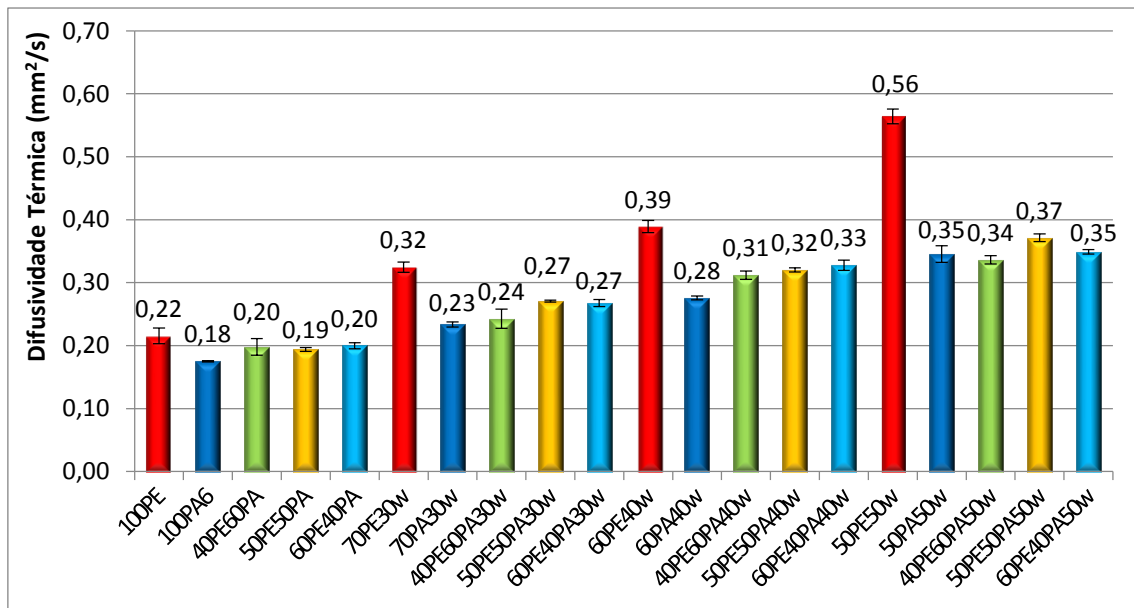


Figura 37.- Valores obtidos para a difusividade térmica de tódolos compostos.

Os valores da calor específica a presión constante mostran xenericamente un comportamento que tende a valores lixeiramente máis baixos en canto se produce un incremento das porcentaxes de carga engadida aos compostos, considerando a comparación dentro de cada serie de proporcións entre matrices poliméricas, como se pode ver na Figura 38.

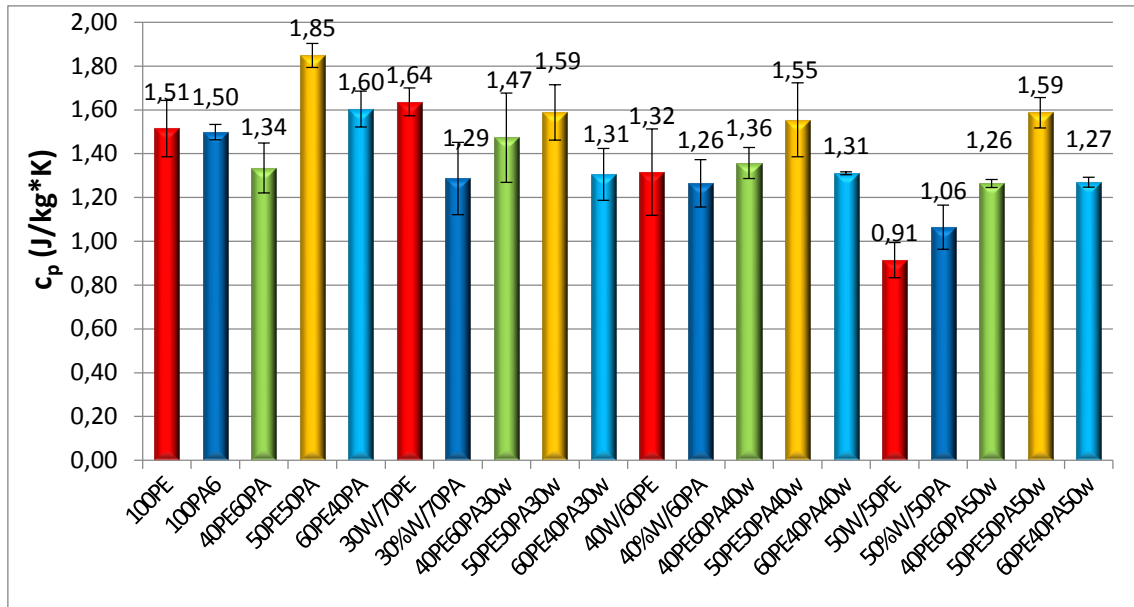


Figura 38.- Valores obtidos para a calor específica a presión constante de tódolos compostos.

A condutividade térmica dos compostos en función da cantidade de whiskers amósase nas Figuras 39 e 40. Os datos mostran un incremento da condutividade térmica coa cantidade de recheo. Os compostos con matriz simple de polietileno teñen unha maior condutividade que os formulados unicamente con poliamida. Aínda que os dous polímeros individualmente teñen valores de condutividade térmica semellantes, estudos anteriores realizados por Ares et al., (2014), apuntan a que o grao cristalino acadado polos compostos PEAD/whiskers podería explicar a condutividade térmica alcanzada con esta matriz [10].

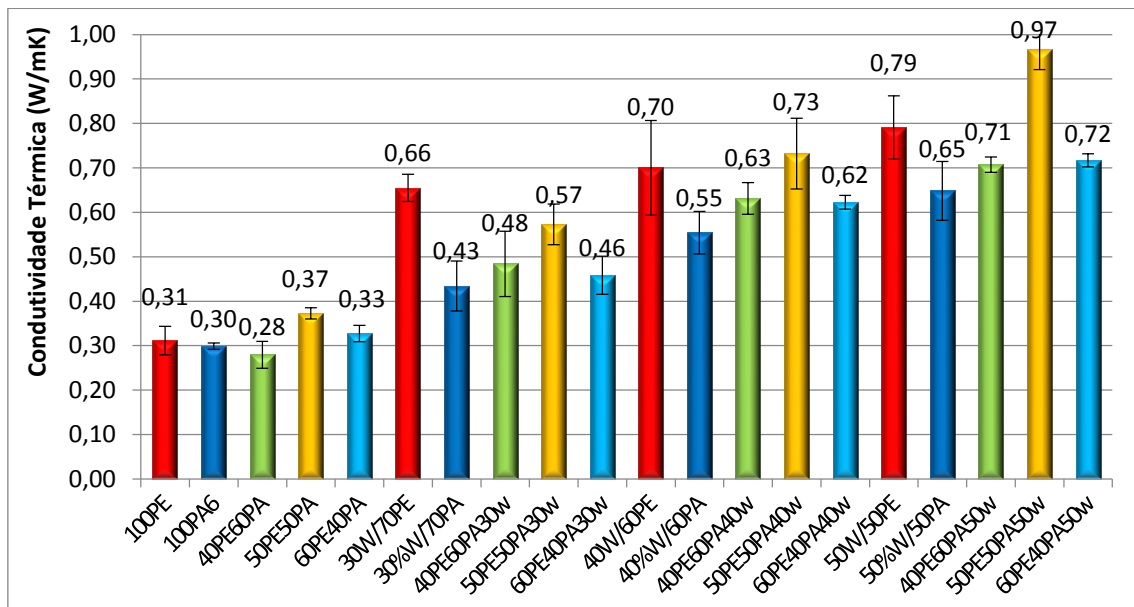


Figura 39.- Condutividade térmica para matrices e compostos.

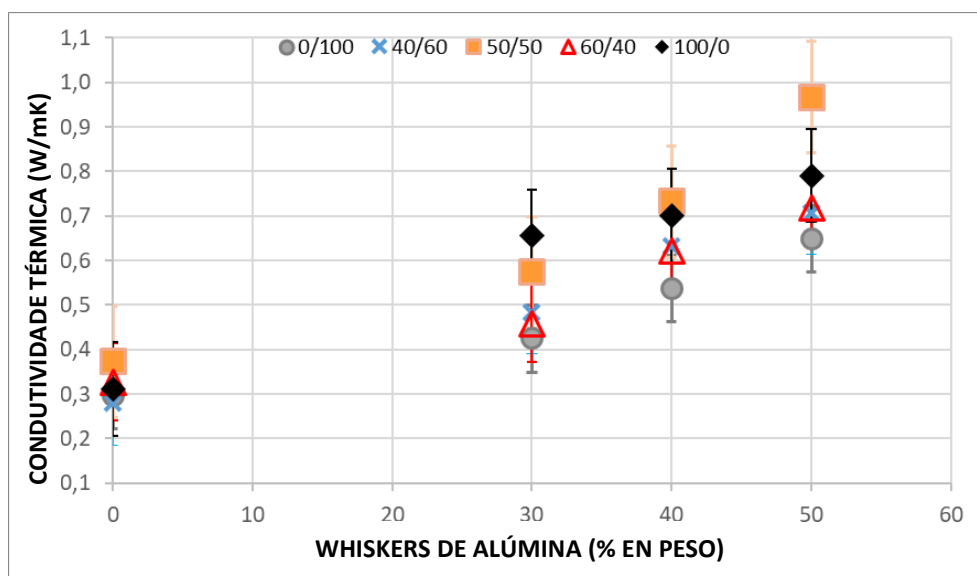


Figura 40.- Datos de condutividade térmica agrupados por % en peso dos compostos para comparación dos valores obtidos.

Cando os mixtións poliméricos inmiscibles son utilizados como matriz, os valores de condutividade térmica dependen das súas propiedades intrínsecas así como da morfoloxía da mestura e da cantidade de carga. Os compostos con ratios de matrices 40%PEAD/60%PA6 e 60%PEAD/40%PA6 mostran valores de condutividade térmica semellantes, e están entre as formulacións 100%PA6/whiskers (valores máis baixos) e as 100%PEAD/whiskers (valores máis altos).

Como se demostrou na análise morfolóxica, a incorporación de whiskers de alúmina en mesturas inmiscibles de 40PE60PA produciu un cambio morfolóxico cara a unha morfoloxía case illa-mar, onde o PEAD é agora a fase dispersa e que contén a maior parte de recheo. Tendo en conta que debido ao tamaño dos whiskers e á maior afinidade destes pola PA6 prodúcese a incorporación de parte do recheo á fase PA6, isto reduce a concentración efectiva de carga na fase PEAD polo que a rede condutora orixinada é pobre. Por iso os valores de condutividade térmica son máis baixos do esperado a pesar de que nestes compostos o PEAD amosa o maior grao cristalino entre as formulacións cun 30% de whiskers.

Os resultados reolóxicos mostran que nesta situación, coa carga restrinxida a dominios principalmente dispersos, a percolación reolóxica non se produce co 30% de recheo, e o punto de cruce non se observa até acadar o 40 wt. % de whiskers, probablemente debido á migración dunha cantidade suficiente de recheo á fase de poliamida. Logo é preciso un mínimo de 40% de recheo para obter un comportamento de sólido. A pesar da menor cantidade de carga presente na fase de poliamida (en

comparación coa fase de polietileno), esta contribúe de maneira importante ao reforzo do composto xa que ten máis compatibilidade coa PA6 (de carácter polar). Debido a este efecto, o valor do módulo no punto de cruce aumenta significativamente coa cantidade de whiskers, e mostra valores máis altos en comparación coas outras relacións de matrices (véxase a Táboa 15).

Os compostos con ratio de matrices 50%PEAD/50%PA6 mostran os valores máis altos de condutividade térmica. Neste caso, constitúese tamén unha morfoloxía illa-mar, pero a fase continua está constituída polo polietileno, que é onde se localiza a maior parte da carga. Como exemplo, para a mostra 50PE50PA50w, a cantidade efectiva de whiskers en polietileno será de aproximadamente 32,9 % en volume (66,7 % en peso) fronte a 29,0 % en volume (62,5 % en peso) para o composto 60PE40PA50w, con morfoloxía similar.

Os ensaios de determinación do grao cristalino das matrices poliméricas dos compostos, mostran a evolución deste parámetro co incremento da cantidade de carga introducida nas diferentes proporcións de mixtións poliméricos utilizados (Táboa 16).

Mostras	%CRISTALINIDADE_PEAD	%CRISTALINIDADE_PA6
70PE30w	69,9±0,6	-
70PA30w	-	34,0±0,2
60PE40PA30w	59,2±0,1	31,7±0,5
50PE50PA30w	61,3±1,0	29,9±0,9
40PE60PA30w	67,3±1,0	28,9±1,0
60PE40w	65,3±2,7	-
60PA40w	-	36,0±0,5
60PE40PA40w	62,0±0,7	27,7±0,7
50PE50PA40w	62,1±1,5	26,9±0,8
40PE60PA40w	61,9±1,3	28,7±0,3
50PE50w	57,5±0,8	-
50PA50w	-	36,3±0,4
60PE40PA50w	61,3±1,2	28,8±0,8
50PE50PA50w	63,4±2,0	28,7±0,4
40PE60PA50w	60,4±0,9	28,9±0,8

Táboa 16.- Grao de cristalinidade das formulacións con whiskers.

Nos compostos cargados con ratio 50%PEAD/50%PA6 o grao de cristalinidade do PEAD mantense invariable con recheo de 30% e 40% de whiskers, aumentando lixeiramente co 50% de carga. Cando analizamos o grao cristalino do PEAD nas ratios 60%PEAD/40%PA6, obsérvase que co 30% de carga hai unha diminución da cristalinidade respecto aos valores das outras formulacións. Pola contra, na proporción 40%PEAD/60%PA6 o valor máis alto de cristalinidade atópase cando o recheo supón o 30% do composto. De tódolos xeitos, as mínimas diferenzas no grao cristalino da fase PEAD atopadas entre os distintos compostos, non parecen suficientes para explicar variabilidade no comportamento da condutividade térmica, que parece estar máis influenciado polo resto de factores que determinan este parámetro.

Por iso, ademais das variacións na cristalinidade, a retención da carga na fase de polietileno, xunto co aumento da cantidade efectiva de carga na poliolefina, podería explicar o aumento da condutividade térmica cando os whiskers de alúmina están incluídos na matriz 50PE50PA respecto das outras ratios [13].

Tratamento de precizalla

Dado que o incremento de condutividade térmica acadado nos compostos cargados cunha porcentaxe de recheo do 30% foi discreto, e que a utilización de cantidades maiores implica tamén un incremento da viscosidade dos materiais (que pode comprometer a facilidade do seu procesado) así como o seu prezo, aplicouse o tratamento de precizalla sobre os materiais compostos como método alternativo para acadar valores de condutividade máis elevados.

Unha vez incorporados e mesturados tódolos compoñentes da formulación, aplicáronse ás mostras co 30% de carga tratamentos de precizalla, coa intención de favorecer a mobilidade da fase dispersa (fundamentalmente referido ás gotas de PA6 nas morfoloxías dos compostos 50PE50PA30w e 60PE40PA30w e á fase dispersa PEAD/whiskers nos compostos 40PE60PA30w) e inducir a súa coalescencia. Cizalláronse as mostras a baixa velocidade, e a una frecuencia de $0,4 \text{ s}^{-1}$ durante 300 segundos (mesmas condicións que as utilizadas no Capítulo anterior).

A morfoloxía das mesturas con ratio 60%PEAD/40%PA6 e os seus correspondentes compostos cun 30% de carga, antes e despois de seren sometidos a

cizalla a baixa velocidade, móstranse na Figura 41, como exemplo do efecto producido. Realizáronse medidas do diámetro das gotas da fase dispersa e calculáronse o seus respectivos diámetros promedio en volume e Índices de Polidispersidade (PDI) para os compostos de matriz con morfoloxía illa-mar (con ratios de matrices 60%PEAD/40%PA6 e 50%PEAD/50%PA6) tanto antes como unha vez sometidos a tratamento de cizalla. A análise destes datos permitiu determinar que o tamaño da fase dispersa incrementábase de maneira substancial, e a distribución de tamaños tende a unha distribución altamente polidispersa en ámbolos dous casos, aínda que nos compostos con ratio 50%PEAD/50%PA6 os tamaños foron maiores, e tamén a polidispersidade (Táboa 17).

MOSTRA	Sen precizalla	Precizalla a 0.4 s^{-1}
	Dv (μm)/PDI	Dv (μm)/PDI
50PE50PA30w	2.52/1.31	9.33/2.78
60PE40PA30w	1.35/1.25	5.90/1.89

Táboa 17.- Datos de diámetro promedio en volume e polidispersidade para os compostos con 30% de whiskers antes e despois da aplicación do tratamento de cizalla a baixa velocidade.

