



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Escola Politécnica Superior

Trabajo Fin de Grado

CURSO 2018/19

*ESTUDIO DE PROPIEDADES MECANODINÁMICAS
DE SILICONAS*

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

ALUMNO

Breixo Gómez Barrera

TUTORES

Jorge José López Beceiro

Ramón Pedro Artiaga Díaz

FECHA

DICIEMBRE 2018



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Escola Politécnica Superior

**TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO 2018/19**

*ESTUDIO DE PROPIEDADES MECANODINÁMICAS
DE SILICONAS*

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Documento

MEMORIA

RESUMEN

ESTUDIO DE PROPIEDADES MECANODINÁMICAS DE SILICONAS

En este trabajo se presenta el estudio de la variación de las propiedades mecanodinámicas de distintas siliconas, que hemos sintetizado en el laboratorio, con el equipo y las proporciones mostradas en el texto. La diferencia entre estas siliconas estriba en la variación de la longitud de cadena de uno de los polímeros de partida, el Polidimetilsiloxano terminado en vinilo (PDMS). Se utilizaron 4 longitudes de cadena distintas para este compuesto: DMS-V22 (9400 g/mol), DMS-V31 (28000 g/mol), DMS-V35 (49500 g/mol) y DMS-V41 (62700 g/mol). Para realizar la síntesis utilizamos un catalizador con base de platino, y un retardante del curado para permitir el moldeo de las siliconas. Se realizó un estudio termogravimétrico, así como reológico de todas las muestras.

ESTUDO DE PROPIEDADES MECANODINÁMICAS DE SILICONAS

Neste traballo preséntase o estudo da variación das propiedades mecanodinámicas de distintas siliconas, que sintetizamos no laboratorio, co equipo e as proporcións mostradas no texto. A diferenza entre estas siliconas estriba na variación da lonxitude de cadea de un dos polímeros de partida, o Polidimetilsiloxano rematado en vinilo (PDMS). Empregáronse 4 lonxitudes de cadea distintas para este composto: DMS-V22 (9400 g/mol), DMS-V31 (28000 g/mol), DMS-V35 (49500 g/mol) y DMS-V41 (62700 g/mol). Para realizar a síntese empregamos un catalizador con base de platino, e un retardante do curado para permitir o moldeo das siliconas. Realizouse un estudo termogravimétrico, así como reolóxico de tódalas mostrás.

STUDY OF MECHANODYNAMIC PROPERTIES OF SILICONES

In this work the study of the variation of the mechanodynamic properties of different silicones is presented, which we synthesize in the laboratory, with the equipment and the proportions shown in the text. The difference between these silicones lies in the variation of chain length for one of the starting polymers, the Polydimethylsiloxane vinyl terminated (PDMS). Four different chain lengths were used for this compound: DMS-V22 (9400 g/mol), DMS-V31 (28000 g/mol), DMS-V35 (49500 g/mol) y DMS-V41 (62700 g/mol). To make the synthesis we use a platinum-based catalyst, and a curing retardant to allow the molding of the silicones. A thermogravimetric and rheological study of all the samples was carried out.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	12
1.1 CONTEXTO HISTÓRICO	12
1.2 LAS SILICONAS	13
1.2.1 SÍNTESIS	13
1.2.2 CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES	14
1.3 OBJETIVO	18
2. MÉTODO EXPERIMENTAL	19
2.1 MATERIALES EMPLEADOS	19
2.1.1 VINYL TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANE, 200 cSt: DMS.....	19
2.1.2 HMS 301:(25-35% METHYDROSILOXANE) - COPOLIMERO DE DIMETILSILOXANO, TRIMETILSILOXANO TERMINADO.....	21
2.1.3 SIP 6831.2: DIVINILTETRAMETILDISILOXANO COMPLEJO BASADO EN XILENO, CON BASE DE PLATINO.....	21
2.1.4 SIT 7900.0: 1,3,5,7-TETRAVINYL-1,3,5,7 , TETRAMETHYL- CYCLOTETRASILOXANE.....	22
2.2 REALIZACIÓN DE LAS SILICONAS.....	23
2.2.1 MEZCLA CON DMS-V22.....	25
2.2.2 MEZCLA CON DMS-V31	26
2.2.3 MEZCLA CON DMS-V35.....	27
2.2.4 MEZCLA CON DMS-V41	27
3. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ENSAYO.....	29
3.1 ENSAYOS REOLÓGICOS.....	29
3.1.1 PRINCIPIOS DE LAS MEDICIONES REOLÓGICAS.....	29
3.1.2 REÓMETRO DE DISCOS PARALELOS	32
3.2 . ENSAYO TGA-DSC	35
3.2.1 INTRODUCCIÓN.....	35
3.2.2 APLICACIONES	35
3.2.3 DEFINICIÓN DEL EQUIPO	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1 ENSAYO DE REOLOGÍA	39
4.1.1 BARRIDO DE TORQUE (TORQUE SWEEP)	39
4.1.2 BARRIDO DE FRECUENCIA (FREQUENCY SWEEP)	47
4.2 ENSAYO TGA-SDT	56
5. PRESUPUESTO	62
6. CONCLUSIONES	63
6.1 ENSAYO DE REOLOGÍA	63

6.2 ENSAYO TGA-SDT	63
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
Agradecimientos	67

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. F.S. KIPPING	12
FIGURA 2. REACCIÓN FUNDAMENTAL DE LA SÍNTESIS DE SILICONAS.	13
FIGURA 3. DIMETILXILOXANO (DMS)	14
FIGURA 4. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE OTROS MATERIALES EN RESPETO A LA SILICONA	15
FIGURA 5. PANEL FOTOVOLTAICO. FUENTE: WWW.TESA.COM	16
FIGURA 6. PLACA ELECTRÓNICA. FUENTE: WWW.QUIMILOCK.ES.....	17
FIGURA 7. SELLADOR DE SILICONA.	17
FIGURA 8. MOLDES PARA MAGDALENAS.	18
FIGURA 9. RELOJ DEPORTIVO CON CORREA DE SILICONA.....	18
FIGURA 10. ESTRUCTURA MOLECULAR DMS-V22. ^[5]	19
FIGURA 11. COMPARATIVA PROPIEDADES DMS. ^[5]	20
FIGURA 12. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL HMS 301. ^[5]	21
FIGURA 13. ESTRUCTURA MOLECULAR SIP 6831.2. ^[5]	22
FIGURA 14. ESTRUCTURA MOLECULAR SIT 7900.0 ^[5]	22
FIGURA 15. ENLACE ENTRE PDMS Y HMS	23
FIGURA 16. MOLDE PARA CUATRO MUESTRAS DE 25 MM, E IMPRESORA 3D UTILIZADA PARA SU FABRICACIÓN.	24
FIGURA 17. MONTAJE DE LOS MOLDES DE LAS SILICONAS.....	24
FIGURA 18. CENTRIFUGADORA TTETTICH EBA III.....	25
FIGURA 19. RESULTADO FINAL DE LAS SILICONAS FABRICADAS EN EL LABORATORIO.	28
FIGURA 20. REÓMETRO DHR-2, EQUIPADO CON LA GEOMETRÍA DE PLATOS PARALELOS	32
FIGURA 21. REÓMETRO TORSIONAL DE DISCOS PARALELOS.....	33
FIGURA 22. COMPORTAMIENTO DEL MATERIAL, EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE FASE.	34
FIGURA 23. FUNCIONAMIENTO DEL BARRIDO DE FRECUENCIA	34
FIGURA 24. SILICONA FRACTURADA EN EL REÓMETRO DURANTE UN TORQUE SWEEP	35
FIGURA 25. SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA. TA INSTRUMENTS.....	37
FIGURA 26. POSICIONES MÁS COMUNES DE LOS TERMOPARES EN UN TGA. (A) CONFIGURACIÓN DE CARGA SUPERIOR, (B) CONFIGURACIÓN DE CARGA LATERAL, (C) CONFIGURACIÓN DE CARGA INFERIOR.....	37
FIGURA 27. CÁPSULAS PARA INTRODUCIR LA MUESTRA EN EL DSC-TGA.....	38

ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1. TORQUE SWEEP S22.....	39
GRÁFICO 2. TORQUE SWEEP S22, PARA DISMINUIR RUIDO.....	40
GRÁFICO 3. TORQUE SWEEP S31. MUESTRA1	40
GRÁFICO 4. TORQUE SWEEP S31. MUESTRA2	41
GRÁFICO 5. COMPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LA S31	41
GRÁFICO 6. TORQUE SWEEP S35. MUESTRA1	42
GRÁFICO 7: TORQUE SWEEP S35. MUESTRA2	42
GRÁFICO 8. TORQUE SWEEP S35. MUESTRA3	43
GRÁFICO 9. COMPARACIÓN MUESTRAS S35.....	43
GRÁFICO 10. TORQUE SWEEP S41. MUESTRA1	44
GRÁFICO 11. TORQUE SWEEP S41. MUESTRA2	45
GRÁFICO 12. TORQUE SWEEP DMS-V41. MUESTRA3	45
GRÁFICO 13. COMPARACIÓN MUESTRAS S41.....	46
GRÁFICO 14. FREQUENCY SWEEP S22. MUESTRA1.....	47
GRÁFICO 15. FREQUENCY SWEEP S22. MUESTRA2	48
GRÁFICO 16. DETALLE DEL ÁNGULO DE FASE PARA LA MUESTRA2 DE LA S22.	48
GRÁFICO 17. FREQUENCY S31. MUESTRA1	49
GRÁFICO 18. FREQUENCY SWEEP S31. MUESTRA2.....	49
GRÁFICO 19. FREQUENCY SWEEP DMS-V35. MUESTRA1	50
GRÁFICO 20. FREQUENCY SWEEP DMS-V35. MUESTRA2	50
GRÁFICO 21. FREQUENCY SWEEP DMS-V41. MUESTRA1	51
GRÁFICO 22. FREQUENCY SWEEP DMS-V41. MUESTRA2	52
GRÁFICO 23. COMPARATIVA DE LOS VALORES DE G' PARA LOS DISTINTOS DMS.....	52
GRÁFICO 24. COMPARATIVA DE LOS VALORES DE G'' PARA LOS DISTINTOS DMS.	53
GRÁFICO 25. COMPARATIVA DE LOS VALORES DE Δ PARA LOS DISTINTOS DMS.	54
GRÁFICO 26. COMPARATIVA DE LA VISCOSIDAD COMPLEJA, PARA LAS DISTINTAS SILICONAS	54
GRÁFICO 27. VARIACIÓN DE G' CON LA LONGITUD DE CADENA, PARA UNA FRECUENCIA DE 0,016 Hz	55
GRÁFICO 28. VARIACIÓN DE G' CON LA LONGITUD DE CADENA, PARA UNA FRECUENCIA DE 15,91 Hz	55
GRÁFICO 29. PÉRDIDA DE PESO DE LAS MUESTRAS, AL ELEVAR SU TEMPERATURA.....	56
GRÁFICO 30. REPRESENTACIÓN DEL % DE RESIDUO EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE LA CADENA PARA CADA UNA DE LAS SILICONAS	57
GRÁFICO 31. TEMPERATURAS A LAS CUALES SE PRODUCE EL 5% DE DEGRADACIÓN EN LAS SILICONAS	57
GRÁFICO 32. RELACIÓN TEMPERATURAS DE PÉRDIDA DEL 5% DE PESO, CON LA LONGITUD DE CADENA	58
GRÁFICO 33. DETALLE DEL GRÁFICO A 350°C.....	58
GRÁFICO 34. VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN PARA CADA SILICONA	59
GRÁFICO 35. RELACIÓN ENTRE VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN MÁXIMA Y PESO MOLECULAR.....	59
GRÁFICO 36. OVERLAY DE LOS FLUJOS DEL CALOR PARA TODAS LAS SILICONAS.....	60
GRÁFICO 37. T° DE MÁXIMO FLUJO DE CALOR CON RESPETO A LA LONGITUD DE CADENA DE LAS SILICONAS.	60
GRÁFICO 38. RELACIÓN ENTRE EL CALOR DESPRENDIDO Y EL PESO MOLECULAR DE LAS SILICONAS ENSAYADAS.	61

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. PROPORCIONES DE LA MEZCLA PARA EL CASO DEL DMS-V22.	26
TABLA 2. PROPORCIONES DE LA MEZCLA PARA EL CASO DEL DMS-V31.	26
TABLA 3. PROPORCIONES DE LA MEZCLA PARA EL CASO DEL DMS-V35.	27
TABLA 4. PROPORCIONES DE LA MEZCLA PARA EL CASO DEL DMS-V41.	27

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CONTEXTO HISTÓRICO

El francés Charles Friedel y el estadounidense James Crafts prepararon entre 1863 y 1866 los primeros compuestos de silicio-carbono, por reacción del dietilo de zinc $Zn(C_2H_5)_2$ sobre el tetracloruro de silicio $SiCl_4$. En 1872 el alemán Albert Ladenburg fue el primero en observar la formación de un fluido de polixiloxano hidrolizado, el dietildietoxisilicio (C_2H_5).

Sin embargo el interés disminuyó hasta que a principios del siglo XX en concreto en el año 1901 el químico inglés F.S. Kipping, a quien se le considera un pionero en el tema del estudio de las siliconas, descubrió el polidifenilsiloxano por analogía de su fórmula, Ph_2SiO , con la fórmula de la cetona benzofenona, Ph_2CO (Ph representa el fenilo). Estos eran los primeros polímeros de la silicona que han existido. Kipping era totalmente sabedor de que el polidifenilsiloxano es polimérico, mientras que la benzofenona es monomérica y señaló que entre la Ph_2SiO y la Ph_2CO había una química muy diferente.



Figura 1. F.S. Kipping

En realidad un grupo de silicona con un doble enlace entre el oxígeno y el silicio no suele existir en la naturaleza, los químicos encuentran que el átomo de silicio generalmente forma enlaces simples con los átomos de oxígeno, en lugar de un doble enlace a un solo átomo. Los polixiloxanos son algunas de las muchas sustancias comúnmente conocidas como "siliconas".

Las moléculas que contienen dobles enlaces silicio-oxígeno se llaman silanonas. Se han estudiado varias silanonas en matrices de argón (atmósfera inerte) y en fase gaseosa, pero son altamente reactivas. A pesar de su reactividad, las silanonas son importantes como intermediarios de procesos en fase gaseosa como la deposición de vapor químico en microtecnología, en la técnica de formación de la cerámica por combustión y en astroquímica.

Desde 1903 Kipping trabajó en buscar nuevas técnicas para la síntesis de una variedad de compuestos orgánicos que contengan átomos de carbono y silicio. A estas nuevas sustancias, las llamó siliconas y al principio se destinaron como lubricantes, en especial durante la Segunda Guerra Mundial. Pero se comenzaron a obtener industrialmente a partir de 1930 [1],[2].

1.2 LAS SILICONAS

El término “silicona” no tiene un significado consistente. La mayoría de las ocasiones este término es empleado para referirse a las moléculas monoméricas y poliméricas que contienen enlaces organosilícicos, enlaces Si-C, y a veces también para referirse a todo el colectivo de los polímeros organosilícico; Sin embargo, también se usa en el sentido más restringido de los polímeros de organosilicio que contienen enlaces Si-O-Si, y este es el uso que nosotros vamos a dar a este término en el trabajo que se desarrolla a continuación.

1.2.1 SÍNTESIS

La silicona es un polímero inorgánico, es decir no contiene átomos de carbono en su cadena principal, derivado del polisiloxano, es inodora e incolora, está constituido por una serie de átomos de silicio y de oxígeno alternados.

La sílice (dióxido de silicio), es común en piedra arenisca, arena de playa y en otras materias naturales, es el material inicial del cual se producen siliconas (aunque un uso fundamental de la sílice es para la producción de vidrio), las siliconas son sinterizadas a partir de clorosilanos, tetraetoxilano y compuestos relacionados. En la producción de la silicona (Polidimetilsiloxano PDMS), el material de partida es dimetildiclorosilano, que reacciona con el agua del siguiente modo:

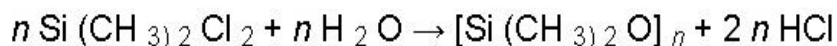


Figura 2. Reacción fundamental de la síntesis de siliconas.

Durante la polimerización, se produce cloruro de hidrógeno como subproducto. Para siliconas de uso comercial y médico, se desarrolló un proceso en que los átomos de cloro en el precursor de silano fueron sustituidos por grupos de acetato, que producen ácido acético como subproducto de reacción, pero el proceso de curación es mucho más lento. Esta reacción química se utiliza en muchas aplicaciones como la masilla y adhesivos de silicona.

Se pueden introducir ramificaciones o entrecruzamientos en la cadena polimérica mediante el uso de precursores de silano con más grupos ácido y menos grupos metilo, como metiltriclorosilano. Lo ideal sería que cada molécula de dicho compuesto se convierta en un punto de ramificación. Este proceso puede ser utilizado para producir resinas de silicona dura. Del mismo modo, los precursores con tres grupos de metilo se pueden utilizar para limitar el peso molecular, ya que cada molécula de este tipo sólo tiene un sitio reactivo y por lo tanto constituye el final de una cadena de siloxano. Las resinas de silicona modernos se hacen generalmente usando tetraetoxisilano, que reacciona de una manera más suave y controlable que los clorosilanos.

El dimetildiclorosilano puede ser obtenido por reacción de cloruro de metilo con silicio catalizada por cobre en reactores de lecho fluido.

Las siliconas más simples son polímeros en cadena que se rigen por la fórmula general $[R_2SiO]_n$ donde la R hace referencia a un radical orgánico que puede ser un alquilo o un arilo. De la misma manera que los silicatos, también hay polímeros de tipo cíclico o polímero entrecruzados debido a que comparten átomos de oxígeno dentro de sus cadenas. Dicha variedad estructural, junto con la posibilidad que tienen de añadir distintos grupos R, da pie a un enorme número de compuestos con propiedades muy variadas y múltiples aplicaciones [1], [2].

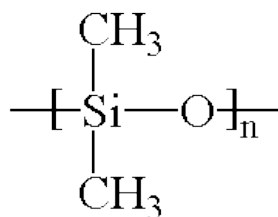


Figura 3. Dimetilxiloxano (DMS)

1.2.2 CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES

Los diferentes tipos de siliconas pueden clasificarse en relación a la longitud de sus moléculas (DMS), influyendo estas en sus propiedades y por consiguiente en su uso:

- Gaseosas: Menos de 10 unidades básicas
- Aceites: Entre 10 y 100 unidades básicas
- Resinas: Entre 100 y 500 unidades básicas
- Gomas: Entre 500 y 2000 unidades básicas

Las características más importantes de las siliconas son las siguientes:

- Resistentes a temperaturas extremas (-60°C a 250°C).
- Son resistentes a la intemperie, ozono, radiación y humedad.
- Excelentes propiedades eléctricas como dieléctrico.
- Larga vida útil.
- Gran resistencia a la deformación por compresión.
- Son aptas para uso alimentario y sanitario, ya que no son compatibles con el crecimiento microbiológico.

Dada su composición química de Silicio-Oxígeno, la silicona es flexible y suave al tacto, no mancha ni se desgasta, no envejece, evita su deterioro, ensuciamiento y corrosión sobre los materiales que están en contacto con la misma, tiene gran resistencia a todo tipo de uso, no es contaminante y se puede elegir diferentes y novedosos colores.

- Propiedades mecánicas

La silicona posee una resistencia a la tracción de 70 Kg/cm² con una elongación promedio del 400%. Aunque las propiedades pueden variar mucho en función del grado de entrecruzamiento, longitud de cadena, etc. A diferencia de otros materiales, la silicona mantiene estos valores aun después de largas exposiciones a temperaturas extremas.

- Propiedades eléctricas

La silicona posee flexibilidad, elasticidad y es aislante, manteniendo sus propiedades dieléctricas aun ante la exposición a temperaturas extremas donde otros materiales no soportarían.

- Biocompatibilidad

La biocompatibilidad de la silicona está asegurada por completo de acuerdo con la FDA Biocompatibility Guidelines para productos medicinales. Esta es inolora, insípida y no hace de soporte para el desarrollo de bacterias, no es corrosivo con otros materiales. Gracias a su composición química, la silicona curada con Platino tiene la mayor transparencia y no es contaminante.

- Resistencia química

La silicona resiste algunos químicos, incluyendo algunos ácidos, oxidantes químicos, amoníaco y alcohol izo propílico. La silicona se hincha cuando se expone a solventes no polares como el benceno y el tolueno, retornando a su forma original cuando el solvente se evapora. Ácidos concentrados, alcalinos y otros solventes no deben ser utilizados con silicona.

Haciendo un análisis comparativo con otros materiales la silicona presenta una serie de ventajas que se muestran a continuación [3]:

<i>Materiales</i>	<i>Comparativa con la silicona</i>	<i>Temperatura de servicio [°C]</i>
Látex	Menor biocompatibilidad. Menor transparencia. Peores propiedades Eléctricas.	-20 a 120 °C
PVC	Menores propiedades de esterilización. Baja estabilidad ante temperaturas extremas. Menor biocompatibilidad.	-40 a 130 °C
Poliuretanos y vinilos	Menor elasticidad. Menor biocompatibilidad. Presencia de plastificantes y toxinas. Menor transparencia.	-40 a 160°C
EPDM	Baja repelencia al agua Cambios significantes ante temperaturas extremas. Menor resistencia la deformación por compresión. Menor resistencia a la intemperie. Menor vida útil	-30 a 140 °C

Figura 4. Comparación de las propiedades de otros materiales en respeto a la silicona

Todas estas propiedades les permiten a las siliconas tener un gran número de aplicaciones tanto a nivel científico, doméstico o industrial, en función de su grado de polimerización podemos encontrar:

- Fluidos
- Elastómeros
- Resinas

Por lo tanto alguna de las aplicaciones de la silicona son las siguientes:

- **Productos de cuidado personal**

Las siliconas que se utilizan en los productos de cuidado personal reducen la presencia de residuo blanco y la sensación pegajosa en antitranspirantes y desodorantes. También son “de larga duración” y conservan el color y brillo asociado con los cosméticos, champús y acondicionadores, además de proporcionar más brillo y permitir que los productos para el cuidado de la piel se elaboren con un SPF más resistente. Las cualidades de humectación y distribución permiten la aplicación suave y uniforme de cosméticos, lociones, protectores solares y productos de limpieza.

- **Energía**

La silicona mejora la eficacia, la durabilidad y el desempeño de los paneles solares y los dispositivos fotovoltaicos, haciéndolos más rentables. Debido a que pueden soportar el sol durante años, las siliconas son materiales ideales para el sellado de paneles solares y fotovoltaicos.



Figura 5. Panel fotovoltaico. Fuente: www.tesa.com

- **Electrónica**

Los teclados y rodillos de fotocopiadoras se fabrican con siliconas robustas y duraderas; al igual que muchos de los componentes de las computadoras, dispositivos electrónicos móviles y equipos de entretenimiento para el hogar. Las siliconas también juegan un papel esencial en la tecnología de iluminación LED. Tienen una alta estabilidad térmica y excelentes propiedades dieléctricas que permiten su uso en una variedad de aplicaciones como sellador, impermeabilizante etc.

