



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Escola Politécnica Superior

Trabajo Fin de Máster

CURSO 2020/21

---

*ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
VISCOELÁSTICAS DE SILICONAS OBTENIDAS  
MEDIANTE LA HIDROSILILACIÓN DE SILOXANOS  
CON GRUPO FUNCIONAL VINILO MEDIANTE  
SILOXANOS CON GRUPO FUNCIONAL HIDRURO  
DE DISTINTA LONGITUD MOLECULAR*

---

**Máster en Ingeniería Industrial**

**ALUMNA**

Mercedes Pina Menéndez

**TUTORES**

Jorge J. López Beceiro

Ramón Artiaga Díaz

**FECHA**

JUNIO 2021





UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Escola Politécnica Superior

**TRABAJO FIN DE MÁSTER  
CURSO 2020/21**

---

*ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
VISCOELÁSTICAS DE SILICONAS OBTENIDAS  
MEDIANTE LA HIDROSILILACIÓN DE SILOXANOS  
CON GRUPO FUNCIONAL VINILO MEDIANTE  
SILOXANOS CON GRUPO FUNCIONAL HIDRURO  
DE DISTINTA LONGITUD MOLECULAR*

---

**Máster en Ingeniería Industrial**

**Documento**

**MEMORIA**



## Índice

1	Resumen .....	14
2	Introducción .....	15
2.1	Objetivo del proyecto y aportaciones originales del mismo .....	15
2.2	Estado del arte .....	15
2.3	Las siliconas .....	16
2.3.1	Definición.....	16
2.3.2	Contexto histórico.....	16
2.3.3	La química de las siliconas .....	17
2.3.3.1	Silicio y Silanos .....	17
2.3.3.2	Enlace Siloxano .....	18
2.3.4	Polímeros de silicona.....	20
2.3.4.1	Obtención química de los polímeros de silicona.....	21
2.3.4.2	Reacción de entrecruzamiento. Hidrosilación .....	23
2.3.4.3	Características del entrecruzamiento que influyen en las propiedades del material .....	24
2.3.5	Características generales de las siliconas .....	26
2.3.6	Usos y aplicaciones generales de las siliconas.....	27
2.4	Reactivos empleados .....	30
2.4.1	Polidimetilsiloxano vinil terminado (PDMS).....	30
2.4.2	Copolímero de Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado (HMS) .....	31
2.4.3	Catalizador de Platino, SIP 6830.3 .....	32
2.4.4	Retardante SIT 7900.0 .....	33
2.5	Reología .....	35
2.5.1	Definición.....	35
2.5.2	Historia de la reología.....	35
2.5.3	Ley de Hooke .....	37
2.5.4	Ley de Newton.....	37
2.5.5	Caracterización del comportamiento viscoelástico de los materiales .....	38
2.5.6	Determinación de la Región Viscoelástica Lineal de un material (RVL) .....	39
2.5.7	Parámetros reológicos de caracterización de un material .....	39
2.5.8	Ensayos dinámicos u oscilatorios .....	41
2.5.8.1	Barrido de deformación.....	41
2.5.8.2	Barrido de frecuencia .....	42

2.5.8.3	Barrido de temperatura .....	43
2.6	Ensayos térmicos .....	44
2.6.1	Introducción .....	44
2.6.2	Análisis Termogravimétricos (TGA) .....	44
2.6.2.1	Factores del análisis TGA .....	45
2.6.2.2	Rangos de operación .....	45
2.6.2.3	Tipos de curvas obtenidas .....	45
2.6.3	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	46
2.6.3.1	Parámetros que se identifican en las curvas DSC.....	47
2.6.4	Análisis simultáneo TGA-DSC, SDT .....	49
3	Metodología.....	50
3.1	Preparación de las muestras .....	50
3.1.1	Materiales empleados.....	50
3.1.2	Preparación de los moldes .....	50
3.1.3	Balances de materia de las reacciones.....	51
3.1.3.1	Balances de materia para la mezcla DMS-V31 – HMS-301 .....	52
3.1.3.2	Cálculo del retardante y el catalizador necesarios.....	54
3.1.3.3	Cantidades finales empleadas para cada mezcla.....	54
3.1.4	Procedimiento de preparación de las muestras .....	55
3.2	Mediciones de masa, área y volumen de las muestras.....	59
3.3	Ensayos reológicos.....	60
3.3.1	Equipo empleado.....	60
3.3.2	Ensayos realizados.....	61
3.3.2.1	Barrido de deformaciones – Torque Sweep .....	61
3.3.2.2	Barrido de frecuencias – Frequency Sweep .....	62
3.3.2.3	Procedimiento .....	62
3.4	Ensayos térmicos .....	64
3.4.1	Equipo empleado.....	64
3.4.2	Ensayos realizados.....	66
4	Resultados.....	68
4.1	Ensayos reológicos.....	68
4.1.1	Ensayos Torque-Sweep .....	68
4.1.1.1	Muestra HMS-031 .....	68
4.1.1.2	Muestra HMS-071 .....	68
4.1.1.3	Muestra HMS-151 .....	69

4.1.1.4	Muestra HMS-301 .....	70
4.1.1.5	Muestra HMS-501 .....	71
4.1.2	Ensayos Frequency-Sweep .....	72
4.1.2.1	Muestra HMS-031 .....	72
4.1.2.2	Muestra HMS-071 .....	73
4.1.2.3	Muestra HMS-151 .....	74
4.1.2.4	Muestra HMS-301 .....	77
4.1.2.5	Muestra HMS-501 .....	79
4.2	Ensayos Simultáneos TGA-DSC .....	82
4.2.1	Muestra HMS-031 .....	82
4.2.2	Muestra HMS-071 .....	83
4.2.3	Muestra HMS-151 .....	84
4.2.4	Muestra HMS-301 .....	85
4.2.5	Muestra HMS-501 .....	87
5	Discusión de resultados .....	89
5.1	Ensayos reológicos .....	89
5.1.1	Análisis comparativo del Módulo Elástico ( $G'$ ) .....	89
5.1.2	Análisis comparativo del Módulo de Pérdidas ( $G''$ ) .....	91
5.1.3	Análisis comparativo del Ángulo de Fase ( $\delta$ ) .....	92
5.1.4	Análisis comparativo de la Viscosidad compleja .....	93
5.1.5	Comparación de los parámetros analizados .....	94
5.1.6	Combinación de resultados con estudios previos .....	95
5.2	Ensayos térmicos .....	98
5.2.1	Análisis comparativo de la evolución del porcentaje en peso .....	98
5.2.2	Análisis comparativo del flujo de calor .....	100
5.2.3	Análisis comparativo de la velocidad de degradación .....	102
5.2.4	Comparación de los parámetros .....	104
6	Conclusiones .....	106
6.1	Ensayos reológicos .....	106
6.2	Ensayos térmicos .....	106
6.3	Conclusiones finales .....	107
7	Bibliografía .....	108

## Índice de figuras

Figura 1. Estructura de Lewis para el Silicio al enlazarse con Hidrógeno <sup>7</sup> .....	17
Figura 2. Estructura de Lewis para el Carbono al enlazarse con Hidrógeno <sup>7</sup> .....	17
Figura 3. Fórmulas desarrolladas de Silanos de distinta longitud molecular (SiH <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) <sup>7</sup> .....	18
Figura 4. Fórmula desarrollada del enlace Siloxano <sup>9</sup> .....	18
Figura 5. Sección de la Tabla Periódica de los Elementos <sup>7</sup> .....	19
Figura 6. Estructura de Lewis de la molécula de CO <sub>2</sub> .....	19
Figura 7. Red de enlaces Silicio-Oxígeno .....	20
Figura 8. Estructura molecular del intermediario organosilícico Dimetildiclorosilano ....	21
Figura 9. Esquema del entrecruzamiento entre polímeros .....	23
Figura 10. Reacción de Hidrosililación entre DMS y HMS para la formación del polímero final de silicona (Elaboración propia).....	24
Figura 11. Efecto del impedimento estérico <sup>7</sup> .....	25
Figura 12. Efecto del entrecruzamiento entre PDMS-HMS <sup>4</sup> .....	26
Figura 13. Estructura del Polidimetilsiloxano vinil terminado <sup>21</sup> .....	30
Figura 14. Esquema estructural de la flexibilidad del enlace Si-O de la cadena de PDMS <sup>21</sup> .....	31
Figura 15. Estructura del copolímero Metilhidrosiloxano - Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado <sup>14</sup> .....	31
Figura 16. Estructura química del catalizador de Platino utilizado SIP 6830.3 .....	33
Figura 17. Estructura química del retardante utilizado SIT 7900.0 .....	34
Figura 18. Representación de las Leyes de Newton (a) y Hooke (b) <sup>28</sup> .....	36
Figura 19. Representación del comportamiento Elástico (a), Viscoso (b) y Viscoelástico (c) <sup>28</sup> .....	37
Figura 20. Representación vectorial del módulo complejo del material <sup>28</sup> .....	40
Figura 21. Representación del esfuerzo, deformación y fase entre ambos de un material viscoelástico <sup>28</sup> .....	40
Figura 22. Gráfica ejemplo de ensayo de barrido de deformaciones .....	42
Figura 23. Gráfica ejemplo de ensayo de barrido de frecuencias .....	43
Figura 24. Esquemización de las posibles curvas obtenidas durante los ensayos TGA <sup>38</sup> .....	46
Figura 25. Esquema de representación de la Tg de un material <sup>39</sup> .....	47
Figura 26. Esquema de representación de la Tc de un material <sup>39</sup> .....	48
Figura 27. Esquema de representación de la Tf de un materia <sup>39</sup> l .....	48
Figura 28. Esquema de las transiciones por las que atraviesa el material <sup>39</sup> .....	48