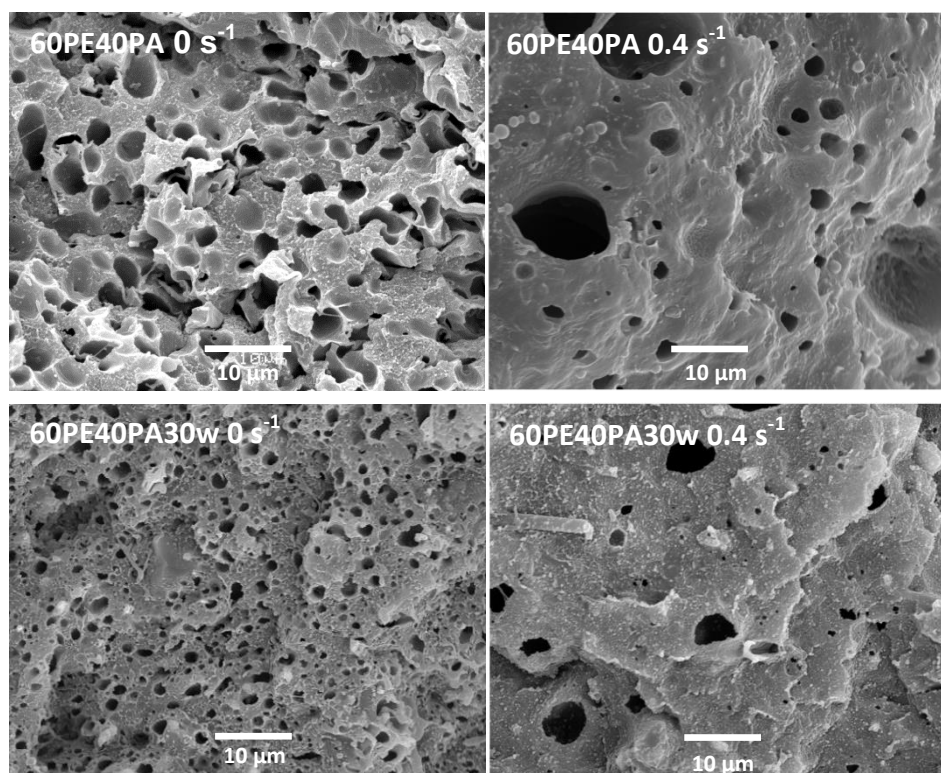


Figura 41.- Exemplo do efecto do tratamento de cizalla a baixa velocidade en formulacións 60PE40PA.

Esquemáticamente, represéntase na Figura 42 os cambios morfolóxicos esperados coa coalescencia nos compostos con morfoloxía illa-mar e fase continua constituída polo PEAD, e dicir, os compostos coas ratios 60%PEAD/40%PA6/whiskers e 50%PEAD/50%PA6/whiskers:

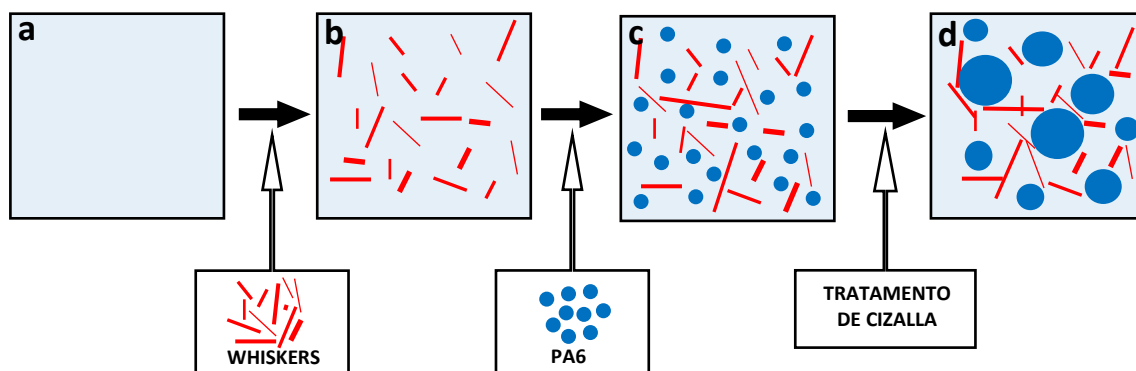


Figura 42.- Esquema da evolución morfolóxica na elaboración do composto e indución de coalescencia nas ratios 60%PEAD/40%PA6/whiskers e 50%PEAD/50%PA6/whiskers. a) Matriz de PEAD; b) Masterbatch PEAD/whiskers; c) Incorporación de PA6: composto con carga; d) efecto de precizalla.

Nas imaxes o fondo de cor celeste representa a matriz de PEAD, as esferas correspóndense coa fase PA6 e as figuras tipo “barras cortas” de cor vermella, aos whiskers de alúmina. No inicio da mestura de compoñentes elabórase unha masterbatch PE/Whiskers (sen PA6), na que a carga está distribuída uniformemente no sistema (Fig. 42b) debido ao efecto da cizalla a alta velocidade producida durante o 1º paso de extrusión. Posteriormente engádese a PA6 no segundo paso de extrusión, de maneira que forma unha fase dispersa con dominios de pequeno tamaño (Fig. 42c), (conforme se pode observar nas imaxes SEM previas). Pero ao someter esta morfoloxía a un proceso de precizalla a baixa velocidade, pódese inducir a coalescencia desta fase discontinua e orixinar esferas de PA6 de moito maior tamaño (Fig. 42d). Dado que a migración dos whiskers á fase dispersa é moi dificultosa, ben debido ao tamaño das partículas da carga, ben pola diferenza de viscosidades entre fase cargada e fase libre, en caso de producirse transferencia de whiskers esta sería en moi baixa cantidade, polo que este tratamento de cizalla podería inducir a un reordenamento do recheo na fase PE, e por iso favorecer a formación de maior número de camiños condutivos que redunda no incremento da condutividade térmica do composto [14].

No caso dos compostos con ratio de matrices 40%PEAD/60%PA6, partimos dunha morfoloxía co-continua cando só están presentes as matrices poliméricas, que pasa a constituír unha morfoloxía case illa-mar no caso dos compostos con recheo de whiskers, pero sendo aquí a fase continua a PA6 e a fase dispersa constituída por PEAD na que se atopa distribuído o recheo. O incremento da relación de viscosidades entre fases, PA6 (fase continua) e PEAD/w (fase dispersa), podería favorecer que o tratamento de cizalla provoque a mobilidade e “colisión” entre gotas de PEAD induciendo fenómenos de coalescencia, para modificar a morfoloxía do composto e xerar unha nova estrutura pseudo-continua con dominios de polietileno interconectados (Figura 43).

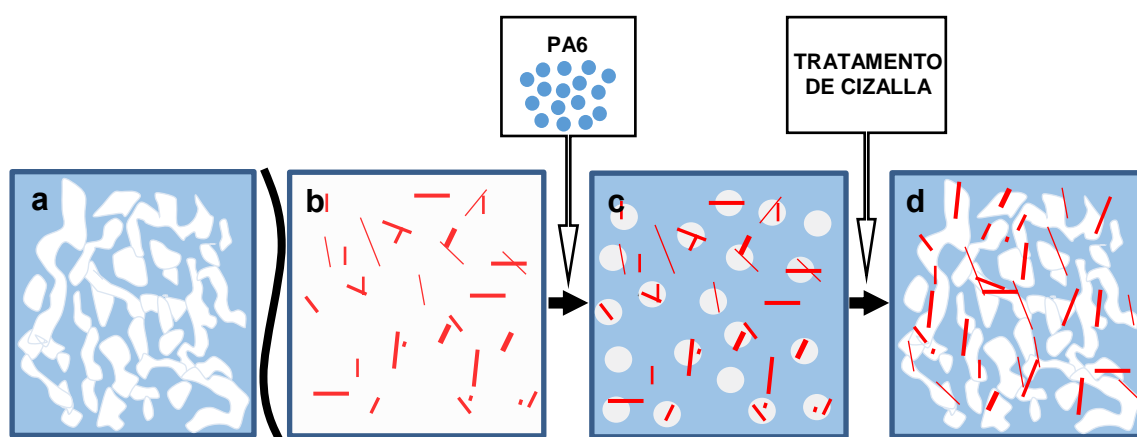


Figura 43.- Esquema da evolución da morfoloxía en compostos con ratio 40%PEAD/60%PA6: a) morfoloxía co-continua presente en mesturas sen carga; b) masterbatch PEAD/whiskers resultante de 1ª extrusión; c) morfoloxía illa-mar en compostos con carga despois de incorporación de PA6 en 2ª extrusión; d) reversión a morfoloxía co-continua pola aplicación de tratamento de cizalla.

Estas apreciacións vense avaladas polo comportamento reolóxico das mostras analizadas. Despois da coalescencia, as curvas dos módulos mostran valores máis altos e un punto de cruce ($6\text{rad/s}; 2327\text{Pa}$) que non aparece antes do tratamento de cizalla. A aparición deste punto de cruzamento está relacionado coa formación dunha rede reolóxica percolada, permitindo alongar os tempos de relaxación do polímero. Ocorre un incremento da rixidez e un cambio no comportamento de líquido a sólido no composto, producido pola formación dunha estrutura interconectada máis ríxida (fase PEAD/whiskers).

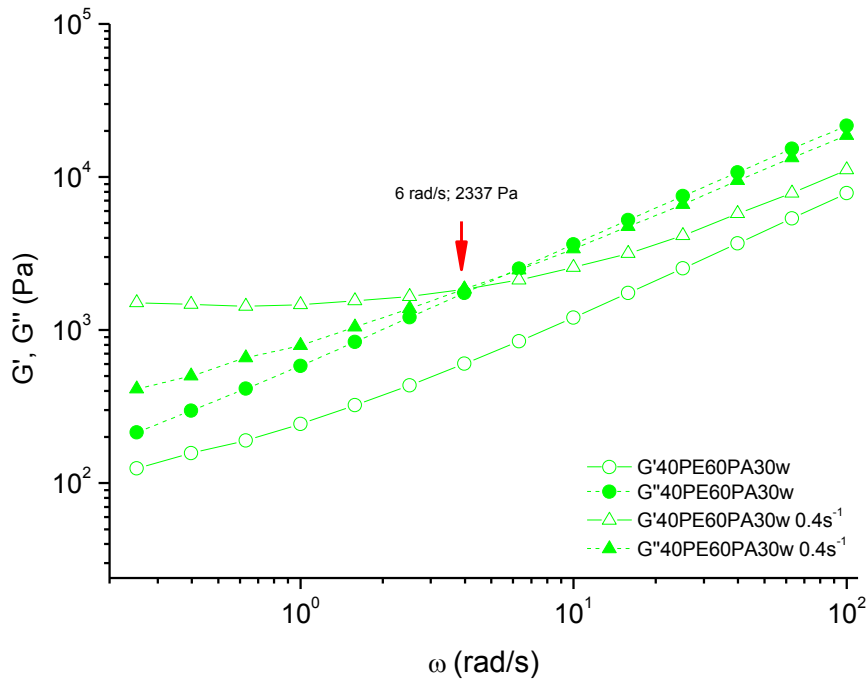


Figura 44.- Curvas G' e G'' vs. Frecuencia antes e despois do tratamento de cizalla a 0.4 s^{-1} . Móstrase o punto de cruce (despois de cizalla): $\omega c = 6 \text{ rad.s}^{-1}$; $G_c = 2337 \text{ Pa}$.

Respecto as propiedades de condución térmica, a difusividade térmica mantén os seus valores unha vez aplicado o tratamento de precizalla, excepto para a formulación 60PE40PA30w_CO, en cuxo caso hai un incremento importante do seu valor.

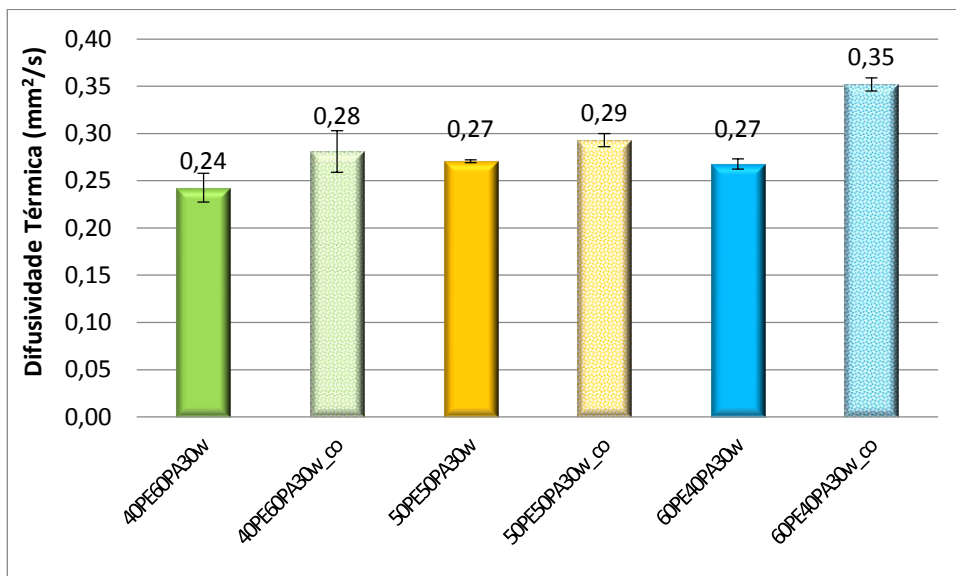


Figura 45.- Valores obtidos para a difusividade térmica dos compostos antes e despois do tratamento de precizalla

A calor específica a presión constante non varía de forma significativa cando se aplica o tratamento de precizalla aos compostos.

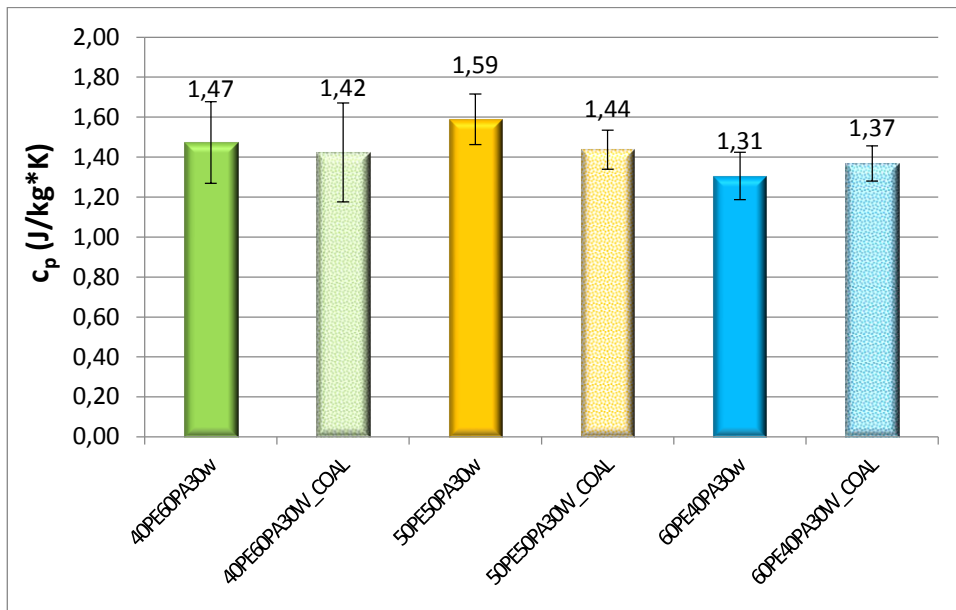


Figura 46.- Valores obtidos para a calor específica a presión constante dos compostos antes e despois do tratamento de precizalla.

Na Figura 47 móstrase a condutividade térmica dos materiais compostos antes e despois de seren sometidos a tratamento de precizalla. Os datos obtidos mostran que a condutividade térmica aumenta para os materiais 40PE60PA30w e 60PE40PA30w unha vez que se produce a coalescencia (incrementos do 12% e 38% respectivamente), pero para o composto 50PE50PA30w permanece practicamente nos mesmos niveis.

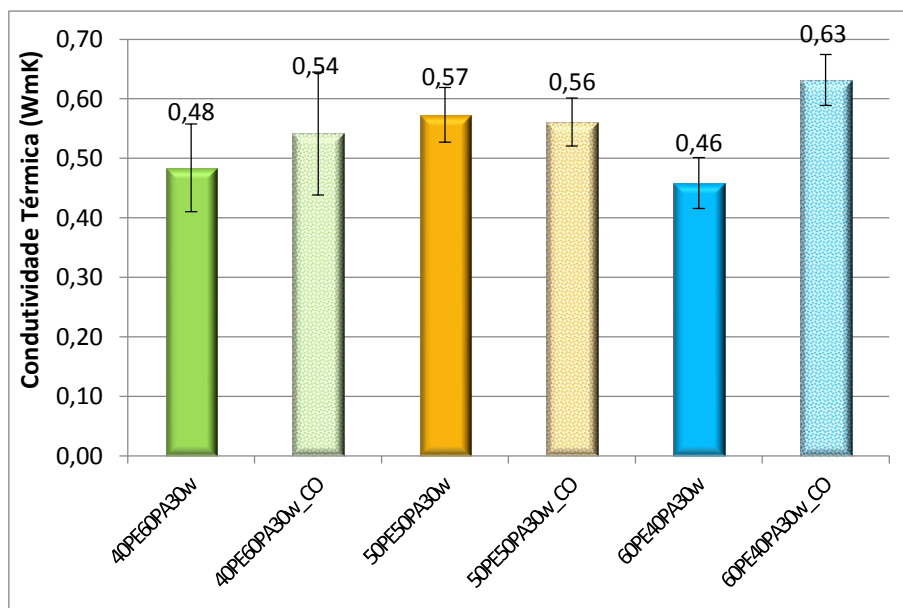


Figura 47.- Condutividade térmica para os compostos antes e despois do tratamento de precizalla.