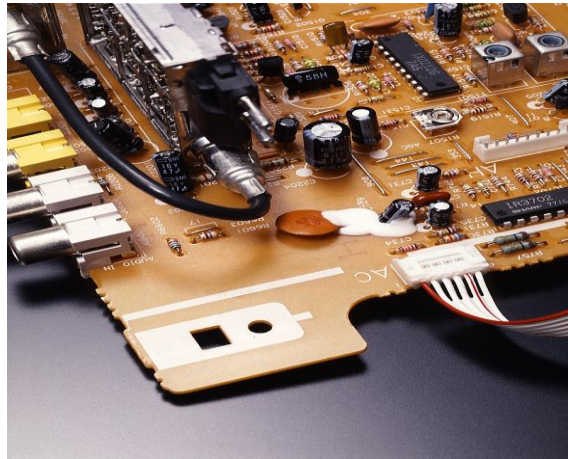


Figura 6. Placa electrónica. Fuente: www.quimilock.es

- **Aviación**

Debido a que las siliconas pueden resistir la tensión y las temperaturas extremas, los adhesivos de silicona y selladores se utilizan para sellar y proteger puertas, ventanas, alas, tanques de combustible, interruptores hidráulicos, compartimentos superiores, los bordes de las alas, los dispositivos eléctricos del tren de aterrizaje, conductos de ventilación, juntas de motor, cables eléctricos y cajas negras.

- **Construcción y arquitectura**

Las siliconas son clave para la construcción y renovación de edificios comerciales y residenciales; se utilizan en las paredes de vidrio de rascacielos y en construcciones eficientes en términos de energía. En casa, los selladores de silicona y masillas se utilizan para reducir el consumo de energía y prevenir el daño que causan la humedad y la acumulación de bacterias.



Figura 7. Sellador de silicona.

- **Utensilios de cocina**

Las superficies y los utensilios de silicona flexibles y antiadherentes para hornear son fáciles de limpiar y no aportan sabor u olor a los alimentos. Los moldes para pasteles, para magdalenas y las esteras para hornear pueden pasar del congelador al horno, microondas o lavavajillas sin afectar el sabor o la calidad de los alimentos.



Figura 8. Moldes para magdalenas.

- Pinturas y revestimientos

Las nuevas pinturas de silicona mejorada mantienen flexibles los revestimientos exteriores de casas, puentes y vagones de ferrocarriles para que resistan los ciclos de congelación y descongelación sin agrietarse. Los recubrimientos de silicona en las autopistas, los equipos de perforación de petróleo y las superficies de las rutas son menos propensos a corroerse debido a la exposición a los aceites, la gasolina, el rocío de sal y la lluvia ácida.

- Artículos deportivos y ropa en general

Las siliconas sellan la entrada de agua a las gafas y máscaras de buceo. Permiten nuevas técnicas para el diseño de ropa deportiva liviana, duradera, que repele el agua y ofrece un alto rendimiento, lo que permite al mismo tiempo que el tejido mantenga la “respirabilidad” [4].



Figura 9. Reloj deportivo con correa de silicona.

1.3 OBJETIVO

El objetivo de este trabajo, es estudiar las propiedades de las siliconas que previamente hemos sintetizado en el laboratorio, variando la longitud de cadena de uno de sus compuestos (PDMS). Para estudiar estas propiedades realizamos dos estudios, un estudio reológico, para calcular la variación de las propiedades viscoelásticas de las siliconas con la variación de la longitud de cadena, y un estudio de degradación térmica de las muestras, para estudiar la variación de sus propiedades con la variación de la temperatura a la que son sometidas.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES EMPLEADOS

Todos los materiales que vamos a emplear en el desarrollo de este trabajo fueron adquiridos a la empresa Gelest. A continuación, se describe cada uno de los productos utilizados para obtener las distintas siliconas.

2.1.1 VINYL TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANE, 200 cSt: DMS

El polidimetilsiloxano (PDMS) es el polímero lineal del dimetilsiloxano, pertenece al grupo de los compuestos de organosilicio. El PDMS es el polímero orgánico basado en silicio más extensamente usado y particularmente conocido por sus propiedades reológicas inusuales.

Los polímeros terminados en vinilo se emplean con mayor frecuencia en elastómeros de silicona de curado por adición mediante dos partes. Es una sustancia que está presente en forma líquida y se emplea como un intermediario en procesos químicos.

Va a ser el polímero base para nuestra reacción a la hora de conseguir la silicona, ya que como veremos más adelante reaccionará con el entrecruzante o crosslinker para formar el enlace.

Como ya comentamos en el objetivo del trabajo disponemos de distintos DMS con diferentes longitudes de cadena, al variar esta varían sus propiedades como podemos apreciar a continuación [5].

2.1.1.1 DMS-V22

Es el polímero con la longitud de cadena más baja de los que disponemos nosotros, su estructura molecular es la siguiente:

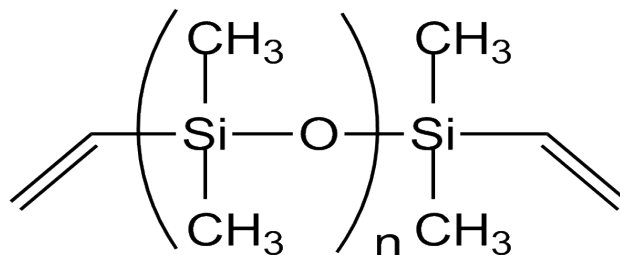


Figura 10. Estructura molecular DMS-V22. [5]

Y sus propiedades son las que podemos ver a continuación:

- Viscosidad: 200 cSt.
- Peso molecular: 9400 g/mol
- Porcentaje de vinilo en peso: 0.4-0.6

- Vinilo medido en eq/Kg: 0.21-0.24

2.1.1.2 DMS-V31

La estructura molecular de este polímero es la misma que para el caso de DMS-V22 a excepción, del peso molecular como ya comentamos (lo que varía es el valor de n). Sus propiedades son las siguientes:

Propiedades de DMS-V31:

- Viscosidad: 1000cSt.
- Peso molecular: 28000 g/mol
- Porcentaje de vinilo en peso: 0.18-0.26
- Vinilo medido en eq/Kg: 0.07-0.10

2.1.1.3 DMS V35

Misma estructura molecular que en los dos casos anteriores. En el caso de este polímero sus propiedades son las siguientes:

- Viscosidad: 5000cSt.
- Peso molecular: 49500 g/mol
- Porcentaje de vinilo en peso: 0.10-0.13
- Vinilo medido en eq/Kg: 0.04-0.05

2.1.1.4 DMS V41

Por último, las propiedades en el caso del polímero con mayor peso molecular de los que nosotros vamos a utilizar en este trabajo son las siguientes:

- Viscosidad: 10000cSt.
- Peso molecular: 62700 g/mol
- Porcentaje de vinilo en peso: 0.08-0.12
- Vinilo medido en eq/Kg: 0.03-0.04

Vamos a hacer una pequeña tabla a modo de resumen comparativo de propiedades para los cuatro diferentes DMS que emplearemos, (la densidad es la misma para todos estos productos y tiene un valor de 0.97 kg/m³). [5]

Tipo de DMS	Viscosidad	Peso molecular	% de vinilo en peso	Vinil en eq/Kg	Precio/100g
DMS-V22	200	9400	0.4-0.6	0.21-0.24	16.00\$
DMS-V31	1000	28000	0.18-0.26	0.07-0.10	15.00\$
DMS-V35	5000	49500	0.10-0.13	0.04-0.05	15.00\$
DMS-V41	10000	62700	0.08-0.12	0.03-0.04	19.00\$

Figura 11. Comparativa propiedades DMS.^[5]

2.1.2 HMS 301:(25-35% METHYDROSILOXANE) - COPOLIMERO DE DIMETILSILOXANO, TRIMETILSILOXANO TERMINADO.

Los organosilanos son similares a los hidrocarburos y poseen la capacidad de servir como agentes reductores de radicales libres iónicos. Estos reactivos y sus subproductos de reacción son más seguros y más fáciles de manipular y desechar que muchos otros agentes reductores. La naturaleza metálica del silicio y su baja electronegatividad en relación con el hidrógeno conducen a la polarización del enlace Si-H, lo que produce un hidrógeno hidrídico y un agente reductor más suave en comparación con los hidruros a base de aluminio, boro y otros metales.

Este es el compuesto que usaremos con entrecruzante o crosslinker, enlazándose con la base de DMS, como ya veremos más adelante. Su estructura molecular es la que se puede ver en la siguiente figura.[5]

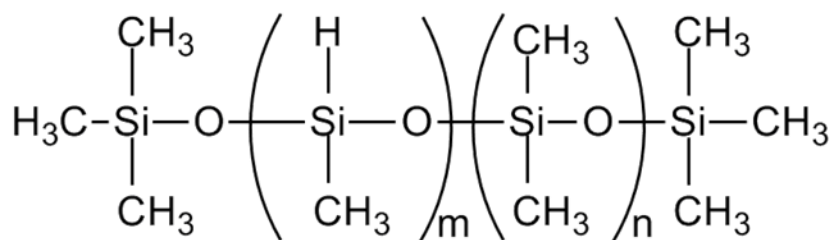


Figura 12. Estructura molecular del HMS 301.^[5]

Las propiedades del HMS 301 son las siguientes:

- Viscosidad: 25-35cSt.
- Peso molecular: 1900-2000 g/mol
- Porcentaje de (MeHSiO) por mol: 25-35
- Peso equivalente: 245
- Índice de refracción: 1.399
- Gravedad específica: 0.98
- Precio por 100 gramos: 19.00\$

2.1.3 SIP 6831.2: DIVINILTETRAMETILDISILOXANO COMPLEJO BASADO EN XILENO, CON BASE DE PLATINO.

Este es un compuesto con base de platino que básicamente va a realizar la función de catalizador para nuestras mezclar, favoreciendo la reacción entre el polímero base (DMS) y el crosslinker (HMS 301). Su estructura molecular es la de la siguiente figura. [5]

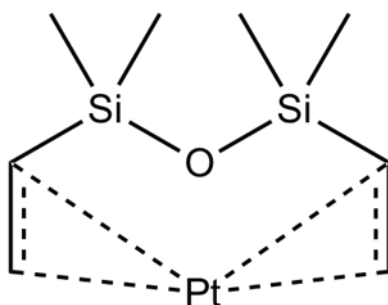


Figura 13. Estructura molecular SIP 6831.2. [5]

2.1.4 SIT 7900.0: 1,3,5,7-TETRAVINYL-1,3,5,7, TETRAMETHYL-CYCLOTETRASILOXANE.

Este compuesto es un agente de acoplamiento cruzado. La reacción de acoplamiento cruzado es una metodología muy útil para la formación de enlaces carbono-carbono. Implica la necesidad de utilizar dos reactivos, uno de los cuales es típicamente un reactivo organometálico adecuado, normalmente un haluro insaturado. Este producto se utiliza como intermediario en la reacción química deseada.

Las propiedades del SIT 7900.0 son las siguientes:

- Viscosidad: 3.9 cSt (Reactivo excelente y económico para las inyecciones en reacciones de acoplamiento cruzado para la formación de estirenos y dienos).
- Se somete a polimerización por apertura del anillo.
- Modificador para el catalizador de platino en RTV de dos componentes.
- Molécula central para los dendrímeros. (Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales de construcción arborescente, cuyos átomos pueden ser descritos con exactitud, ya que tienen una estructura química precisa). [5]

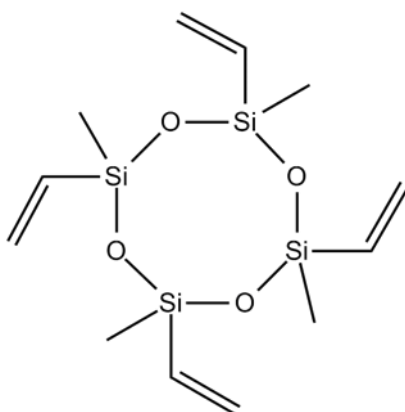


Figura 14. Estructura molecular SIT 7900.0 [5]

Este compuesto lo usaremos como retardante para evitar que el curado de la silicona se produzca instantáneo, pudiendo así tener un mayor tiempo de trabajo.

2.2 REALIZACIÓN DE LAS SILICONAS

La reacción que tiene lugar entre la base (PDMS) y el entrecruzante (HMS301), se realiza en presencia de un catalizador con base de platino y se basa fundamentalmente en que el átomo que presenta un hidrógeno libre en la molécula del crosslinker reacciona rompiendo el doble enlace de la molécula de DMS pudiendo enlazarse con esta en los extremos de la misma, como se aprecia en la figura 15. Produciéndose de este modo el entrecruzamiento de las cadenas, formando la silicona.

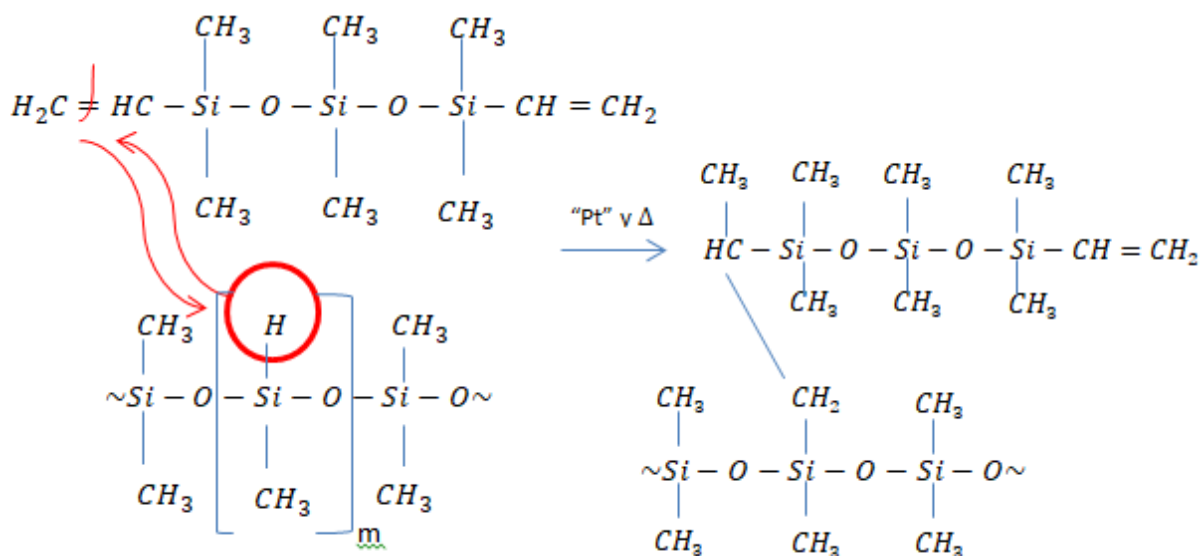


Figura 15. Enlace entre PDMS y HMS

A la hora de realizar las mezclas para la obtención de las siliconas hemos seguido las indicaciones del fabricante, el cual recomendaba hacer la mezcla en dos partes separadas, parte A y parte B. En la parte A se introduce la mitad del DMS total y todo el catalizador, mientras que en la parte B se introduce la cantidad de DMS restante (la otra mitad), el HMS-301 y por último el retardante necesario, y luego una vez ya removidas se juntan ambas partes en proporción 1:1, en peso, para que se produzca la reacción deseada.

Los pasos a seguir para la realización de la mezcla son:

1. Preparar los moldes, cubriendo el cristal con celo para favorecer el desmoldeo de las siliconas. (Ver figura 17)
2. Verter en un recipiente la cantidad de DMS necesario para la parte A.
3. Echar la cantidad necesaria de catalizador, con una micropipeta, en el molde anterior. Esta será la parte A, ya terminada.
4. Verter en otro recipiente la cantidad necesaria de DMS para la parte B.
5. Medir y echar el HMS en el vaso de la parte B con una pipeta.
6. Introducir en el mismo molde el retardante necesario, también con una micropipeta. Esta será la parte B.
7. Una vez que tenemos las dos partes listas, las removemos durante 1 minuto.

8. En un vaso aparte vertemos primero la parte A, y luego la parte B en proporción 1:1.
9. Removemos la mezcla final durante 30 segundos.
10. Introducimos la mezcla en los tubos de ensayo y los llevamos a la centrifugadora durante dos minutos.
11. Vertemos la mezcla en el molde fabricado por nosotros con una impresora 3D (Ver figura 16), de diámetro 25mm, y espesor 3mm.

Los moldes se fabrican de 25mm de diámetro, para que coincidan con el diámetro de la geometría del reómetro que utilizamos para hacer los ensayos reológicos. Los 3mm de espesor son los recomendados para el ensayo reológico de este tipo de materiales.

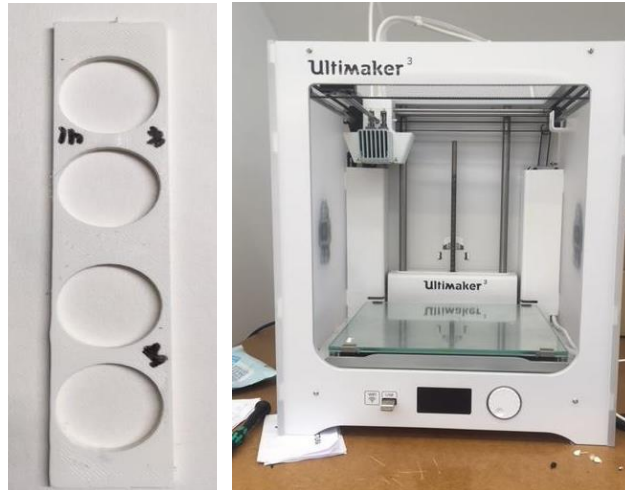


Figura 16. Molde para cuatro muestras de 25 mm, e impresora 3D utilizada para su fabricación.

A la hora de introducir la mezcla en la centrifugadora (ver figura18), necesitamos introducir la mitad de la mezcla en un tubo de ensayo y la otra mitad de la mezcla en otro tubo de ensay, y colocarlos en posiciones enfrentadas en la centrifugadora para que esta esté equilibrada. Una vez hecho esto centrifugaremos durante dos minutos con el fin de eliminar todas las burbujas presentes en la mezcla. Una vez centrifugada se vierte en los moldes y se deja curar.



Figura 17. Montaje de los moldes de las siliconas

Para conseguir una mezcla homogénea y que cure en un tiempo suficiente que nos deje margen para poder trabajar con ella. Para poder conseguir este tiempo de trabajo óptimo entran en juego los papeles del catalizador y del retardante, que en el caso del catalizador (SIP 6831.2) hemos encontrado una gran disparidad en los datos utilizados a la hora de

realizar las mezclas, hasta el punto de que algún ensayo superaba en un orden de magnitud la cantidad de SIP 6831.2 que otros utilizaban. [13],[15],[16]. En cuanto al retardante (SIT 7900.0) la información obtenida al respecto ha sido mínima, y en los casos de artículos relacionados la información no era concluyente ya que en la mayoría venía expresada en gotas [6].

Por lo tanto, para determinar la cantidad de catalizador y retardante necesarios, realizamos numerosas pruebas con los distintos DMS para saber el tiempo de curado y en qué medida les afecta el retardante. Los ensayos realizados contenían 12,5 gramos de DMS entre ambas partes. Decidimos optar por un ratio de 0,08 gramos de catalizador por cada 100 gramos de DMS [6]. El ratio elegido para el crosslinker es de 1,5 que es el recomendado por el suministrador de los productos químicos.

Después de realizar todas las pruebas podemos determinar que los DMS con mayor peso molecular son mucho más sensibles a pequeñas variaciones de la cantidad de retardante y que con una pequeña cantidad ya conseguíamos tiempo de trabajo aceptables en todos los casos. Por lo tanto a la hora de realizar los ensayos introducíamos en la mezcla la mínima cantidad posible de retardante que podíamos con la precisión de los equipos disponibles en el laboratorio, aproximadamente unos 0.0079 gramos.

Las muestras obtenidas tienen las siguientes dimensiones:

- Diámetro: 25mm
- Espesor: 3mm



Figura 18. Centrifugadora Tettich EBA III

2.2.1 MEZCLA CON DMS-V22

Los cálculos necesarios para saber las proporciones de la mezcla son muy sencillos. Partimos de la condición de que vamos a imponer y es que utilizamos un ratio de 0,08 (según el suministrador de los productos este ratio debe estar entre 0,05 y 0,1) gramos de catalizador por cada 100 gramos de DMS entonces para 22 gramos de DMS calculamos la cantidad de catalizador necesaria.

$$g_{cat} = \frac{22 \cdot 0,08}{100} = 0,0176 \text{ gramos de catalizador}$$

Otro dato que tenemos que calcular es la cantidad de crosslinker utilizado, y si partimos de la base de que para un ratio de 1,5, con 100 gramos de DMS vamos a necesitar 1,25 gramos de HMS 301, por lo tanto para 22 gramos necesitaremos los siguientes:

$$g_{HMS301} = \frac{22 \cdot 6,5}{100} = 1,43 \text{ g de HMS 301}$$

Para el catalizador echaremos con la máxima precisión que podamos conseguir alrededor de 0.01 gramos, para todas las mezclas. Por lo tanto los datos obtenidos para esta mezcla los vemos reflejados en la siguiente tabla.

Mezcla			
Parte A		Parte B	
DMS v22 (g)	11	DMS v35 (g)	11
SIP 6831.2 (g)	0,0176	HMS 301 (g)	1,43
		SIT 0.0790 (g)	0,01

Tabla 1. Proporciones de la mezcla para el caso del DMS-V22.

2.2.2 MEZCLA CON DMS-V31

Los cálculos para esta mezcla son exactamente iguales que para la anterior, simplemente hay que tener en cuenta que en este caso para el ratio de 1,5 del entrecruzante, corresponden 2,1 gramos de HMS 301 por cada 100 gramos de DMS, por lo tanto los cálculos necesarios para esta mezcla serán los siguientes:

$$g_{HMS301} = \frac{22 \cdot 2,10}{100} = 0,462 \text{ g de HMS 301}$$

$$g_{cat} = \frac{22 \cdot 0,08}{100} = 0,0176 \text{ g de catalizador (SIP 6831.2)}$$

La cantidad de catalizador es igual que para el caso anterior.

Mezcla			
Parte A		Parte B	
DMS v31 (g)	11	DMS v31 (g)	11
SIP 6831.2 (g)	0,0176	HMS 301 (g)	0,462
		SIT 0.0790 (g)	0,01

Tabla 2. Proporciones de la mezcla para el caso del DMS-V31.

2.2.3 MEZCLA CON DMS-V35

Al igual que la mezcla anterior los cálculos se repiten y como pudimos apreciar anteriormente la cantidad de catalizador será siempre igual, ya que no variamos la cantidad de DMS, ni el ratio utilizado, por lo que nos ahorraremos el cálculo. En el caso de este DMS para 100 gramos de este le corresponden 1,25 gramos de HMS 301, entonces por 22 gramos de la base tendremos:

$$g_{HMS301} = \frac{22 \cdot 1,25}{100} = 0,275 \text{ g de HMS301}$$

Las proporciones de todos los elementos de la muestra se pueden apreciar en la siguiente tabla.

Mezcla			
Parte A		Parte B	
DMS v35 (g)	11	DMS v35 (g)	11
SIP 6831.2 (g)	0,0176	HMS 301 (g)	0,275
		SIT 0.0790 (g)	0,01

Tabla 3. Proporciones de la mezcla para el caso del DMS-V35.