Figura 29. Molde 3D impreso para la preparación de las muestras.....	50
Figura 30. Placa de cristal para el montaje del molde.....	50
Figura 31. Montaje del molde preparado para la preparación de las muestras (Cristal forrado con parafilm y molde sujeto al cristal) .....	51
Figura 32. Balanza SCALTEC SBC22 .....	56
Figura 33. Centrifugadora Hettich EBA III .....	56
Figura 34. Moldes después de verter la silicona preparados para que comience el proceso de curado.....	56
Figura 35. Muestras HMS-031 .....	57
Figura 36. Muestras HMS-071 .....	57
Figura 37. Muestras HMS-151 .....	57
Figura 38. Muestras HMS-301 .....	57
Figura 39. Muestras HMS-501 .....	58
Figura 40. Reómetro de platos paralelos, DHR-2 TA Instruments .....	60
Figura 41. Plato Peltier (Reómetro DHR-2 TA Instruments).....	60
Figura 42. Cámara ambiental de ensayo (Reómetro DHR-2 TA Instruments).....	60
Figura 43. Pantalla display de interacción (Reómetro DHR-2 TA Instruments) .....	61
Figura 44. Software de control TRIOS (Reómetro DHR-2 TA Instruments) .....	61
Figura 45. Panel táctil de interacción (Reómetro DHR-2 TA Instruments).....	61
Figura 46. Vista detalle platos del reómetro (Reómetro DHR-2 TA Instruments).....	63
Figura 47. Analizador simultáneo SDT 2960 de la marca TA Instruments .....	64
Figura 48. Esquema básico de funcionamiento del analizador simultáneo SDT 2960 de la marca TA Instruments <sup>42</sup> .....	64
Figura 49. Cápsulas del analizador simultáneo (SDT 2960 de la marca TA Instruments) .....	65
Figura 50. Analizador simultáneo cerrado (SDT 2960 de la marca TA Instruments) ....	65
Figura 51. Mediciones del flujo de calor en los platillos (SDT 2960 de la marca TA Instruments) <sup>42</sup> .....	65
Figura 52. Residuo de las muestras tras el análisis simultáneo TGA-DSC .....	67

## Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades del Polidimetilsiloxano vinil terminado (DMS-V31) utilizado <sup>14</sup> ....	31
Tabla 2. Propiedades de los copolímeros de HMS utilizados <sup>14</sup> .....	32
Tabla 3. Datos de reacción del DMS-V31 <sup>14</sup> .....	52
Tabla 4. Datos de reacción del HMS-301 <sup>14</sup> .....	52
Tabla 5. Balance de materia por 100 g de DMS-V31 .....	53
Tabla 6. Balance de materia por 22 g de DMS-V31 .....	54
Tabla 7. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-031 .....	54
Tabla 8. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-071 .....	54
Tabla 9. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-151 .....	55
Tabla 10. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-301 .....	55
Tabla 11. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-501 .....	55
Tabla 12. Valores medios de masa, diámetro y espesor obtenidos para cada una de las muestras .....	59
Tabla 13. Resumen de los parámetros obtenidos durante los ensayos reológicos (valores medios) .....	94
Tabla 14. Resumen de los parámetros obtenidos durante los ensayos térmicos .....	104

## Índice de gráficas

Gráfica 1. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-031 .....	68
Gráfica 2. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-071 .....	69
Gráfica 3. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-151 .....	70
Gráfica 4. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-301 .....	70
Gráfica 5. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-501 .....	71
Gráfica 6. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-031 .....	72
Gráfica 7. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-071 .....	73
Gráfica 8. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-151 .....	74
Gráfica 9. Análisis comparativo de la evolución del módulo elástico y del módulo viscoso con la temperatura para la muestra HMS-151 .....	76
Gráfica 10. Análisis comparativo de la evolución del ángulo de fase con la temperatura para la muestra HMS-151 .....	77
Gráfica 11. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-301 .....	77
Gráfica 12. Análisis comparativo de la evolución de los módulos elástico y viscoso con la temperatura para la muestra HMS-301 .....	79
Gráfica 13. Análisis comparativo de la evolución del ángulo de fase con la temperatura para la muestra HMS-301 .....	79
Gráfica 14. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-501 .....	80
Gráfica 15. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS-031 .....	82
Gráfica 16. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-031 .....	83
Gráfica 17. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS- 071 .....	83
Gráfica 18. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-071 .....	84
Gráfica 19. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS-151 .....	85
Gráfica 20. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-151 .....	85
Gráfica 21. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS-301 .....	86
Gráfica 22. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-301 .....	86
Gráfica 23. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS-501 .....	87
Gráfica 24. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-501 .....	88
Gráfica 25. Análisis comparativo del Módulo Elástico (G') para todas las muestras analizadas.....	89

Gráfica 26. Evolución del Módulo de Almacenamiento ( $G'$ ) en función de distancia entre sitios reactivos de cada HMS como % de fracción no reactiva de la molécula....	90
Gráfica 27. Análisis comparativo del Módulo Viscoso ( $G''$ ) para todas las muestras analizadas.....	91
Gráfica 28. Evolución del Módulo de Pérdidas ( $G''$ ) en función de la distancia entre sitios reactivos de cada HMS como % de fracción no reactiva de la molécula.....	91
Gráfica 29. Análisis comparativo del Ángulo de Fase ( $\delta$ ) para todas las muestras analizadas.....	92
Gráfica 30. Evolución del Ángulo de Fase ( $\delta$ ) en función de la distancia entre sitios reactivos de cada HMS como % de fracción no reactiva de la molécula.....	93
Gráfica 31. Análisis comparativo de la Viscosidad Compleja ( $\eta$ ) para todas las muestras analizadas.....	94
Gráfica 32. Combinación de los resultados obtenidos en los estudios sobre las mezclas DMS-HMS a frecuencias de trabajo bajas (0,25 Hz).....	96
Gráfica 33. Combinación de los resultados obtenidos en los estudios sobre las mezclas DMS-HMS a frecuencias de trabajo altas (40 Hz).....	96
Gráfica 34. Análisis comparativo de la evolución del % en peso de todas las muestras analizadas.....	98
Gráfica 35. Análisis comparativo de la temperatura a la que se alcanza el 5% de degradación.....	99
Gráfica 36. Análisis comparativo del residuo final (%) para todas las muestras analizadas.....	99
Gráfica 37. Análisis comparativo de los flujos de calor por unidad de masa para todas las muestras analizadas.....	100
Gráfica 38. Análisis comparativo de los flujos de calor por unidad de masa para todas las muestras analizadas con ampliación en detalle del rango de temperaturas entre 300 y 700 °C.....	100
Gráfica 39. Análisis comparativo de la temperatura de flujo máximo de calor para todas las muestras analizadas.....	101
Gráfica 40. Análisis comparativo del flujo de calor máximo para todas las muestras analizadas.....	101
Gráfica 41. Análisis comparativo del calor de degradación puesto en juego para todas las muestras analizadas.....	102
Gráfica 42. Análisis comparativo de la velocidad de degradación para todas las muestras analizadas.....	103
Gráfica 43. Análisis comparativo de la velocidad de degradación para todas las muestras analizadas con ampliación en detalle del rango de temperaturas entre 300 y 700 °C.....	103
Gráfica 44. Análisis comparativo de la velocidad de degradación máxima para todas las muestras analizadas.....	104



## 1 RESUMEN

El estudio realizado en el presente proyecto busca caracterizar el comportamiento mecanodinámico de 5 muestras de silicona obtenidas a partir del entrecruzamiento del polímero Polidimetilsiloxano vinil terminado con el copolímero Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado mediante una reacción de hidrosililación en presencia de un catalizador de platino.

Las muestras se han preparado en el laboratorio, utilizando el DMS como polímero base de la reacción y variando el agente entrecruzante, utilizando para ello 5 copolímeros diferentes de HMS que varían en el grado de entrecruzamiento que aportan.

Posteriormente, se someten las muestras a una serie de ensayos reológicos y térmicos en un reómetro de platos paralelos y en un analizador simultáneo TGA-DSC respectivamente, con el fin de caracterizar la influencia que tienen las características estructurales del agente de entrecruzamiento en las propiedades finales del material.

### RESUMO

O estudo realizado no presente proxecto busca caracterizar o comportamento mecanodinámico de 5 mostras de silicona obtidas a partir do entrecruzamento do polímero Polidimetilsiloxano vinil terminado co copolímero Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado mediante unha reacción de hidrosililación en presenza dun catalizador de platino.

As mostras foron preparadas no laboratorio, empregando o DMS como polímero base da reacción e variando o axente entrecruzante, empregando para iso 5 copolímeros diferentes de HMS que varían no grado de entrecruzamento que aportan.

Posteriormente, sometéronse ás mostras a unha serie de ensaios reolóxicos e térmicos nun reómetro de pratos paralelos e nun analizador simultáneo TGA-DSC respectivamente, co fin de caracterizar a influencia que teñen as características estruturais do axente de entrecruzamento sobre as propiedades finais do material.

### ABSTRACT

The study done in the present project search for characterize the mechanodynamic behaviour of 5 silicone samples obtained from the crosslinking between the polymer Polydimethylsiloxane vinyl terminated with the copolymer Methylhydrosiloxane - Dimethylsiloxane trimethylmesiloxo terminated in an hydrosililation reaction with a platinum catalyst.

The samples were prepared in the lab, using DMS as the base polymer of the reaction and changing the crosslinking agent, using 5 different copolymers of HMS which vary the crosslinking degree.

Afterwards, the samples were submitted to a different rheological and thermal test in a parallel plate rheometer and a simultaneous analyzer TGA-DSC respectively, looking to characterize the influence of the structural characteristics of the crosslinking agent relating to the final properties of the material.

## 2 INTRODUCCIÓN

### 2.1 Objetivo del proyecto y aportaciones originales del mismo

El objetivo fundamental de este proyecto consiste en llevar a cabo la caracterización de las propiedades viscoelásticas de las siliconas obtenidas mediante la hidrosililación de siloxanos con grupo funcional vinilo mediante siloxanos con grupo funcional hidruro.

Así, se prepararán en el laboratorio 5 muestras a partir de dos polímeros de silicona que se entrecruzarán mediante una reacción de hidrosililación.

Se utilizará como polímero base el Polidimetilsiloxano vinil terminado, en concreto el DMS-V31, que se mantendrá como componente fijo en todas las formulaciones.