En principio, o crecemento dos dominios dispersos inflúe positivamente no incremento da condutividade térmica, pero sen dúbida, xorden outros factores que explican que o comportamento final fronte a este parámetro sexa diferente no caso do composto 50PE50PA30w.

Como se describiu na morfoloxía, no caso dos compostos con morfoloxía illamar (60PE40PA30w e 50PE50PA30w) a coalescencia da fase dispersa (formada por PA6) pode inducir o desprazamento da carga situada na fase continua (formada por PE) e á súa reorganización. Pero tamén é necesario resaltar que se aprecia un valor do índice PDI na formulación 50PE50PA30w (indicativo da polidispersidade na distribución do diámetro promedio da fase dispersa) maior que para o caso da formulación 60PE40PA30w, e polo tanto esta heteroxeneidade nos tamaños dos dominios de PA6 poden ser a causa que evita que se produza o esperado fortalecemento da rede condutiva.

Por outra parte, a análise dos datos do grao cristalino acadados pola matriz de PEAD, mostran que so nos compostos con proporción 60PE40PA o tratamento de precizalla a baixa velocidade implica unha variación salientable, cun incremento de 8 puntos porcentuais. Este incremento vai en consonancia coa mellora apreciada nos valores de condutividade térmica. En canto aos outros compostos, as diferencias observadas na porcentaxe cristalina da fase de PEAD quedan dentro do rango dos valores de Desviación estándar calculados. Os valores medidos do grao cristalino da PA6 ademais de seren moi similares, posiblemente inflúan de maneira moi escasa pois a carga está situada preferentemente na outra fase polimérica.

Mostras	%CRISTALINIDADE_PEAD	%CRISTALINIDADE_PA6
40PE60PA30w	67,3±1,0	28,9±1,0
40PE60PA30w_co	65,9±0,8	25,3±0,1
50PE50PA30w	61,3±1,0	29,9±0,9
50PE50PA30w_co	62,1±1,3	31,8±0,8
60PE40PA30w	59,2±0,1	31,7±0,5
60PE40PA30w_co	67,3±1,3	27,1±0,7

Táboa 18.- Grao cristalino para PEAD e PA6 acadado nos compostos cun 30% de whiskers antes e despois do tratamento de precizalla a baixa velocidade. A afectación principal deste

parámetro refírese á matriz de PEAD, pois é nela na que se localizan primordialmente o recheo dos compostos.

Realizáronse tamén ensaios de relaxación, para tratar de explicar a diferenza no comportamento respecto á condutividade térmica. No caso do composto 60PE40PA30w unha vez producida a coalescencia, o comportamento é o esperado, cun espectro de relaxación máis lento; pero no caso do composto 50PE50PA30w non se aprecia unha tendencia clara, en contra do esperado, dado o incremento en tamaño das gotas da fase de PA6 (xa demostrado en microcopia SEM) (datos en Táboa 17), e a alta polidispersidade medida nesta morfoloxía podería provocar un efecto de compensación nos tempos de relaxación, polo que non hai variacións apreciables no parámetro global.

En canto ao composto 40PE60PA30w aínda que tamén se produciron cambios morfolóxicos debidos ao tratamento de precizalla, estes foron completamente diferentes: neste caso partimos dunha morfoloxía illa-mar onde a fase continua é a PA6 e a fase dispersa está constituída por PEAD e a maior parte de whiskers (xa que unha pequena parte deles poido pasar á fase PA6 por razón de tamaño). Antes da precizalla, a rede condutiva desenvolvida nesta morfoloxía é pobre e os datos reolóxicos, mostran un comportamento pseudo-líquido, que confirma que non houbo percolación reolóxica nin unha incorporación importante dos whiskers á fase PA6. Unha vez aplicada a precizalla prodúcese a coalescencia das gotas de PEAD con whiskers, que orixina unha nova morfoloxía (con estes dominios interconectados) de tipo co-continua; o PEAD está encapsulando os whiskers de alumina. Neste caso o efecto da coalescencia é menor, xa que a maior viscosidade das gotas da fase dispersa (constituída agora por PEAD e carga) podería dificultar o proceso mesmo de colisión e fusión de gotas.

En conclusión, a coalescencia pode mellorar a condutividade térmica dos compostos, dependendo da morfoloxía xerada despois do proceso de cizalla a baixa velocidade. No caso da formulación 60PE40PA30w a reorganización da rede condutiva inducida pola aparición de dominios dispersos de maior tamaño e cun índice PDI moderado, xunto cun aumento no grao cristalino da matriz de PEAD, incrementa

a condutividade térmica máis que no resto de formulacións. No caso do composto 40PE60PA30w, a mellora apreciada relaciónase coa xeración dunha estrutura interconectada dos dominios de PEAD ricos en whiskers, onde o grao de cristalinidade se mantén en valores próximos ao composto sen cizallar a baixa velocidade . E nos compostos 50PE50PA30w, a mínima variación dos valores de condutividade térmica medidos está relacionada co efecto de compensación que exerce o incremento da heteroxenidade (maior índice PDI) sobre o efecto do incremento do tamaño da fase dispersa.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Sanada, Y. Tada, and Y. Shindo, "Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers," *Compos. Part A*, vol. 40, pp. 724–730.
- [2] C. L. Choy, "Thermal conductivity of polymers," *Polymer (Guildf)*, vol. 18, no. 10, pp. 984–1004, Oct. 1977.
- [3] X. Sui *et al.*, "Epoxy Composites with Added Aluminum with Binary Particle Size Distribution for Enhanced Dielectric Properties and Thermal Conductivity," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 11, pp. 5974–5984, 2016.
- [4] D. L. Zhang *et al.*, "High thermal conductivity and excellent electrical insulation performance in double-percolated three-phase polymer nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 144, pp. 36–42, 2017.
- [5] T. M. L. Dang, C.-Y. Kim, Y. Zhang, J.-F. Yang, T. Masaki, and D.-H. Yoon, "Enhanced thermal conductivity of polymer composites via hybrid fillers of anisotropic aluminum nitride whiskers and isotropic spheres," *Compos. Part B Eng.*, vol. 114, pp. 237–246, Apr. 2017.
- [6] M. M. Rueda *et al.*, "Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 66, pp. 22–53, Mar. 2017.
- [7] Y. Zhao, Z. Zhai, and D. Drummer, "Thermal Conductivity of Aluminosilicate- and Aluminum Oxide-Filled Thermosets for Injection Molding: Effect of Filler Content, Filler Size and Filler Geometry," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 4, p. 457, Apr. 2018.
- [8] M. Salzano De Luna and G. Filippone, "Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends - Challenges and opportunities," *Eur. Polym. J.*, vol. 79, pp. 198–218, 2016.
- [9] A. Ares *et al.*, "Alumina Whisker Selection to Design Fiber-Reinforced Polyethylene Composites," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 53, no. 11, pp. 1119–1130, 2014.
- [10] A. Ares *et al.*, "Effects of silane functionalization of alumina whiskers on high-density polyethylene composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 25, pp. 3141–3151, 2014.

-
- [11] M. J. Abad *et al.*, “Rheology and thermal behavior of polyamide reinforced with alumina whiskers,” *Polym. Compos.*, vol. 33, no. 12, pp. 2207–2217, Dec. 2012.
- [12] J. Jyoti, B. P. Singh, S. Rajput, V. N. Singh, and S. R. Dhakate, “Detailed dynamic rheological studies of multiwall carbon nanotube-reinforced acrylonitrile butadiene styrene composite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 2643–2652, 2016.
- [13] S. Zhou, W. E. I. Luo, H. Zou, M. Liang, and S. Li, “Enhanced thermal conductivity of polyamide 6/polypropylene (PA6/PP) immiscible blends with high loadings of graphite,” *J. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 327–337, 2016.
- [14] H. Xu, H. Zhou, X. Chen, and Y. Liu, “High thermal conductive composites based on flake graphite filled in a partial compatible polyamide 6/polypropylene,” *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 57, no. 5, pp. 644–655, Sep. 2015.

Capítulo 3

CAPÍTULO 3

COMPOSTOS POLIMÉRICOS REFORZADOS CON RECHEOS HÍBRIDOS. EFECTO DO PROCESADO

Nun intento de mellorar a condutividade térmica dos compostos obtida ata o momento, neste capítulo introducíronse recheos híbridos (dúas clases de recheos: nanopartículas de α -alúmina e whiskers de α -alúmina (diferentes en forma, tamaño e método de síntese), nas mesturas inmiscibles de matrices poliméricas formuladas. Ademais avalíouse a influencia da secuencia de incorporación dos dous recheos nas propiedades finais. O obxectivo é a procura do efecto sinérxico entre ambas cargas e conseguir un aumento na condutividade térmica [1] [2] [3] [4]. A concentración total de recheo híbrido foi dun 30% en peso sobre o total da formulación. Escolleuse esta concentración porque en estudos previos observouse que a partir desta porcentaxe incrementábase substancialmente a condutividade térmica das matrices poliméricas e o mesmo tempo, os materiais cun 30% de alúmina eran facilmente procesables (tanto por extrusión como por inxección). A maiores, os datos obtidos poden ser comparados cos resultados mostrados nos capítulos anteriores, incluíndo os acadados no estudo da influencia do tratamento de precizalla na condutividade térmica.

A preparación destes compostos consistiu nun proceso con dous pasos de extrusión, seguindo as distintas estratexias que se explican a continuación:

- 1.- Prepárase por extrusión unha masterbatch de PEAD/whiskers e outra masterbatch PA6/nanoalúmina, que nun segundo paso de extrusión mestúranse entre si: **Nomenclatura h1.**
- 2.- As nanopartículas de recheo incorpóranse no segundo paso de extrusión ao mesmo tempo que se engade a PA6, á previamente fabricada masterbatch de PEAD/whiskers: **Nomenclatura h2.**
- 3.- Fabricase unha masterbatch de PEAD/whiskers/nanoalúmina e nun segundo paso de extrusión engádese a PA6: **Nomenclatura h3.**

Co obxectivo de avaliar o efecto sinérxico da utilización dos recheos híbridos, preparáronse tamén compostos cun 30% en peso de nanopartículas de alúmina introducidas na matriz de PEAD: **Nomenclatura n.** Deste xeito avaliáronse as propiedades macroscópicas acadadas polos nanocompostos e comparáronse coas

obtidas polos compostos só con whiskers e tamén coas novas formulacións con recheos híbridos

Nas diferentes formulacións dos compostos con recheos híbridos, a cantidade de nanoalúmina incorporada mantívose sempre constante no 5% en volume. As formulacións dos compostos estudados é a súa nomenclatura, son recollidas na Táboa 19.

Nomenclatura das mostras	PEAD wt%	PA6 wt%	Whiskers wt%	nanoAl wt%	Whiskers vol.%	nanoAl vol%
60PE40PA30w	42	28	30	-	10,1	-
50PE50PA30w	35	35	30	-	10,2	-
40PE60PA30w	28	42	30	-	10,4	-
60PE40PAh1	42	28	15,8	14,2	5,1	5,0
50PE50PAh1	35	35	16,0	14,0	5,2	5,0
40PE60PAh1	28	42	16,2	13,8	5,4	5,0
60PE40PAh2	42	28	15,8	14,2	5,1	5,0
50PE50PAh2	35	35	16,0	14,0	5,2	5,0
40PE60PAh2	28	42	16,2	13,8	5,4	5,0
60PE40PAh3	42	28	15,8	14,2	5,1	5,0
50PE50PAh3	35	35	16,0	14,0	5,2	5,0
40PE60PAh3	28	42	16,2	13,8	5,4	5,0
60PE40PA30n	42	28	-	30	-	10,6
50PE50PA30n	35	35	-	30	-	10,8
40PE60PA30n	28	42	-	30	-	10,9

Táboa 19.- Nomenclatura utilizada e composición das formulacións estudadas.

Análise morfolóxica

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM e FESEM) obtivéronse as micrografías correspondentes á morfoloxía dos compostos. Previamente, tal e como se describiu na sección de materiais e métodos, as mostras foron criofracturadas e mergulladas nun disolvente específico para extraer a fase dispersa. A partir das imaxes obtidas, mediuse o diámetro promedio en volume da fase dispersa, así como o índice de polidispersidade do conxunto das medidas. As micrografías correspondentes ás mesturas poliméricas sen carga 50PE50PA e 60PE40PA e aos seus compostos respectivos cun 30% de un único recheo (ben whiskers ou ben nanoalúmina) móstranse na Figura 48.

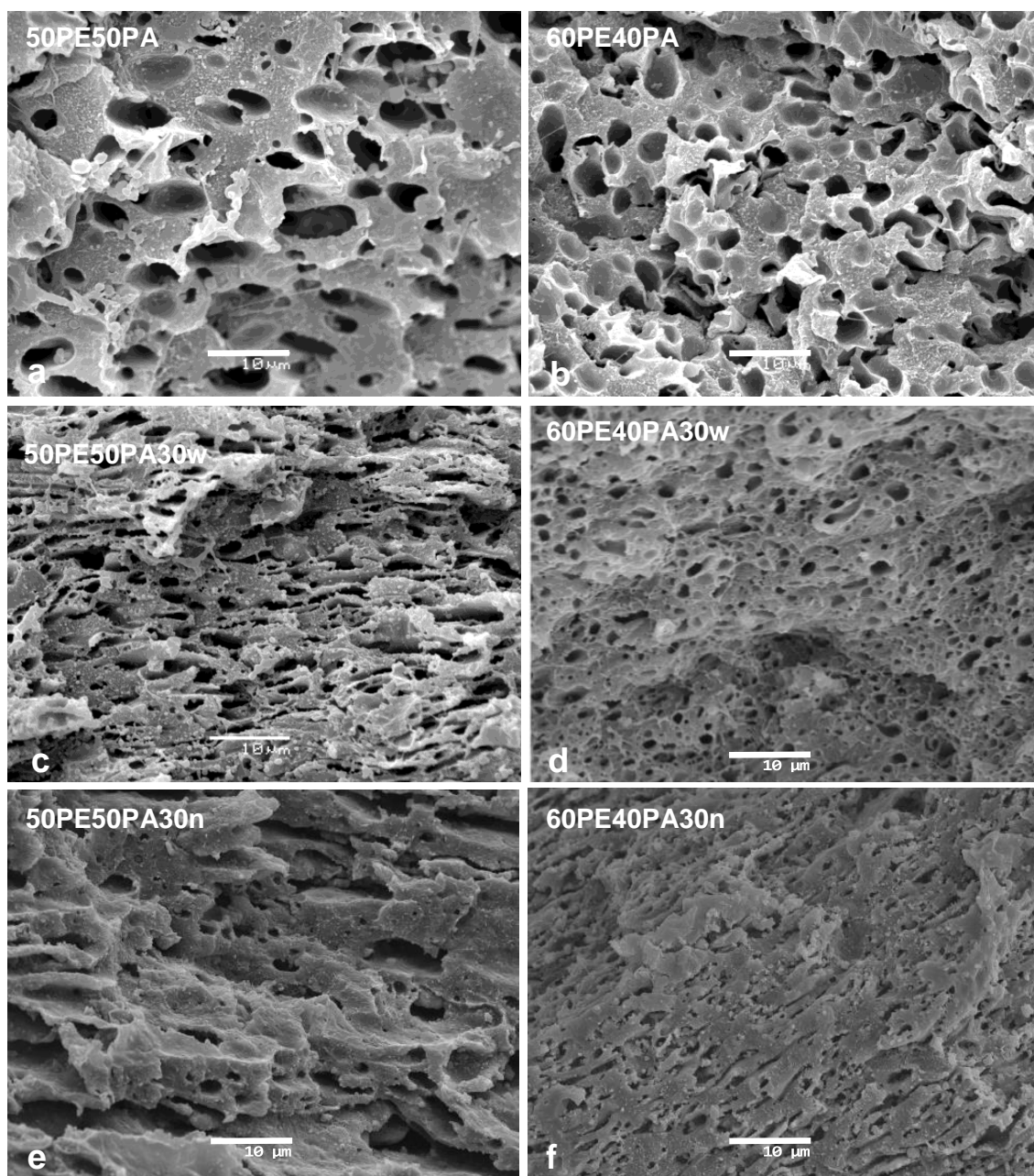


Figura 48. Micrografías SEM (X2000) das mesturas de matrices poliméricas en proporción 50PE50PA6 (a), 60PE40PA6 (b) e compostos correspondentes co 30% de nanoalúmina (c), (d) e co 30% whiskers (e), (f) (despois do proceso de etching con ác. fórmico durante 180 min).

Tanto as mesturas 50PE50PA e 60PE40PA (Figuras 48a e 48b) como os compostos 50PE50PA30w e 60PE40PA30w (Figuras 48c e 48d) presentan morfoloxía illa-mar, que xa quedou patente no capítulo anterior, onde o PEAD é a fase continua e a PA6 a fase dispersa. Esta mesma morfoloxía pódese apreciar tamén no caso das formulacións 50PE50PA30n e 60PE40PA30n (Figuras 48e e 48f) nas que, igual que ocorría nos compostos formulados con whiskers, obsérvase unha diminución do diámetro promedio en volume (Táboa 20), respecto ás formulacións sen carga.