2.2.4 MEZCLA CON DMS-V41

Los cálculos para esta mezcla son iguales que para las anteriores, en este caso para un ratio del 1,5 del HMS, le corresponden 0,95 gramos de éste por cada 100 gramos del DMS, por lo tanto para los 22 gramos de DMS de nuestra muestra le corresponderán:

$$g_{HMS301} = \frac{22 \cdot 0,95}{100} = 0,209 \text{ g de HMS301}$$

Por lo tanto la composición final de la mezcla será la que se puede ver en la siguiente tabla.

Mezcla			
Parte A		Parte B	
DMS v41 (g)	11	DMS v41 (g)	11
SIP 6831.2 (g)	0,0176	HMS 301 (g)	0,209
		SIT 0.0790 (g)	0,01

Tabla 4. Proporciones de la mezcla para el caso del DMS-V41.

El resultado las mezclas obtenidas con las proporciones mostradas en las anteriores tablas ha sido bueno, las siliconas han quedado transparentes, con un buen tacto, y sin burbujas apreciables a simple vista. Este resultado se puede apreciar en la siguiente figura:



Figura 19. Resultado final de las siliconas fabricadas en el laboratorio.

A partir de este momento las silicona sintetizada con el DMS-V22 va a pasar a llamarse **S22**, la sintetizada con el DMS-V31 se llama **S31**, la sintetizada con el DMS-V35 se llama **S35** y la sintetizada con el DMS-V41, **S41**.

3. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ENSAYO

Para caracterizar las siliconas fabricadas, vamos a someterlas a dos distintos tipos de ensayo:

- Ensayos reológicos.
- Ensayos en equipo simultáneo (TGA-DSC)

3.1 ENSAYOS REOLÓGICOS

El término reología fue acuñado por el profesor Bringham del Lafayette College, Indiana. El profesor Bringham la describió como la ciencia del flujo y la deformación de los materiales, una definición aceptada por la Sociedad Americana de Reología en 1929. Hodwar Barnes dijo que el flujo era una deformación, al menos parte de la cual no era recuperable. William W. Graessley consideró la deformación como un cambio de forma. Para Russel R. Ulbrich la Reología fue el estudio de la relación tensión-deformación, permitiendo analizar las ecuaciones constitutivas o ecuaciones reológicas que vinculan las tensiones y deformaciones en los materiales. De acuerdo con N.W. Tschoegl, una ecuación constitutiva o una ecuación reológica de estado encuentran una relación entre una cantidad dinámica, una tensión y una cantidad cinemática, deformación, uno o más parámetros o funciones que representan la respuesta de las características del material por unidad de volumen, independientemente del tamaño o forma [7],[8].

3.1.1 PRINCIPIOS DE LAS MEDICIONES REOLÓGICAS

Para cualquier estudio reológico realizado con tensión y deformación, los siguientes términos serán constantemente empleados:

- **Tensión (Stress):** La fuerza que deforma la muestra por unidad de área. Sus unidades en el Sistema Internacional son Pascales (Pa).

$$\tau \text{ (ó) } \sigma = F/A \quad (\text{Ec. 1})$$

- **Deformación (Strain):** La distancia que se deforma una muestra debido a la acción de una fuerza, con relación a su longitud inicial. Es adimensional. [8]

(Ec. 2)

- En cizalla: $\gamma = \Delta X/\Delta Y$
- En tracción: $\varepsilon = \Delta L/L_0$

(Ec. 3)

La aplicación de las ecuaciones de continuidad y movimiento y la integración sobre la geometría de la muestra son necesarias para relacionar las fuerzas externas y los desplazamientos con las funciones viscoelásticas.

El trabajo se aplica en un elemento de volumen cuando se deforma. Algunos de estos trabajos son espontáneamente reversibles; El resto se disipa como calor. Considere un pequeño elemento de volumen empujado a través de un tubo. Si el líquido es puramente viscoso, dejará de moverse y permanecerá en reposo hasta que la presión permita que el volumen regrese a este lugar original, como si recordara dónde estaba. Si el material es

viscoelástico, la eliminación de la presión hará que el elemento de volumen regrese solamente una parte de él a su posición original. El flujo reversible se conoce como una recuperación de la tensión.

La ley de Newton es la base de las mediciones de viscosidad. La ecuación que describe esta ley establece que la tensión aplicada a un cuerpo es proporcional a la tasa de deformación, donde la constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad. Algo que está implícito en la ley, es que las condiciones de estado estable deben prevalecer.

Cuando la deformación del material es independiente del tiempo, es idealmente elástica y obedece a la ley de Hooke, que establece que la tensión aplicada a un cuerpo es proporcional a la deformación.

$$\frac{\delta}{L} = \frac{F}{AE} \quad (\text{Ec. 4})$$

Dónde:

- δ = Alargamiento
- L = Longitud original de la pieza
- F = Fuerza aplicada sobre un material elástico
- A = Sección transversal de la pieza
- E = Módulo de Young

Se pueden realizar distintos tipos de ensayos reológicos. Por ejemplo aplicar una tensión de paso a un material y medir su deformación durante un período de tiempo. Esto es lo que se denomina un ensayo de fluencia. También, se puede aplicar una tensión que aumenta de forma gradual y la deformación se medirá con el tiempo. Esto se denomina ensayo de relajación de estrés.

Las pruebas de deformación oscilatoria representan una forma elegante de medir por separado los elementos viscosos y elásticos de un material viscoelástico. Considere un disco de unos 3mm de espesor intercalado entre dos placas circulares. Como una placa oscila sinusoidalmente con una amplitud en radianes y con una frecuencia en rad/seg., este movimiento se transmite a través del espesor de la muestra a la placa opuesta. Esta placa está unida a un transductor de par que mide la tensión resultante. La diferencia de fase entre la tensión sinusoidal y las ondas de respuesta o deformación, también se mide. A partir de estos datos (tensión, deformación y ángulo de fase) se puede determinar la viscosidad y la elasticidad. Los parámetros viscoelásticos obtenidos son el **módulo de almacenamiento G'** , y el **módulo de pérdida G''** . Normalmente, la dependencia de la tensión, la frecuencia y la temperatura de G' y G'' se determinan para un material dado. [9]

3.1.1.1 DEPENDENCIA DE LA DEFORMACIÓN EXPERIMENTADA (Barrido de deformaciones)

La medición de la dependencia de G' y G'' es muy importante. Esta prueba debe preceder con el barrido de frecuencia para determinar la región viscoelástica lineal. Este ensayo nos permite determinar la deformación a la cual el material deja de tener un comportamiento viscoelástico lineal. En este ensayo se va a aplicar inicialmente una deformación sinusoidal con una pequeña amplitud que va aumentando progresivamente. Cuando esta amplitud alcanza un determinado valor, la tensión y la deformación dejan de tener una relación lineal y por tanto abandonamos la zona viscoelástica lineal.

La determinación de la región viscoelástica lineal es muy importante, especialmente cuando uno quiere usar los datos para relacionarlos con la estructura molecular y la

morfología del material. Aunque para predecir el comportamiento de procesamiento de un plástico, los datos viscoelásticos lineales y también los no lineales son importantes.

La deformación en la que los parámetros viscoelásticos se convierten en dependencia de la deformación se denomina deformación crítica. Este es un parámetro importante porque es donde algo está sucediendo en la estructura. Una disminución en G' más allá de esta deformación es donde la estructura se descompone. Normalmente, esto está relacionado con la cinética de la ruptura estructural y la acumulación [9].

3.1.1.2 DEPENDENCIA DE LA FRECUENCIA (Barrido de Frecuencias)

Este ensayo se realiza aplicando a una muestra una deformación (o esfuerzo) con una amplitud que esté dentro de la zona viscoelástica lineal, al tiempo que se varía la frecuencia de ensayo. La deformación utilizada se determina previamente con un ensayo de barrido de deformaciones.

Como se indicó anteriormente, todos los viscoelásticos se comportan más o menos como sólidos (elásticos) y como líquidos (viscosos) dependiendo de la velocidad a la que se deforman. Esto se debe a que las macromoléculas tensas tienden a volver a su forma original [9].

3.1.1.3 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA

La temperatura a la que sometemos una determinada muestra, afecta sobre todo a sus propiedades, ya que si las moléculas de un sólido alcanzan la energía suficiente, se puede producir un cambio en la estructura del material, pudiendo cambiar su comportamiento, como por ejemplo, pasar de ser un sólido similar al vidrio, a ser un sólido similar al caucho. El aumento de la temperatura también favorece el fluir de la materia [9].

En nuestro caso no vamos a realizar un barrido de temperatura, es más vamos a trabajar siempre a una temperatura constante de 20°C, por lo que la dependencia de nuestro ensayo con la temperatura no es preocupante.

3.1.2 REÓMETRO DE DISCOS PARALELOS

El reómetro de discos paralelos es muy utilizado para ensayar pequeñas cantidades de muestra, ya que requieres 40 veces menos material por ensayo que el reómetro de flujo capilar. El reómetro que vamos a utilizar nosotros es un reómetro de discos paralelos. Concretamente el DHR-2 de TA Instruments.

A continuación podemos ver una imagen del reómetro utilizado, y sus partes diferenciadas [10]:

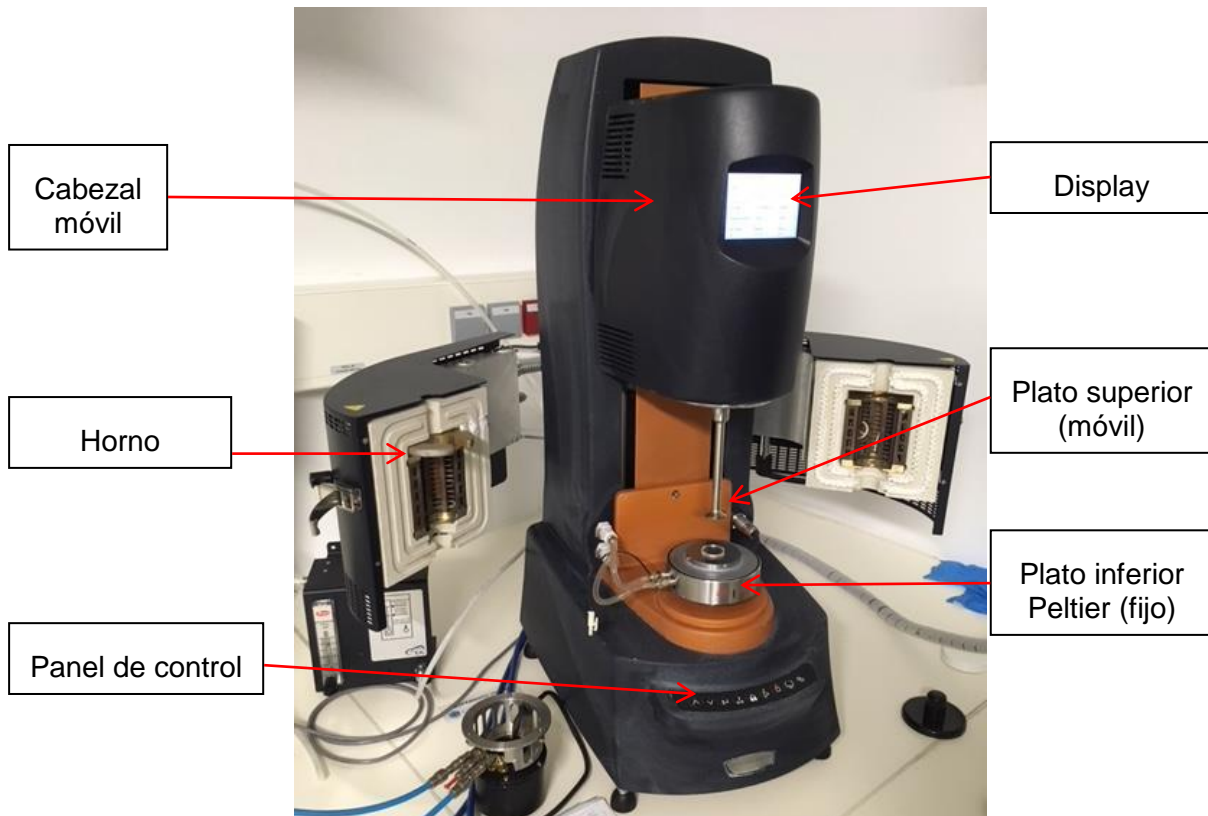


Figura 20. Reómetro DHR-2, equipado con la geometría de platos paralelos

El plato superior será de 25 mm de diámetro, será con el que aplicamos el esfuerzo. Mientras que el Peltier es un plato fijo que sirve para regular la temperatura a la que se va a realizar el ensayo. En nuestro caso el ensayo va a hacerse a 20°C (T^a ambiente).

Con el panel de control podemos controlar el movimiento del cabezal móvil, aunque también puede controlarse desde el software, además en el Display podemos ver las magnitudes, como la fuerza axial que se le está aplicando a la muestra, el GAP, que es la distancia entre la geometría superior y la inferior, temperatura etc.

Para nuestro ensayo no utilizaremos el Horno, ya que el experimento va a ser en atmósfera de aire, pero se puede realizar en atmósfera de nitrógeno, argón etc.

Teóricamente parámetros tales como el módulo de almacenamiento o pérdidas, ángulo de fase y viscosidad, se obtienen según el desarrollo matemático que podemos consultar en la referencia [11], pero que no es objeto de este trabajo. En la figura 21 podemos ver el esquema de un reómetro de discos paralelos El resultado final de la demostración nos lleva a los siguientes resultados:

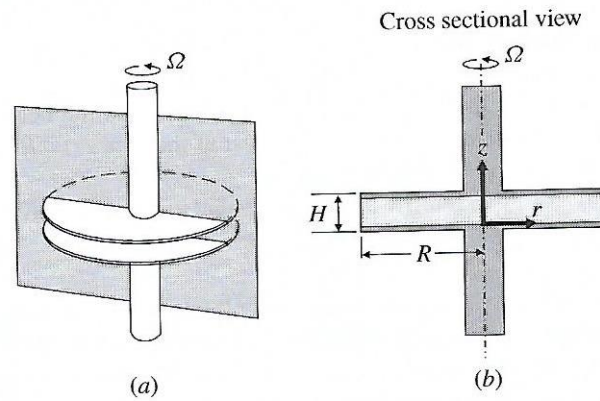


Figura 21. Reómetro torsional de discos paralelos

Funciones
SAOS, para
reómetro de
discos
paralelos

$$\eta'(\omega) = \frac{2HT_o \sin \delta}{\pi R^4 \omega \theta_o}$$

$$\eta''(\omega) = \frac{2HT_o \cos \delta}{\pi R^4 \omega \theta_o}$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

(Ec. 5)

La geometría del disco paralelo es popular en la cizalla oscilatoria de pequeña amplitud (SAOS), cuando la amplitud es lo suficientemente pequeña como para dar un perfil lineal, las ecuaciones mostradas en (Ec.55) son válidas.

Por lo tanto partiendo de las ecuaciones anteriores, las relaciones que nos van a dar los parámetros que necesitamos para realizar las gráficas son las siguientes:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \text{ (ángulo de fase)}$$

(Ec. 6)

El módulo de pérdidas (G''), que representa la naturaleza viscosa de un material, está relacionado con el componente real de la viscosidad compleja, y el módulo de almacenamiento, que representa la naturaleza elástica del material, está relacionado con el componente imaginario. Para un líquido ideal, η' será simplemente la viscosidad del líquido

y η'' será cero. Para un sólido ideal, η' será cero y η'' será la relación de módulo de cizalla a la frecuencia de trabajo [11].

El ángulo de fase ó δ lo que nos indica es el desfase entre el esfuerzo que nosotros estamos aplicando (cizalla), que es una señal sinusoidal, y la deformación obtenida, que también va a ser una señal sinusoidal. Cuando el ángulo de fase es cero, el comportamiento de la muestra es 100% elástico, mientras que para un ángulo de fase de 90° , el comportamiento de la muestra es totalmente viscoso, (ver figura 22). [8]

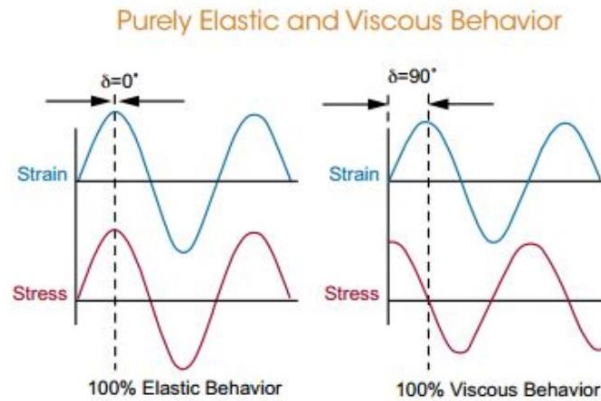


Figura 22. Comportamiento del material, en función del ángulo de fase.

Vamos a realizar dos ensayos:

1. Primero realizamos un Torque Sweep, o barrido de torque, en el que vamos aumentando progresivamente el par aplicado, para comprobar la zona viscoelástica lineal de la muestra. Si el par aplicado es grande puede llegar a romper la muestra. (Ver figura 24).
2. Realizamos un Frequency Sweep, o barrido de frecuencia, en el que para un determinado torque (Calculado en el paso anterior, y lo hacemos comprobando que esté en la zona viscoelástica lineal), aumentamos progresivamente la frecuencia a la que le aplicamos el esfuerzo, para así poder calcular parámetros como el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdidas, o el ángulo de fase, que nos servirá para caracterizar las distintas siliconas.

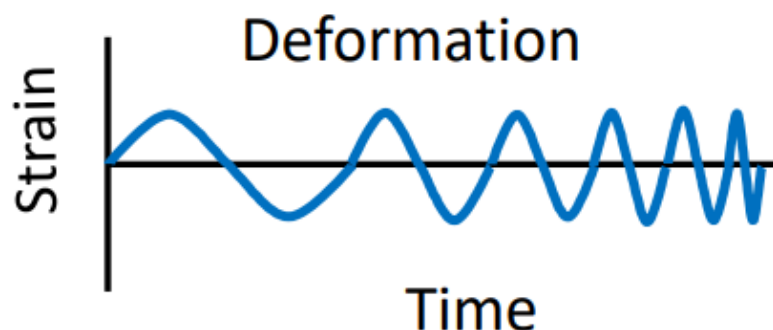


Figura 23. Funcionamiento del barrido de frecuencia

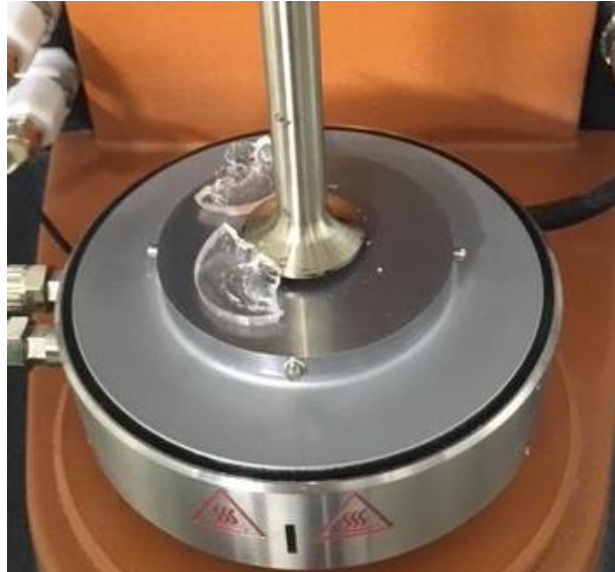


Figura 24. Silicona fracturada en el Reómetro durante un Torque Sweep

3.2 . ENSAYO TGA-DSC

3.2.1 INTRODUCCIÓN

El análisis térmico es uno de los métodos de análisis más útiles para recopilar información física y química. Probablemente la técnica más utilizada para el análisis térmico es el análisis termogravimétrico (TGA). TGA se utiliza en todos los tipos de aplicaciones, proporcionando información sobre la unión de componentes dentro de la muestra. El TGA puede convertirse en una técnica analítica aún más fuerte cuando se combina con otras técnicas de análisis térmico, como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y las técnicas espectroscópicas, como la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y la espectrografía de masas (MS) [11].

3.2.2 APLICACIONES

TGA mide la cantidad absoluta y la tasa de cambio en el peso de una muestra como funciones de tiempo o temperatura en un ambiente controlado. TGA tiene una amplia gama de propiedades que se pueden medir, como la estabilidad térmica, la estabilidad oxidativa, los efectos de diferentes atmósferas, la humedad y el contenido volátil, y en ocasiones la composición de los sistemas de varios componentes. TGA determina si y cómo los diferentes componentes dentro de un material se degradan de manera diferente. Cuando el TGA se combina con DSC o análisis térmico diferencial (DTA), el análisis de modo se determina simultáneo (SDT). SDT mide la cantidad y la tasa de cambio en el peso, pero también mide el flujo de calor de la muestra como lo hace un DSC convencional. SDT mide las mismas propiedades que TGA, pero amplía la lista para incluir calores de reacciones, derretimientos y puntos de ebullición. Las tres señales más importantes que recopila TGA mientras analiza la muestra son el peso, la tasa de cambio de peso, la termogravimetría diferencial y la temperatura. Se genera una curva de termogravimetría diferencial -DTG- como primera derivada del peso con respecto a la temperatura o el tiempo. La curva DTG se puede utilizar para proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la muestra. Los modos de análisis cualitativos incluyen la toma de huellas dactilares de un material y la

distinción entre dos o más reacciones superpuestas. Los modos cuantitativos incluyen la altura y la temperatura máximas en las mediciones de pérdida de peso máxima.[12]

El aspecto más importante de la operación TGA es la validez de las mediciones realizadas. La confianza en la recolección de datos se puede lograr a través de la calibración regular. Para TGA, se deben realizar calibraciones de masa y temperatura. La mayoría de los paquetes de instrumentos y software poseen un procedimiento de calibración en masa relativamente automatizado en el que el usuario coloca el peso de calibración certificado en la plataforma de muestra del instrumento. Las calibraciones de temperatura se realizan mediante el cálculo del punto de Curie para metales estándar. El punto de Curie de un material es la temperatura a la que el material pierde sus susceptibilidades magnéticas. Para realizar la calibración de la temperatura del punto Curie, debe colocarse un imán fuerte debajo o encima del horno, lo que puede causar un aumento o pérdida de peso inicial a temperatura ambiente. Se puede usar un pequeño gato de laboratorio para ajustar la distancia del imán de la muestra de modo que se produzca un aumento de peso del 2-3% o una pérdida de peso una vez que el imán se encuentra por encima o por debajo de la muestra.

La TGA de alta resolución es útil para separar las pérdidas de peso superpuestas. Expone la muestra a una isoterma una vez que se detecta una pérdida de peso. La isoterma permite que la pérdida de peso correspondiente a la temperatura más baja se complete antes de que comience la segunda pérdida de peso.

Las pruebas de control de calidad a menudo exponen un producto a una atmósfera particular durante períodos de tiempo muy prolongados que pueden ser costosos y consumir tiempo. El software TGA junto con un software de cinética se puede usar para disminuir el tiempo y el dinero gastado en tediosos procedimientos de prueba de por vida. Una muestra se analiza en el mismo rango de temperatura utilizando al menos cuatro velocidades de calentamiento diferentes. El software se usa para generar numerosos gráficos que pueden predecir el rendimiento del producto a lo largo del tiempo. La energía de activación, la constante de velocidad y otra información relacionada con la cinética se pueden proporcionar [9].