Como agente entrecruzante o crosslinker se utilizará el copolímero Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado (HMS). Para la preparación de cada una de las muestras se utilizará un HMS con distinto grado de entrecruzamiento, con el fin de analizar qué influencia presenta la distancia entre los grupos reactivos de los HMS sobre las propiedades finales de la silicona. Se utilizarán en concreto los polímeros HMS-031, HMS-071, HMS-151, HMS-301 y HMS-501.

Una vez preparadas las muestras, se someterán a una serie de ensayos reológicos que permitirán caracterizar su comportamiento viscoelástico, y ensayos térmicos que permitan determinar su estabilidad térmica.

Así, este estudio se lleva a cabo con el objetivo de establecer la relación que existe entre las propiedades finales del material y la estructura del agente entrecruzante o crosslinker empleado en la reacción.

Si bien es cierto que se han llevado a cabo estudios previos en los que se buscaba establecer esa influencia, ninguno se ha centrado directamente en el análisis del efecto que tiene la distancia entre los centros reactivos del polímero sobre las propiedades finales material, lo que será el aspecto que marque la diferencia en este proyecto.

### 2.2 Estado del arte

Las siliconas son polímeros de carácter inorgánico formados por la combinación de átomos de Silicio y Oxígeno combinados entre sí de forma alternada. Presentan unas propiedades especiales que las convierten en un material muy interesante y con multitud de aplicaciones en el ámbito industrial.

Con carácter general, se trata de polímeros inertes, con una gran estabilidad frente a la temperatura y con unas propiedades mecánicas muy interesantes, que se mantienen aun cuando éstos se encuentran sometidos a muy altas temperaturas, lo que les aporta ese carácter especial frente a otros materiales.

Las propiedades que presentan están muy ligadas a la estructura interna del polímero y su análisis proporciona información de gran utilidad a la hora de caracterizar el comportamiento que van a presentar a lo largo de su vida útil.

Gracias a la posibilidad de combinar polímeros diferentes mediante reacciones de entrecruzamiento, se ha conseguido crear una amplia gama de siliconas que se pueden combinar entre sí con el objetivo de obtener materiales con las propiedades deseadas<sup>1</sup>.

Es por ello, que, la caracterización del comportamiento viscoelástico de la combinación de estos materiales se ha hecho tan importante en los últimos años y numerosos autores

han llevado a cabo estudios para determinar la influencia que presentan diversos factores sobre estas combinaciones.

Una de las más estudiadas es la influencia que tienen las longitudes de cadena de los polímeros utilizados en las propiedades viscoelásticas y la estabilidad térmica de los materiales, ya que sería una opción interesante para optimizar los procesos de producción de forma tanto productiva como económica.

Así, se ha encontrado bibliografía interesante sobre la influencia que tienen diversas variables en la silicona resultante de la combinación del polímero Polidimetilsiloxano vinil terminado (DMS) y el copolímero Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado (HMS).

Entre las variables más estudiadas se ha encontrado la funcionalidad del crosslinker, la dilución del reactivo como paso previo al entrecruzamiento, la distribución de los centros reactivos de los polímeros (de forma aleatoria o en los extremos), la longitud de cadena del DMS<sup>2</sup> o el uso de exceso o defecto de los reactivos en la reacción. Y cabe destacar, que todas ellas han mostrado tener efecto sobre las propiedades finales del material<sup>3,4</sup>.

Es por eso, que se ha considerado interesante para la realización de este proyecto analizar el efecto que tendrá la variación del grado de entrecruzamiento del HMS sobre la mezcla, representada en distancia entre sitios reactivos, buscando así, aportar información representativa que complete la existente.

## 2.3 Las siliconas

### 2.3.1 Definición

Las siliconas son polímeros de carácter inorgánico, formados por la combinación fundamentalmente de átomos de Silicio y de Oxígeno que se combinan entre sí de forma alternada. De entre sus características principales, destaca su estabilidad frente a altas temperaturas y que son inertes, cualidades que las convierten en un material muy interesante y con gran cantidad de aplicaciones a nivel industrial.

### 2.3.2 Contexto histórico

El origen de las siliconas se remonta al año 1824, cuando el químico sueco Berzelius (Suecia, 1779-1848) considerado uno de los padres de la química moderna, consiguió aislar el silicio basándose en los trabajos del científico Lavoisier (Paris, 1743-1794).

Tras este descubrimiento, diversos científicos fueron capaces de obtener compuestos con base de silicio que supusieron un importante avance para el posterior descubrimiento de los polímeros de silicona. Berzelius obtuvo el compuesto tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ) y Friedrich Wöhler obtuvo el *Triclorosilano* ( $\text{SiHCl}_3$ ) entre otros.

Es en el año 1872 cuando puede decirse que los polímeros de silicona hacen sus primeras apariciones, ya que es el momento en el que el químico alemán Albert Ladenburg (Alemania, 1842-1911) consigue observar cómo tiene lugar la formación de un polímero de silicona hidrolizado, concretamente el  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , conocido como *Dietildietoxisilicio*<sup>5</sup>.

Sin embargo, a pesar de este descubrimiento, el químico inglés Friederick Kipping (Manchester 1863, Criccieth 1949) es el científico considerado como el verdadero pionero en el estudio de las siliconas tras descubrir, por error, los primeros polímeros de silicona en su laboratorio de Nottingham en el año 1903.

Kipping trabajaba en su laboratorio en la búsqueda de estereoisómeros que fuesen compatibles con el caucho sintético, con los fluidos hidráulicos y que consiguieran



puede observar en la Figura 3, donde se representan como ejemplo 3 silanos de distinta longitud molecular.

El problema que presentan, a diferencia de los hidrocarburos, es que estos enlaces entre átomos de Silicio son muy inestables, lo que provoca que no sea posible crear silanos poliméricos, sino que la cadena estable más larga posible que se conoce es la  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ , formada por 6 átomos de silicio.

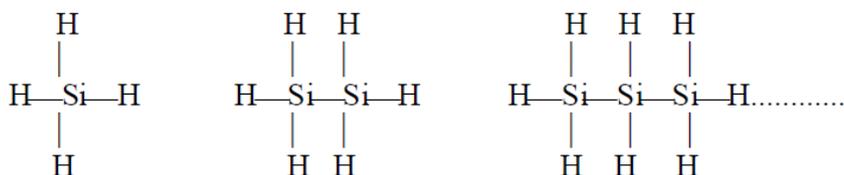


Figura 3. Fórmulas desarrolladas de Silanos de distinta longitud molecular ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ )<sup>7</sup>

La inestabilidad de estos enlaces lleva implícita, por tanto, la no existencia de Silenos o Silinos, compuestos insaturados formados por enlaces dobles y triples entre átomos de Silicio respectivamente. Así, los silanos estarán formados únicamente por enlaces saturados, a diferencia de la química orgánica, donde los enlaces insaturados formados por dobles y triples enlaces entre átomos de carbono son muy habituales.

Además, la inestabilidad del enlace silano, provoca que este tipo de compuestos sean muy volátiles y puedan arder espontáneamente al aire libre, lo que no favorece su uso.

Por todas las limitaciones que presentan los enlaces entre átomos de Silicio, los silanos no son la base de las cadenas poliméricas que dan lugar a las siliconas, pero, como se verá más adelante sí que pueden funcionar como precursores para su obtención.

### 2.3.3.2 Enlace Siloxano

Las siliconas son polímeros de carácter inorgánico, formados por la combinación de átomos de Silicio y de Oxígeno que se unen entre sí de forma alternada. A este tipo de enlaces entre átomos de Silicio y oxígeno se les denomina enlaces siloxano y presentan la estructura química que se muestra en la Figura 4.

El enlace Siloxano, a diferencia del Silano, es un enlace muy fuerte y flexible, que permite la polimerización de las moléculas hasta conseguir polímeros con la longitud de cadena deseada<sup>9</sup>.

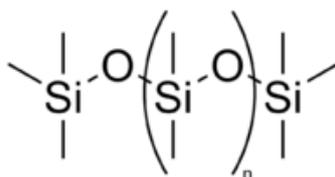


Figura 4. Fórmula desarrollada del enlace Siloxano<sup>9</sup>

Como se puede observar, este tipo de enlaces no aparecen en forma de molécula sencilla como ocurre con los enlaces entre carbono y oxígeno, sino que aparecen como una cadena de enlaces donde la molécula puede repetirse hasta  $n$  veces. Además, el silicio no forma enlaces insaturados, es decir, dobles y triples enlaces, con el oxígeno como en el caso del carbono, todo esto se debe al lugar que ocupan en la tabla periódica los átomos involucrados en la reacción.

Como se comentaba en párrafos anteriores, el Silicio y el Carbono pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica (grupo 14) y tienen el mismo número de electrones en la capa de valencia (4 electrones) que son los que se ponen en juego cuando se produce el enlace con otros átomos, tal y como se mostraba en la Figura 1 y en la Figura 2.

Sin embargo, a la hora de formar enlaces con hidrógeno, Silicio y Carbono no funcionan de la misma forma. Eso mismo es lo que ocurre a la hora de formar los enlaces con el oxígeno, y la diferencia radica en el periodo en el que se encuentran estos elementos en la tabla periódica.

Como se puede observar en la Figura 5, el carbono al igual que el oxígeno, se encuentra situado en el segundo periodo de la tabla periódica, lo que indica que cuando reaccionan con otros elementos, lo hacen solapando sus orbitales 2p, que es donde se encuentran sus electrones de valencia. Esto significa, que cuando se produce el enlace covalente entre estos dos átomos para dar lugar a la molécula de CO<sub>2</sub>, éste se produce mediante un gran solapamiento lateral de los orbitales 2p de ambos átomos.

**TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS**

GRUPO	1	2	13	14	15	16	17	18
PERIODO	1	2	3	4	5	6	7	8
1	H	He						
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

NÚMERO DE GRUPO RECOMENDACIÓN DA IUPAC (1985)      NÚMERO DE GRUPO CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)  
 NÚMERO ATÓMICO      MASA ATÓMICA RELATIVA (1)  
 SÍMBOLO      BORO      NOMBRE DEL ELEMENTO

Figura 5. Sección de la Tabla Periódica de los Elementos<sup>7</sup>

Un enlace doble carbono-oxígeno es mucho más fuerte que dos enlaces simples, por lo que, energéticamente hablando, esto favorece la estabilidad de la molécula frente a los enlaces simples. Esto provoca que la molécula simple CO<sub>2</sub> presente la estructura de Lewis que se muestra en la Figura 6.

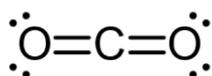


Figura 6. Estructura de Lewis de la molécula de CO<sub>2</sub>

Volviendo de nuevo a la tabla periódica, tal y como se puede observar en la Figura 5, el silicio, a diferencia del carbono y del oxígeno, se encuentra situado en el tercer periodo de la tabla, lo que significa que para formar dobles enlaces con el oxígeno tendría que utilizar los orbitales 3p, que es donde se encuentran sus electrones de valencia.

Sin embargo, el solapamiento lateral entre los orbitales 2p del oxígeno y los 3p del silicio es muy pequeño, y desde el punto de vista energético, resulta mucho más fuerte y estable la formación de 4 enlaces sencillos entre los átomos de silicio y de oxígeno, que la formación de dobles enlaces entre ellos, como sí que ocurre con el carbono.

Por tanto, como cada uno de los átomos que intervienen, tiene que estar unido a dos átomos de Silicio, uno por cada lado, se obtiene como resultado de este enlace no una única molécula sencilla, sino una red de enlaces silicio y oxígeno, como la que se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Red de enlaces Silicio-Oxígeno

### 2.3.4 Polímeros de silicona

Se entiende por material polimérico aquel formado a partir de la unión, mediante enlaces covalentes, de unidades estructurales básicas denominadas monómeros que se repiten a lo largo de la cadena.

El número promedio de unidades monoméricas que conforman la cadena macromolecular del polímero se denomina grado de polimerización y es directamente proporcional al peso molecular medio del polímero, que depende del peso molecular de la molécula que conforma el monómero.

Sin embargo, puede darse el caso en el que el polímero esté formado por más de una única unidad monomérica, se trata de los copolímeros, macromoléculas poliméricas que se forman a partir de la unión de dos o más monómeros distintos que se repiten a lo largo de la cadena<sup>10</sup>.

Esta repetición de monómeros puede ser de varios tipos, por un lado, los copolímeros aleatorios, donde los distintos tipos de monómeros se ordenan al azar a lo largo del polímero. También existen los copolímeros alternados, donde los monómeros se unen entre sí de forma alterna.

Los copolímeros en bloque, que surgen a partir de bloques largos de monómeros de un mismo tipo que se unen a otro bloque formado por monómeros de otra clase. Y finalmente, los copolímeros de injerto, donde la cadena principal está formada por un tipo de monómero, y a ella se unen en forma de ramificaciones unidades monoméricas distintas.

Independientemente del tipo del que se trate, los polímeros se forman mediante las denominadas reacciones de polimerización, que dan como resultado una estructura molecular con un ordenamiento y una disposición espacial que será fundamental en las propiedades finales que presentará el material.

Así, cuando se lleva a cabo el análisis para la caracterización del comportamiento de un material polimérico, hay que tener en cuenta una serie de factores que influyen en la formación de la estructura.

Por un lado, es necesario hablar de la configuración molecular, que se define como el modo en el que los átomos y las moléculas se disponen durante el proceso de polimerización para dar lugar al polímero, depende de las condiciones de la reacción y de los enlaces químicos que se forman. Así, se puede dar lugar a polímeros lineales, ramificados o entrecruzados.

La forma que tienen de unirse las moléculas, influye en gran medida en las propiedades finales del material, así, los polímeros lineales están formados por una única cadena principal que no cuenta con moléculas ramificadas a los lados, lo que da lugar a materiales más blandos y flexibles. Sin embargo, los polímeros ramificados cuentan, además de con la cadena principal, con cadenas moleculares que se unen como ramificaciones a la cadena principal y que dan lugar a una estructura más rígida y que cede menos movimiento a las moléculas que forman el polímero<sup>10</sup>.

Por otro lado, los polímeros entrecruzados surgen a partir de la unión de varias cadenas de polímeros, que se unen entre sí mediante enlaces de tipo covalente en los centros reactivos de ambos polímeros. Así, las propiedades finales de este tipo de materiales,

dependen en gran medida del grado de entrecruzamiento al que se vean sometidos ambos polímeros tras la reacción.

En este proyecto, el material de estudio surge de la reacción de entrecruzamiento entre el polímero lineal Polidimetilsiloxano vinil terminado y el copolímero Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano, trimetilsiloxi terminado. Por ello, más adelante se hará un análisis más en detalle de la reacción de entrecruzamiento y los efectos que ésta puede tener sobre las propiedades finales del material.

#### 2.3.4.1 Obtención química de los polímeros de silicona

Los polímeros de silicona se obtienen mediante reacciones de condensación intermolecular de silanoles, compuestos con el grupo hidroxilo, (Si-OH), que se obtienen a partir de intermediarios organosilícicos<sup>9</sup>.

Los intermediarios organosilícicos son compuestos del tipo  $\text{SiR}_n\text{X}_{n-4}$ , donde<sup>9</sup>:

- La R representa a un grupo Alquilo o Arilo, es decir, un hidrocarburo saturado al que se le retira un átomo de Hidrógeno para que le quede un enlace libre con el que unirse a la cadena principal de la molécula y funcionar como sustituyente. Este grupo no es reactivo, y, por tanto, se irá manteniendo a lo largo de las distintas reacciones hasta unirse a la cadena polimérica final, marcando la funcionalidad del polímero resultante del proceso.
- La X representa un grupo que es capaz de hidrolizarse a la forma -SiOH, como por ejemplo, el Cloro.

Así, un intermediario organosilícico muy común es el *Dimetildiclorosilano* ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ ) cuya fórmula semidesarrollada es la que se muestra en la Figura 8.

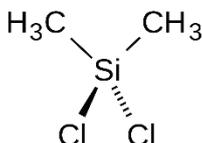
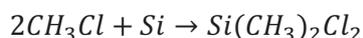


Figura 8. Estructura molecular del intermediario organosilícico Dimetildiclorosilano

Estos intermediarios organosilícicos se pueden obtener de dos formas distintas, la primera consiste en la reacción de síntesis directa de un compuesto formado por los grupos R y X con el Silicio a alta temperatura y en presencia de un catalizador metálico, tal y como se muestra en la Reacción 1.



Reacción 1. Reacción de síntesis del intermediario organosilícico Dimetildiclorosilanos a partir de Silicio<sup>7</sup>

Por otro lado, también se pueden obtener estos intermediarios haciendo reaccionar el mismo compuesto formado por los grupos R y X con un silano sencillo como puede ser el  $\text{SiH}_4$ . Así, tal y como se muestra en la Reacción 2, los hidrógenos que intervienen en la molécula de Silano, se sustituirán por átomos o grupos de átomos.

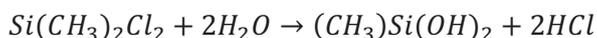
Esta reacción daría lugar al mismo intermediario organosilícico que la reacción anterior, el *Dimetildiclorosilano*, más Hidrógeno gas, lo que conllevaría la necesidad de comprimir los gases resultantes para que se licuen y poder extraer el producto deseado.



Reacción 2. Reacción de síntesis del intermediario organosilícico Dimetildiclorosilano a partir de silanos<sup>7</sup>

Una vez obtenido, el intermediario organosilícico se somete a una reacción de hidrólisis en la que reacciona con agua para obtener silanoles<sup>7</sup>.

La hidrólisis es una reacción que tiene lugar entre una molécula de agua y otra molécula diferente, la molécula de agua se divide y rompe de tal forma que sus átomos pasan a formar parte de la otra molécula reactiva, dando lugar a un compuesto diferente, tal y como se muestra en la Reacción 3.

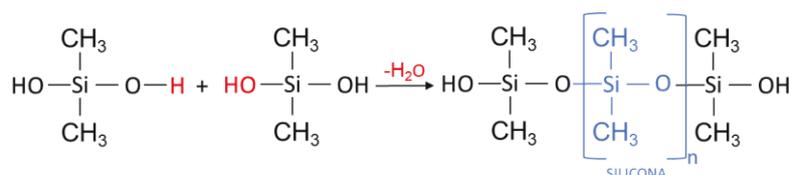


Reacción 3. Reacción de hidrólisis para la obtención de Silanoles<sup>7</sup>

Una vez obtenidas las moléculas de Silanoles,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , éstas se someten a una reacción de condensación, en la que se irán desprendiendo moléculas de agua a la vez que las moléculas de la cadena principal de siloxano, Si-O, se van uniéndose entre sí, dando lugar a la cadena polimérica final de silicona.

Las reacciones de condensación son aquellas en las que las moléculas disponibles en la reacción se combinan entre sí utilizando sus enlaces libres con el fin de dar un único producto. En este caso, los grupos hidroxilo de las cadenas poliméricas se combinan entre sí para dar lugar a moléculas de agua, tal y como se muestra en la Reacción 4.

De esta forma, los átomos de silicio y de oxígeno quedan libres para ir uniéndose entre sí formando largas cadenas de enlaces siloxano, que dan lugar a la cadena polimérica de silicona final.



Reacción 4. Reacción de condensación para la obtención del polímero de silicona<sup>7</sup>

Como se puede observar, la cadena polimérica que se obtiene como producto final de la reacción, está formada por la unión alternada de átomos de Silicio y Oxígeno, que dan lugar a los denominados enlaces tipo siloxano que se explicaban en párrafos anteriores.

Al final, la polimerización es un proceso mediante el cual una mezcla de monómeros de bajo peso molecular se convierten en un polímero de alto peso molecular<sup>11</sup>.