Esta diminución pode ser relacionada co descenso na relación de viscosidades (p) entre as matrices poliméricas con e sen carga, recollida tamén na Táboa 20, que favorece a diminución no tamaño dos dominios da fase dispersa. Lembremos que o cálculo da relación de viscosidades realízase a partir dos datos obtidos nos ensaios reolóxicos (ensaios dinámicos, considerando o valor de viscosidade a 100s^{-1}) das respectivas fases dos compostos antes de seren mesturadas no segundo proceso de extrusión.

Mostras	Dv (μm)/PDI	Relación viscosidades (p) (235°C e 100 s^{-1})
50PE50PA	4.00 / 1.26	$\eta_{\text{PA}}/\eta_{\text{PE}} = 0,58$
60PE40PA	3.16 / 1.14	$\eta_{\text{PA}}/\eta_{\text{PE}} = 0,58$
50PE50PA30w	2,52 / 1,31	$\eta_{\text{PA}}/\eta_{\text{PEw}} = 0,30$
60PE40PA30w	1,35 / 1,25	$\eta_{\text{PA}}/\eta_{\text{PEw}} = 0,35$
50PE50PA30n	3,40 / 1,73	$\eta_{\text{PA}}/\eta_{\text{PEn}} = 0,16$
60PE40PA30n	1,97 / 1,68	$\eta_{\text{PA}}/\eta_{\text{PEn}} = 0,19$

Táboa 20.- Diámetros promedio en volume, Índices de polidispersidade e relación de viscosidades para os distintos compostos.

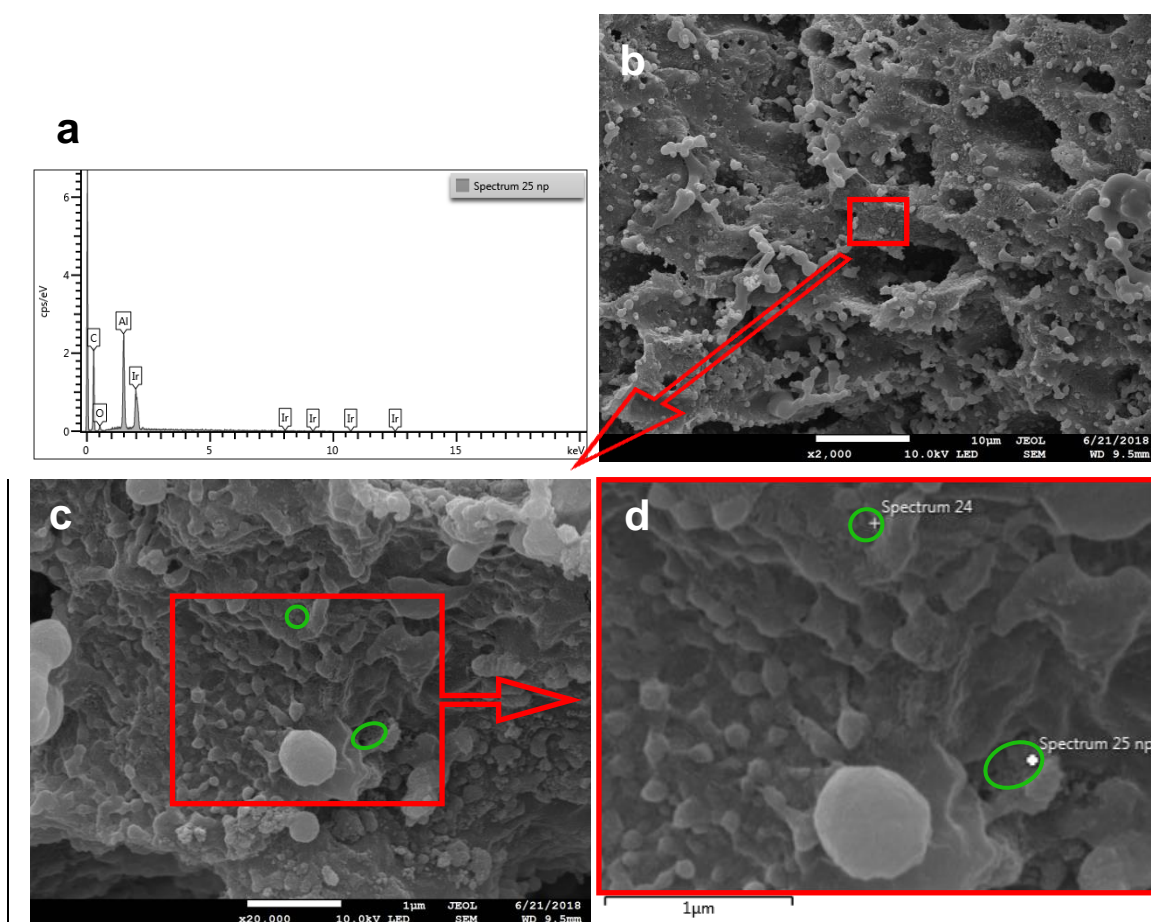


Figura 49. Micrografías FESEM de 50PE50PA30n: a) análise EDS para spectrum 25; b) x2000; c) x20000; d) x40000. As marcas identifican a presenza de aglomerados de nanoalúmina.

Despois do proceso de extrusión as nanopartículas tenden a formar pequenos aglomerados; nas imaxes das Figuras 49 e 50 pódese ver a estrutura das nanopartículas e os seus aglomerados, tanto en nanocompostos con ratio 50%PEAD/50%PA6 como con ratio 60%PEAD/40%PA6. É probable que a tendencia a aglomerar na matriz de polietileno provoque que a maioría de nanopartículas permanezan nesta fase e non migren a poliamida 6 aínda que a priori, polo seu carácter polar, terían unha maior afinidade coa PA6. En cada figura inclúese a gráfica resultante da análise EDS (Energy Dispersion X-ray Spectrometry) realizada durante a obtención das micrografías FESEM a 40000 aumentos, que confirma a presenza de α -alúmina nos puntos sinalados.

Cando se engade a carga híbrida (h1, h2 e h3) a estas mesmas ratios de PEAD/PA6 obtéñense tamén compostos con morfoloxía illa-mar, onde a PA6 segue a ser a fase dispersa.

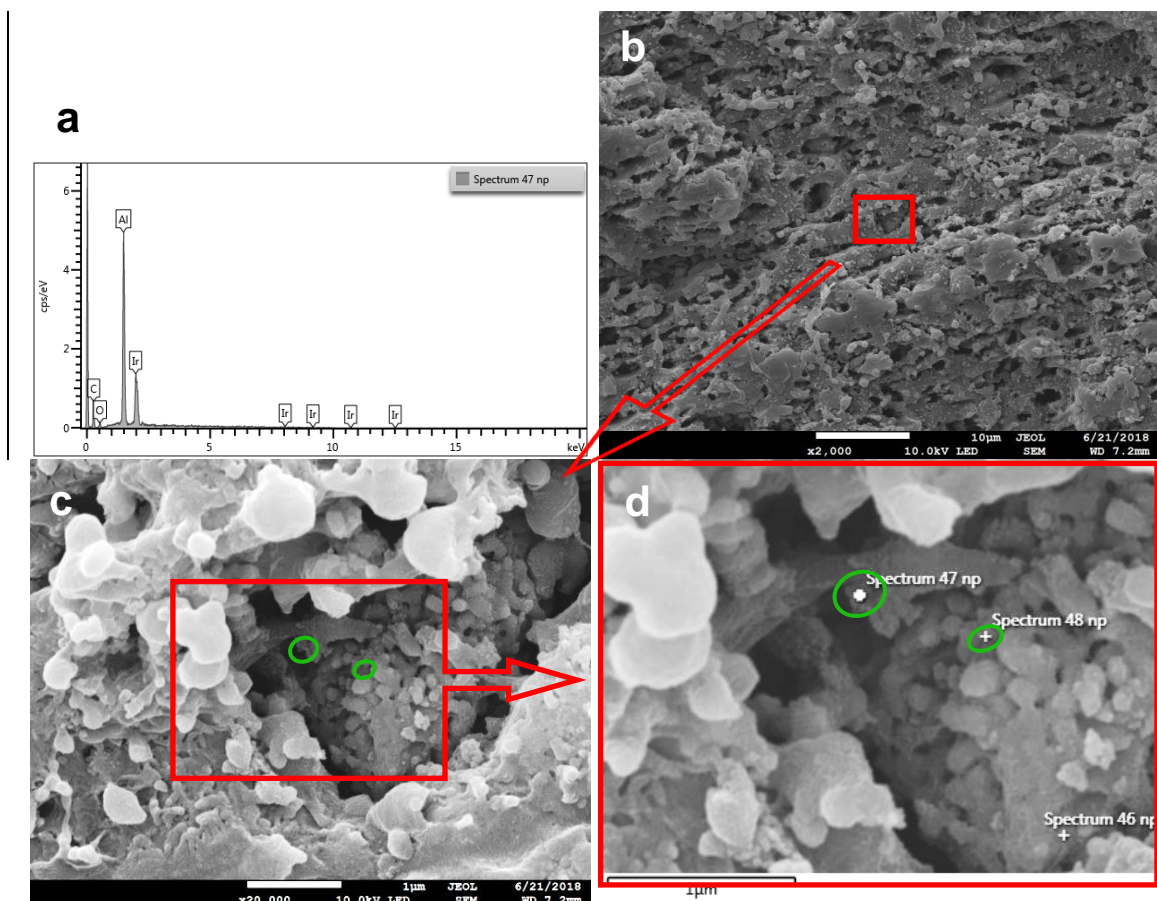


Figura 50. Micrografías FESEM de 60PE40PA30n a) análise EDS para spectrum 47; b) x2000; c) x20000; d) x40000;. As marcas verdes identifican a presenza de aglomerados de nanoalúmina.

Co método h1, en ámbolos dous casos, pódense identificar as fibras de alumina na fase continua (Figura 51), sendo máis difícil atopar nanopartículas, polo que se pode concluír que a maior parte destas permanecen na fase dispersa (poliamida) que foi extraída co disolvente. O tamaño medio dos dominios de poliamida, así como a polidispersidade, aumentan de forma salientable coa ratio 50%PEAD/50%PA6 (5,00/1,83) con respecto ás mesturas sen recheo ou con un único recheo, mentres que na ratio 60%PEAD/40%PA6 (0,86/1,25) hai unha diminución de tamaño (Táboa 21).

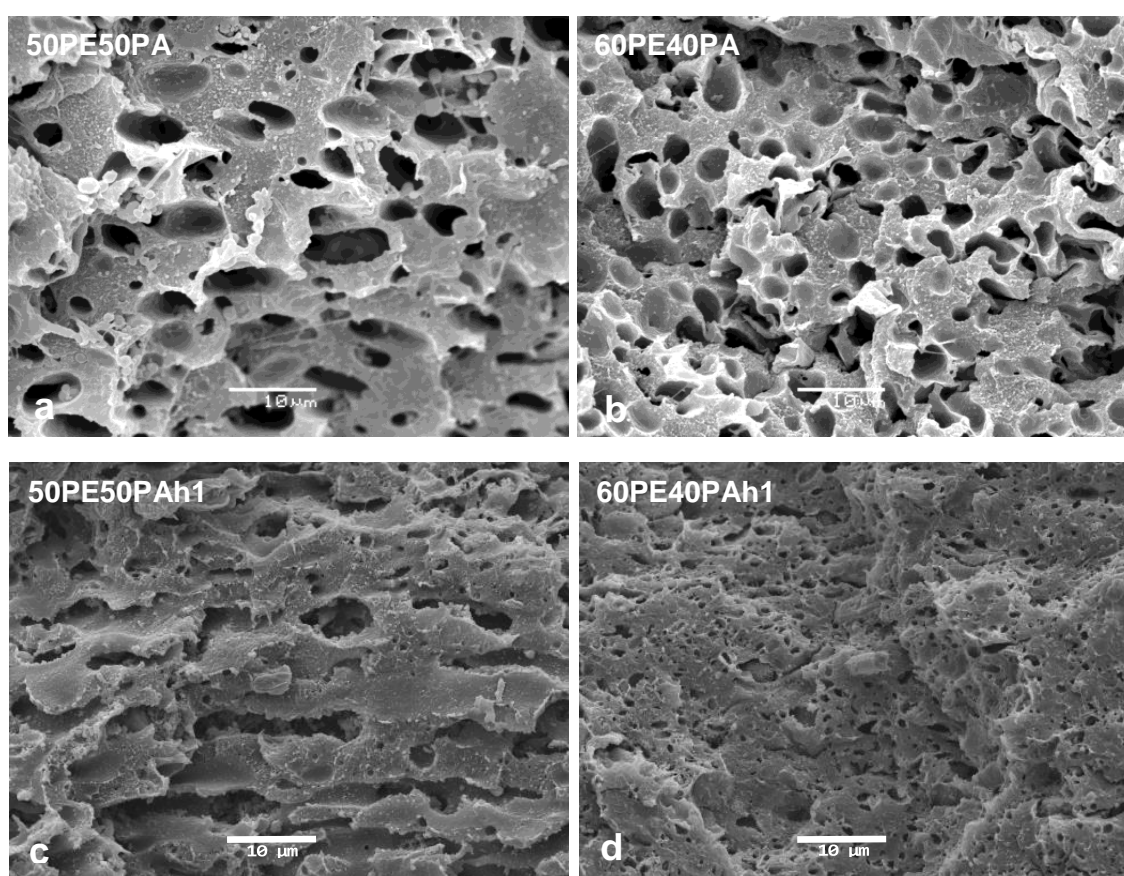


Figura 51. Micrografías SEM (X2000) das mesturas de matrices e compostos con carga híbrida en proporcións de matrices 50PE50PA e 60PE40PA respectivamente, (despois do proceso de etching con ácido fórmico durante 180 min.): (a), (b) mesturas de matrices; (c), (d) método h1.

En ámbolos dous compostos prodúcese un gran incremento na relación de viscosidades (agora de 1,59 para 50PE50PAh1 e 2,64 para 60PE40PAh1) respecto ao resto de formulacións debido á viscosidade da fase de poliamida, agora moi cargada coas nanopartículas (fase dispersa nos compostos con morfoloxía illa-mar). Como se explicou no capítulo 1, cando a relación de viscosidades acada valores superiores a 1 ($p > 1$) anticipa que é máis difícil a deformación e rotura dos dominios da fase dispersa,

polo que cabería esperar un maior tamaño dos dominios desta fase. Pero isto non se cumpre para a formulación 60PE40PAh1, onde o tamaño dos dominios da fase dispersa resulta ser o máis pequeno de todos os compostos formulados, contrariamente ao esperado se só atendemos ao valor do parámetro p e ao modelo de Paul e Barlow [5]. Hai que ter en conta que este é un modelo simple que non considera a complexidade do sistema estudado nin o comportamento viscoelástico das matrices poliméricas (pois o modelo teórico está deseñado para un comportamento newtoniano de matrices non cargadas).

Mostra	Dv (μm)/PDI	Relación viscosidades (p) (235°C e 100 s ⁻¹)
50PE50PA	4,00 / 1,26	$\eta_{PA}/\eta_{PE} = 0,58$
60PE40PA	3,16 / 1,14	$\eta_{PA}/\eta_{PE} = 0,58$
50PE50PA30w	2,52 / 1,31	$\eta_{PA}/\eta_{PEw} = 0,30$
60PE40PA30w	1,35 / 1,25	$\eta_{PA}/\eta_{PEw} = 0,35$
50PE50PAh1	5,00 / 1,83	$\eta_{PAh}/\eta_{PEw} = 1,59$
60PE40PAh1	0,86 / 1,25	$\eta_{PAh}/\eta_{PEw} = 2,64$
50PE50PAh2	1,40 / 1,40	$\eta_{PA}/\eta_{PEw} = 0,35$
60PE40PAh2	2,88 / 1,74	$\eta_{PA}/\eta_{PEw} = 0,39$
50PE50PAh3	2,34 / 1,65	$\eta_{PA}/\eta_{PEw/n} = 0,23$
60PE40PAh3	1,67 / 1,50	$\eta_{PA}/\eta_{PEw/n} = 0,31$
50PE50PA30n	3,40 / 1,73	$\eta_{PA}/\eta_{PEN} = 0,16$
60PE40PA30n	1,97 / 1,68	$\eta_{PA}/\eta_{PEN} = 0,19$

Táboa 21.- Diámetros promedio en volume, Índices de Polidispersidade e relación de viscosidades para os distintos compostos con ratio de matrices 50%PEAD/50%PA6 e 60%PEAD/40%PA6 .

Cando se preparan os compostos mediante o método h2 (Figura 52 e Táboa 21) mantense a morfoloxía illa-mar. Nas micrografías da Figura 52, obsérvanse claramente fibras de alúmina de diferentes tamaños na fase continua de polietileno. A diferencia coas micrografías dos compostos h1, neste caso obsérvanse nanopartículas agrupadas en aglomerados e distribuídas aleatoriamente na matriz continua. Os diámetros medidos de fase dispersa de poliamida, son menores con respecto ás mesturas sen carga, tanto na ratio 50%PEAD/50%PA6 como na 60%PEAD/40%PA6,

coincidindo coa tendencia que predí o valor da relación de viscosidades entre fases, aínda que neste cálculo para os compostos h2 non se ten en conta o efecto do nanorecheo na viscosidade das matrices, xa que se incorpora no segundo paso de extrusión ao mesmo tempo que a PA6.