3.2.3 DEFINICIÓN DEL EQUIPO

Para realizar este ensayo contamos con un SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, de TA instruments el cual se muestra en la siguiente figura:

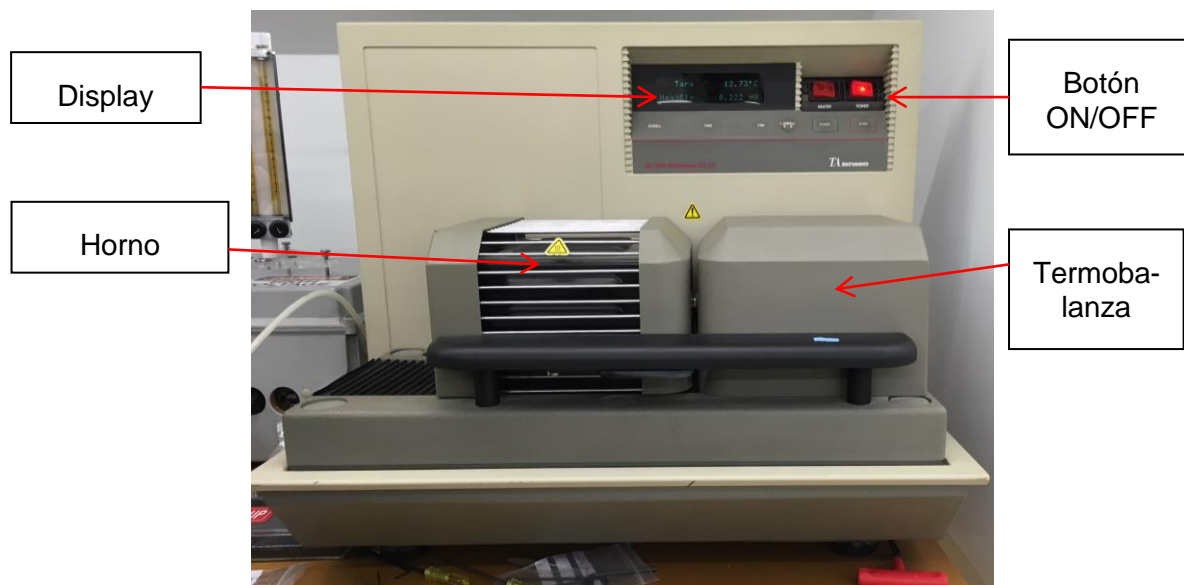


Figura 25. SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. TA instruments

El corazón del TGA es la termobalanza, que es capaz de medir la masa de la muestra en función de la temperatura y del tiempo. La colocación de los termopares para medir estas magnitudes, varía de unos equipos a otros, a continuación mostramos las posiciones típicamente utilizadas [13].

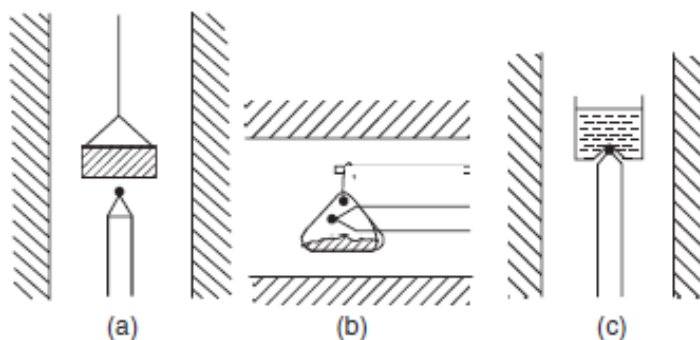


Figura 26. Posiciones más comunes de los termopares en un TGA. (a) Configuración de carga superior, (b) Configuración de carga lateral, (c) Configuración de carga inferior.

La flotabilidad es la fuerza ascendente en la muestra, producida por la atmósfera circundante (en nuestro caso aire), que afectará a la masa aparente durante el experimento TGA. El fenómeno de flotabilidad se produce, a medida que la densidad de la atmósfera en equilibrio disminuye con el aumento de la temperatura, dando como resultado una aparente ganancia de masa [13].

El equipo dispone de dos capsulas,(ver figura 27), que están dentro del horno, en una se introduce la muestra y la otra se deja vacía. En ambas tenemos un termopar, por lo que comparando la diferencia de temperatura que tenemos entre ambas es como se calcula el flujo de calor, en el ensayo del DSC. Para el caso del peso del material que tenemos es más sencillo, ya que la cápsula que se deja vacía sirve como referencia del cero, y comparando el peso de ambas y sabiendo el peso de material que introdujimos antes de empezar el ensayo, puede ir calculando el porcentaje de muestra que existe para una determinada temperatura, mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100$$

Donde:

- Δm = Cambio porcentual de masa (%).
- m_i = Masa inicial de la muestra (mg).
- m_f = Masa final de la muestra, o residuo (mg). [14]



Figura 27. Cápsulas para introducir la muestra en el DSC-TGA.

Los pasos que seguimos a la hora de realizar el ensayo son los siguientes:

1. Calibrar el equipo, según las instrucciones del fabricante del mismo.
2. Cortar una pequeña parte de la silicona y colocarla en una de las cápsulas para la diferencia de masa y de temperatura.
3. Cerrar el horno y programar una rampa de temperaturas de 20°C/minuto, hasta los 1000°C. El ensayo se realiza en atmósfera de aire. Cuando el equipo termina el ensayo advierte mediante una señal sonora y empieza a enfriar, tenemos que esperar hasta que recupere la temperatura ambiente para poder retirar el residuo.
4. Una vez retirado el residuo, apagamos el equipo y ya tenemos los resultados buscados.

Como para el primer ensayo vimos que a partir de 600°C la muestra era lineal, es decir, no perdía más peso, para el resto de muestras limitamos la rampa de temperatura hasta los 825°C.

En el siguiente apartado se muestran y analizan los resultados obtenidos en los ensayos reológicos y los obtenidos en el simultáneo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ENSAYO DE REOLOGÍA

4.1.1 BARRIDO DE TORQUE (TORQUE SWEEP)

A continuación mostramos los resultados de los ensayos realizados sobre las muestras, primero realizamos un Torque Sweep, que consisten en aplicar un torque (esfuerzo de par) progresivo a la muestra, partiendo de $1\mu N \cdot m$ hasta los $10000\mu N \cdot m$, a una frecuencia de 1 Hz. Este ensayo se realiza a temperatura ambiente ($20^{\circ}C$) en atmósfera de aire. Marcamos con una línea roja el torque de $1000\mu N \cdot m$, para comprobar que esté en la zona viscoelástica lineal del material.

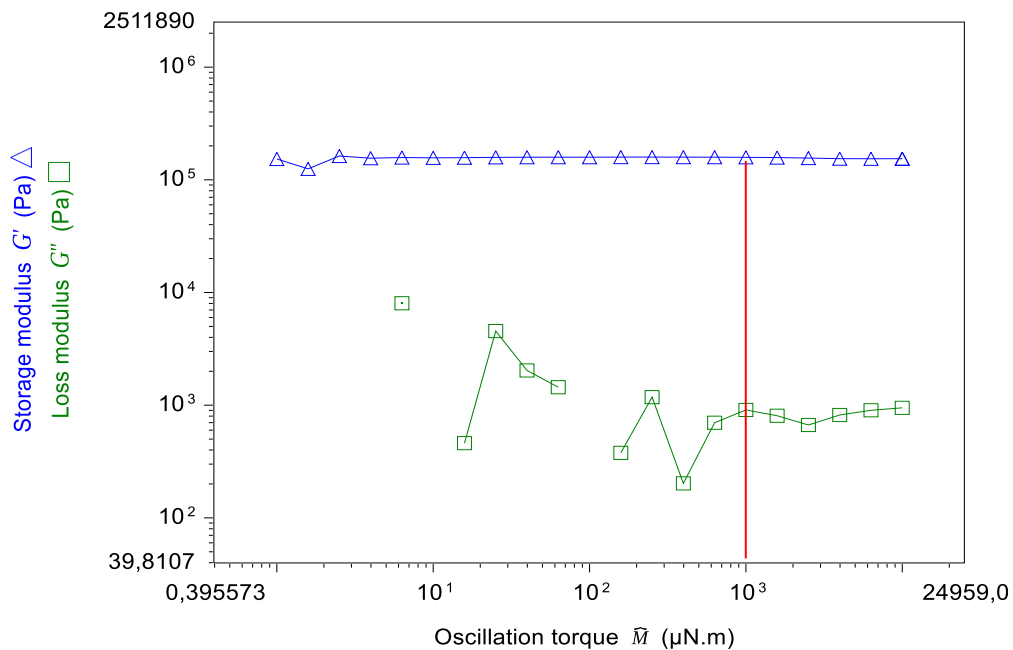


Gráfico 1. Torque Sweep S22

Como vemos que la gráfica 1, el módulo de pérdidas, presenta mucho ruido, decidimos aumentar el torque que le aplicamos hasta los $10000\mu N \cdot m$ (ver gráfico 2). Pero el resultado fue muy similar al anterior, presentado una mala definición de la gráfica a esfuerzos bajos. Para un par de $1000\mu N \cdot m$, la muestra permanece en la zona lineal.

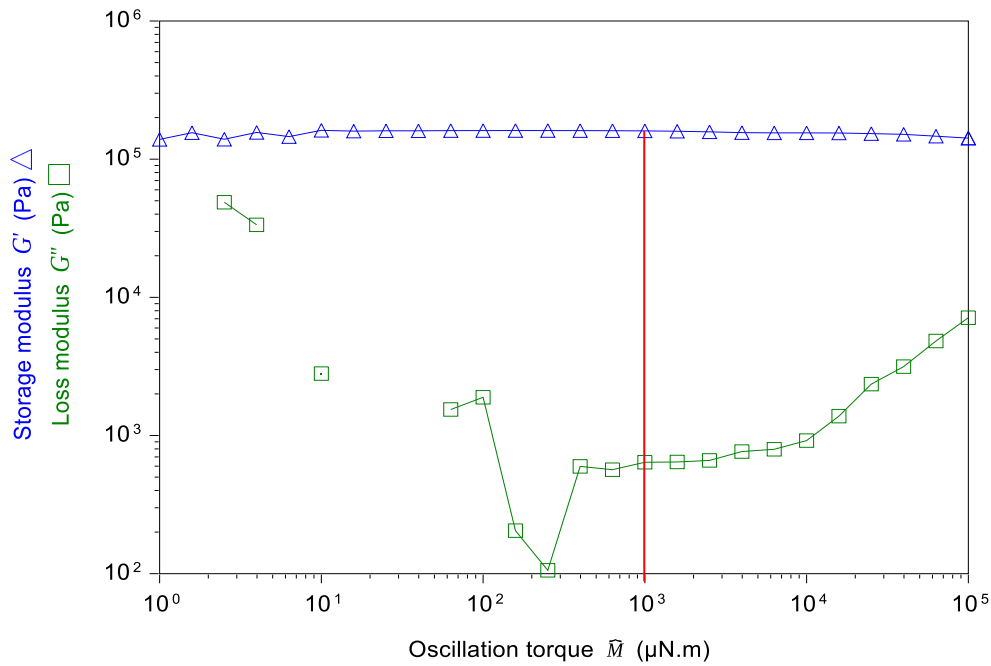


Gráfico 2. Torque Sweep S22, para disminuir ruido

Para el gráfico 2 el ruido a frecuencias bajas sigue siendo grande, y no nos permite obtener con buena resolución el módulo de pérdidas para estas frecuencias. Para un par de $1000\mu\text{N} \cdot \text{m}$, la muestra permanece en la zona lineal.

A continuación presentamos los gráficos obtenidos en el barrido de torque, para las muestras de la silicona S31:

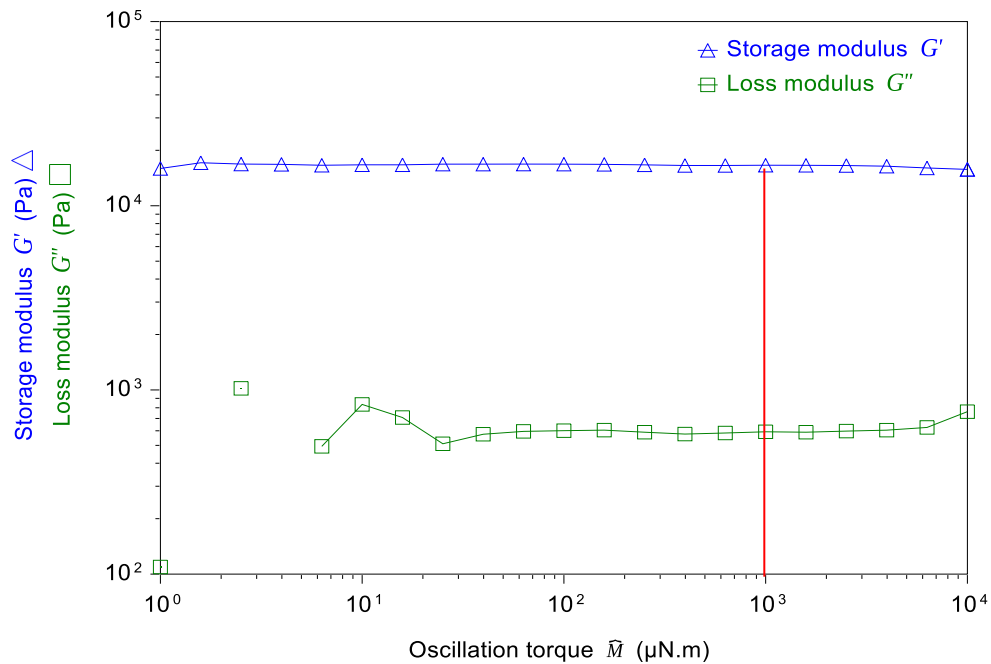


Gráfico 3. Torque Sweep S31. Muestra 1

En el gráfico 3 se representa G' y G'' para el barrido de torque realizado. Se aprecia que G'' a bajas frecuencias no está totalmente definido. Para un par de $1000\mu\text{N} \cdot \text{m}$, la muestra permanece en la zona lineal.

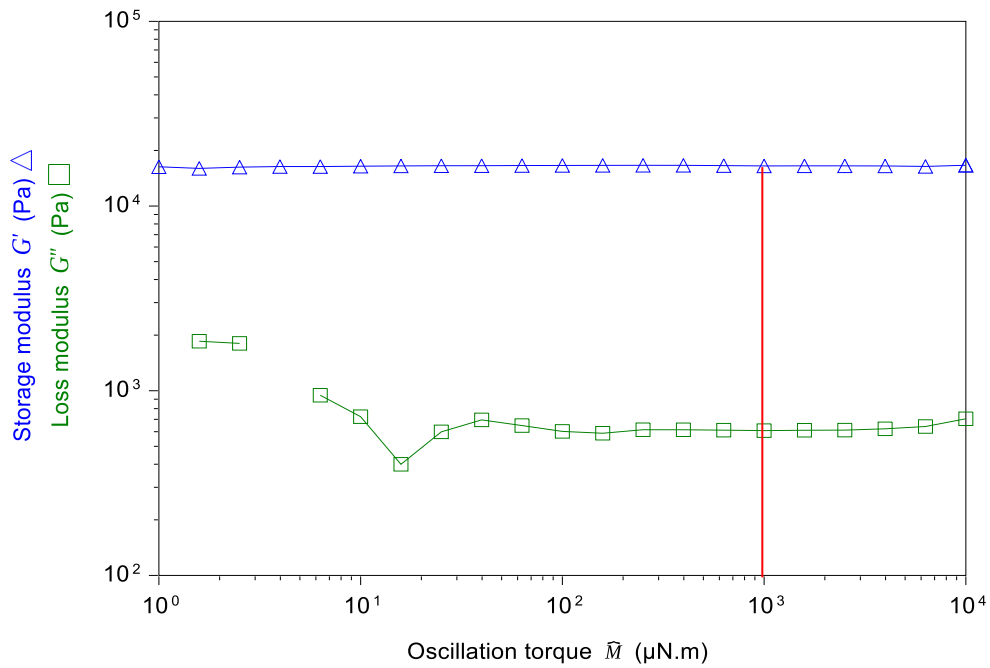


Gráfico 4. Torque Sweep S31. Muestra2

El gráfico 4 representa los valores de los módulos (G' y G'') obtenidos en el barrido de frecuencia para otra muestra de la S31. Para un par de $1000\mu\text{N} \cdot \text{m}$, la muestra permanece en la zona lineal

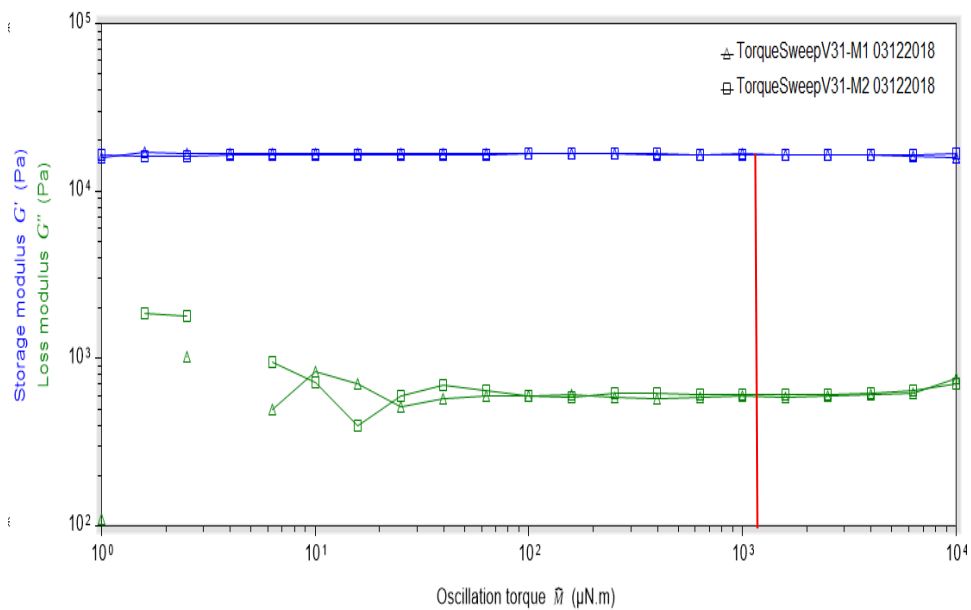


Gráfico 5. Comparación de las muestras de la S31

En el gráfico 5 las líneas que están en la parte superior se corresponden con el módulo de almacenamiento (G') y las que están en la parte inferior, con el módulo de pérdidas (G''). Se puede apreciar que en este caso, los resultados son muy reproducibles, como G' es plano en todo el rango de torque que le estamos aplicando, y en concreto el punto que nos interesa, podemos asegurar que estamos dentro del régimen lineal de la silicona en el rango de esfuerzos (torques) utilizados.

A continuación representamos los gráficos obtenidos en el barrido de torque para la silicona S35:

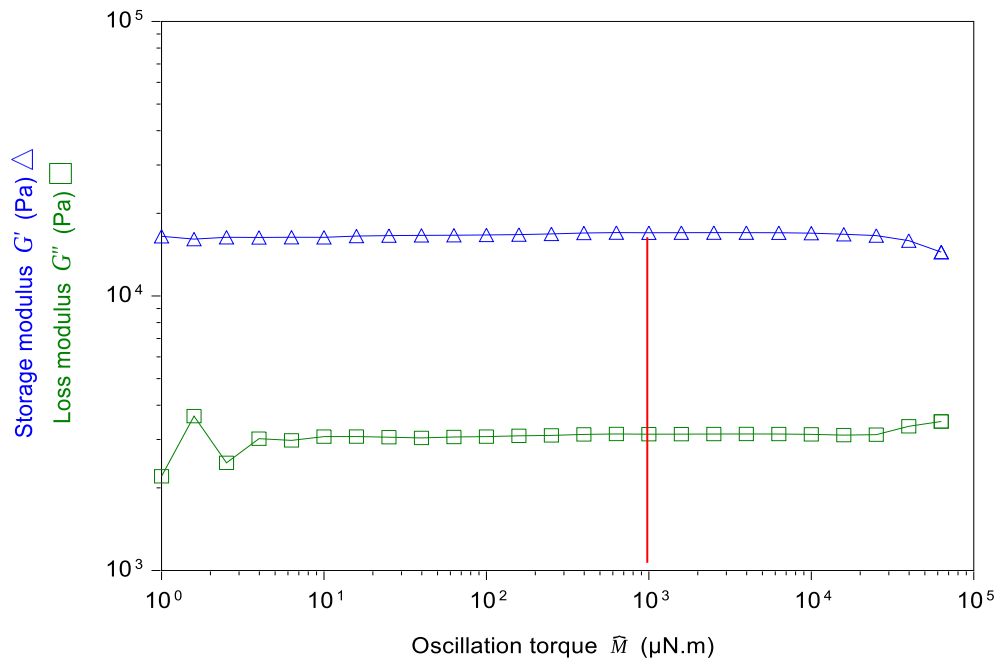


Gráfico 6. Torque Sweep S35. Muestra1

En el gráfico 6 se puede ver que en el caso de esta silicona el régimen lineal se termina sobre los $10^4 \mu\text{N} \cdot \text{m}$, por lo que para un par de $1000 \mu\text{N} \cdot \text{m}$, la muestra permanece en la zona lineal.

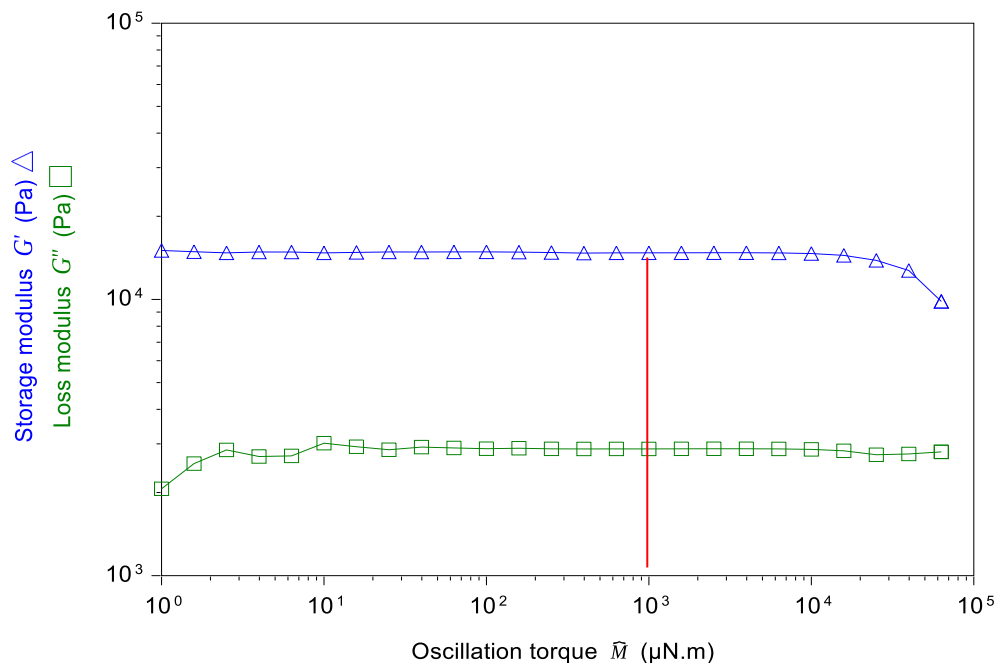


Gráfico 7: Torque Sweep S35. Muestra2

El gráfico 7 nos confirma que la reproducibilidad en el caso de la silicona S35 es muy buena.