Los siloxanos son la base del polímero, pero cada uno de los Silicios que intervienen en ese enlace, sigue teniendo libres 2 sitios de enlace o 3 si se trata de un silicio terminal de cadena. Estos enlaces que quedan libres se pueden completar con distintos grupos sustituyentes que son los que aportarán al polímero la funcionalidad deseada.

Como se comentaba en párrafos anteriores, y como se puede observar a lo largo del proceso de reacción explicado, el origen del aporte de estos sustituyentes al proceso se encuentra ya al inicio, en la Reacción 1 de obtención de los intermediarios organosilícicos.

La letra R representa al grupo funcional que se unirá como sustituyente a la cadena polimérica, se trata de grupos no reactivos, y, por tanto, dependiendo de qué grupo se aporte al inicio del proceso, así será la funcionalidad de la cadena polimérica de silicona obtenida al final del proceso<sup>8</sup>.

### 2.3.4.2 Reacción de entrecruzamiento. Hidrosililación

Las reacciones de entrecruzamiento son procesos químicos en los que se unen entre sí varias cadenas poliméricas diferentes mediante enlaces covalentes y no reversibles, aunque también pueden existir los de tipo iónico que sí que son reversibles.

Los polímeros participantes en la reacción cuentan con varios centros reactivos o grupos funcionales en los extremos o en puntos intermedios de la cadena, distribuidos de forma aleatoria u ordenada, que son los que permiten que se lleve a cabo este enlace entre ambos polímeros.

Este tipo de reacciones provocan un mayor aumento del peso molecular y disminuyen la movilidad de las cadenas poliméricas, ya que las uniones le aportan rigidez a la estructura, evitando así que se plieguen<sup>12</sup>.

El número de centros reactivos que permiten el enlace entre ambos polímeros, dan lugar al grado de entrecruzamiento del polímero final, del cual dependerán en gran medida las propiedades finales del material<sup>10</sup>.

En la Figura 9 se muestra de forma general el proceso de entrecruzamiento entre polímeros, y como se puede observar, cuanto mayor sea el grado de entrecruzamiento entre ambas cadenas, mayor será el número de puntos de enlace y, por tanto, más inmovilizado quedará el polímero final aumentando la rigidez de la estructura polimérica.

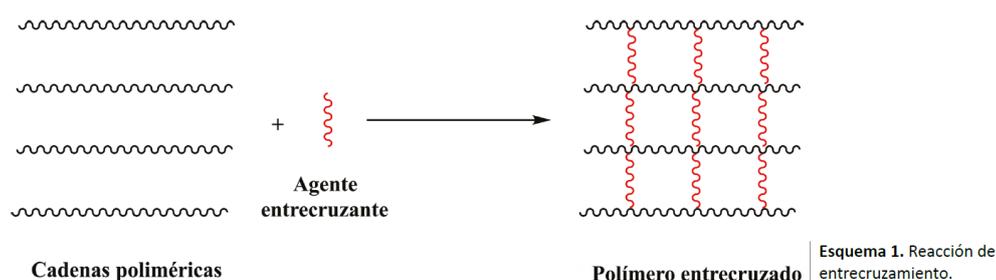


Figura 9. Esquema del entrecruzamiento entre polímeros

En este tipo de reacciones una de las dos cadenas de polímero funciona como agente entrecruzante o crosslinker, y es la encargada de promover la creación de los enlaces covalentes entre ambas moléculas, ayudada por un complejo catalizador que se encarga de activar esos centros reactivos.

La reacción de entrecruzamiento que tiene lugar para la formación del polímero de silicona final, objeto de estudio en este proyecto, se denomina hidrosililación.

La hidrosililación es una reacción de adición, que tiene lugar entre un siloxano que contiene enlaces silano, Si-H, y un compuesto insaturado, es decir, un compuesto que tenga enlaces dobles o triples. Todo esto, en presencia de un catalizador, que en este caso, debido a los polímeros utilizados como base, será de platino<sup>13</sup>.

Los primeros estudios que se tienen de esta reacción datan del año 1947, cuando se hizo reaccionar el *Triclorosilano* con el *1-Octeno*, y desde entonces se trata de uno de los métodos industriales más empleados en la formación de enlaces Si-C. Así mismo, es una de las principales aplicaciones de los catalizadores de platino.

La Figura 10 muestra la reacción de hidrosililación que tiene lugar entre los polímeros DMS y HMS para la obtención del polímero final de silicona que será objeto de estudio a lo largo del proyecto.

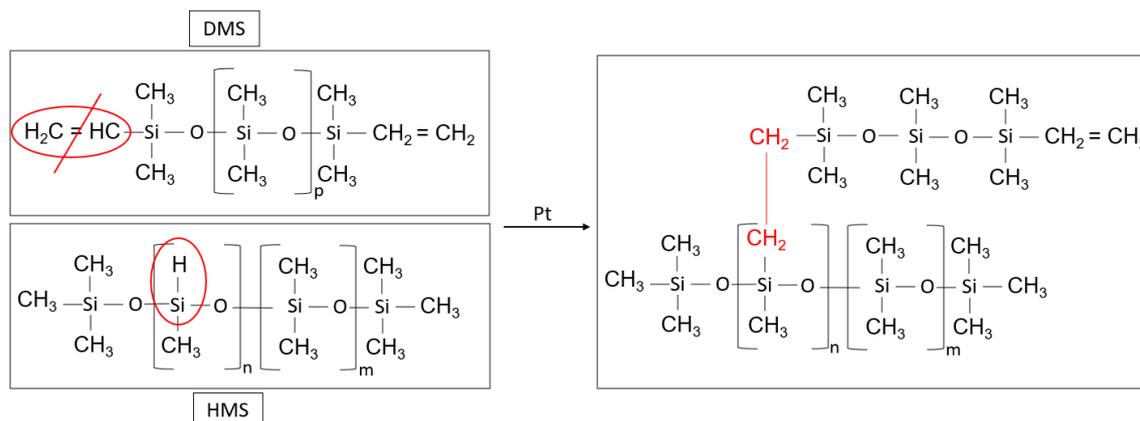


Figura 10. Reacción de Hidrosililación entre DMS y HMS para la formación del polímero final de silicona (Elaboración propia)

Como se puede observar, el polímero DMS es un polímero cuyos silicios terminales de cadena están unidos a un grupo vinilo. Éste es el grupo funcional orgánico que aporta el enlace insaturado a la reacción. Por el contrario, el HMS, es el que cuenta con los enlaces Si-H, distribuidos a lo largo de la cadena, que son los sitios reactivos de este polímero en la reacción.

Una vez que se mezclan ambos polímeros en presencia del catalizador de platino, éste favorece la activación de los centros reactivos de ambos polímeros. Por un lado, el enlace doble, insaturado, del grupo vinilo que tiene el polímero DMS se rompe, y, por otro lado, el enlace silano Si-H del polímero HMS se rompe también.

En ese momento, esos sitios reactivos quedan disponibles y activados para enlazarse de forma covalente entre sí, permitiendo el entrecruzamiento de los dos polímeros para dar lugar a la silicona deseada. Así, ambos polímeros quedan entrecruzados entre sí con la unión de los dos silicios, terminal y en mitad de cadena, mediante una molécula  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  que se repetirá tantas veces como puntos de entrecruzamiento se generen<sup>14</sup>.

Una de las principales ventajas de este tipo de reacción es su flexibilidad a la hora de entrecruzar una gran variedad de polímeros diferentes entre sí, lo que permite obtener formulaciones con las características deseadas.

Además, este método evita la formación de subproductos durante el curado de la silicona, lo que permite obtener materiales que cuentan con una gran estabilidad en sus propiedades, algo que será clave a la hora de presentar las conclusiones del presente proyecto.

#### 2.3.4.3 Características del entrecruzamiento que influyen en las propiedades del material

Las propiedades del material polimérico final vienen determinadas por las características que presentan las cadenas poliméricas de origen y por las interacciones moleculares que tienen lugar durante el entrecruzamiento<sup>15,16</sup>.

Así, hay dos términos que serán importantes de cara a la conclusión final del presente proyecto y que es necesario introducir previamente de forma teórica para que puedan ser analizados en profundidad.

- Grado de entrecruzamiento

Se entiende como grado de entrecruzamiento al número de puntos de enlace que tiene lugar entre las cadenas poliméricas que intervienen en la reacción.

El primer aspecto que define este parámetro viene dado por la cantidad de sitios reactivos con los que cuentan los polímeros que se van a entrecruzar, ya sea en los extremos o distribuidos a lo largo de la cadena.

Sin embargo, aunque las condiciones de la reacción sean idóneas, el hecho de que el entrecruzamiento se haga efectivo no sólo depende del número de centros activos, sino de la estructura de los propios polímeros.

Así, que los polímeros de origen sean de tipo lineal o ramificado puede influir en la forma en la que las moléculas van a interactuar entre ellas durante el entrecruzamiento, ya que presentarán una mayor o menor movilidad que afectará al entrecruzamiento entre los polímeros.

Con carácter general cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento entre ambos polímeros, es decir, cuantos más sitios reactivos estén involucrados de forma efectiva en la reacción, la estructura final será más fuerte, lo que permitirá dotar al material de unas propiedades mecánicas y térmicas más favorables<sup>9</sup>.

Este razonamiento puede llevar a pensar que, estructuralmente hablando, se puede conseguir un polímero final más fuerte entrecruzando polímeros que cuenten con gran cantidad de sitios reactivos que favorezcan ese entrecruzamiento. Sin embargo, esto en la realidad no es así debido al denominado impedimento estérico.

- Impedimento u obstáculo estérico

Se entiende por impedimento u obstáculo estérico a la interferencia espacial generada por el volumen que tienen las moléculas que participan en un enlace, y tiene un efecto directo sobre las interacciones moleculares reduciendo la reactividad y por tanto la efectividad de la formación de enlaces en una reacción, impidiendo que uno de los centros reactivos acceda y se enlace al otro<sup>7</sup>.

Cuando un átomo tiene la capacidad de formar enlaces con varias moléculas, a medida que éstas se van enlazando a ella, ocupan un espacio que afecta a la capacidad que van a tener para unirse el resto de moléculas, tal y como se muestra en la Figura 11. Este efecto será mayor o menor dependiendo del volumen de las moléculas implicadas en el enlace.