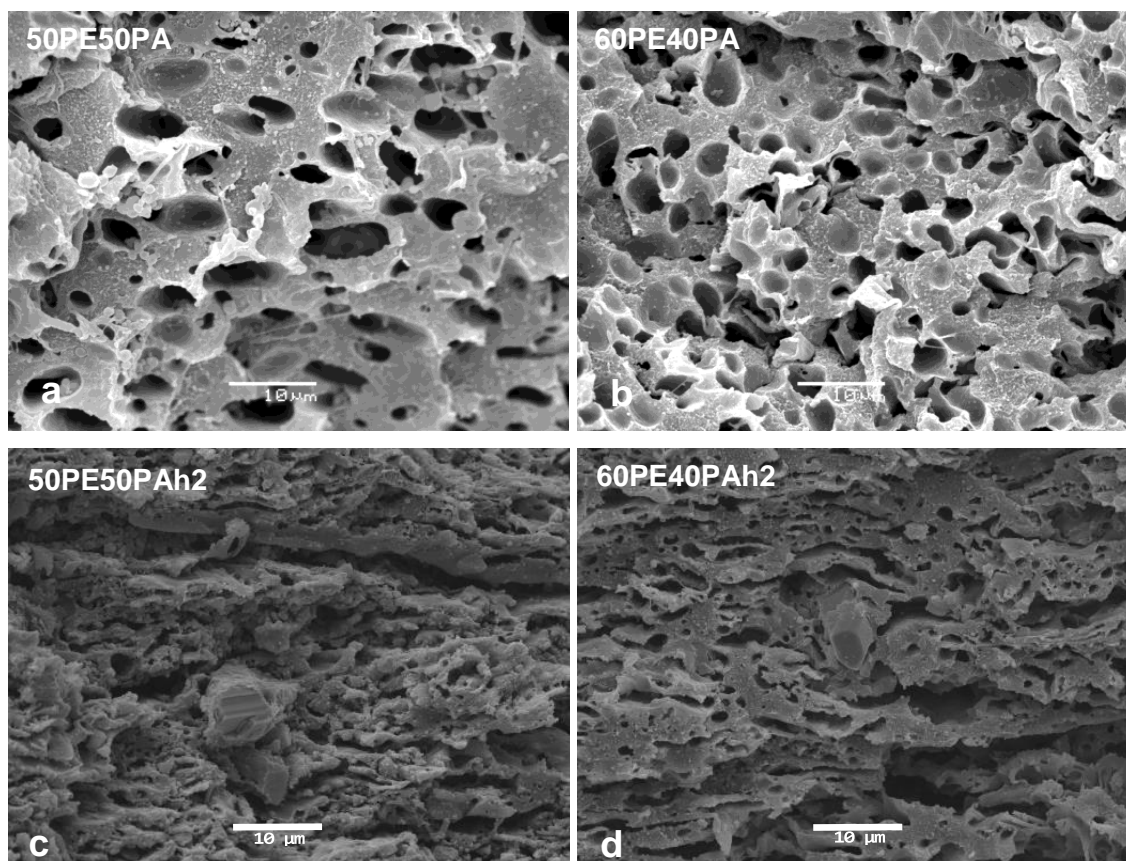


Figura 52. Micrografías SEM (X2000) das mesturas de matrices e compostos con carga híbrida en proporcións de matrices 50PE50PA e 60PE40PA respectivamente, (despois do proceso de etching con ác. fórmico durante 180 min.): (a), (b) mesturas de matrices; (c), (d) método h2

As micrografías da Figura 53 mostran a morfoloxía illa-mar obtida nos compostos procesados segundo o método h3. Ademais dos whiskers de alúmina claramente visibles na matriz de polietileno, pódese observar un incremento no número de aglomerados de nanopartículas de alúmina, debido a que neste caso, os dous recheos foron incorporados na masterbatch de polietileno. Neste caso, o tamaño medio dos dominios da fase dispersa (PA6) (Táboa 21), diminuíu respecto dos tamaños obtidos nos compostos con mestura das matrices inmiscibles e sen recheo, e son moi similares aos acadados coa utilización exclusiva de whiskers como carga.

Respecto dos valores da polidispersidade, teñen a mesma tendencia que os calculados para ás mesturas sen carga. Dado que con este método de procesado as cargas introdúcense todas na matriz de PEAD, o incremento da viscosidade nesta fase é maior que nos anteriores métodos de procesado, polo que as ratios de viscosidade son máis baixas (debido ao aumento de valores do denominador da fracción). Por iso, igual que se argumentou no capítulo 2 estes cambios morfolóxicos, respecto ás formulacións sen carga débense ao feito sinalado por Salzano de Luna et al. [6] de que o aumento da viscosidade nunha das fases parece ser a causa para que se produza o retardo da coalescencia das gotas dispersas durante o mesturado en fundido [7].

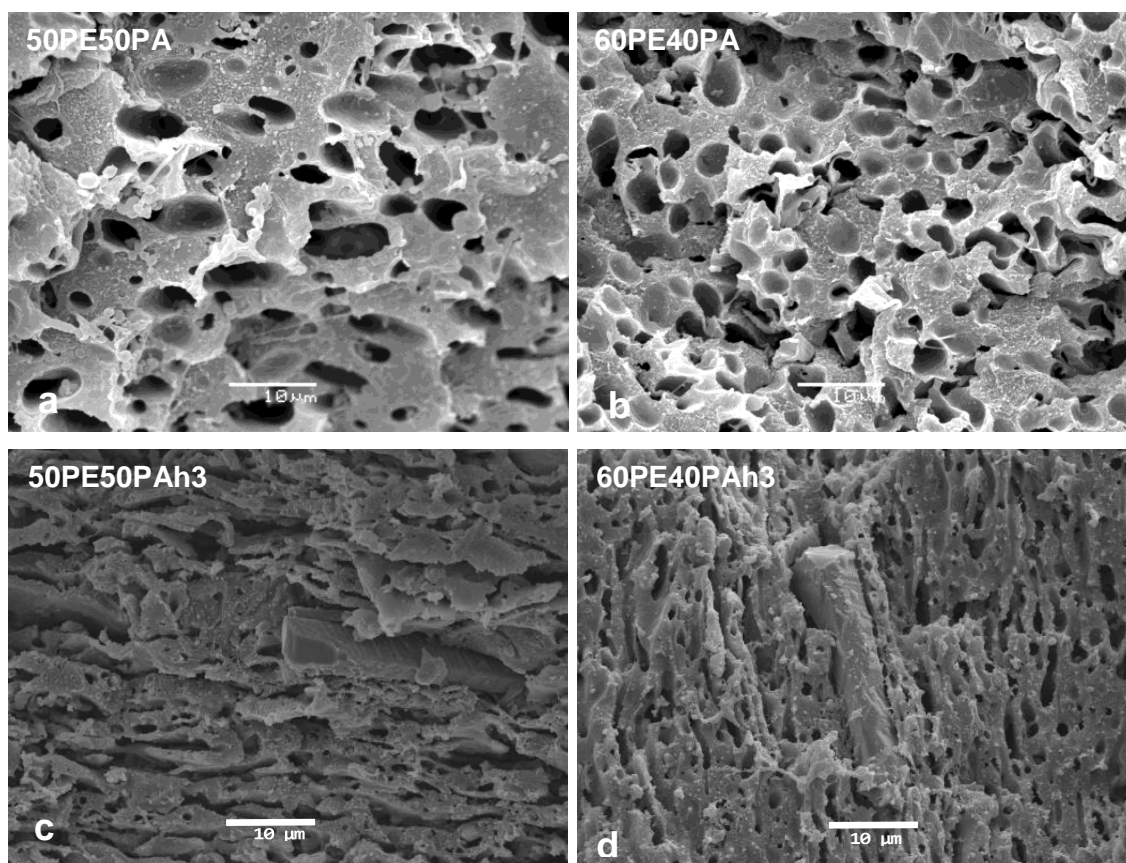


Figura 53. Micrografías SEM (X2000) das mesturas de matrices e compostos con carga híbrida en proporcións de matrices 50%PEAD/50%PA6 e 60%PEAD/40%PA6 respectivamente, (despois do proceso de etching con ác. fórmico durante 180 min.): (a), (b) mesturas de matrices; (c), (d) método h3.

Por último, na Figura 54 aparecen as micrografías correspondentes á ratio de matrices 40%PEAD/60%PA6, despois da criofractura das mostras e o seu tratamento

con xileno. Neste caso compre lembrar que a mestura de matrices 40PE60PA ten unha morfoloxía co-continua (ver capítulo anterior) (Figura 54a) que evoluciona a unha morfoloxía illa-mar coa introdución dos whiskers de α -alúmina na fase de polietileno (40PE60PA30w, Figura 54b), pero na que agora a fase continua é a PA6 e o PEAD a fase dispersa. De aí que o disolvente selectivo empregado neste caso fose o xileno (disolvente selectivo do PEAD).

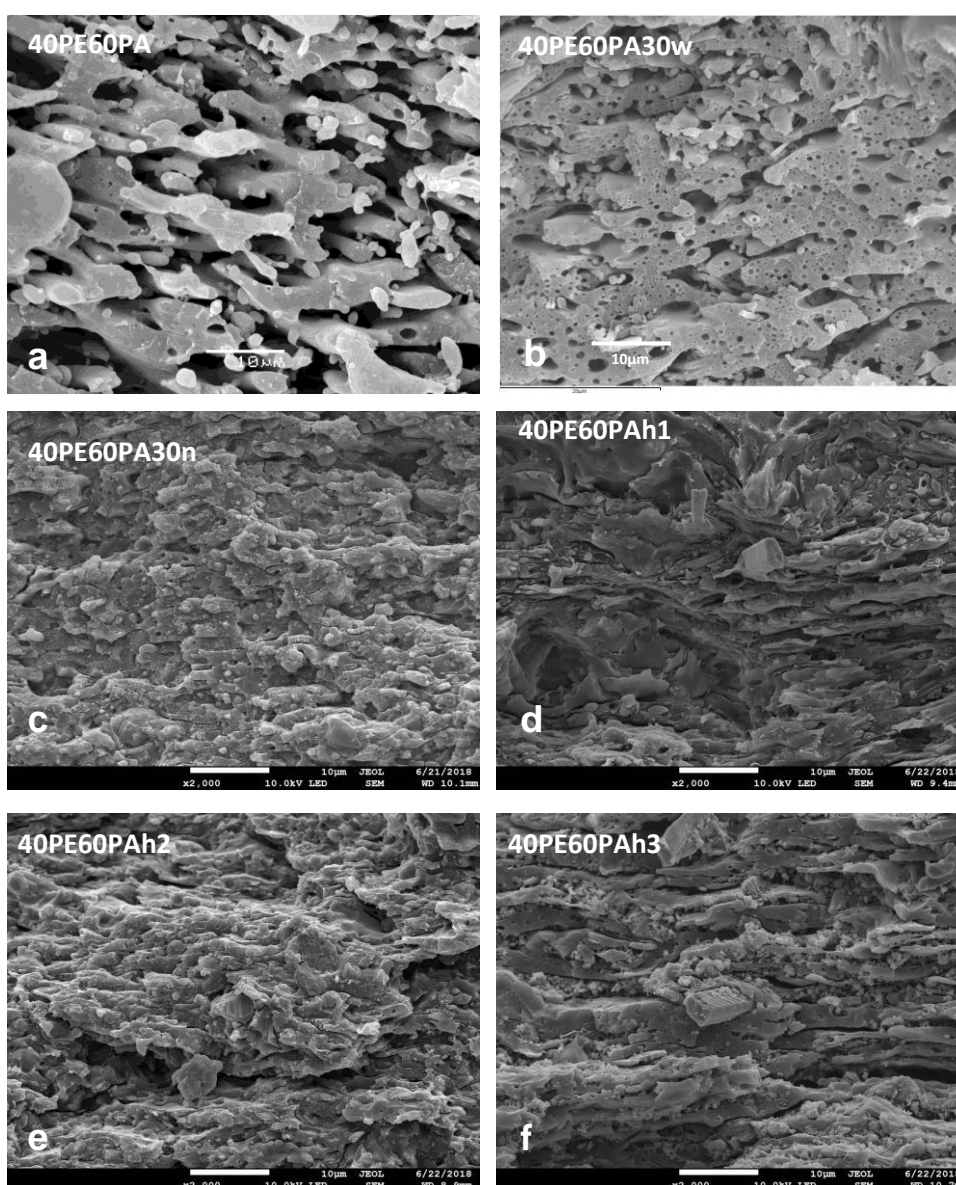


Figura 54. Micrografías SEM (X2000) de mesturas e compostos con ratio 40%PEAD/60%PA6 30%: a) mestura sen cargas; b) con whiskers de alúmina, c) con nanoalúmina; e con cargas híbridas: d) método de procesado h1, e) método de procesado h2, f) método de procesado h3 (despois do proceso de etching con ác. fórmico na formulación 40PE60PA e con xileno no resto de compostos durante 180 minutos).

As micrografíaas obtidas no permiten identificar o tipo de morfoloxía que presentan os compostos con recheo híbrido, nin é posible apreciar diferencias significativas segundo a secuencia de procesado utilizada. Seguramente, a situación de equilibrio inestable que xa se atopou nos compostos que conteñen como recheo só whiskers, acentúase ao incorporar o segundo recheo, pasando de unha morfoloxía illar a unha co-continua ao se produciren pequenos cambios na viscosidade das distintas fases. As superficies criofracturadas presentan unha alta rugosidade o que dificulta a identificación das fases, e por tanto, os seus tamaños. Obsérvanse, eso sí, a distribución dos whiskers de alumina, pero non é posible identificar as nanopartículas de forma individualizada nin os seus aglomerados.

Análise reolóxico

Nas figuras 55, 56 e 57 pódese observar a dependencia dos módulos elástico (G'), viscoso (G'') e da viscosidade (η) coa frecuencia (ω) para as combinacións PEAD/PA6 cargadas só con whiskers, só con nanoalumina ou con cargas híbridas mediante os diferentes métodos de procesado (h1, h2 e h3). Para todas as mostras pode verse unha fracción plana da curva nas gráficas dos módulos, e comportamento shear-thinning no caso da viscosidade, agás no caso da 40PE60PA30w, que indica a formación dunha estrutura interconectada do recheo na matriz polimérica; é dicir, todos os compostos están reoloxicamente percolados ($G' > G''$ a baixas e medias frecuencias). Se comparamos os compostos cunha carga simple, obsérvase un maior reforzo naquelas formulacións que conteñen nanoalumina (nas que tanto a viscosidade como os módulos son moi superiores en todo o rango de frecuencias), respecto aos compostos que só posúen whiskers de α -alumina.

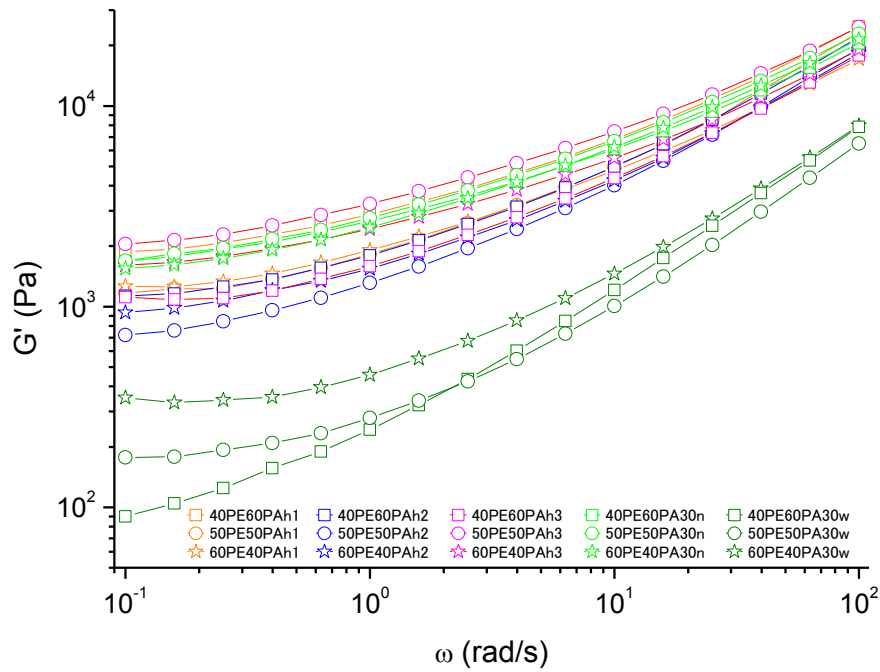


Figura 55.- Módulo elástico vs frecuencia para todos os compostos.