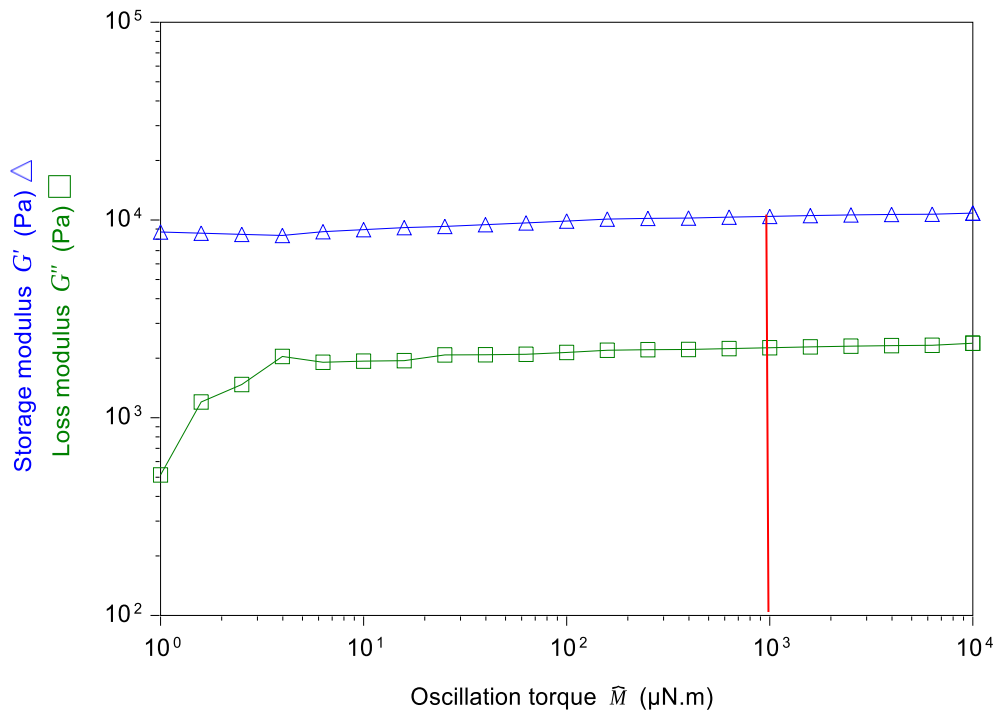


Gráfico 8. Torque Sweep S35. Muestra3

Para esta muestra, reducimos el torque aplicado en el ensayo, con el objetivo de evitar la rotura de la silicona, por lo que observando el gráfico 8, podemos ver que estamos siempre en la zona lineal.

Hacemos una comparativa de las tres muestras de la S35, para asegurarnos de que no hay ningún resultado muy discordante con respecto a los demás.

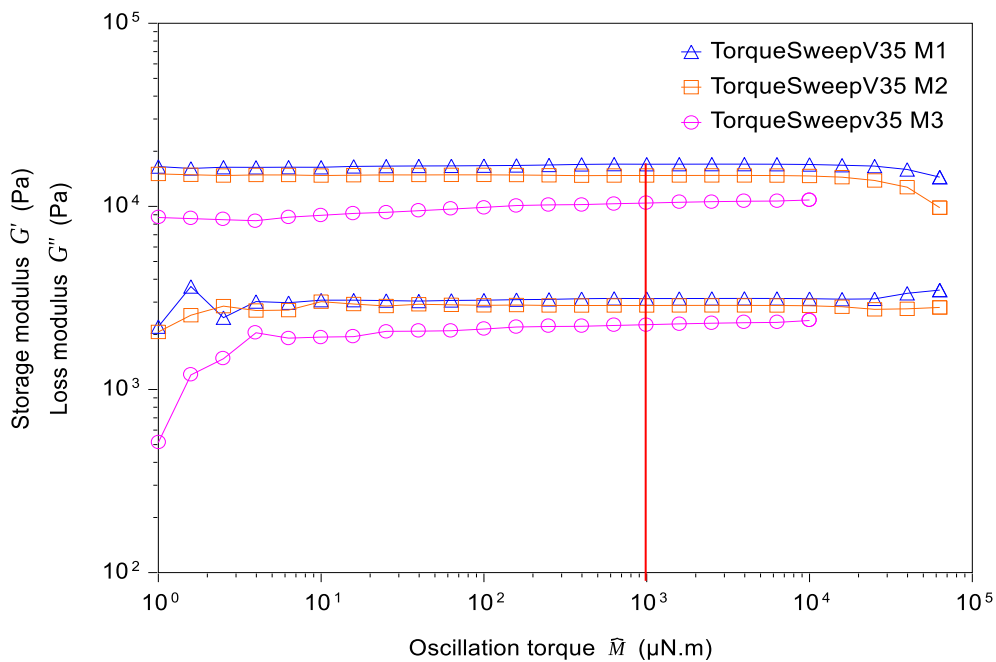


Gráfico 9. Comparación muestras S35

Como apreciamos en la gráfica, dónde las trazas de la parte superior se corresponden con el módulo de almacenamiento (G'), y las de la parte inferior se corresponden con el

módulo de pérdidas (G''). El valor de la última muestra (M3) tiene una ligera variación con respecto a las dos primeras muestras. En concreto presenta una desviación típica de 560,64 Pa, con respecto a la media de las medidas, 2633,73 Pa. Esta variación puede ser debida a que no todas las muestras tienen el mismo tiempo de curado, a la existencia de alguna burbuja en la silicona, o simplemente por un desplazamiento en la geometría del ensayo.

Además cabe destacar que la muestra M3, se ensayó con un torque un orden de magnitud menor que las otras dos, esto simplemente es así ya que para los $1000 \mu N \cdot m$, que es el torque al que nosotros queremos comprobar que estamos dentro de la zona viscoelástica lineal, estábamos en esta zona con mucho margen, y como nos habían roto muestras antes al final de los ensayos anteriores, decidimos disminuir el torque aplicado a la silicona en el ensayo para evitar su rotura.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para G' y G'' , en el barrido de par realizado sobre las diferentes muestras de la S41:

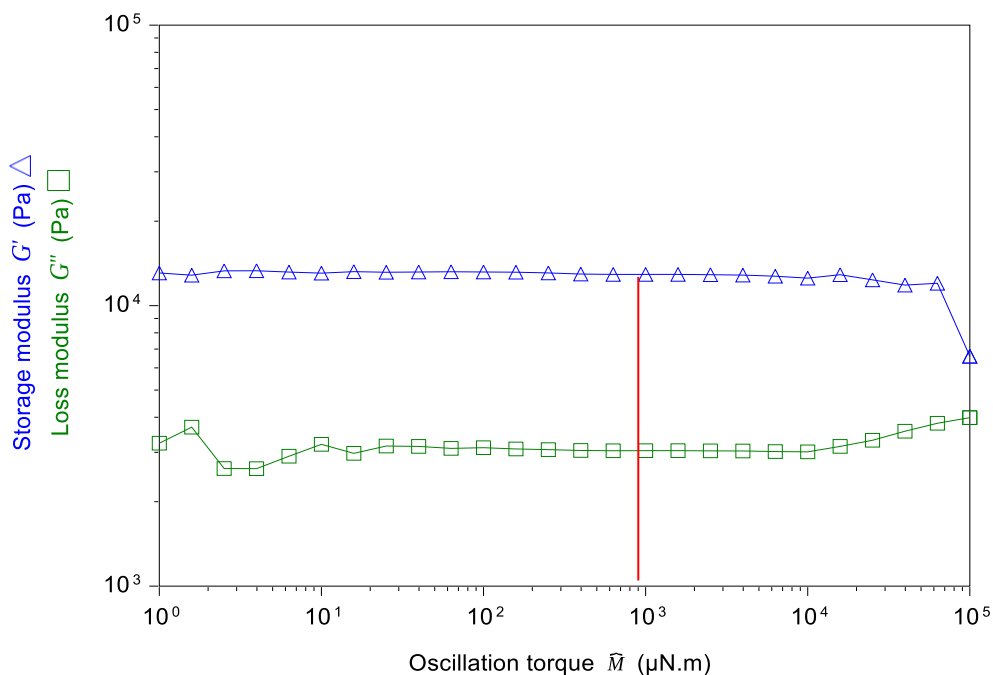


Gráfico 10. Torque Sweep S41. Muestra1

En el gráfico 10, se observa que la zona lineal para esta silicona disminuye con respecto a la S35, pero aun así para el par que necesitamos es material se encuentra en su región viscoelástica lineal.

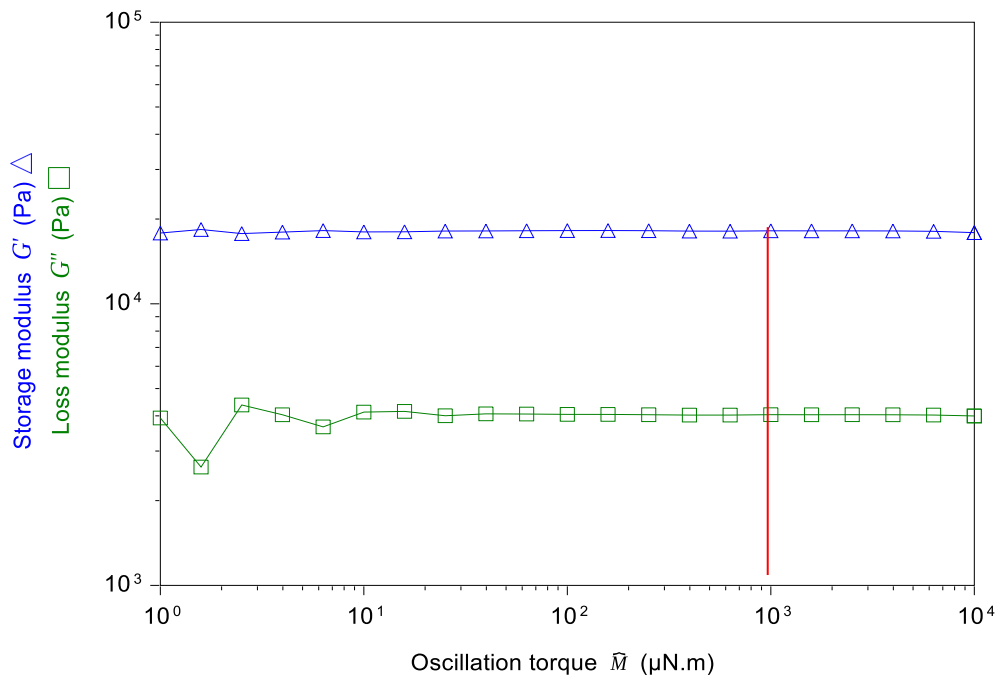


Gráfico 11. Torque Sweep S41. Muestra2

Interpretando el gráfico 11 y el 12 vemos que como en el caso de la S35, hemos reducido el par aplicado para impedir la rotura de las siliconas. En ambos para un par cumplimos la condición de estar en el régimen lineal para el punto seleccionado en los gráficos.

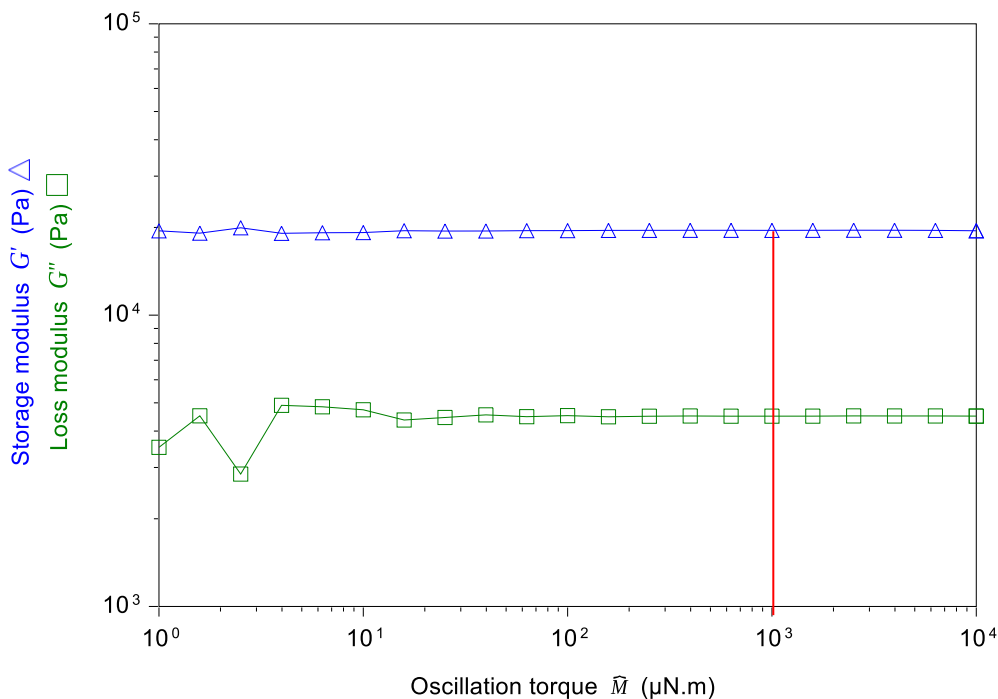


Gráfico 12. Torque Sweep DMS-V41. Muestra3

Ahora como en el caso anterior, vamos a hacer una gráfica comparativa de todos los ensayos, para saber si hay alguno que varíe mucho con respecto a la mayoría de los otros.

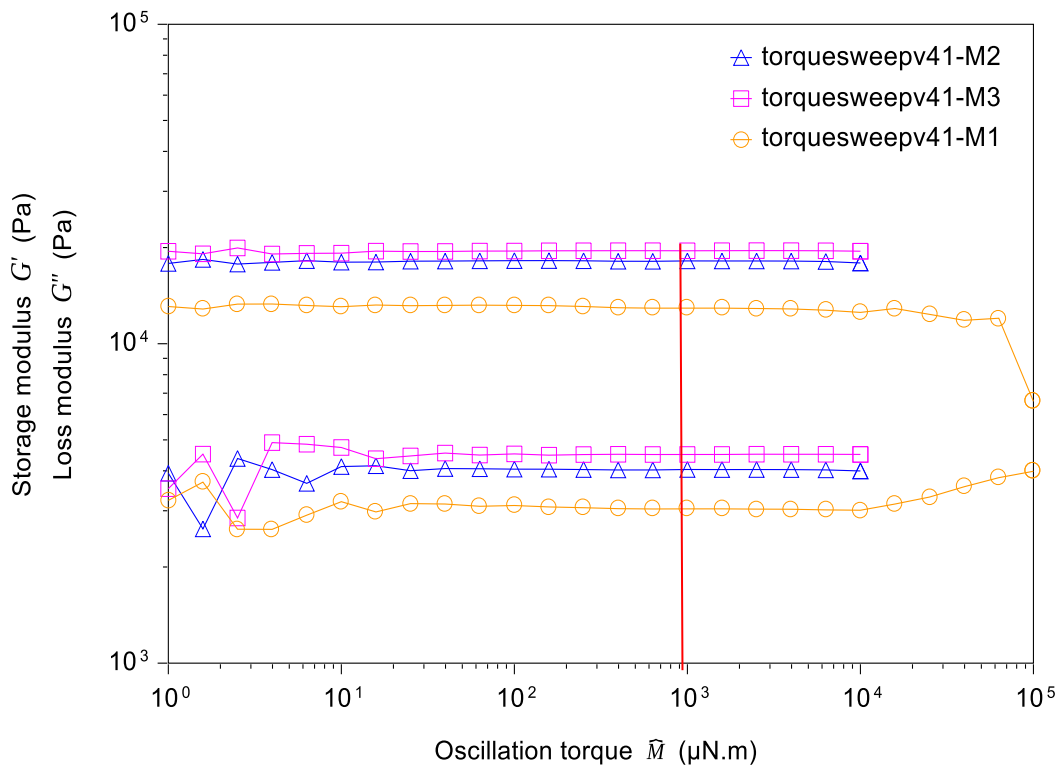


Gráfico 13. Comparación muestras S41

En el gráfico 13 las líneas que están en la parte superior se corresponden con el módulo de almacenamiento (G') y las que están en la parte inferior, con el módulo de pérdidas. Al igual que en el caso de la S35, vemos que tenemos una muestra que toma valores un tanto diferentes al resto de muestras. En este caso la desviación estándar es de 2737,82Pa, con respecto a la media que es 15764,86Pa, aunque para el torque deseado esta muestra se encuentra también en el régimen viscoelástico lineal, por lo que cumple la condición deseada. La variación que sufre esta silicona con respecto a las otras dos puede estar debida tanto a que la muestra no esté totalmente curada, como a la presencia de burbujas en la silicona ya que el proceso de depositar la silicona en los moldes, para este caso al ser una mezcla muy viscosa es complicado y hay una mayor posibilidad de que exista alguna pequeña burbuja en la silicona. Como se aprecia tenemos una muestra a la que se le aplicó un torque mayor (M1), esta muestra al final del ensayo rompió, por lo que, para los posteriores decidimos reducir el torque aplicado, para garantizar la integridad de las siliconas.

4.1.2 BARRIDO DE FRECUENCIA (FREQUENCY SWEEP)

A continuación realizamos un barrido de frecuencia (Frequency Sweep) para todas las muestras.

Elegimos un torque de $1000\mu N \cdot m$, para realizar el Frequency Sweep de todas las muestras, ya que como se puede comprobar en los gráficos anteriores, para este valor de \hat{M} , todas las muestras están en la región viscoelástica lineal, que es lo que buscábamos ya que en esta zona el par y la deformación son proporcionales, y la muestra no va a perder sus propiedades.

A continuación mostramos los resultados del Frequency Sweep realizado a las diferentes muestras de todas las siliconas:

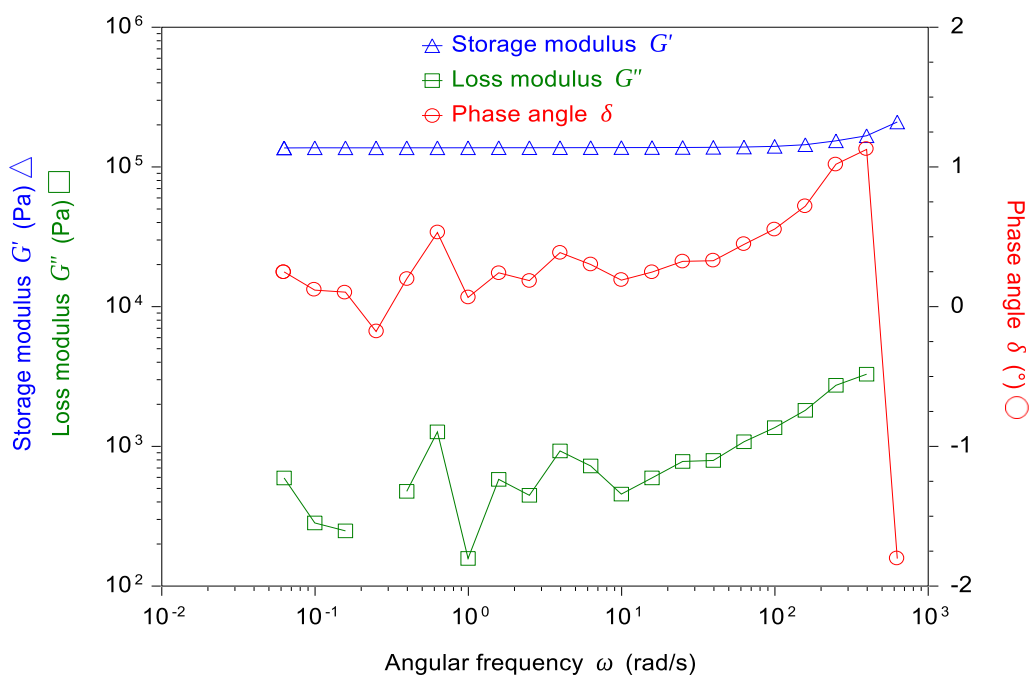


Gráfico 14. Frequency Sweep S22. Muestra1

En este gráfico se aprecia que el módulo de almacenamiento (G'), permanece prácticamente constante, independiente de la frecuencia, a frecuencias bajas, 0,1 rad/s G' toma el valor de 137KPa, mientras que a una frecuencia más alta, unos 100 rad/s el valor de G' es de 139KPa. Al ser esta variación muy pequeña, la S22 se va a comportar como un sólido, y en este caso prácticamente como un sólido casi perfecto, porque si nos fijamos en el ángulo de fase varía solamente entre -2° y $1,2^\circ$, por lo que se aproxima mucho a un sólido elástico perfecto ($\delta = 0^\circ$), es decir presenta un comportamiento muy elástico.

Si superponemos los dos gráficos (gráficos 14 y 15), nos da un resultado muy parecido para ambas, sobre todo en el ángulo de fase, por lo que podemos considerar que el último punto obtenido para el ángulo de fase no es correcto.

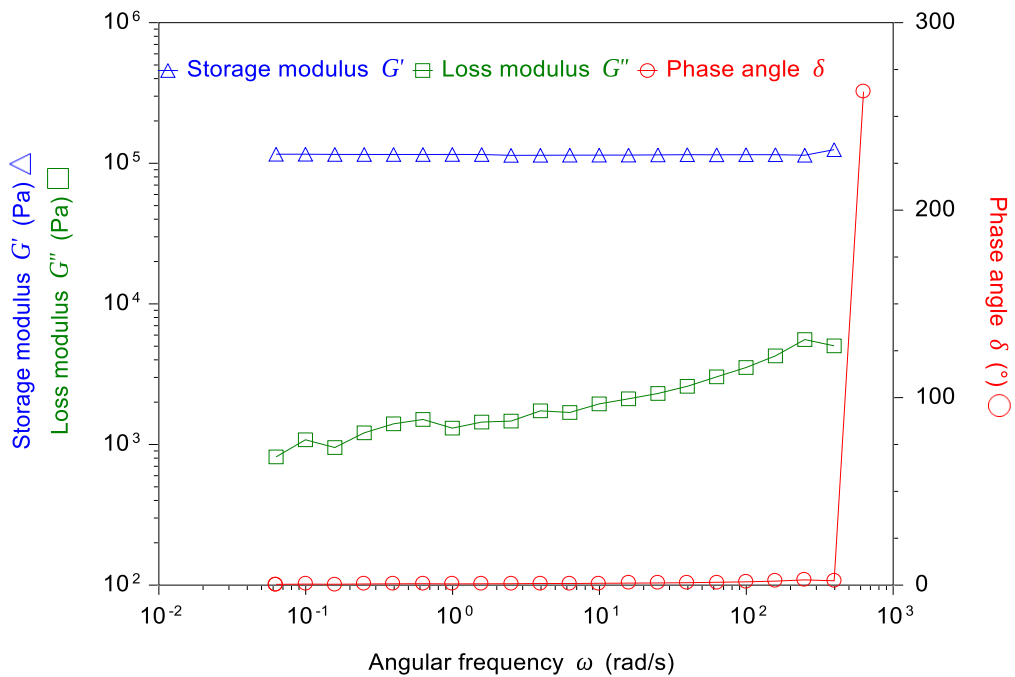


Gráfico 15. Frequency Sweep S22. Muestra2

El siguiente gráfico es un detalle del ángulo de fase ya que como presenta un punto fuera de escala, no podemos apreciar correctamente su magnitud.