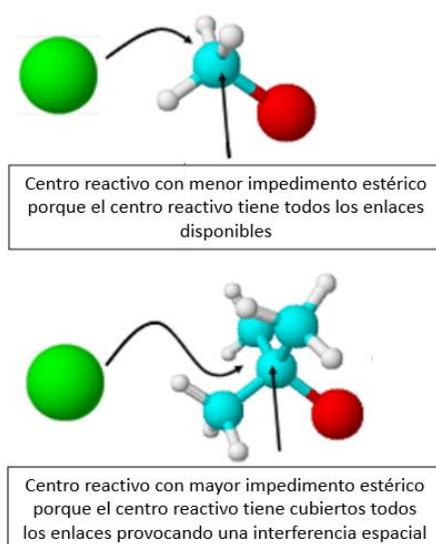


Figura 11. Efecto del impedimento estérico<sup>7</sup>

Así, el aumento del grado de entrecruzamiento entre polímeros parece a priori una buena opción para mejorar las propiedades de los materiales, ya que se fortalece su estructura, sin embargo, llegará un punto en el que el efecto del impedimento estérico se hará grande que reducirá las opciones de enlace en los sitios reactivos, provocando una reducción de la efectividad del entrecruzamiento.

En el caso de polímeros cuyos centros reactivos se encuentren en los extremos, como es el caso de uno de los polímeros de origen utilizados en este proyecto, el Poldimetilsiloxano vinil terminado, el efecto del impedimento estérico será menor.

Mientras que, cuando se trata de polímeros cuyos centros reactivos están repartidos a lo largo de la cadena, dependiendo de la distancia que exista entre ellos, el impedimento estérico será mucho mayor, como sucede con el copolímero Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado.

Así, a medida que se reduzca esa distancia entre centros reactivos, la flexibilidad de la cadena se reduce y el efecto estérico se hace cada vez mayor, reduciendo la efectividad del entrecruzamiento, lo que tendrá un efecto directo sobre las propiedades finales del material.

Además, teniendo en cuenta que el entrecruzamiento va a unir distintas macromoléculas poliméricas, no solo influye el volumen de unión de enlace, sino que el efecto espacial de los entanglements, formados durante el entrecruzamiento, aumentará el impedimento estérico tal y como se observa en la Figura 12<sup>4</sup>.

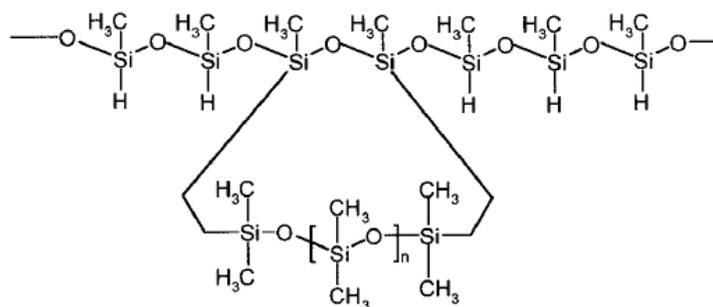


Figura 12. Efecto del entrecruzamiento entre PDMS-HMS<sup>4</sup>

### 2.3.5 Características generales de las siliconas

Como se comentaba en puntos anteriores, la estructura de las siliconas cuenta con una parte orgánica y una parte inorgánica, y por tanto, sus propiedades tan especiales surgen de las características que les confiere la combinación de ambas partes<sup>17</sup>.

Es posible crear una amplia gama de siliconas que presenten las propiedades deseadas realizando combinaciones de polímeros, variando sus longitudes de cadena, los grupos radicales o sustituyentes que forman parte de la estructura y el grado de entrecruzamiento.

Sin embargo, existen una serie de propiedades generales para todas las siliconas que se pueden potenciar en mayor o menor medida en función de los requerimientos de las aplicaciones para las que se van a utilizar<sup>1</sup>.

Teniendo en cuenta la estructura de las siliconas, la parte inorgánica le confiere propiedades relacionadas con la estabilidad y resistencia química.

Por un lado, una de las características más importantes que presentan las siliconas, es que poseen una gran estabilidad térmica, tanto a altas (250°C) como a bajas (-60°C)

temperaturas. Lo principal no radica solo en esa estabilidad del propio material, sino que la estabilidad abarca también a las propiedades del mismo, es decir, es capaz de mantener los valores de sus propiedades, aún siendo sometido a estas temperaturas<sup>18</sup>.

Por otro lado, las siliconas presentan también una gran resistencia química que les confiere una larga vida útil. Es decir, las siliconas presentan una buena capacidad para resistir la degradación y el deterioro debidos al entorno, evitando la corrosión, y debidos a diversos agentes químicos como algunos ácidos, el amoníaco u oxidantes químicos entre otros<sup>17</sup>.

Estas características las convierten en excelentes materiales para un uso en exteriores y como recubrimientos, creando una capa protectora sobre los productos.

Con carácter general, presentan muy buenas propiedades aislantes incluso a altas temperaturas, lo que las hace muy utilizadas como aislantes eléctricos, sobre todo cuando los materiales van a estar sometidos a temperaturas extremas.

En cuanto a la parte orgánica, ésta aporta las propiedades plásticas que caracterizan a las siliconas y les confieren sus grandes capacidades mecánicas características para su uso industrial, y su capacidad para repeler el agua<sup>17</sup>.

Así, las propiedades mecánicas de las siliconas destacan no solo por sus buenos datos, sino, como se comentaba en párrafos anteriores, porque éstos se mantienen incluso cuando se ven sometidas a muy altas temperaturas, algo que no se consigue con otro tipo de materiales.

De forma general, las siliconas cuentan con una resistencia a tracción de 70 kg/cm<sup>2</sup> y una elongación promedio del 400 %. Valores muy buenos y que se mantienen aún sometidos a temperaturas extremas<sup>18</sup>.

Presentan también una gran flexibilidad y son muy resistentes a las deformaciones por compresión a las que puedan verse sometidas. Todo esto evita su desgaste, lo que implica que se reduzca también el deterioro de los materiales que estén en contacto con las mismas.

Una de las características que más importancia está adquiriendo en los últimos años es la biocompatibilidad. Las siliconas son hipoalergénicas, no contienen toxinas y no son porosas, lo que provoca que sean resistentes frente al crecimiento de bacterias y otros microorganismos en su superficie.

En relación a esto, algunas siliconas han sido denominadas de grado médico, lo que quiere decir que han sido verificadas por la FDA (*Food and Drug Administration*). Esta certificación garantiza que se pueden usar de forma segura en el cuerpo humano durante largos periodos de tiempo, lo que las ha hecho atractivas en el desarrollo del sector médico y farmacéutico<sup>19</sup>.

### 2.3.6 Usos y aplicaciones generales de las siliconas

Las siliconas son productos muy versátiles y con multitud de aplicaciones, por lo que su uso es muy habitual en el ámbito industrial pero también en productos de consumo diario.

Actualmente entre sus aplicaciones se encuentran sectores clave para la economía como pueden ser el cuidado personal y de salud, transporte, construcción, electrónica y ámbitos de ingeniería como la aeroespacial, entre otras.

Una de las ventajas principales que tiene el uso de las siliconas en los procesos productivos, es que aportan a los materiales con los que se utilizan sus propias

características mejorando así propiedades como la estabilidad térmica o la flexibilidad, mejorando la funcionalidad y vida útil de los productos.

Entre los principales usos y aplicaciones que existen actualmente en el mercado, se destacan los siguientes<sup>20</sup>.

- Utensilios de cocina

Los utensilios de cocina suelen verse sometidos a muy altas o muy bajas temperaturas y en numerosas ocasiones sufren un contacto directo con las zonas de aporte de calor, por lo que la estabilidad térmica de las siliconas las hace un material perfecto para la fabricación de estos productos, ya que pueden pasar por diferentes transiciones térmicas sin aportar ningún sabor a los alimentos ni degradar su calidad. Además, se trata de materiales seguros y que cumplen las normativas de seguridad.

En este sector, también son importantes características como la flexibilidad y la capacidad antiadherente que facilitan la limpieza y manejo de los utensilios.

- Pinturas y revestimientos

El actual uso de pinturas de silicona permite aportar revestimientos con un carácter flexible que soportan mucho mejor las inclemencias meteorológicas, por ello, es habitual su uso en exteriores.

Así mismo, este tipo de pinturas aportan una protección frente a la corrosión, por lo que se ha vuelto muy común como revestimiento de equipos de perforación de petróleo, autopistas o diversas superficies que se ven muy expuestas a aceites, gasolinas y lluvia ácida.

- Paneles fotovoltaicos

El creciente aumento del uso de energías renovables de los últimos años, hacen poner el foco en una de las formas más utilizadas de energía renovable, los paneles solares. Este tipo de dispositivos se ven sometidos a radiaciones solares, inclemencias meteorológicas y altas temperaturas durante años.

Así, utilizar siliconas como recubrimientos y materiales para su fabricación, ayudan a mejorar su eficacia durante el funcionamiento, aumentan su vida útil ya que funcionan como una capa de protección.

- Construcción y arquitectura

Relacionado con su uso en el sector energético, también se utilizan en construcción y arquitectura para favorecer el sellado energético de los edificios. Así, es común su uso en las paredes de vidrio de rascacielos, donde favorecen el puente térmico que evita el intercambio energético con el exterior.

También es común su uso como selladores en las paredes de las casas ya sea en grietas o zonas donde no existe un buen aislamiento, con el fin de reducir el consumo energético y reducir los daños causados por la humedad, es decir, con el fin de mejorar el confort térmico de las estancias.

- Electrónica

Muchos elementos electrónicos de uso cotidiano como teclados o ratones se fabrican a partir de siliconas robustas y de larga duración. Así mismo, actualmente cualquier smartphone, ordenador, tableta o reloj inteligente cuenta con componentes fabricados a partir de siliconas.