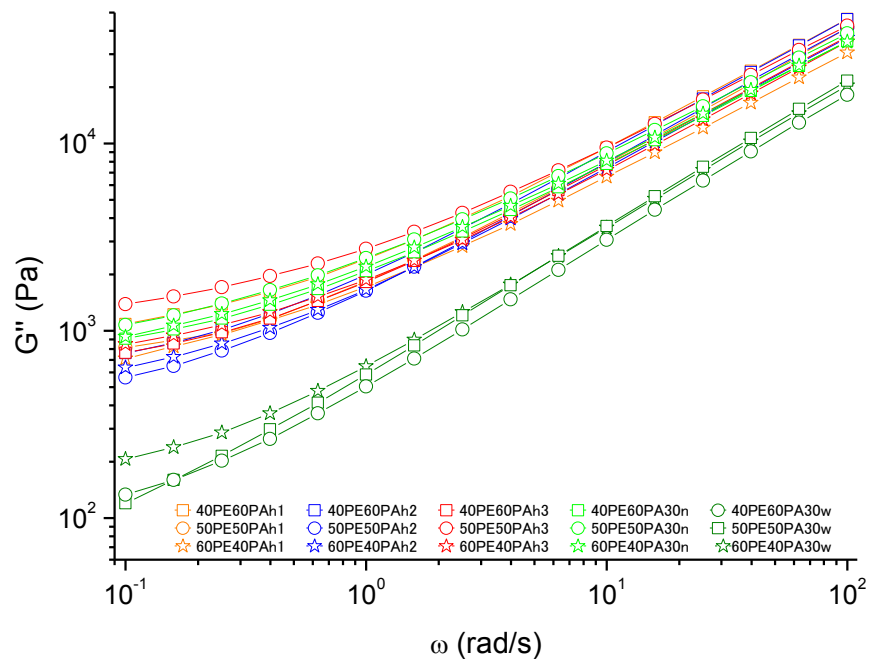


Figura 56.- Módulo viscoso vs frecuencia para todos os compostos.

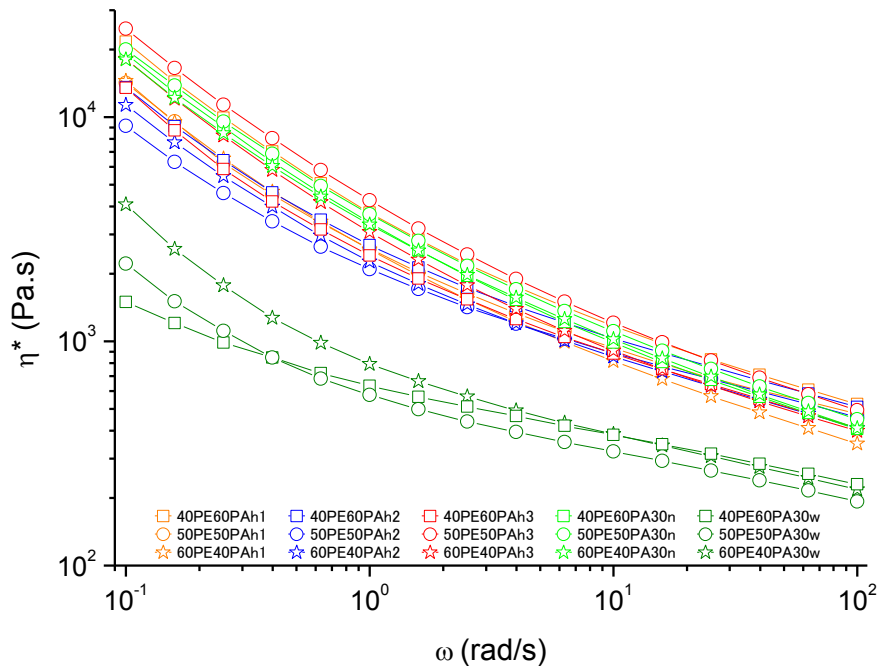


Figura 57.- Viscosidade complexa vs frecuencia para todas os compostos.

Na gráfica de Van Gurp Palmen (ángulo de fase vs módulo complexo, na Figura 58) pódense observar ángulos de fase moi inferiores a 90° o que indica que os compostos están reoloxicamente percolados. As interaccións entre as cadeas das matrices (ben sexa PEAD ou PA6) e os recheos introducidos nas formulacións respectivas (whiskers ou nanorecheos), dificultan a capacidade de movemento do polímero, que ocasiona a diminución nos valores do ángulo. Novamente a formación da estrutura interconectada é máis obvia no caso dos compostos só con nanoalúmina que nos compostos con whiskers.

Ademais, aprécianse diferenzas de rixidez, como se pode ver na Táboa 22 que recolle os puntos de cruzamento (ω_c , G_c) dos compostos, onde intersectan as curvas de G' e G'' fronte á frecuencia. A maior rixidez preséntana os compostos formulados só con nanoalúmina.

Nos compostos con morfoloxía illa-mar (ratios 50%PEAD/60%PA6 e 60%PEAD/40%PA6) os valores máis altos dos módulos atopámoslos nos métodos de procesamento h1 e h3. Este resultado é lóxico no caso de h1 pois os whiskers están na fase de PEAD mentres que as nanopartículas están na PA6, e esta disposición das cargas por todo o volume do composto (están distribuídas en ámbalas dúas fases) provocan un aumento na rixidez do conxunto. No caso do método de procesado h3 o feito de que tanto os whiskers como a nanoalúmina se incorporen na masterbatch de PEAD, sen tempo para migrar despois á fase de PA6 no segundo paso de extrusión,

ocasiona un volume efectivo de carga moi grande na fase continua que contribúe a un aumento de rixidez, que se pon de manifesto nos altos valores do módulo e da viscosidade.

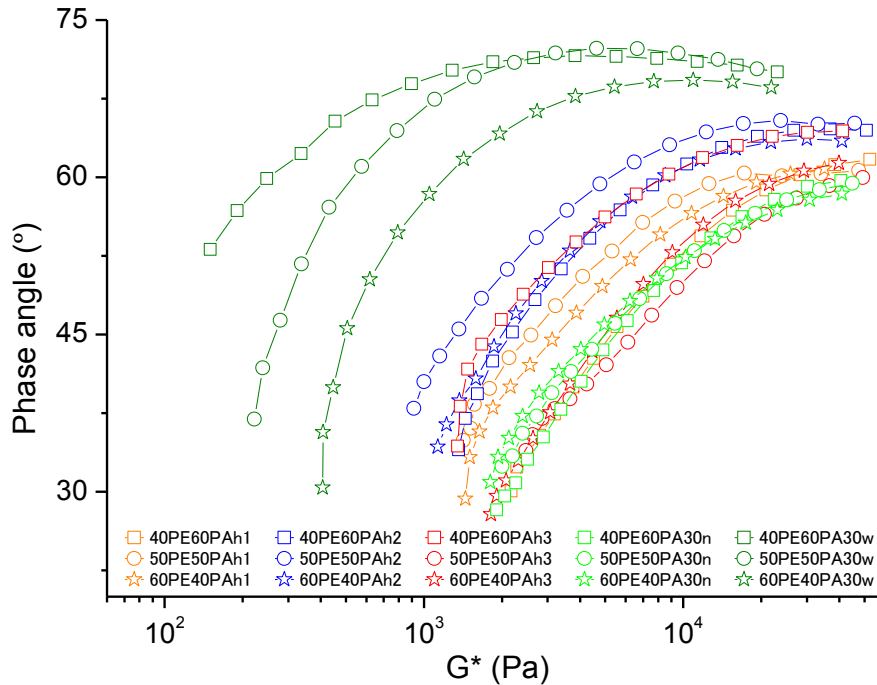


Figura 58. Gráfica de Van Gurp Palmen para todos os compostos.

Mostras	ω_c (rad.s ⁻¹)	G_c (Pa)
40PE60PA30w	$G'' > G'$	
50PE50PA30w	0,20	188
60PE40PA30w	0,40	353
40PE60PAh1	2,24	3722
50PE50PAh1	0,96	1798
60PE40PAh1	1,80	2342
40PE60PAh2	0,64	1569
50PE50PAh2	0,36	930
60PE40PAh2	0,75	1409
40PE60PAh3	0,48	1263
50PE50PAh3	2,95	4649
60PE40PAh3	3,19	3526
40PE60PA30n	2,52	3758
50PE50PA30n	2,06	3523
60PE40PA30n	2,08	3223

Táboa 22.- Frecuencia e módulo para todos os compostos no puntos de cruzamento

No caso do método da secuencia de procesado h2 compre lembrar que a PA6 e as partículas de nanoalúmina foron introducidas ao mesmo tempo no composto, no segundo paso de extrusión, e por isto é posible que a distribución da nanoalúmina na formulación sexa aleatoria ao non estar incluída inicialmente en ningunha matriz.. Esta situación é compatible coa diminución apreciada dos valores de viscosidades con respecto aos compostos procesados mediante o método h3 (Figura 57), e con unha menor rixidez (Táboa 22).

Para poder apreciar con máis claridade as diferenzas reolóxicas xurdidas entre os métodos de procesado dentro dunha mesma ratio PEAD/PA6, representáronse os módulos elásticos para cada unha delas, e móstranse nas Figuras 59-61.

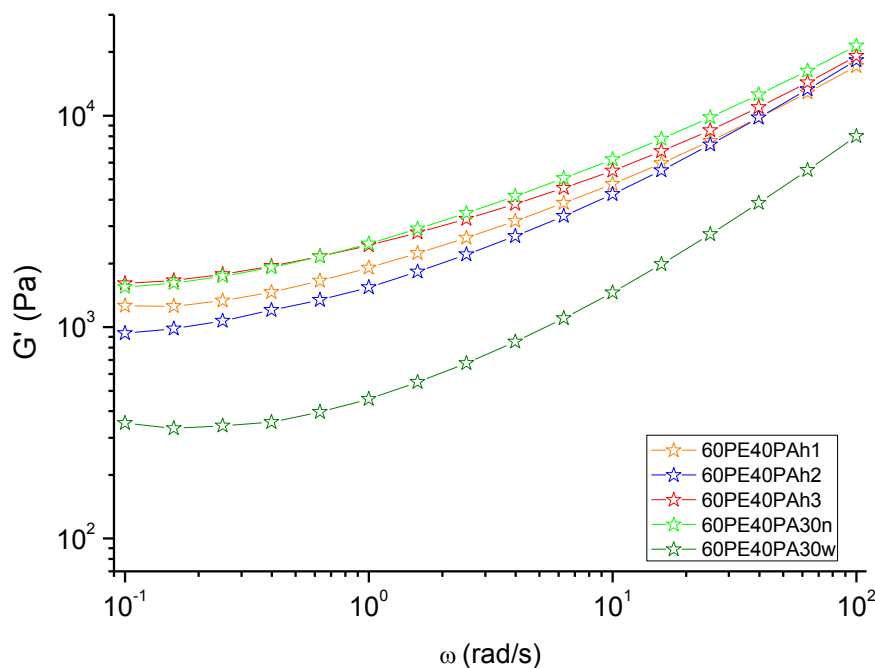


Figura 59.- Módulo elástico para todos os compostos coa ratio 60%PEAD/40%PA6.

Para a ratio 60%PEAD/40%PA6 (Figura 59) os maiores valores dos módulos obsérvanse no caso do composto só con nanoalúmina, 60PE40PA30n, onde a nanocarga está incorporada completamente na matriz PEAD (respecto aos compostos que conteñen whiskers) e no caso do composto fabricado mediante o método de procesado h3 (60PE40PAh3). Este comportamento é lóxico, tal e como acabamos de comentar, porque neste caso as cargas híbridas están incluídas no PEAD e polo tanto o grado de empacamento do recheo é maior (xa que se incorpora na súa totalidade nesta matriz, e a diferenza de tamaño de ámbolos dous tipos de recheo permite a localización das nanocargas nos espazos existentes entre as microcargas), dando lugar a unha rixidificación máis evidente da fase continua. Aínda se pode apreciar máis esa tendencia no caso da ratio 50%PEAD/50%PA6, Figura 60, onde o módulo no

punto de cruce do composto 50PE50PAh3 e maior que no 50PE50PA30n (ver Táboa 22); este comportamento tamén é lóxico pois o grao de empacotamento do recheo aínda é maior xa que temos a mesma porcentaxe de carga nunha menor cantidade de PEAD (50% de polímero fronte ao 60% anterior).

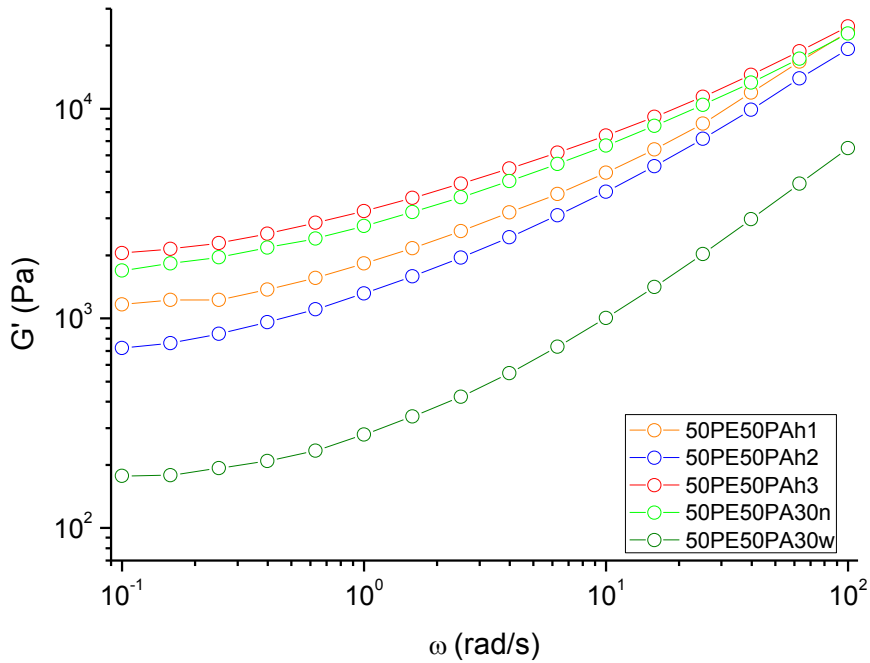


Figura 60.- Módulo elástico para todos os compostos coa ratio 50%PEAD/50%PA6 con carga.

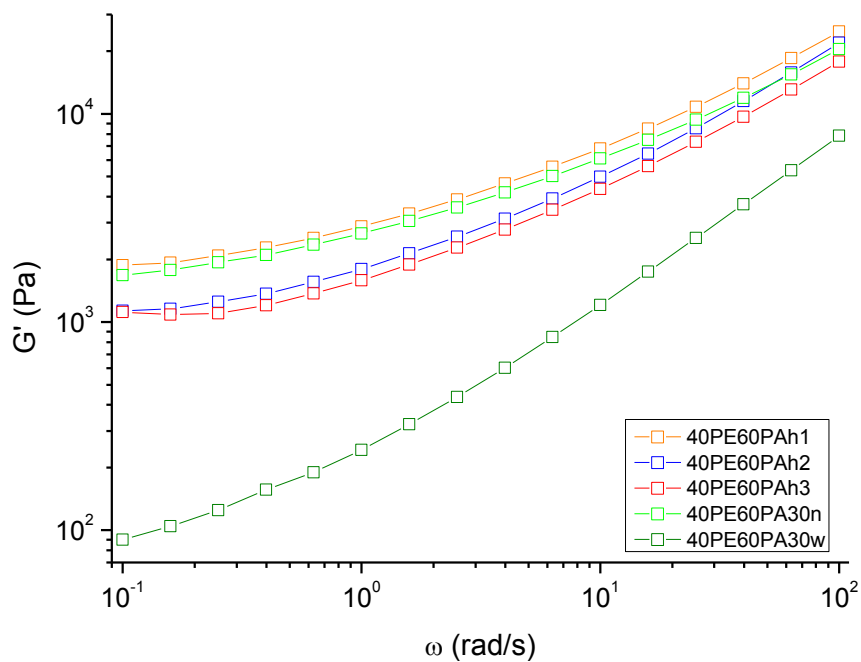


Figura 61.- Módulo elástico para todos os compostos coa ratio 40%PEAD/60%PA6 con carga.

No caso dos compostos con proporción 40%PEAD/60%PA6 (Figura 61) o comportamento cambia, observándose valores de módulos máis altos na formulación que contén só nanoalúmina, pero tamén no caso da h1 (no que difire dos casos anteriores). Compre recordar que á análise morfolóxica feita a partir das imaxes SEM, non permitiu unha identificación clara do tipo de morfoloxía, nin do tamaño dos dominios de fase destes compostos, en claro equilibrio inestable. O resultado observado en reoloxía para o composto h1, podería ser compatible cunha morfoloxía co-continua onde o recheo estaría repartido por todo o volume da mostra facilitando o reforzo do conxunto (lembremos que neste caso partimos de dúas masterbatchs, a de PEAD/whiskers e a de PA6/nanoalúmina). Pero tamén, o resultado podería ser compatible cunha estrutura illa-mar, cunha fase continua de poliamida reforzada con nanoalúmina e unha fase dispersa de PEAD reforzado con whiskers [7], que resultaría na formación dun composto reforzado en ambas fases.

Nos compostos preparados segundo os procesados h2 e h3, os módulos resultan ser moito menores que en h1, probablemente debido a unha peor distribución das cargas que xeran que unha das fases sexa moito máis fluída.

Condutividade térmica

Na última parte do estudio, avalíouse a influencia do recheo híbrido e a secuencia seguida para a súa incorporación durante o procesado dos compostos, na condutividade térmica dos mesmos.

Na Figura 62 pódense ver os valores de difusividade térmica para os compostos estudados. Os datos varían entre 0,22 e 0,28 (mm^2/s) cando se incorpora un 30% de recheo ás mesturas de polímeros inmiscibles. Respecto aos compostos con cargas híbridas, non se aprecian variacións salientables entre os diferentes métodos de procesado en canto a este parámetro.