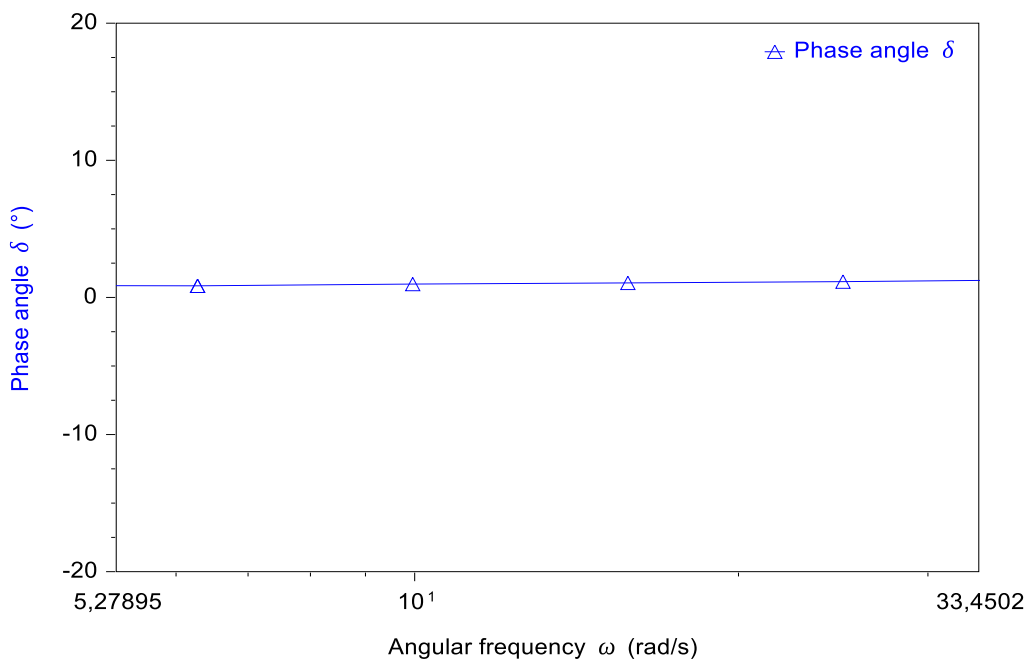


Gráfico 16. Detalle del ángulo de fase para la muestra2 de la S22.

Haciendo un zoom de la zona lineal, vemos que el valor máximo del ángulo de fase no llega ni a los 2,5°, por lo que la conclusión anterior sigue siendo igual de válida para esta muestra también.

A continuación presentamos los resultados de los barridos de frecuencia, realizados a las distintas muestras de la S31.

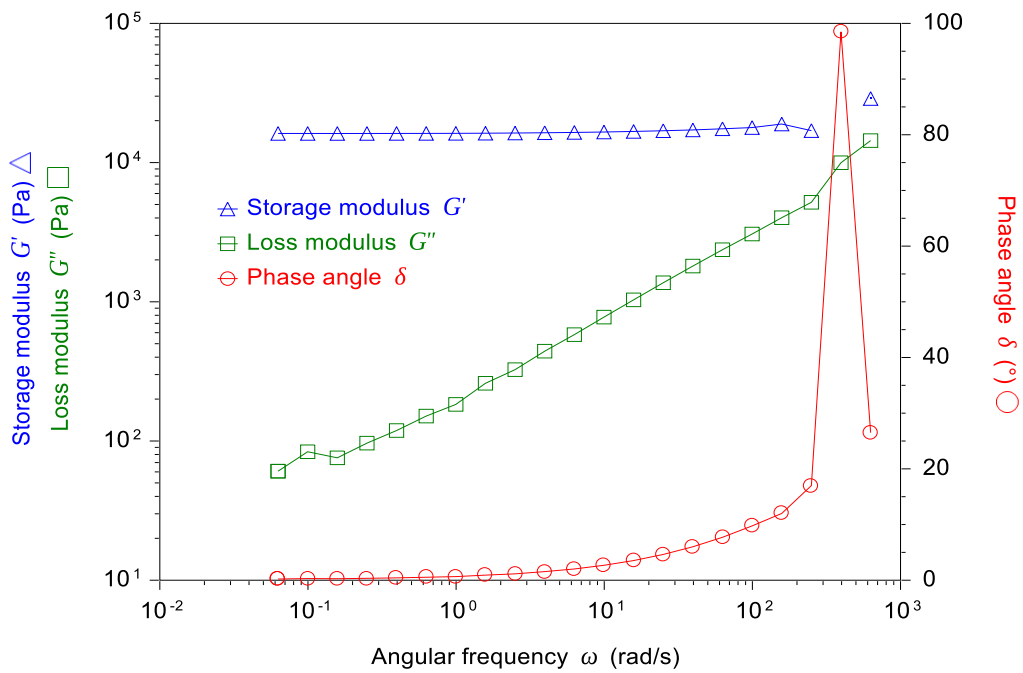


Gráfico 17. Frequency S31. Muestra1

En el gráfico 17 comprobamos que aunque hemos aumentado la longitud de cadena, el módulo de almacenamiento sigue siendo muy lineal, aunque a frecuencias elevadas si incrementa ligeramente. El ángulo de fase presenta un punto fuera de escala, por lo que no será tenido en cuenta para la redacción de las conclusiones.

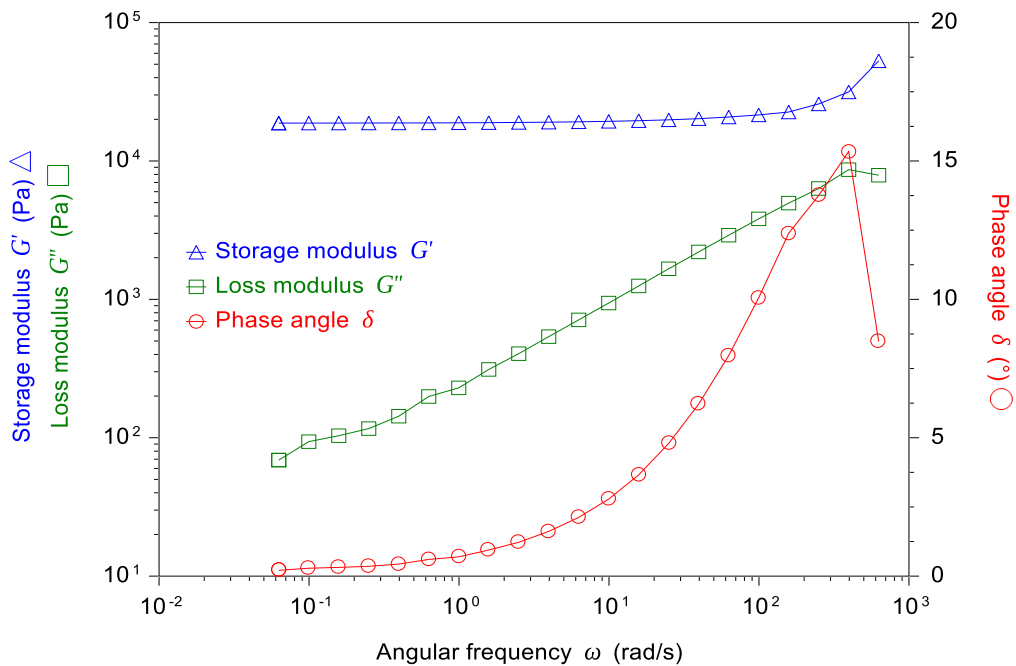


Gráfico 18. Frequency Sweep S31. Muestra2

En esta última muestra (gráfico 18), podemos ver como a pesar de que el módulo de almacenamiento permanece casi constante, a frecuencias altas este aumenta más que para el caso de la S22, Para esta muestra el módulo de pérdidas aumenta de forma lineal con la frecuencia, al igual que su ángulo de fase que se incrementa notablemente en las

frecuencias superiores del rango establecido en el ensayo. Al aumentar el ángulo de fase, podemos decir que el comportamiento de la muestra de la S31 va a ser más viscoso que para el caso de la V22.

A continuación presentamos los gráficos correspondientes a los resultados obtenidos en el barrido de frecuencia para todas las muestras de la S35:

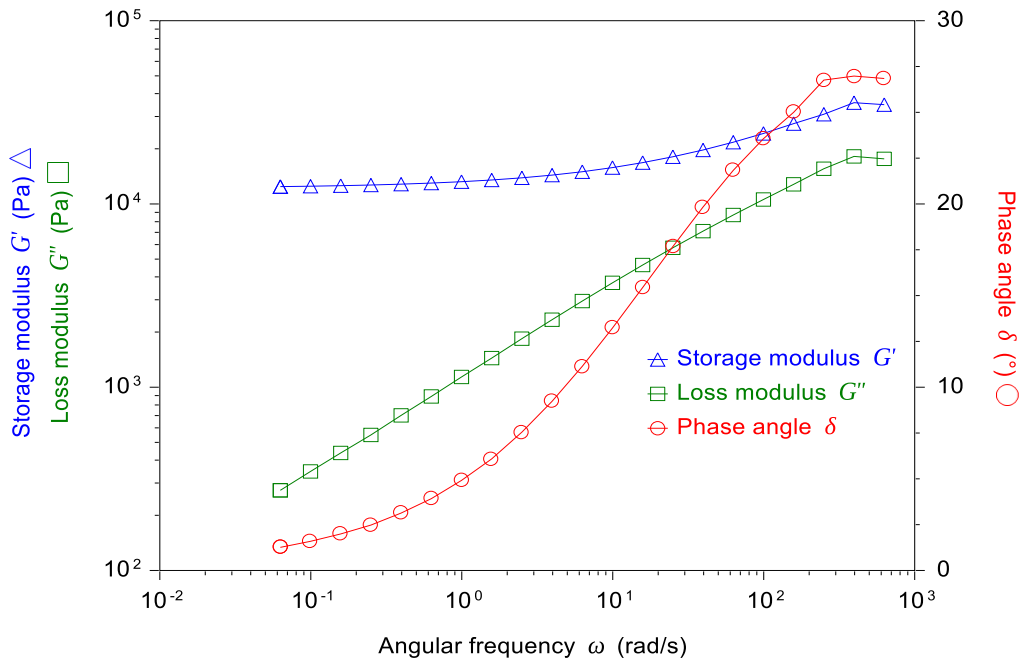


Gráfico 19. Frequency Sweep DMS-V35. Muestra1

Los dos barridos de frecuencia (gráficos 19 y 20) dan resultados muy similares, por lo que solo vamos a analizar uno ya que el comportamiento va a ser igual para los dos.

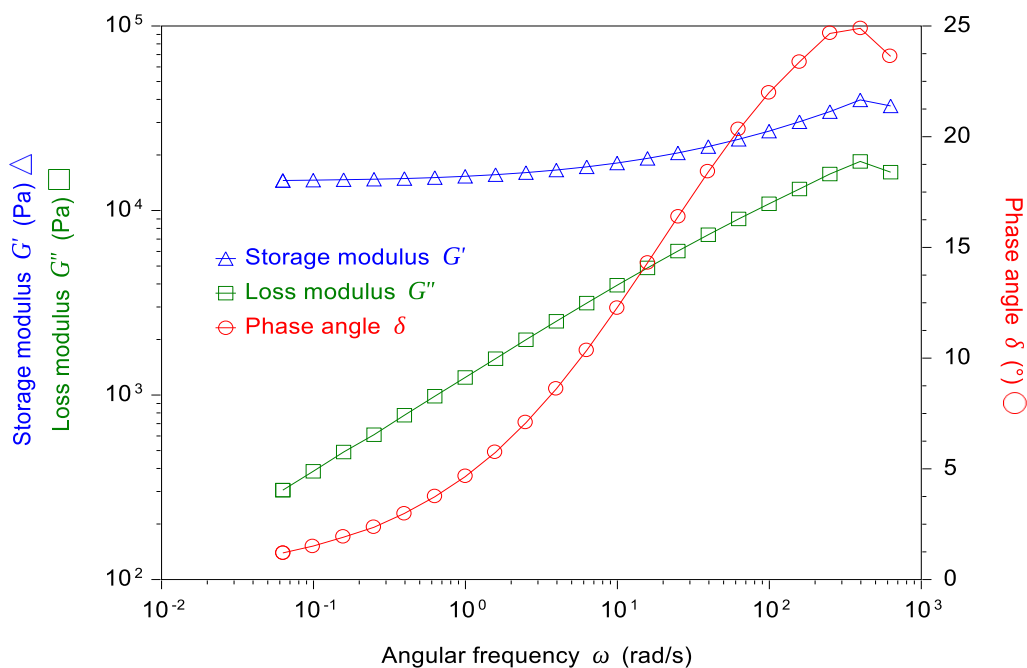


Gráfico 20. Frequency Sweep DMS-V35. Muestra2

Para el caso de la S35, la zona lineal se ve reducida a un rango de frecuencias menor, es decir la linealidad del módulo de almacenamiento G' se ve reducida. El módulo de pérdidas aumenta de forma lineal, y llega a valores superiores que en la S31. Si tenemos en cuenta el ángulo de fase vemos que aumenta casi de forma lineal con la frecuencia tomando valores de 25° , esto se traduce en un comportamiento más viscoso que la V31, y por supuesto representa un comportamiento más similar al de un líquido que la S22 con gran diferencia.

En las siguientes dos gráficas se muestran los datos obtenidos para el arrido de frecuencia realizado a las muestras de la silicona S41:

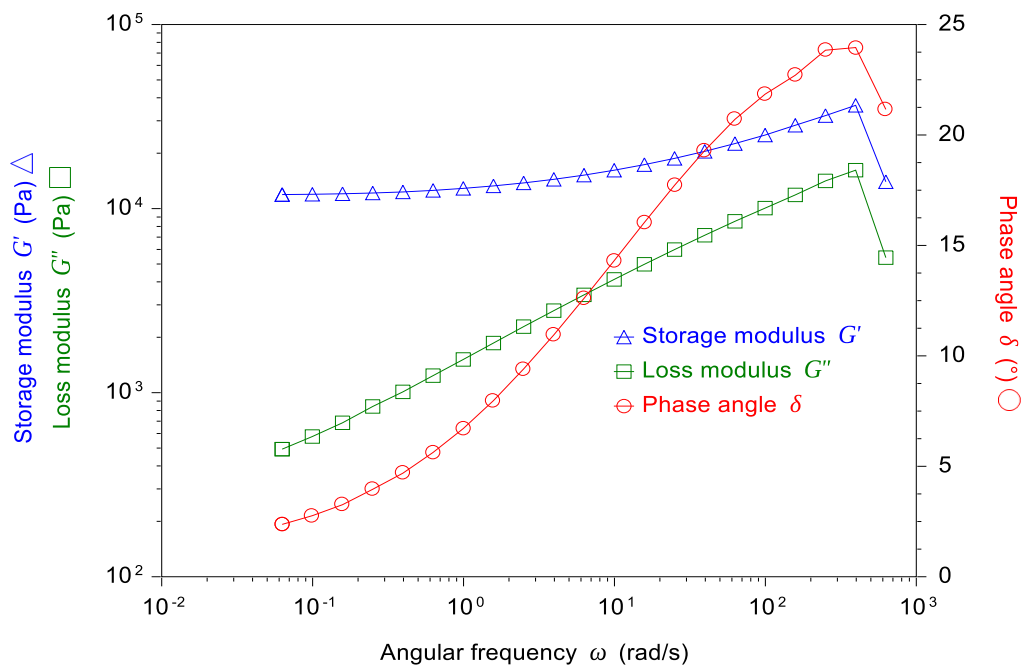


Gráfico 21. Frequency Sweep DMS-V41. Muestra1

Para el gráfico 21 y el gráfico 22, la zona lineal del módulo de almacenamiento sigue disminuyendo a medida que aumentamos las longitudes de cadena, mientras que este es más sensible a altas frecuencias. La zona lineal se acaba a unos $0,5\text{rad/s}$. Por otra banda, el ángulo de fase toma valores muy parecido que en caso de la silicona S35, por lo que el comportamiento de la S41 será muy similar a esta.

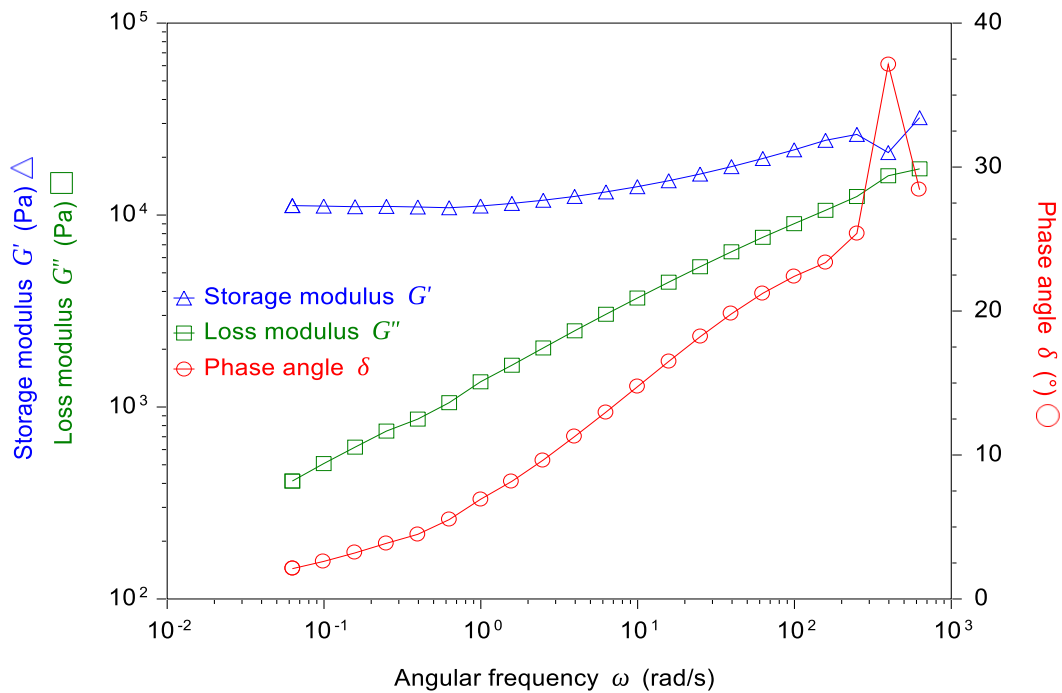


Gráfico 22. Frequency Sweep DMS-V41. Muestra2

A continuación vamos a hacer una gráfica para comparar las distintas variables que tenemos en los Frequency Sweep, para todas las muestras:

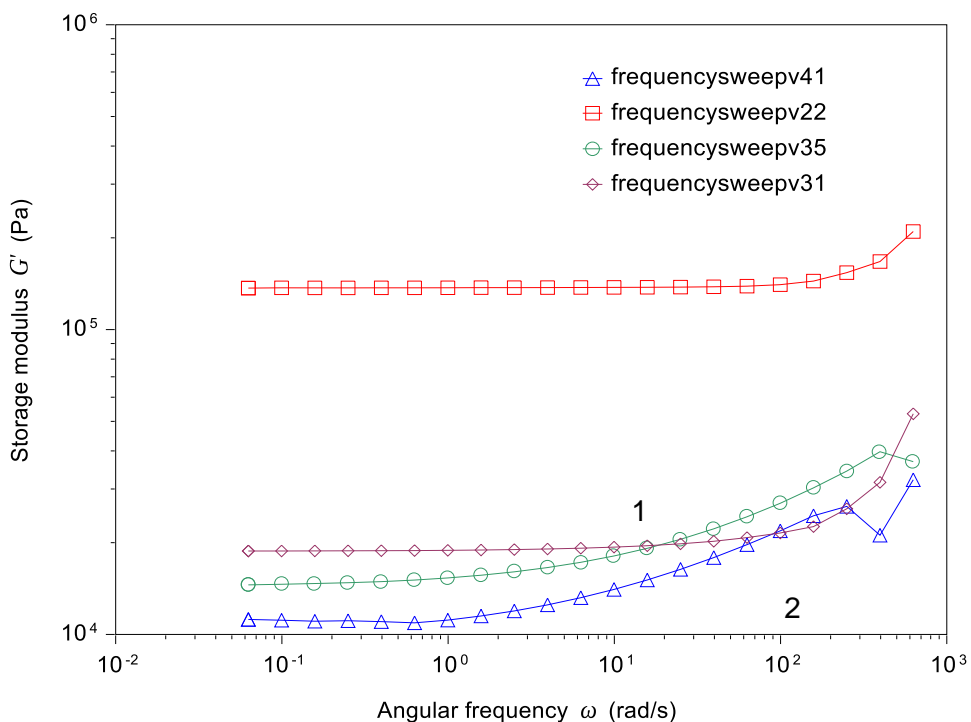


Gráfico 23. Comparativa de los valores de G' para los distintos DMS

En el gráfico 23 podemos observar una comparativa de los módulos de almacenamiento de las siliconas de las que disponemos. A medida que se aumenta la longitud de cadena la independencia de G' con la frecuencia disminuye, siendo la S22 y la S31 las más independientes de la frecuencia. Sin embargo para la S35 y la S41, la independencia de G'

con la frecuencia disminuye sensiblemente, siendo G' muy dependiente de la frecuencia, y aumentando a frecuencias altas, esto tiene sentido, ya que para las siliconas con una mayor longitud de cadena, a frecuencias altas, se forman entanglements entre las cadenas, lo que provocan este aumento en el módulo de almacenamiento.

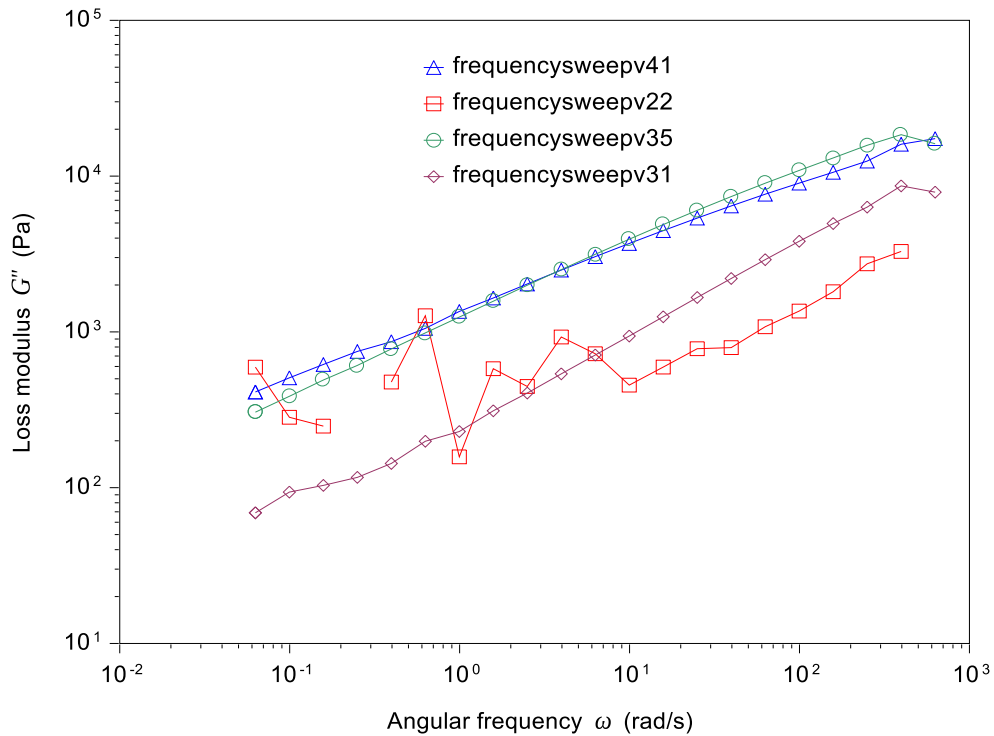


Gráfico 24. Comparativa de los valores de G'' para los distintos DMS.