Destacable es también su uso en la iluminación de tipo LED y cualquier aplicación de transmisión eléctrica gracias a la estabilidad térmica y buenas propiedades dieléctricas que poseen, es decir, una muy baja conductividad que las hace excelentes aislantes.

- Ingeniería Aeronáutica

Capacidades como la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la tensión, las convierte en materiales idóneos para su uso en el sector de la aeronáutica. Así, se utilizan en la fabricación de aviones para sellar puertas, ventanas, alas, tanques de combustible, compartimentos, conductos de ventilación y juntas entre otras.

- Ropa y artículos deportivos

Gracias a su capacidad de sellado, tienen un amplio uso en el sector marítimo, como por ejemplo en el material de deportes como el buceo, donde se utilizan como sellante de gafas y máscaras para evitar la entrada de agua.

Además, en los últimos años con el aumento del interés por la ropa deportiva, se están utilizando las siliconas para desarrollar nuevos tipos de ropa deportiva que sea más ligera, duradera, que repela el agua y que favorezca la transpirabilidad.

- Productos de cuidado personal

Es muy común el uso de siliconas en numerosos productos para el cuidado personal como antitranspirantes y desodorantes, ya que ayudan a reducir la presencia de residuos pegajosos que desfavorecen su aplicación.

Así mismo, ayudan a preservar los productos manteniéndolos en perfectas condiciones durante un largo periodo de tiempo, y ayudan a mantener su apariencia, brillo y color, asociado a productos como champús, acondicionadores y lociones.

En cuanto al sector de cuidado de la piel frente al sol, el uso de siliconas en estos productos ayuda a mejorar la eficacia de la protección frente a los rayos solares, permitiendo que se elaboren con un factor de protección solar mucho más resistente.

Sus capacidades humectantes, favorecen la aplicación de cualquiera de estos productos, haciendo mucho más fácil y cómoda su aplicación, proporcionándole un importante valor añadido al producto.

Por último, también se utilizan las siliconas como materiales en la fabricación de lentes de contacto, ya que, gracias a su permeabilidad frente a los gases, permiten que el oxígeno penetre en los ojos a través de las lentillas haciéndolas mucho más transpirables y por tanto más beneficiosas para tiempos de uso prolongados.

## 2.4 Reactivos empleados

### 2.4.1 Polidimetilsiloxano vinil terminado (PDMS)

El *Polidimetilsiloxano* es uno de los polímeros de silicona más estudiados y utilizados gracias a las propiedades reológicas que presenta y que resultan de gran interés en numerosas aplicaciones industriales.

La estructura de este polímero se representa en la Figura 13, y como se puede observar, está formado por la repetición de unidades del grupo *Dimetilsiloxano* y por un grupo *vinilo* unido a cada silicio terminal de la cadena.

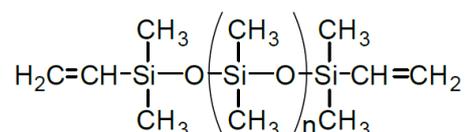


Figura 13. Estructura del Polidimetilsiloxano vinil terminado<sup>21</sup>

La cadena principal está formada por enlaces del tipo siloxano, entre átomos de Silicio y Oxígeno, por lo que cuenta con una gran estabilidad térmica, que, sumado a su carácter no inflamable, lo convierten en un polímero ideal para ser utilizado en aplicaciones con intercambio de calor y en las que tenga que estar sometido a altas temperaturas<sup>21</sup>.

Entre sus propiedades, también se encuentra una energía libre superficial baja, lo que lo hace un material muy utilizado como revestimiento impermeable y lubricante de maquinaria, así como base de componentes biomédicos. Dependiendo de los sustituyentes utilizados como grupos terminales de la cadena polimérica, puede emplearse incluso en la fabricación de lentes de contacto.

Este tipo de polímeros cuentan con una gran permeabilidad frente a los gases, lo que sumado a su carácter inerte lo convierten en un material muy utilizado en la fabricación de membranas de separación de gases. Variando los sustituyentes de la cadena principal, se puede conseguir una variación en la selectividad de la permeabilidad frente a unos gases u otros, sin variar la efectividad de la operación.

Una de las grandes ventajas de los polímeros de siloxano, y que los hace más interesantes si cabe para su uso a nivel industrial, es que son biodegradables siempre y cuando se encuentren en un medio rico en arcilla, que funciona como catalizador.

Sin embargo, las técnicas de obtención de estos polímeros no son del todo inocuas para el medio ambiente ya que ponen en juego grandes cantidades de sílice, y también tienen un alto coste, por lo que en los últimos años se están llevando a cabo diversos estudios<sup>21</sup> para establecer técnicas eficaces de recuperación de los polímeros para su reutilización.

Como se puede observar en la Figura 14, en este polímero los enlaces Silicio-Oxígeno forman entre ellos un ángulo que alcanza, de forma normal, los 143°, un valor ya de por sí superior a los 110° que forman las estructuras tetraédricas que presenta la química del carbono. Además, la estabilidad de este enlace le proporciona una gran flexibilidad que puede llegar a superar los 180°, y esto, como se verá más adelante, es lo que facilita su entrecruzamiento con otros polímeros permitiendo ser la base para la creación de numerosos polímeros de siliconas con las propiedades deseadas mediante su combinación con otras cadenas poliméricas<sup>21</sup>.

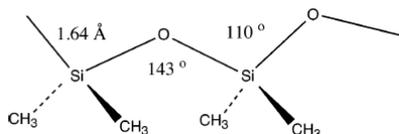


Figura 14. Esquema estructural de la flexibilidad del enlace Si-O de la cadena de PDMS<sup>21</sup>

Existen diferentes tipos de *Polidimetilsiloxano vinil terminado* en función de la longitud de cadena de los mismos, por lo que cada uno tiene unos valores de viscosidad, peso molecular, porcentaje de grupos reactivos o densidad diferentes.

La revisión bibliográfica realizada, ha demostrado que el *Polidimetilsiloxano vinil terminado* es considerado como el polímero el ideal para llevar a cabo estudios sobre las propiedades mecanodinámicas de las siliconas ya que no sufre cristalización inducida por tensión, un tipo de cristalización que tiene lugar cuando la estructura del polímero se reordena en forma de cristales cuando es sometida a procesos de tensión, lo que provocaría una alteración en los resultados obtenidos durante los ensayos<sup>22</sup>.

Así, en este proyecto, este polímero será el que se utilice como base para la creación de todas las muestras, variando el polímero entrecruzante con el que se hará reaccionar.

Por tanto, tras la revisión bibliográfica, el polímero seleccionado es el DMS-V31, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1. Propiedades del *Polidimetilsiloxano vinil terminado (DMS-V31)* utilizado<sup>14</sup>

Código	Viscosidad (cST)	Peso molecular (kg)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
<b>DMS-V31</b>	1000	28.000	0,18 – 0,26

## 2.4.2 Copolímero de Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado (HMS)

El reactivo utilizado como entrecruzante o crosslinker en la reacción, es el copolímero de *Metilhidrosiloxano – Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado*.

Como se comentaba en puntos anteriores, un copolímero es una macromolécula polimérica que está formada por dos o más tipos de monómeros que se repiten a lo largo de la cadena y que están unidas entre sí. En este caso, el copolímero HMS está formado por las unidades *Metilhidrosiloxano* y *Dimetilsiloxano*. Estos monómeros distintos están unidos entre sí, y la cadena total del polímero termina en ambos extremos con 3 grupos metilos, de ahí que se llame *Trimetilsiloxi terminado*.

El HMS presenta la estructura semidesarrollada que se muestra en la Figura 15. Como se puede observar, la unidad correspondiente al monómero *Metilhidrosiloxano* se repiten m veces a lo largo de la cadena polimérica, mientras que la correspondiente al monómero *Dimetilsiloxano* lo hace n veces, donde m puede ser igual a n, o no<sup>14</sup>.

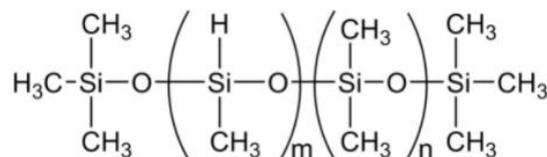


Figura 15. Estructura del copolímero *Metilhidrosiloxano - Dimetilsiloxano trimetilsiloxi terminado*<sup>14</sup>

La molécula MeHSiO es la que representa los sitios reactivos del polímero, ya que es la que contiene los hidrógenos que se liberarán para dejar paso al entrecruzamiento con el DMS.

Como se comentaba en párrafos anteriores, para la preparación de las muestras con las que se va a ensayar a lo largo del proyecto, se utiliza el copolímero HMS como agente entrecruzante y el DMS como polímero base. Así, se emplearán distintos tipos de HMS en cada muestra para evaluar la influencia que éstos tienen sobre las propiedades mecánicas del producto final.

En la se Tabla 2 se muestran las propiedades de los distintos tipos de HMS utilizados, y la variación entre ellos se ve reflejada en la longitud de cadena existente entre los sitios reactivos del polímero, relacionada también con el grado de entrecruzamiento. Así, se pretende analizar qué relación guarda la distancia entre puntos reactivos de este polímero con las propiedades mecánicas de la silicona obtenida al combinar el DMS-V31 con los distintos HMS (031, 071, 151, 301 y 501) <sup>14</sup>.

Tabla 2. Propiedades de los copolímeros de HMS utilizados<sup>14</sup>

Código	Viscosidad (cST)	Peso molecular (kg)	% Moles (MeHSiO)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
<b>HMS-031</b>	25 - 35	1.900 – 2.000	3 - 4	0,97
<b>HMS-071</b>	25 - 35	1.900 – 2.000	6 - 7	0,97
<b>HMS-151</b>	25 - 35	1.900 – 2.000	15 – 18	0,97
<b>HMS-301</b>	25 - 35	1.900 – 2.000	25 – 30	0,97
<b>HMS-501</b>	10 - 15	900 – 1.200	50 - 55	0,97

### 2.4.3 Catalizador de Platino, SIP 6830.3

Los catalizadores son elementos inertes que participan en las reacciones con el objetivo, a grandes rasgos, de controlarlas utilizando distintos mecanismos de activación pero sin llegar a participar de forma activa en la propia reacción.