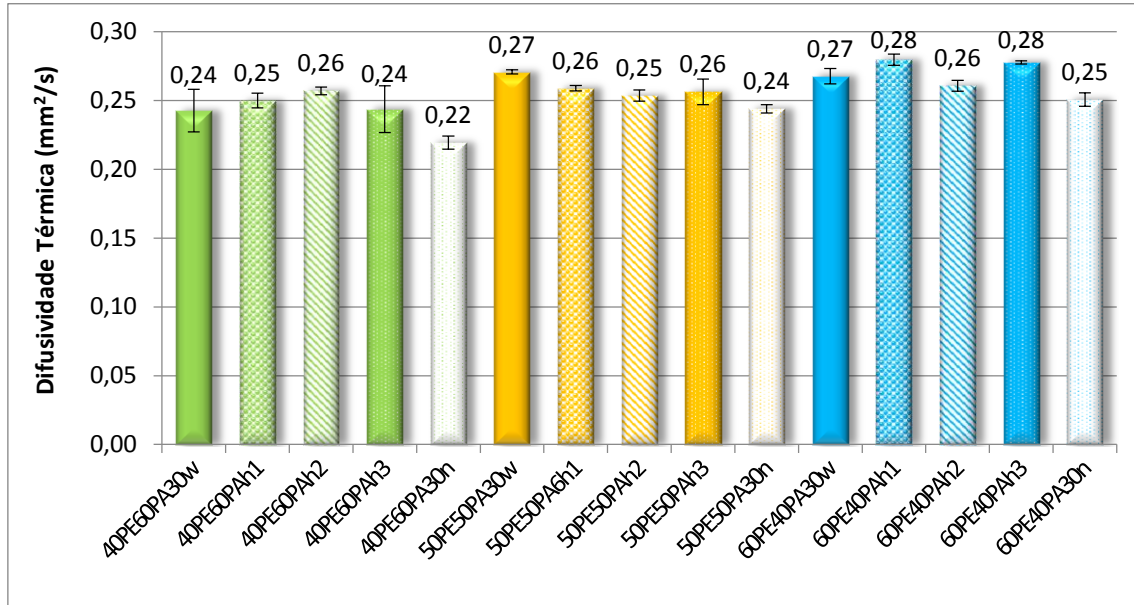


Figura 62.- Valores de difusividade térmica de tódolos compostos cun 30% de carga.

Respecto á calor específica a presión constante, a Figura 63 mostra valores que oscilan entre 1,3 e 2,0 (J/kgK). A utilización de recheo híbrido, en xeral, ocasiona valores máis elevados cando se utilizan os métodos de procesado h2 e h3, comparando cos compostos cun só recheo (wiskers ou nanopartículas), á excepción do 60PE40PAh3 que presenta un valor similar ao acadado coas cargas simples. Tamén representa excepción o caso do composto 40PE60PA30n cuxo valor de c_p resulta estar nos niveis de h2 e h3 para a súa serie.

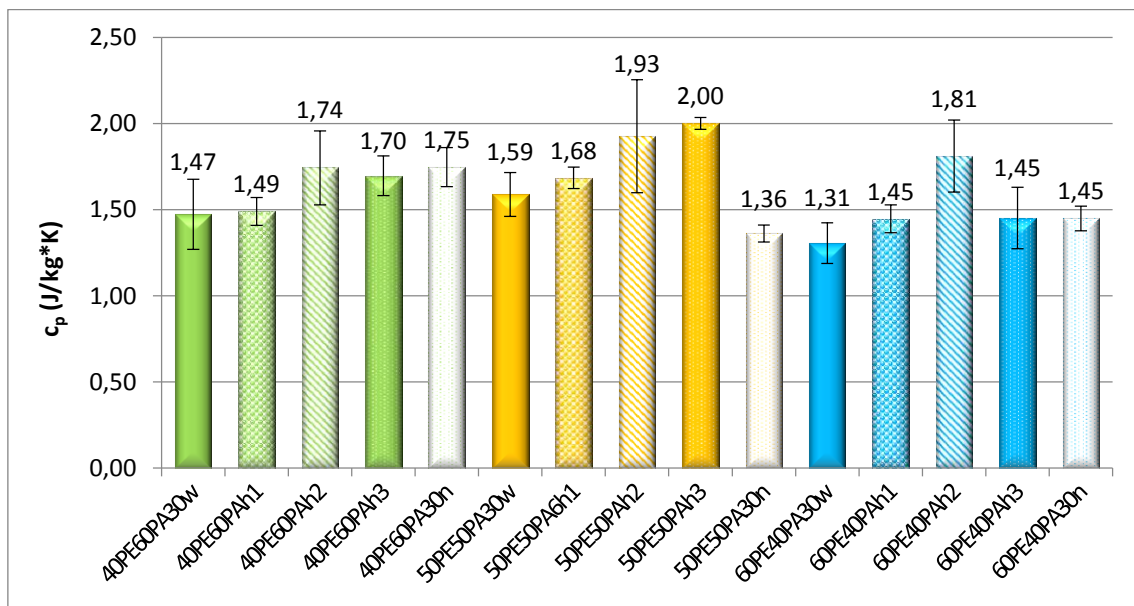


Figura 63.- Valores de calor específica a presión constante de tódolos compostos cun 30% de carga.

Finalmente, a condutividade térmica dos compostos en función do tipo de recheo e do método de procesado pódese ver na Figura 64, xunto cos datos correspondentes aos compostos sometidos a tratamento de precizalla para inducir a coalescencia da fase dispersa (estudados no capítulo anterior, e que se presentan a título comparativo). Os valores obtidos indican que se produce un incremento da condutividade térmica coa utilización do recheo híbrido, respecto ao uso de whiskers ou nanopartículas só. O efecto sinérxico na condutividade térmica da combinación de distintos recheos foi presentado previamente por outros autores [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14].

Os datos demostran que as formulacións que conteñen só nanopartículas de alumina na fase de PEAD, non melloran de maneira significativa a condutividade térmica dos compostos formulados con whiskers, que nalgún caso, como na ratio 50%PEAD/50%PA6, mesmo diminúe.

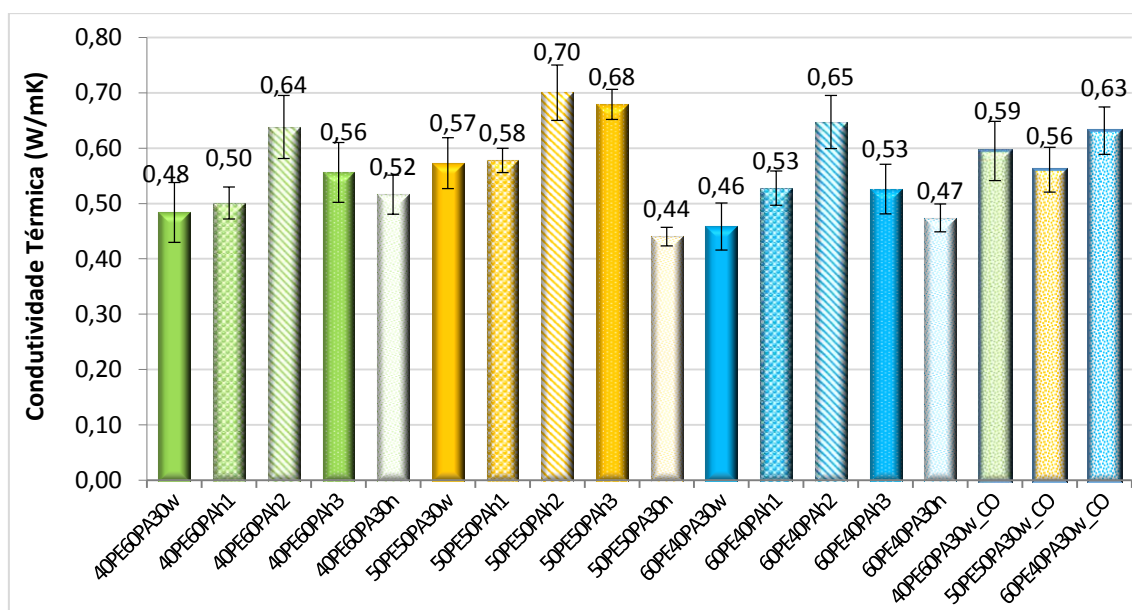


Figura 64.- Condutividade térmica para todos os compostos cun 30% de carga.

Os valores de condutividade térmica máis elevados en tódalas ratios de matrices danse cando se incorporan cargas híbridas nos compostos, e son procesados seguindo o método h2. Neste caso, a fracción de recheo de nanoalúmina, como xa se ten indicado, é incorporada na formulación durante o segundo paso de extrusión e de maneira independente (sen estar incluída na matriz de PA6).

Nun segundo nivel atopamos os valores acadados co método de procesado h3, no que a incorporación da nanocarga realízase de forma conxunta cos whiskers de alúmina na matriz de PEAD. Se o comparamos co tratamento de precizalla estudado no capítulo anterior, os valores obtidos neste caso (h3) son menores para as ratios 40%PEAD/60%PA6 e 60%PEAD/40%PA6.

O método h1, onde a nanoalúmina é incorporada á matriz de PA6 (formando unha masterbatch) antes de ser mesturada á masterbatch PEAD/whiskers, mostra valores similares en tódalas ratios, mantendo unha condutividade térmica similar aos composites cargados só con whiskers. Neste caso, a combinación de whiskers e nanopartículas, non produciu o efecto sinérxico esperado.

Os resultados agrupados por método de procesado e por ratio de matrices PEAD/PA6 poden verse nas gráficas das Figuras 65 e 66.

En todos os casos os resultados de condutividade coas cargas híbridas son superiores aos obtidos con un único tipo de carga como recheo do composto (ver Figura 65), destacando sempre o método de procesado h2.

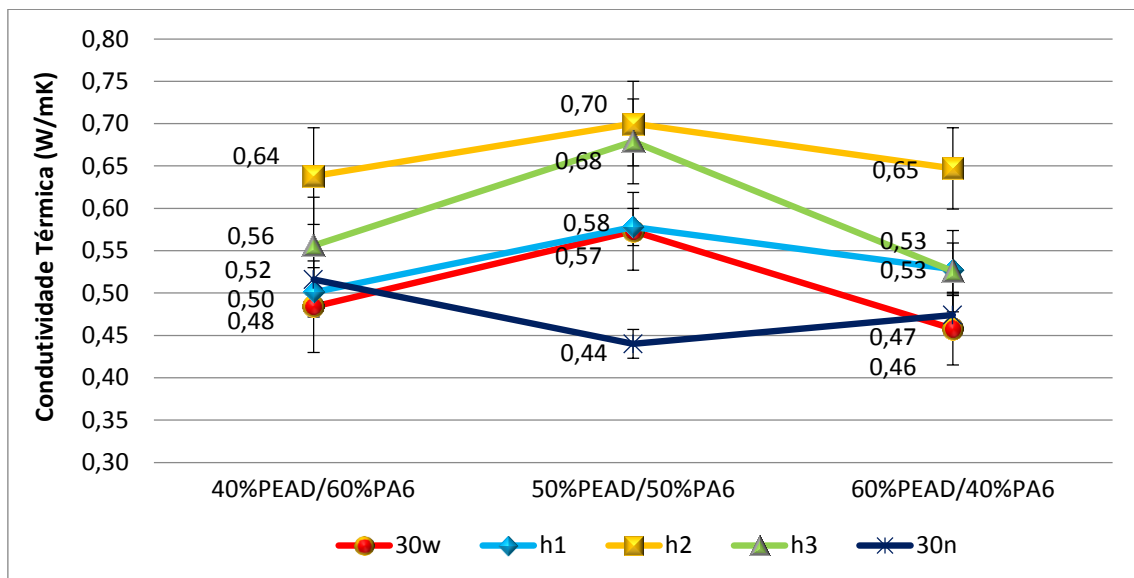


Figura 65.- Condutividade térmica para todos os compostos con recheos simples e recheos híbridos cos método de procesado h1, h2 e h3 vs a ratio de matrices.

Se consideramos a ratio entre polímeros, as formulacións cargadas con recheo híbrido e unha proporción de matrices 50%PEAD/50%PA6 sempre ofrece os valores máis altos, nas tres secuencias de procesado (ver Figura 66), destacando os procesados h2 e h3. Parece evidente que o incremento da condutividade térmica acadada por los compostos 50PE50PAh3 e 50PE50PAh2, esta relacionada co aumento do grao de empacquetamento das cargas no método de procesado h3, onde

se incorporan de forma conxunta no polietileno, e co aumento da densidade efectiva das cargas na fase continua de polietileno, favorecida pola presenza dos dominios dispersos de poliamida sen cargas condutoras ou pouco cargados[15].

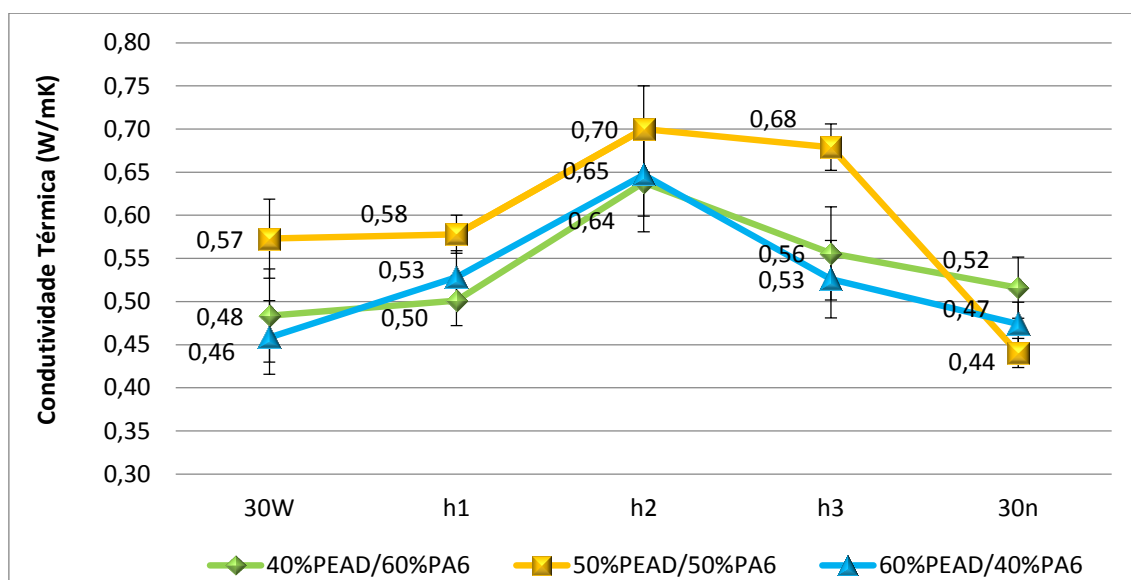


Figura 66-. Condutividade térmica para os compostos con ratio 40%PEAD/60%PA6, 50%PEAD/50%PA6 e 60%PEAD/40%PA6 vs ao tipo de recheo e método de procesado.

Nos compostos con ratios de matrices 40%PEAD/60%PA6 e 60%PEAD/40%PA6, o procesado h2 obtivo os valores máis altos de condutividade térmica comparándoos con h1 e h3; probablemente a secuencia de procesado h2 proporcione unha distribución máis aleatoria das nanopartículas en todo o volume do composto, e por iso mellora esta propiedade, independentemente da morfoloxía do composto .

Finalmente, ao igual que no capítulo anterior estudouse o estado cristalino das matrices poliméricas cando se incorpora o recheo híbrido, e o seu efecto sobre a condutividade térmica. Os datos de cristalinidade de ambos polímeros nos dous compostos con morfoloxía illa-mar (ratios 50%PEAD/50%PA6 e 60%PEAD/40%PA6) mostran pequenas variacións, independentemente do método de procesado utilizado, e que non parecen ter un efecto significativo na condutividade térmica medida.

No entanto, nos compostos con ratio 40%PEAD/60%PA6, obsérvase que o método de procesado h2 presenta un incremento da cristalinidade no PEAD e unha diminución na PA6 respecto aos outros dous métodos de procesado. Este feito contribúe positivamente ao incremento da condutividade térmica do polietileno e, en consecuencia, a condutividade global do composto, aínda que sen acadar os valores dos compostos coas outras dúas ratios como se comentou anteriormente.

Mostras	% CRISTALINIDADE	
	PEAD	PA6
60PE40PAh1	66,9±2,0	27,2±0,5
60PE40PAh2	63,7±0,5	31,3±1,0
60PE40PAh3	63,6±0,5	26,6±0,6
50PE50PAh1	63,8±0,2	28,5±0,2
50PE50PAh2	61,2±0,3	29,8±0,7
50PE50PAh3	63,2±0,8	28,6±1,1
40PE60PAh1	59,4±1,0	29,4±0,7
40PE60PAh2	68,4±1,0	24,8±0,4
40PE60PAh3	59,8±0,9	30,4±0,1

Táboa 23.- Grao de cristalinidade das matrices en formulacións con recheos híbridos.

En conclusión, a utilización de recheo híbrido de α -alúmina como carga dos materiais compostos formulados con matrices poliméricas inmiscibles, en xeral mellora os valores de condutividade térmica con respecto aos compostos con un só tipo de carga.