En el gráfico 24, se hace una comparación del módulo de pérdidas (G'') para las distintas siliconas. Podemos apreciar que para todas las muestras el G'' aumenta linealmente, cuando representamos ambos ejes en escala logarítmica, aunque para la S22 a frecuencias bajas tenemos mucho ruido en la señal, para frecuencias altas podemos apreciar esta linealidad, a medida que aumentamos la longitud de cadena de la silicona, el módulo de pérdidas toma valores mayores, siendo muy similares tanto para la S35 como para la S41

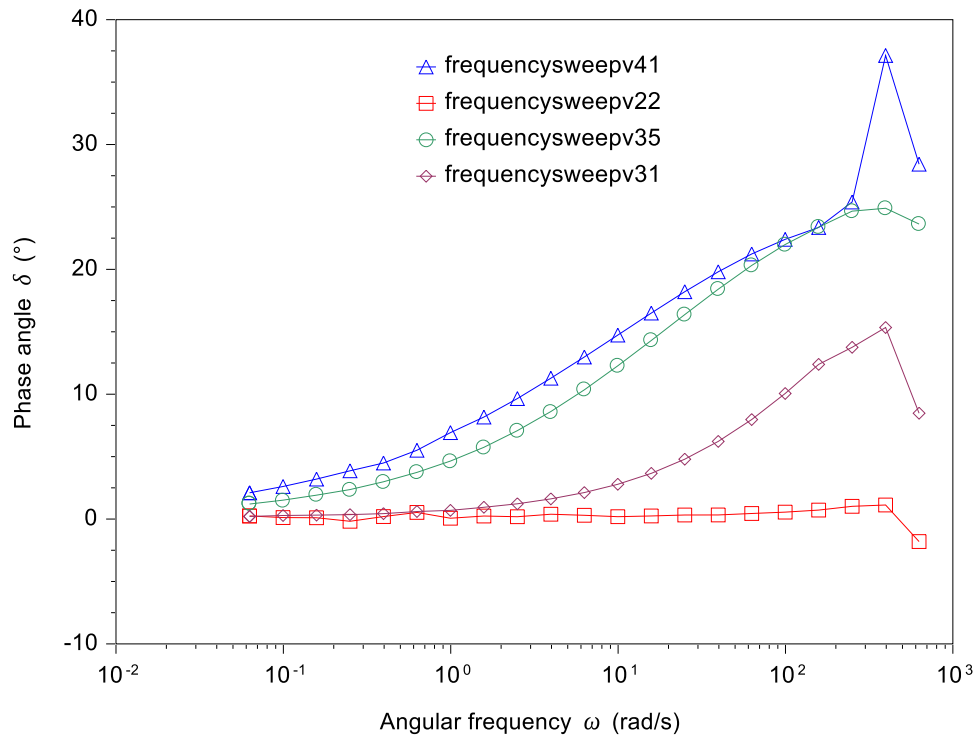


Gráfico 25. Comparativa de los valores de δ para los distintos DMS.

El gráfico 25, nos da mucha información y además está muy claro, ya que podemos ver que la silicona que tiene un ángulo de fase menor es la S22, prácticamente 0° (sólido perfecto), mientras que para las otras este ángulo va en aumento llegando a valores de casi 40° para la S41. En el caso de la S35, este parámetro es muy parecido al de la S41, por eso la textura de ambas es similar, sin embargo la V31, está en una zona intermedia, tomando valores máximos de 10° , por lo que su comportamiento es predominantemente elástico y tiene una textura más similar a la V22.

Si comparamos la viscosidad compleja de las siliconas, obtenemos el siguiente gráfico:

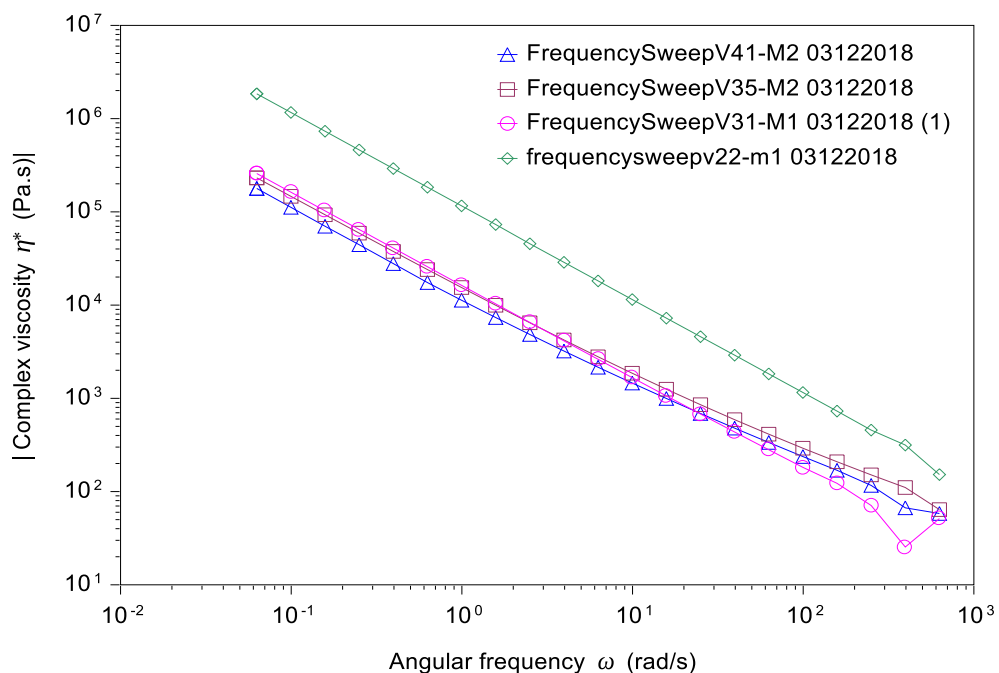


Gráfico 26. Comparativa de la viscosidad compleja, para las distintas siliconas

El gráfico 26 nos muestra una comparativa de la viscosidad compleja de las distintas siliconas, esta viscosidad compleja va a ser prácticamente lineal en escala logarítmica para todas las muestras. Es mayor para longitudes de cadena bajas. A frecuencias bajas aumenta y a frecuencias altas disminuye, algo que concuerda con las ecuaciones 5 y 6.

Para ver la influencia de la longitud de cadena en G' , vamos a coger el valor de G' para frecuencias bajas, concretamente una $\omega=0.1$ rad/s es decir $f=0,016$ Hz. Y otra gráfica para frecuencias altas concretamente para una $\omega=100$ rad/s, es decir una $f= 15,91$ Hz. Los resultados son los siguientes:

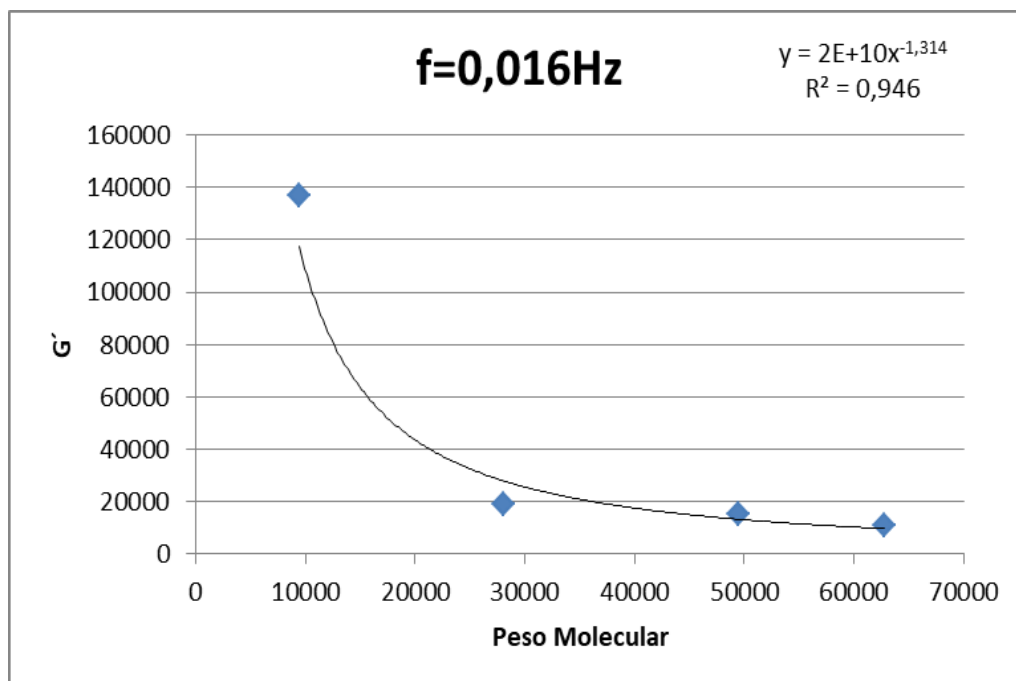


Gráfico 27. Variación de G' con la longitud de cadena, para una frecuencia de 0,016 Hz

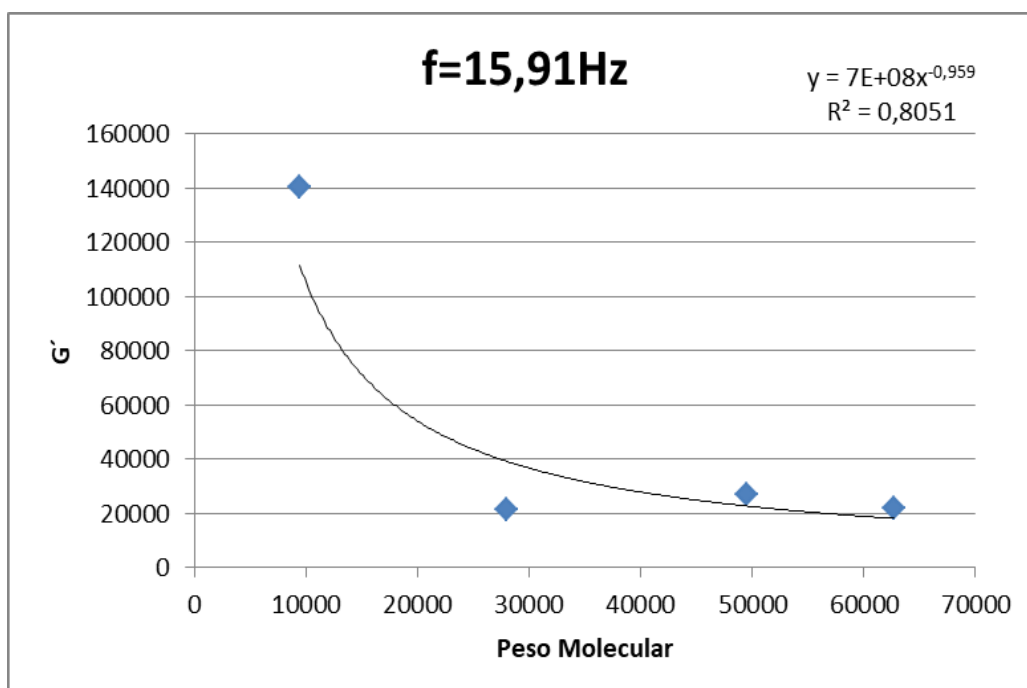


Gráfico 28. Variación de G' con la longitud de cadena, para una frecuencia de 15,91 Hz

Como vemos en el gráfico 27, a frecuencias bajas, G' desciende con el aumento de la longitud de cadena de las siliconas, ajustamos los putos obtenidos mediante un ajuste potencial, vemos que el ajuste es bueno.

En el gráfico 28 vemos que para frecuencias altas, vemos que también va a decrecer el módulo de almacenamiento con respecto al aumento de la longitud de cadena de las siliconas, el modelo lo podemos ajustar a la exponencial mostrada aunque vemos para estas frecuencias vamos a tener una mayor dispersión en los puntos.

4.2 ENSAYO TGA-SDT

- TGA:

A simple vista podemos comprobar que las muestras de las siliconas, no contiene humedad, ya que en torno a los 100°C, no se aprecia una variación del peso de la muestra. Como para el primer ensayo vimos que a partir de 600°C la muestra era lineal, es decir, no perdía más peso, para el resto de muestras limitamos la rampa de temperatura hasta los 825°C. Los resultados obtenidos son:

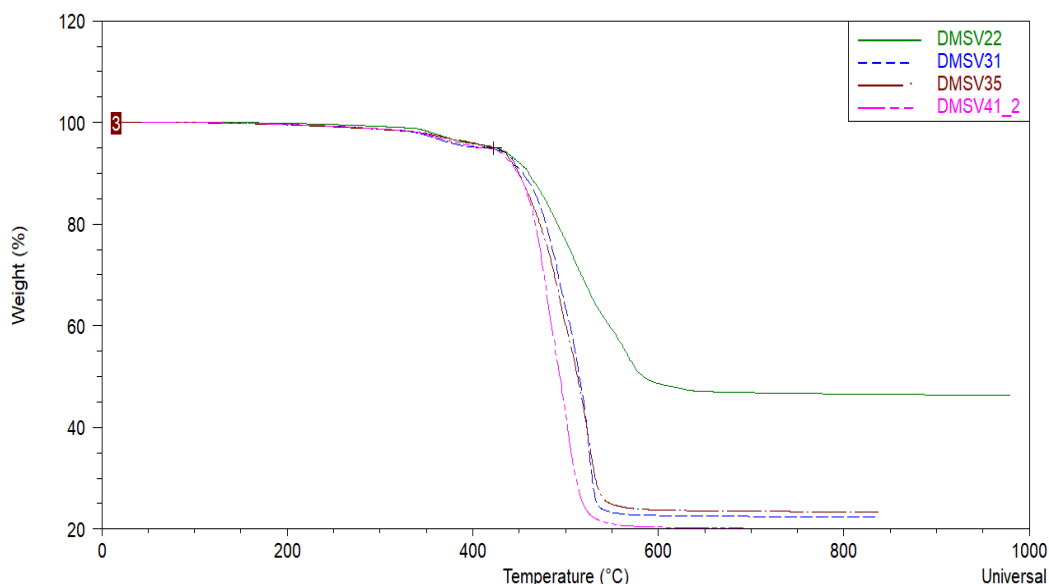


Gráfico 29. Pérdida de peso de las muestras, al elevar su temperatura.

Vamos a correlacionar el residuo que obtenemos para cada silicona con su longitud de cadena, los residuos que obtenemos para cada muestra son:

- S22 – 46,75%
- S31 – 22,39%
- S35 – 23,39%
- S41 – 20,17%

Graficamos estos porcentajes en relación a la longitud de cadena de cada silicona, obteniendo el siguiente gráfico:

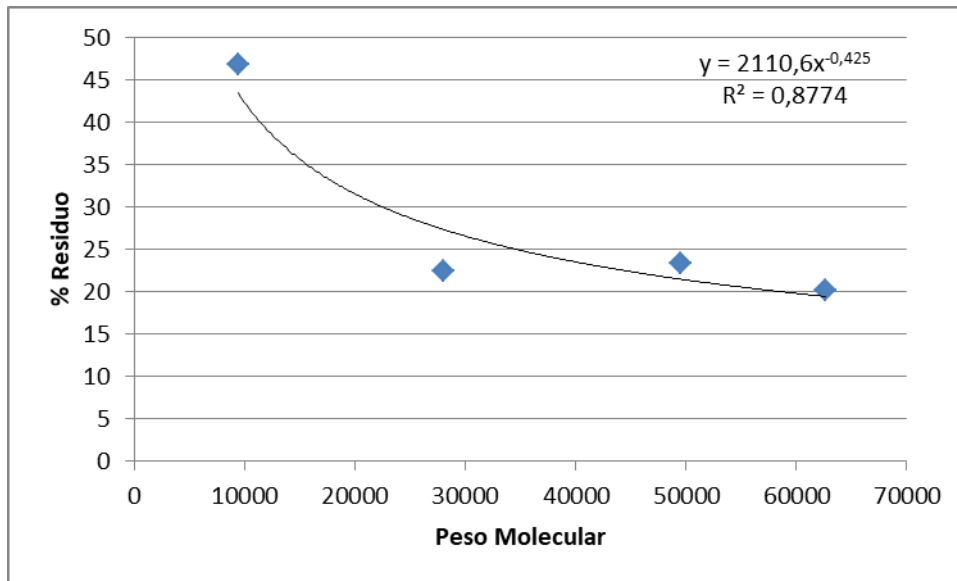


Gráfico 30. Representación del % de residuo en función de la longitud de la cadena para cada una de las siliconas

En el gráfico 30 vemos que la S22 que es la que menor peso molecular tiene, es con diferencia la que más residuo presenta al final de su degradación, como ya se explicó anteriormente, mientras que para la S31, S35 y S41 los % de residuo son muy similares

Las temperaturas a las que cada una de las siliconas ensayadas pierde el 5% de su peso, son las siguientes (ver gráfico31):

- S22 – 421,83°C
- S31 – 414,70°C
- S35 – 425,43°C
- S41 – 411,43°C

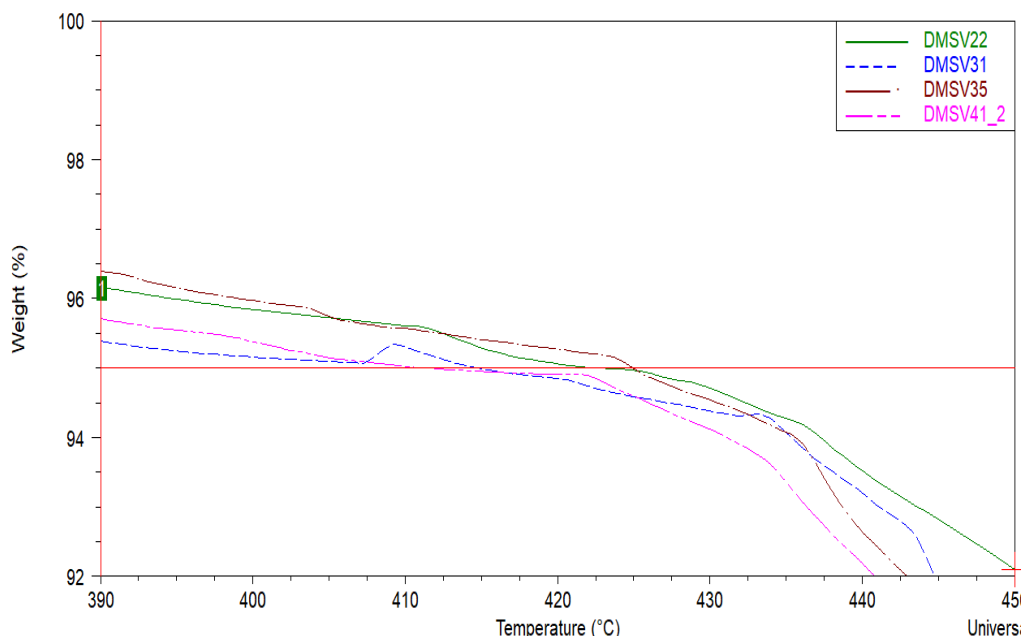


Gráfico 31. Temperaturas a las cuales se produce el 5% de degradación en las siliconas

Vamos a comparar estos valores de las temperaturas obtenidos para un 5% de degradación de la muestra con las respectivas longitudes de cadena de la silicona para buscar una relación.

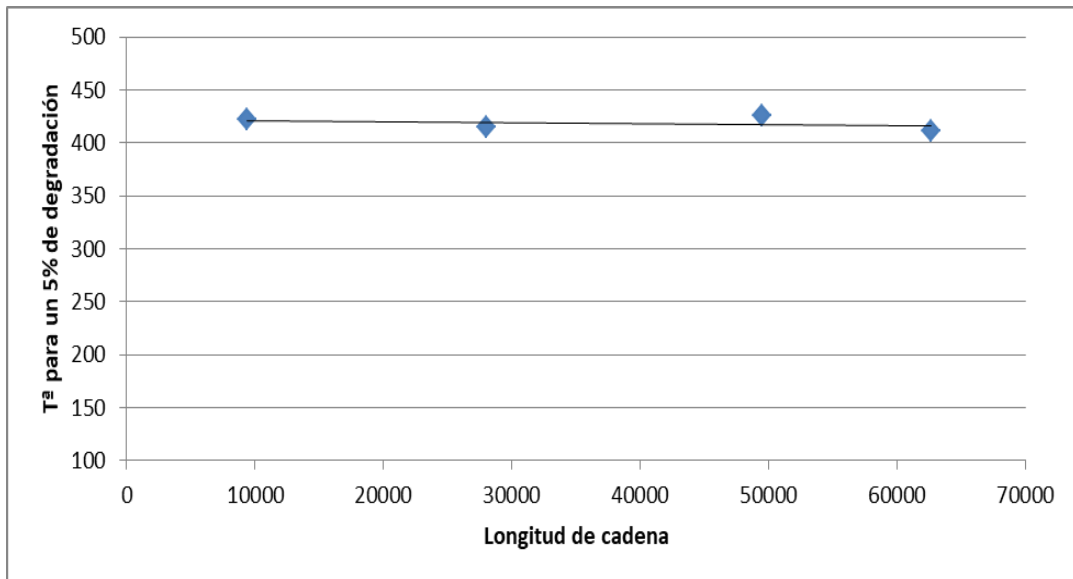


Gráfico 32. Relación Temperaturas de pérdida del 5% de peso, con la longitud de cadena

Como podemos apreciar en el gráfico 31, excepto la S35, las otras tres siliconas siguen una tendencia decreciente para la temperatura a la cual se degradan un 5%, con respecto a su longitud de cadena. Aunque todas presentan unos valores de temperatura muy similares, prácticamente presentan una relación lineal.

Si hacemos una comparación para ver, por ejemplo, a 350°C cuánto se degrada cada muestra, obtenemos los resultados que vemos en el gráfico 30, y como se aprecia, para esta temperatura las muestras prácticamente no sufren ninguna degradación. Por lo tanto vemos que pueden ser utilizadas a 300°C sin ningún problema y sin que pierdan sus propiedades.

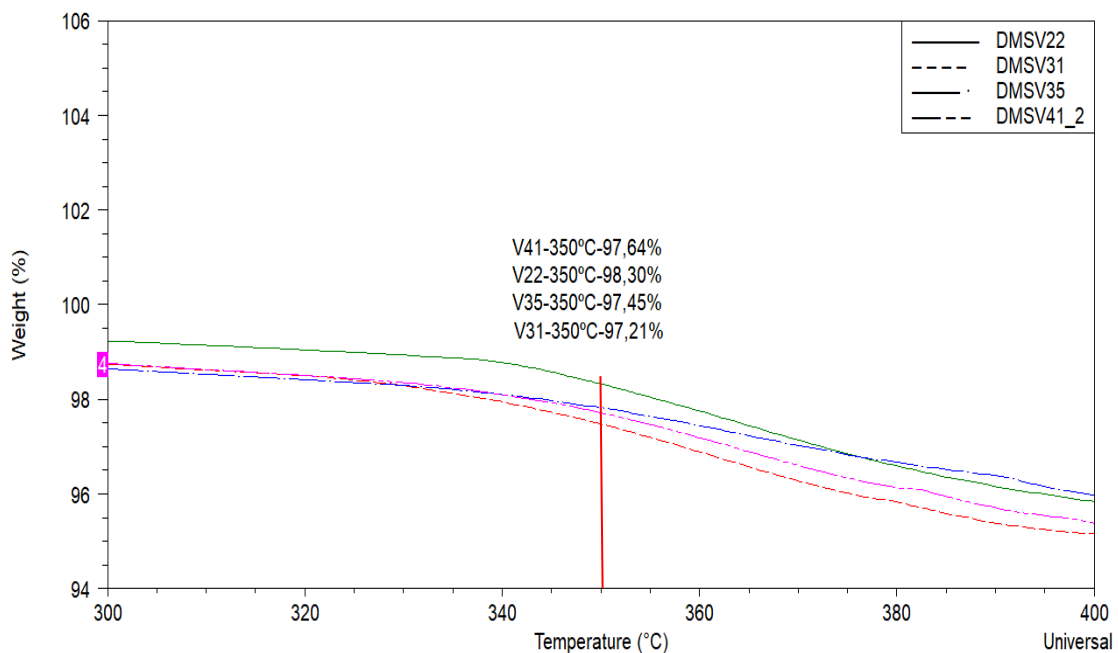


Gráfico 33. Detalle del gráfico a 350°C

Analizando los datos obtenidos del gráfico 33 podemos ver que no hay una correlación entre longitud de cadena, y su resistencia a la temperatura, en temperaturas inferiores a los 400°C.

Por último calcularemos la velocidad máxima de pérdida de peso, lo haremos graficando la derivada del peso con respecto al tiempo. Esto lo podemos ver en el gráfico 34.

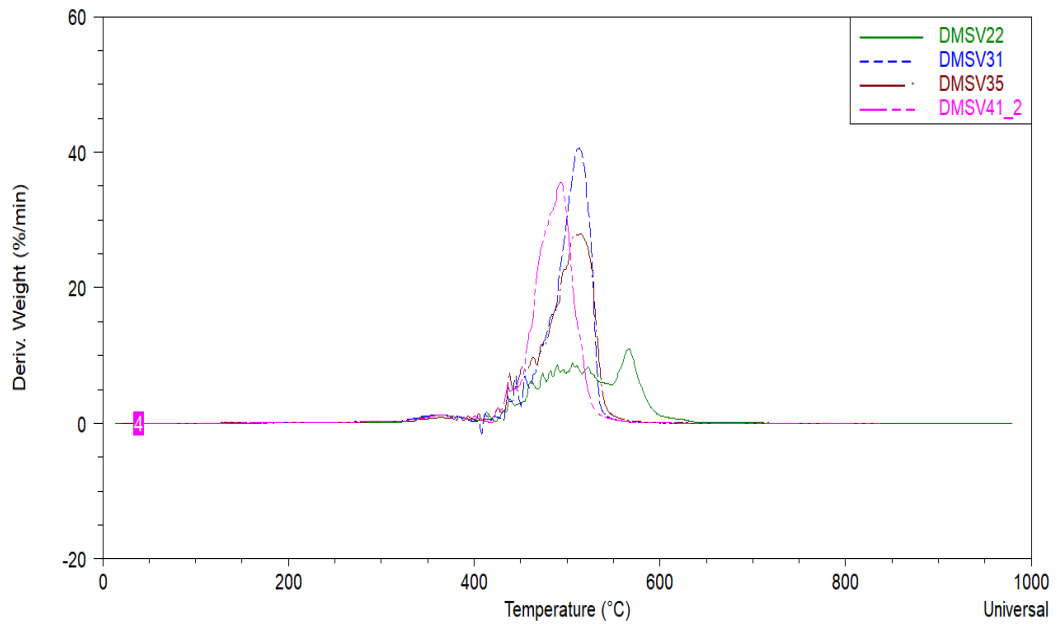


Gráfico 34. Velocidad de degradación para cada silicona

Calculamos cuál es la máxima velocidad de degradación para cada silicona y la graficamos en relación a su correspondiente longitud de cadena:

- S22 – 11 %/min
- S31 – 40,68 %/min
- S35 – 27,75 %/min
- S41 – 35,53 %/min

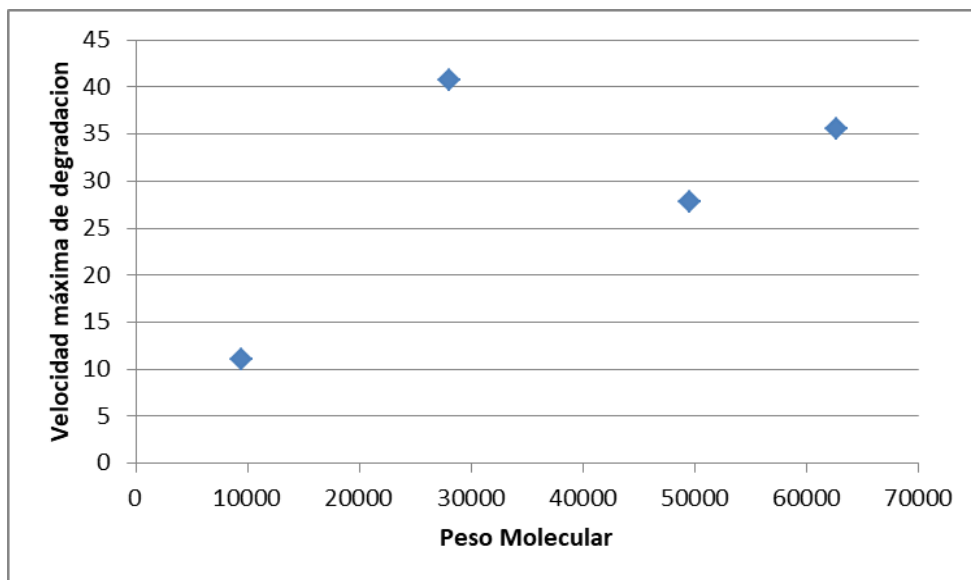


Gráfico 35. Relación entre velocidad de degradación máxima y peso molecular

Observamos en el gráfico 35 que la longitud de cadena no tiene un relación directa con la velocidad máxima de degradación de las siliconas.

- **SDT**

Mediante el análisis simultáneo realizado a las diferentes siliconas podemos obtener como se comentó en la información sobre este ensayo el flujo de calor

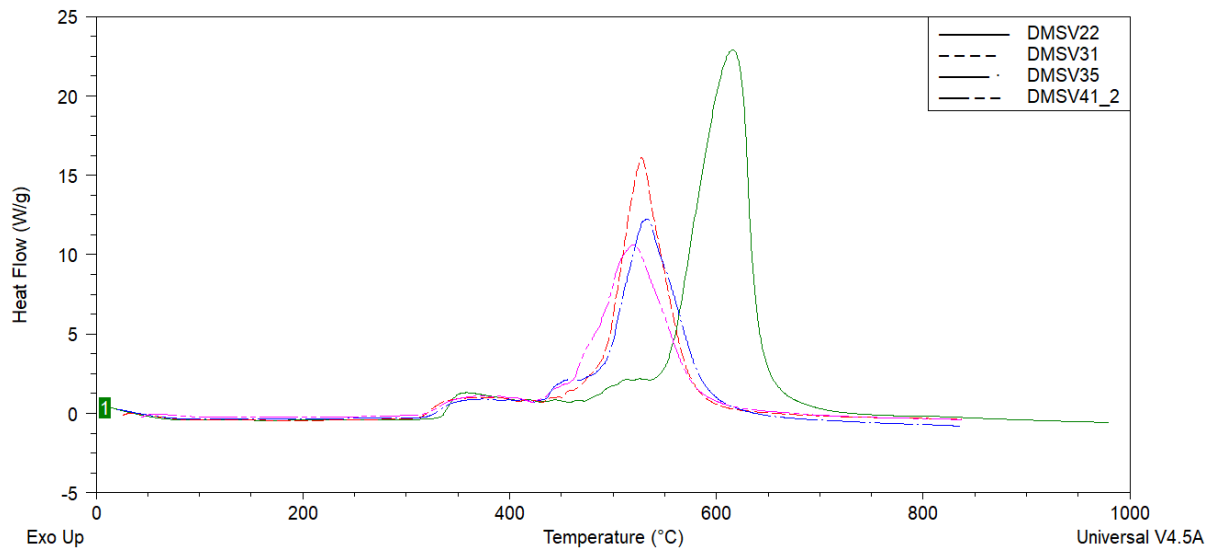


Gráfico 36. Overlay de los flujos del calor para todas las siliconas

En el gráfico 36, observamos que, los picos de flujo de calor que se producen varían bastante. La silicona con menor longitud de cadena es la que más calor es capaz de desprender durante el proceso de calentamiento, disminuyendo con la longitud de cadena, estos calores que pueden desprender. Los valores máximos de temperatura que desprende las diferentes siliconas son los siguientes:

1. DMS-V22 → 614,89°C
2. DMS-V35 → 530,32°C
3. DMS-V31 → 527,86°C
4. DMS-V41 → 518,98°C

El que esté la V35 ligeramente por encima de la V31, se puede deber a que la V31 no tenga el mismo tiempo de curado que la V35 y por eso esta varía ligeramente sus características. Graficamos estos valores en relación a sus longitudes de cadena:

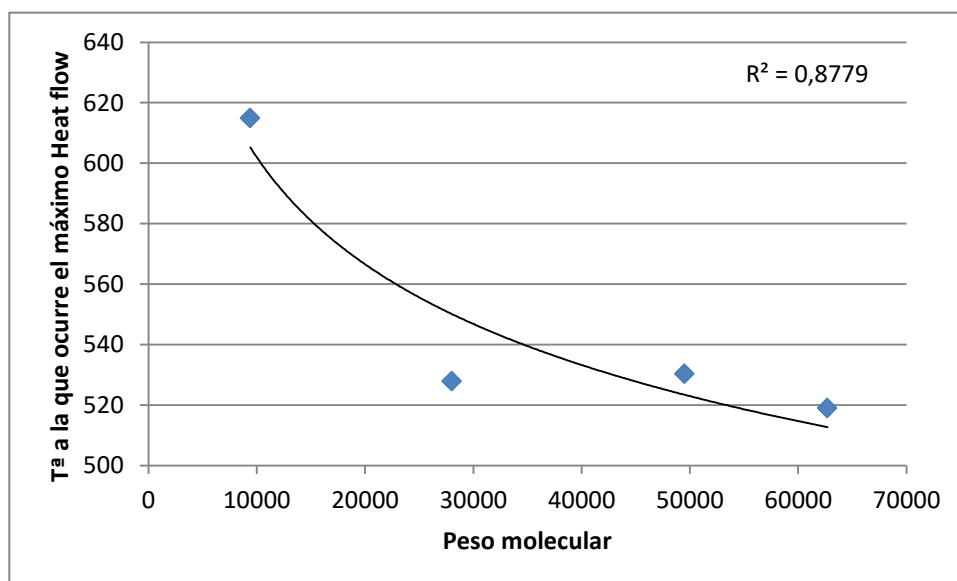


Gráfico 37. Tª de máximo flujo de calor con respecto a la longitud de cadena de las siliconas.

Observamos en el gráfico 37 que aunque el ajuste por un polinomio potencial no sea muy exacto, de forma general el pico de calor que desprende la muestra, disminuye con la longitud de cadena de la silicona.

Haciendo la integral de las curvas del flujo de calor (grafico36) , obtenemos el calor total desprendido para las muestras, y este es el siguiente:

1. DMS-V22 → 5699 J/g
2. DMS-V31 → 3654 J/g
3. DMS-V35 → 3451 J/g
4. DMS-V41 → 3163 J/g

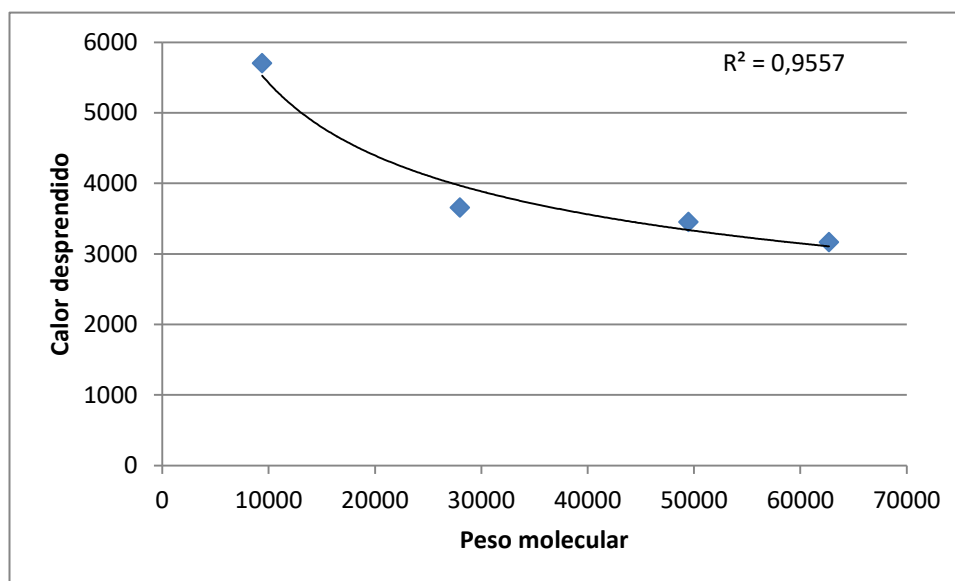


Gráfico 38. Relación entre el calor desprendido y el peso molecular de las siliconas ensayadas.

Como vemos en el gráfico 38, la relación entre el calor desprendido, o entalpía, de las distintas siliconas en función de la longitud de su cadena sigue un orden descendente, siendo la silicona con menor longitud de cadena S22, la que es capaz de desprender un calor mayor, debido a su densidad de entrecruzamiento.

5. PRESUPUESTO

C I				
CAPITULO 1: MATERIALES				
N.P	CONCEPTO	Precio Unitario (€)	Uds	TOTAL
1.1	DMS-V22	16	1	16
1.2	DMS-V31	15	1	15
1.3	DMS-V35	15	1	15
1.4	DMS-V41	19	1	19
1.5	HMS 301	19	1	19
1.6	SIP 6831.2	25	1	25
1.7	SIT 7900.0	20	1	20
1.8.	Gastos de envío	100	1	100
TOTAL CAPÍTULO I			229,00 €	

C II				
CAPÍTULO 2. ALQUILER DE EQUIPOS				
N.P.	CONCEPTO	Precio Unitario (€)	Uds	TOTAL
2.1	Alquiler reómetro	100	1	100
2.2	Coste ensayo reómetro	50	22	1100
2.3	Alquiler TGA-DSC	100	1	100
2.4	Coste ensayo TGA-DSC	50	5	250
TOTAL CAPÍTULO II			1.550,00€	

C III				
CAPÍTULO 3. HORAS DE INGENIERÍA				
N.P.	CONCEPTO	Precio Unitario (€)	Uds	TOTAL
3.1	Nº horas de ingeniería realizadas	40	350	14000
TOTAL CAPÍTULO III			15.450,00€	

IMPORTE TOTAL DE LA INVESTIGACION	17.229,00 €
--	--------------------

6. CONCLUSIONES

6.1 ENSAYO DE REOLOGÍA

1. A medida que se aumenta la longitud de cadena la independencia de G' con la frecuencia disminuye, siendo la S22 y la S31 lineales durante prácticamente todo el rango de frecuencias. Sin embargo para la S35 y la S41, la linealidad disminuye sensiblemente, siendo G' muy dependiente de la frecuencia. A frecuencias altas, el módulo de almacenamiento para las siliconas que tienen una mayor longitud de cadena aumenta, esto se debe a que se producen “entanglements” a esas frecuencias.
2. La viscosidad de la silicona, es lineal con respecto a la frecuencia, si la representamos los ejes (ω y η^*) en escala logarítmica. Siendo la viscosidad mayor para la S22, que para el resto de siliconas, que toman valores muy similares.
3. Para todas las muestras el G'' aumenta linealmente con la frecuencia, cuando representamos los ejes (ω , y G'') en escala logarítmica, aunque para la S22 a frecuencias bajas tenemos mucho ruido en la señal, para frecuencias altas podemos apreciar esta linealidad, a medida que aumentamos la longitud de cadena de la silicona, el módulo de pérdidas toma valores mayores, siendo muy similares tanto para la S35 como para la S41.
4. La silicona que tiene un ángulo de fase menor es la S22, prácticamente 0° (sólido elástico perfecto), mientras que para las otras este ángulo va en aumento llegando a valores de casi 40° para la S41. En el caso de la S35, este parámetro es muy parecido al de la S41, por eso parecen similares al tacto, sin embargo la V31, está en una zona intermedia, tomando valores máximos de 10° , por lo que su comportamiento es predominantemente elástico y tiene una textura más similar a la V22.
5. A frecuencias bajas, G' desciende con el aumento de la longitud de cadena de las siliconas, mientras que a altas frecuencias, aunque también desciende puede haber variaciones en las moléculas con mayor longitud de cadena, debido a los ya mencionados entanglements.

6.2 ENSAYO TGA-SDT

1. Para las siliconas obtenidas a partir de moléculas con longitudes de cadena más cortas su estabilidad térmica en aire es mayor, debido a que tienen una densidad de entrecruzamiento mucho mayor. No se completa la degradación hasta los 585°C . hasta su completa degradación. Mientras que para las siliconas con longitudes de cadena mayores, se degradan con mayor rapidez, llegando al máximo de su degradación a los 560°C
2. El calor que son capaces de desprender mientras se calientan, también disminuye a medida que aumentamos la longitud de cadena. Desprendiendo 5699 J/g para la silicona con menor longitud de cadena, y 3163 J/g para la silicona con mayor

longitud de cadena. Eso se debe a que la longitud de cadena es inversamente proporcional al número de grupos reactivos que se utilizan en el entrecruzamiento.

3. En general son muy estables y con las rampas de temperatura utilizadas, no se produce el 5% de degradación hasta alcanzar los 410°C.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Noll W. Chemistry and technology of silicones. New York: Academic Press; 1968.
- [2]. Álvarez T. M. Siliconas [Internet]. [Tecnologiadelosplasticos.blogspot.com](http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com). 2011 [cited 25 October 2018]. Available from: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/12/siliconas.html>
- [3]. [Internet]. [Raholin.com](http://www.raholin.com). 2018 [cited 10 November 2018]. Available from: <http://www.raholin.com/pdf/silicona.pdf>
- [4]. Siliconas - [ChemicalSafetyFacts.org](https://www.chemicalsafetyfacts.org) [Internet]. [ChemicalSafetyFacts.org](https://www.chemicalsafetyfacts.org). 2018 [cited 10 November 2018]. Available from: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/siliconas/>
- [5]. Home | [Gelest, Inc.](https://www.gelest.com/) [Internet]. [Gelest, Inc.](https://www.gelest.com/). 2018 [cited 20 November 2018]. Available from: <https://www.gelest.com/>
- [6] Eason E. Recipe for Unfilled PDMS [Internet]. [Bdml.stanford.edu](http://bdml.stanford.edu). 2012 [cited 8 November 2018]. Available from: <http://bdml.stanford.edu/uploads/Main/MicromachinedAdhesiveManufacturingProcess/UnfilledPDMSRecipe.doc>
- [7]. Barnes, H. A., A handbook of elementary rheology, University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [8]. Artiaga, R. and García, A. Thermal Analysis. Fundamentals and applications to material characterization, chapter 12. University of A Coruña, Ferrol, 2003.
- [9]. L. Rohn, C. Analytical Polymer Rheology. Hanser Publishers. 1995.
- [10]. Gamboa Sosa C. Propiedades reológicas transitorias de materiales compuestos a base de polipropileno nano-reforzado con arcilla de Paligorskita. Mérida, Yucatán, México: Centro de Investigación Científica de Yucatán; 2017.
- [11]. A. Morrison, F. Understanding Rheology. Michigan Technological University. Oxford University Press, 2001.
- [12]. Weibing, X. et al. Thermal Analysis. Fundamentals and applications to material characterization, chapter 1. University of A Coruña, Ferrol, 2003.

[13]. Menczel D.J. Thermal Analysis of Polymers, Alcon Laboratories, 2009

[14]. Rodríguez E. Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico [Internet]. Dialnet.unirioja.es. 2012 [cited 3 December 2018]. Available from: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6240939.pdf>

[15]. S.F. Edwards, et all. Dynamic mechanical response of polymer networks. Cavendish Laboratory, University of Cambridge. April 2011

[16]. Bever, J.J.M, Dynamic behaviour of rubbr and rubberlike materials, Eindhoven University Of Technology, January 1992

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quería agradecer a mi tutor Jorge López Beceiro su compromiso con la investigación, así como su confianza y su entera disponibilidad. Convirtiendo la investigación en un posible enfoque de vida futuro, algo que antes de empezar con este trabajo ni consideraba. También dar las gracias a Ramón Artiaga por sus ganas de transmitir su conocimiento a los alumnos, haciendo que el ambiente de trabajo sea distendido. Y también agradecer a todos los profesores de la escuela los conocimientos que me han transmitido y los valores aprendidos tras cuatro años de intenso estudio.

También agradecer a mi familia todo el esfuerzo que hacen para que yo pueda cumplir esta meta en la vida, apoyándome en momentos complicados. En especial quiero agradecer a mi abuela toda la paciencia que tuvo conmigo, cuando me preguntaba la lección, desde matemáticas, hasta inglés. Y como no agradecer tanto a mi cuñado como a mi hermana y madrina, bueno en verdad no tengo palabras para agradecer todo lo que han hecho por mí. Simplemente estoy orgulloso de poder cumplir las expectativas que tenían de mí, y que casi nadie más las tenía.

Quiero agradecer a todos mis amigos y compañeros de clase, todo el apoyo en los momentos más difíciles, superando juntos los suspensos más dolorosos, pero sobre todo celebrando con ímpetu todos y cada uno de los 5. gracias obtenido a lo largo de estos cuatro años.

Por último agradecer a Julia todo lo que ha hecho por mí, soportándome cuando no es nada fácil soportarme, y escuchándome las mil y una batallitas de ingeniero frustrado. Además de por compartir todos los éxitos conseguidos justos, que espero que solo sean el comienzo de una gran lista.

A todos y cada uno de vosotros, Gracias.