O método de procesado h2 resulta ser o máis eficaz, obténdose con el o maior incremento da condutividade, e superando os valores acadados no capítulo anterior cando se aplicaron os tratamentos de precizalla para inducir a coalescencia da fase dispersa. Ademais, a ratio de matrices 50%PEAD/50%PA6 foi á súa vez a que conseguiu o valor de condutividade térmica máis elevado entre as tres utilizadas, probablemente asociado a unha maior densidade efectiva de carga na fase continua de polietileno.

Por último, os datos de cristalinidade obtidos para as dúas proporcións de matrices poliméricas con morfoloxía illa-mar e recheos híbridos, non mostran variacións salientables respecto aos compostos con recheos simples, polo que non parece que este parámetro inflúa de forma importante sobre a condutividade térmica dos compostos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Fan and S. Xu, "Aluminum oxide particles/silicon carbide whiskers' synergistic effect on thermal conductivity of high-density polyethylene composites," *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, vol. 27, no. 5, pp. 339–347, 2018.
- [2] M. W. Akhtar, Y. S. Lee, D. J. Yoo, and J. S. Kim, "Alumina-graphene hybrid filled epoxy composite: Quantitative validation and enhanced thermal conductivity," *Compos. Part B Eng.*, vol. 131, pp. 184–195, Dec. 2017.
- [3] J. Jiao, Y. Cui, and Y. Xia, "Improved thermal conductivity of epoxy composites prepared with a mixed filler of multiwalled carbon nanotubes and aluminum nitride particles."
- [4] F. A. Alzarrug *et al.*, "The use of different alumina fillers for improvement of the mechanical properties of hybrid PMMA composites," *Mater. Des.*, vol. 86, pp. 575–581, Dec. 2015.
- [5] D. R. Paul and J. W. Barlow, "Polymer Blends," *J. Macromol. Sci. Part C*, vol. 18, no. 1, pp. 109–168, Jan. 1980.
- [6] M. Salzano De Luna and G. Filippone, "Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends - Challenges and opportunities," *Eur. Polym. J.*, vol. 79, pp. 198–218, 2016.
- [7] X. García-Fonte, A. Ares-Pernas, C. Cerecedo, V. Valcárcel, and M. J. Abad, "Influence of phase morphology on the rheology and thermal conductivity of HDPE/PA6 immiscible blends with alumina whiskers," *Polym. Test.*, vol. 71, pp. 56–64, Oct. 2018.
- [8] S. Mallakpour and E. Khadem, "Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 74–93, 2014.
- [9] K. Sanada, Y. Tada, and Y. Shindo, "Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers," *Compos. Part A*, vol. 40, pp. 724–730.
- [10] X. Sui *et al.*, "Epoxy Composites with Added Aluminum with Binary Particle Size Distribution for Enhanced Dielectric Properties and Thermal Conductivity," *J.*

- Electron. Mater.*, vol. 45, no. 11, pp. 5974–5984, 2016.
- [11] B. Bhuyan, S. K. Srivastava, and J. Pionteck, “MWCNT/Hectorite hybrid filled acrylonitrile butadiene rubber/ ethylene-co-vinyl acetate blend nanocomposites: preparation and properties,” *J. Polym. Res.*, vol. 24, no. 9, 2017.
- [12] C. Xiao, X. Leng, X. Zhang, K. Zheng, and X. Tian, “Improved thermal properties by controlling selective distribution of AlN and MWCNT in immiscible polycarbonate (PC)/Polyamide 66 (PA66) composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 110, no. March, pp. 133–141, 2018.
- [13] W. Yu, H. Xie, L. Chen, M. Wang, and W. Wang, “Synergistic thermal conductivity enhancement of PC/ABS composites containing alumina/magnesia/graphene nanoplatelets,” *Polym. Compos.*, vol. 38, no. 10, pp. 2221–2227, 2017.
- [14] B. L. Zhu *et al.*, “Thermal conductivity and dielectric properties of immiscible LDPE/epoxy blend filled with hybrid filler consisting of HGM and nitride particle,” *J. Alloys Compd.*, vol. 701, pp. 499–507, 2017.
- [15] J. P. Cao *et al.*, “High thermal conductivity and high electrical resistivity of poly(vinylidene fluoride)/polystyrene blends by controlling the localization of hybrid fillers,” *Composites Science and Technology*, vol. 89. Elsevier, pp. 142–148, 13-Dec-2013.

Conclusión

CONCLUSIÓNS

Durante o desenvolvemento deste traballo de tese, deseñáronse novos materiais compostos a partir da mestura de matrices poliméricas inmiscibles e recheos cerámicos de α -alúmina, que foron procesados mediante extrusión e inxección, co obxectivo principal de mellorar a condutividade térmica dos polímeros de partida, sen perder a facilidade de procesado dos materiais.

As principais conclusións obtidas durante a realización deste traballo resúmense a continuación:

- A utilización de distintas ratios de PEAD e PA6 (polímeros inmiscibles e con diferente viscosidade en fundido), da lugar a mesturas con diferentes morfoloxías: As ratios 50%PEAD/50%PA6 e 60%PEAD/40%PA6 mostraron unha estrutura tipo illa-mar, con dominios dispersos de poliamida nunha matriz continua de polietileno. No caso da ratio 40%PEAD/60%PA6, esta mostrou unha morfoloxía co-continua.
- A caracterización reolóxica mostra o comportamento típico das mostras inmiscibles con valores do módulo viscoso entre os dos dous polímeros das mesturas. No que respecta á condutividade térmica os valores obtidos polas mesturas están entre os da poliamida 6 (valor inferior) e o polietileno (valor superior), agás na mestura 50PE/50PA que obtén mellores valores de condutividade (que os esperados) asociados a un incremento na cristalinidade da matriz de polietileno.
- A coalescencia dos dominios da fase dispersa inducida despois do tratamento de precizalla no reómetro, produciu un aumento do tamaño dos dominios de poliamida nas mesturas con morfoloxía illa-mar. No entanto, este efecto non se traduciu nun incremento da condutividade térmica das mesturas.
- A introdución de distintos contidos de fibras cortas de α -alúmina (whiskers) provoca cambios na morfoloxía das mesturas inmiscibles. No caso das ratios 50%PEAD/50%PA6 e 60%PEAD/40%PA6, mantense a mesma morfoloxía illa-mar pero redúcese o tamaño dos dominios da fase dispersa, de acordo coa diminución do parámetro de viscosidade. Pola contra, a incorporación dos

whiskers na ratio 40%PEAD/60%PA6, cambia a morfoloxía co-continúa da mestura, a unha illa-mar onde o polietileno constitúe a fase dispersa.

- No que respecta ao comportamento reolóxico, a estrutura interconectada do recheo depende tanto da cantidade do mesmo como da ratio PEAD/PA6. Con un 30% de recheo a percolación reolóxica só se alcanza no caso das ratios 60%PEAD/40%PA6 e 50%PEAD/50%PA6.
- Os datos da condutividade térmica dos compostos aumentan co contido en fibra de alúmina, obténdose os valores máis altos coa ratio 50%PEAD/50%PA6. En termos absolutos, o composto 50PE50PA50w obtén a condutividade máis alta de tódolos compostos desenvolto, debido a maior cantidade de carga efectiva na fase continua de polietileno, xa que os dominios de PA6 son pequenos e os whiskers dificilmente poden migrar á fase dispersa.
- O tratamento de precizalla aplicado aos compostos cargados cun 30% de recheo, produciu a coalescencia da fase dispersa, aumentando o tamaño dos dominios de poliamida, tanto no composto 50PE50PA30w como no 60PE40PA30w, aínda que tamén o seu índice de polidispersidade. No caso do composto 40PE60PA30w, parece xerar unha morfoloxía “cuasi co-continua” debido a interconexión dos dominios de PEAD (fase dispersa) durante a precizalla.
- A condutividade térmica, despois da precizalla, aumenta nos compostos 60PE40PA30w_CO e 40PE60PA30w_CO. No primeiro caso o aumento está asociado ao incremento da densidade efectiva dos whiskers na fase de polietileno, debido ao aumento do tamaño da fase dispersa despois da coalescencia, que fortalece a rede condutora. No segundo caso, 40PE60PA30w_CO, o incremento é posiblemente debido á interconexión dos dominios de polietileno cargados coa alúmina. No caso do composto 50PE50PA30w_CO, aínda que se produce a coalescencia da fase dispersa, a alta polidispersidade medida nos tamaños dos dominios de poliamida impiden o efecto de fortalecemento da rede condutora e polo tanto, o incremento da condutividade térmica despois da precizalla.
- Os datos reolóxicos sustentan os incrementos observados na condutividade térmica, xa que tralo tratamento de precizalla a percolación é evidente en tódolos compostos.

- A combinación de recheos de α -alúmina de distinto tamaño (micro e nano) e distinta morfoloxía (fibra ou partícula esférica), modificou a morfoloxía dos compostos (comparando cos compostos cargados só con whiskers) en función da secuencia de procesado utilizada para incorporar o recheo híbrido nas mesturas inmiscibles.
- Os compostos cunha ratio 60%PEAD/40%PA6 ou 50%PEAD/50%PA6, conservaron a morfoloxía illa-mar das mesturas iniciais, independentemente do procesado seguido para incorporar o recheo híbrido, aínda que se puideron medir cambios nos tamaños da fase dispersa (PA6) e no seu índice de polidispersidade. Namentres, nos compostos coa ratio 40%PEAD/60%PA6, a análise morfolóxica non permitiu identificar claramente o tipo de morfoloxía acadada, independentemente do método de procesado utilizado, probablemente debido a que a situación de equilibrio inestable que presenta o composto, da lugar a cambios entre unha morfoloxía co-continua ou illa-mar cando se producen pequenas variacións na viscosidade das distintas fases.
- Os datos de reoloxía amosan un maior reforzo no caso das ratios 60%PEAD/40%PA6 e 50%PEAD/50%PA6 nos que a carga foi incorporada nunha soa fase (h3). Mentres que no caso da ratio 40%PEAD/60%PA6 o maior reforzo obsérvase no método de procesamento h1 onde cada carga está incluída nunha fase.
- A condutividade térmica máis elevada, independentemente da ratio PEAD/PA6, conséguese cando o recheo híbrido é incorporado segundo o método h2, é dicir, onde os whiskers se incorporan previamente na matriz de PEAD e, nun segundo paso de extrusión, incorpóranse a poliamida e as nanopartículas de alúmina. A condutividade máis alta mediuse no composto 50PE50PAh2. Cabe sinalar que o método h3 (onde os whiskers e as nanopartículas foron incorporadas previamente na matriz de polietileno antes de se mesturar coa poliamida, para obter un incremento do grao de empacamento das cargas) tamén ofreceu valores elevados coa mestura 50%PEAD/50%PA6, aínda que non foi tan eficaz coas outras ratios.

Como conclusión final cabe destacar que se logrou o obxectivo principal de incrementar a condutividade térmica dos polímeros de partida, utilizando recheos cerámicos e distintas estratexias para obter os mellores resultados coa menor cantidade de carga.

Os datos confirman que cun 30% en peso de recheo híbrido (whiskers e nanopartículas), pódese acadar un incremento do 133% respecto a condutividade do PEAD ou da PA6. Ademais, esta porcentaxe de carga, relativamente baixa, permite manter a procesabilidade dos polímeros termoplásticos mediante extrusión ou inxección e diminuír o custo respecto á opción de incrementar a cantidade de alúmina na formulación do composto. Outra conclusión importante, é que a ratio entre PEAD e PA6 utilizada como matriz dos compostos vai influír significativamente na condutividade final dos mesmos. En xeral, obtivéronse os mellores resultados nos compostos coa ratio 50%PEAD/50%PA6, cunha morfoloxía illa-mar.

Financiación recibida

FINANCIACIÓN

O autor desta tese quere agradecer a financiación recibida á Xunta de Galicia-FEDER mediante o Programa de consolidación e estruturación de unidades de investigación competitivas (GRC2014/036).

Anexos

ANEXO I

O traballo descrito nesta tese de doutoramento dou lugar, así mesmo, ás seguinte publicación e contribucións a congresos:

Publicación

“Influence of phase morphology on the rheology and thermal conductivity of HDPE/PA6 immiscible blends with alumina whiskers,”

X. García-Fonte, A. Ares-Pernas, C. Cerecedo, V. Valcárcel, and M. J. Abad
Polym. Test., vol. 71, pp. 56–64, Oct. 2018.

Contribucións a congresos

“Controlling the whiskers selective location and the rheology in HDPE/PA6 immiscible blends to improving thermal conductivity”.

Ana Ares-Pernas, Xoán García, Carmen Cerecedo, Victor Valcárcel, and María José Abad-López.

12th Annual European Rheology Conference. XV Meeting of the Italian Society of Rheology. AERC 2018 April 17-20, 2018 Sorrento, Italy.

“Improving thermal conductivity of alumina whisker composite by controlling the rheology and the whiskers selective location in PE/PA6 immiscible blends”.

A. Ares-Pernas, X. García-Fonte and M. J. Abad-López.

IBEREO Valencia, September, 6-8 2017.

ANEXO II

Portada de artigo

Polymer Testing 71 (2018) 56–64



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer Testing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polystestPOLYMER
TESTING

Influence of phase morphology on the rheology and thermal conductivity of HDPE/PA6 immiscible blends with alumina whiskers


 Xoán García-Fonte^a, Ana Ares-Pernas^a, Carmen Cerecedo^b, Víctor Valcárcel^b, María José Abad^{a,*}
^a Universidade da Coruña, Grupo de Polímeros, Centro de Investigacións Tecnolóxicas, Campus de Ferrol, 15471, Ferrol, Spain

^b Naxos, S.L., Rúa da Xana, 78A, 15095, O Milladoiro, Spain

ARTICLE INFO

 Keywords:
 Morphology
 Thermal conductivity
 Rheology
 Coalescence
 Alumina composites
 Whiskers

ABSTRACT

The thermal conductivity (TC) of HDPE/PA6/alumina whisker composites was measured as a function of the whisker amount and HDPE/PA6 ratio and related to their composite morphology and rheological properties. The preparation of the composites, in two extrusion steps, encouraged filler localization in the HDPE phase. The addition of the whiskers produced a morphological refinement in composites with 60/40 and 50/50 HDPE/PA6 ratios, resulting in a sea-island morphology with smaller domains of polyamide (dispersed phase). For the 40/60 HDPE/PA6 ratio, a sea-island microstructure with dispersed polyethylene domains filled with alumina was observed. The best TC data was measured in composites with a 50/50 HDPE/PA6 ratio, which was associated with an increase in the effective filler amount in the host phase, in agreement with the rheological data. Induced flow at low shears produced an increase in TC, which was associated with conductive network strengthening for the 40/60 and 60/40 HDPE/PA6 ratios.

1. Introduction

The development of new electronic devices and their continual miniaturization demands high-performance materials for packaging and protective housing. The main challenges to providing such materials are obtaining materials with high thermal conductivity, high electrical resistivity, and low dielectric constants. In this context, polymeric thermally conductive composites have attracted considerable research interest in the polymer industry because they combine acceptable thermal conductivity with good processability, low density, excellent corrosion resistance, and antioxidative properties. To obtain these properties, researchers have followed different strategies: introducing electrically insulating fillers with high thermal conductivity, using hybrid thermally conductive fillers, and so on [1]. Oxide particles, nitride particles, silicon carbide, graphene oxide, and diamonds are often used for this purpose [2]. However, further increases in thermal conductivity are obtained with high loading (usually above 40 wt.%) [3,4]. Such a high loading usually causes problems with low fluidity, poor processability, and density increases. In addition, the thermal conductivity of a polymer composite depends not only on the intrinsic thermal conductivity of its components, but also on the critical concentration (threshold) of filler, which is necessary to form the conductive network and reduce thermal resistance.

The most recent studies have pointed out that the selective

localization of fillers in continuous regions of an immiscible polymer blends can be a good approach for maximizing the macroscopic properties of polymer composites with low thresholds [5–7]. Even further, by controlling the filler localization, it is possible to induce a specific morphology and tailor the composite properties [8–11]. Using this strategy, Zhou et al. measured the increases in the thermal conductivity of immiscible polymer blends with different loadings of graphite [3,12], and Arboleda et al. studied the influence of a segregated MWCNT network on the thermal conductivity of PA12/PA6 immiscible blends [13].

Another factor to take into account is that the incorporation of filler can alter the microstructure of immiscible blends by, among other things, hindering the coalescence of dispersed phase domains. This fact could change the characteristics of composites and might lead to unsatisfactory final properties [14–16]. Hence, the effect of coalescence on the composite morphology is an important issue to consider.

In this work, alumina whisker composites were obtained through dispersion by extrusion of different amounts of electrically insulating filler in various ratios of HDPE/PA6 immiscible blends. The mixing strategy, HDPE/PA6 ratio, and the filler amount were well designed with the aim to control the morphology and composite rheology and, as a consequence, the macroscopic properties of their thermal conductivity [3]. The polyethylene and polyamide blends are of great industrial interest since both polymers are used in a large field of

* Corresponding author.

E-mail address: mjabad@udc.es (M.J. Abad).

<https://doi.org/10.1016/j.polymtest.2018.08.012>

Received 28 May 2018; Received in revised form 16 July 2018; Accepted 11 August 2018

Available online 16 August 2018

0142-9418/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