En el caso de las reacciones poliméricas, la importancia del uso de los catalizadores no radica solo en el control de la velocidad de reacción, sino en el control del propio proceso de polimerización para obtener el polímero deseado. Es decir, se utilizan catalizadores no sólo cuando se requiere aumentar la velocidad, sino también cuando lo que se necesita es activar las zonas reactivas de ambos polímeros<sup>14</sup>.

En el caso de las reacciones entre polímeros que competen a este proyecto, se trata de reacciones de entrecruzamiento donde el objetivo fundamental del uso del catalizador radica en que convierta las zonas reactivas de ambos polímeros en sitios activos que se puedan enlazar sin problemas con el objetivo de obtener el polímero deseado.

Por ello, para llevar a cabo un buen control de la reacción, teniendo en cuenta la bibliografía consultada se ha seleccionado un catalizador de platino, concretamente el SIP 6830.3 cuya fórmula semidesarrollada se muestra en la Figura 16 <sup>23</sup>.

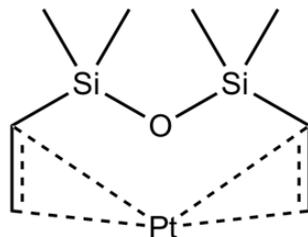


Figura 16. Estructura química del catalizador de Platino utilizado SIP 6830.3

#### 2.4.4 Retardante SIT 7900.0

Como se comentaba en el punto anterior, para poder llevar a cabo las reacciones de entrecruzamiento entre HMS y DMS, es necesario incorporar un catalizador con base de platino que permita la activación de los sitios reactivos para que la reacción pueda comenzar.

Sin embargo, al provocar esta activación de los centros reactivos, la velocidad de la reacción aumenta provocando en este caso que el curado comience de forma casi instantánea en el momento en el que los dos polímeros entran en contacto.

Teniendo en cuenta el procedimiento experimental de preparación de las muestras, el hecho de que el curado comience a los pocos segundos de que se mezclen ambos reactivos, dificulta en gran medida la preparación de las mismas.

El procedimiento experimental de preparación de las muestras se explica con detalle en el punto 3.1. del presente proyecto, pero una vez mezcladas las dos partes de la mezcla, se procede con la agitación manual de la misma para asegurar que la mezcla es homogénea, se vierte en dos tubos de ensayo y se introduce en una centrifugadora durante al menos dos minutos para eliminar todo rastro de burbujas. Una vez finalizada la centrifugación, se vierte la mezcla en los moldes.

Si se suman los tiempos, se requiere de al menos 4 minutos desde que se mezclan ambas partes hasta que se vierte la mezcla en los moldes. Es aquí donde radica la necesidad de añadir un componente a la reacción que permita ralentizar el inicio del proceso de curado el tiempo suficiente como para que se pueda verter la mezcla en los moldes sin problema.

Así, aunque a simple vista el uso de un catalizador y un retardante de forma simultánea parece algo incoherente, es algo completamente necesario para la correcta preparación de las muestras de ensayo.

A la hora de seleccionar el retardante más adecuado hay que tener en cuenta los tipos existen. Por un lado, están los inhibidores, que se encargan de neutralizar los radicales libres que se necesitan para llevar a cabo la reacción, y no podrán reaccionar hasta que el inhibidor se consuma por completo, momento en el cual, la reacción volverá a activarse.

Por otro lado, existen los retardadores, que resultan menos efectivos que los inhibidores ya que reaccionan solamente con una fracción de los radicales libres, de tal forma que la polimerización sigue teniendo lugar, pero a un velocidad mucho menor<sup>7</sup>.

Tras consultar la bibliografía y teniendo en cuenta que no se quiere paralizar la reacción sino ralentizarla en sus primeros minutos, se ha seleccionado como compuesto más

adecuado el retardante 1,3,5,7-Tetravinil-1,3,5,7-Tetrametilciclotetrasiloxano (SIT 7900.0), cuya estructura se muestra en la Figura 17.<sup>24</sup>

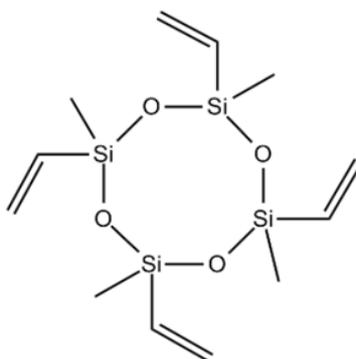


Figura 17. Estructura química del retardante utilizado SIT 7900.0

## 2.5 Reología

### 2.5.1 Definición

De origen griego, el sentido etimológico de la palabra reología se conoce como “*ciencia del flujo y la deformación*”, y así fue como la definió el científico estadounidense Eugene Cook Bingham en el siglo XX, la rama de la física que analiza los principios en los que se basa el movimiento de los fluidos, una definición que fue aceptada por la Sociedad Americana de Reología.

Así, la reología se encarga fundamentalmente de estudiar la relación que existe entre la fuerza ejercida sobre un material capaz de fluir y la deformación que éste experimenta. Su principal objetivo, consiste en encontrar ecuaciones constitutivas que permitan modelar el comportamiento de los materiales.

Pertenece a la rama de la física de mecánica de medios continuos, donde se propone un modelo unificado para describir la mecánica de sólidos deformables, sólidos rígidos y fluidos. Se entiende como medio continuo una porción de material que está formada por un conjunto infinito de partículas (que forman parte de un sólido, líquido o gas) y que va a ser estudiado macroscópicamente, es decir, sin tener en cuenta las posibles discontinuidades que presente el material a nivel microscópico (atómico o molecular)<sup>25</sup>.

Por tanto, la reología abarca desde la mecánica de fluidos newtonianos hasta teoría de la elasticidad de Hooke pasando por todos los materiales cuyas propiedades los sitúan entre ellos<sup>26</sup>.

### 2.5.2 Historia de la reología

La primera vez en la que se hizo mención a la reología fue en el año 1678, cuando el científico Robert Hooke, conocido por su Teoría de la Elasticidad, publicó el libro *Verdadera teoría de la elasticidad*.

En él, Hooke recogió las conclusiones de sus estudios, basadas en que la deformación elástica que sufre un cuerpo siempre será proporcional a la fuerza aplicada sobre él, y que ésta es la responsable de la deformación, siempre y cuando nos encontremos dentro del límite elástico del material.

La llamada Ley de Hooke es conocida a día de hoy como la Teoría Clásica de la Elasticidad<sup>27</sup>.

Más tarde, en el año 1687, Isaac Newton publicó el libro *Principios Matemáticos de la Filosofía Natural*, también conocido como *Principia*. En él recogió, entre otras, una hipótesis asociada a la facilidad movimiento de los materiales sometidos a fuerzas de corte o cizalladura, dando lugar a la base de lo que hoy conocemos como viscosidad dinámica o molecular, y que utilizamos como una medida de la resistencia de un material a fluir.

Todo esto se conoce como Ley de Newton y los fluidos que presentan este comportamiento, fluidos Newtonianos. A día de hoy, la Ley de Newton es conocida como la base de la Teoría Hidrodinámica, y establece, a diferencia de la Teoría Clásica, que el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación, pero es independiente de la propia deformación<sup>27</sup>.

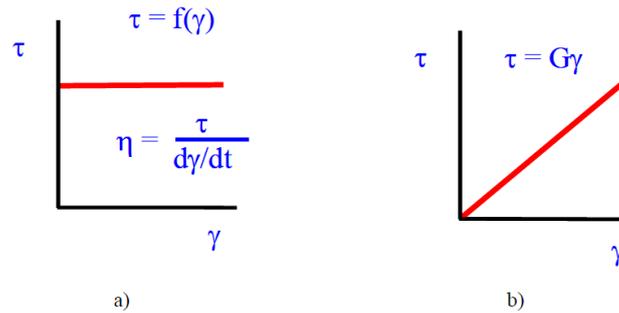


Figura 18. Representación de las Leyes de Newton (a) y Hooke (b)<sup>28</sup>

A pesar de que ambas Leyes suponen una idealización del comportamiento de los materiales, durante muchos años la reología se basó únicamente en la aplicación de ambas, la Ley de Hooke para sólidos y la Ley de Newton para líquidos<sup>28</sup>.

Si bien es cierto que el comportamiento de gran cantidad de sólidos se ajusta muy bien al comportamiento descrito por la Ley de Hooke y que el de muchos líquidos se aproxima a la Ley de Newton, en el medio quedaban otros muchos materiales que no se ajustaban a ninguno de los dos modelos puesto que presentaban un comportamiento intermedio en el cual los materiales se recuperaban sólo parcialmente después de ser sometidos a un esfuerzo.

Debido a esto, a partir del siglo XIX los científicos comenzaron a dudar de la validez universal de estas Leyes y volvieron a centrar sus estudios en el comportamiento de los materiales. Así, en el año 1835, el científico W. Weber realizó una serie de experimentos utilizando gusanos de seda para estudiar el comportamiento elástico de los mismos.

Weber observó que, al aplicar un esfuerzo longitudinal sobre ellos, se producía inmediatamente un gran alargamiento seguido de una etapa de alargamiento que se volvía más leve conforme pasaba el tiempo. Una vez dejaba de aplicar la carga, la contracción seguía el mismo esquema que el alargamiento, primero una etapa de gran contracción seguida de otra que se hacía más leve conforme iba transcurriendo el tiempo hasta llegar a su longitud inicial.

Por tanto, Weber determinó que este comportamiento se asemejaba a las respuestas que puede proporcionar un líquido y no a las de un sólido.

Unos años más tarde, en el 1867, J. C. Maxwell, estudio el comportamiento dinámico de los gases y publicó un artículo en la Enciclopedia Británica en el que propuso un modelo matemático que permitía describir el comportamiento de los fluidos con propiedades elásticas.

Tanto los estudios de Weber como los de Maxwell, dieron lugar años más tarde a lo que hoy se conoce como comportamiento viscoelástico o Viscoelasticidad<sup>27</sup>.

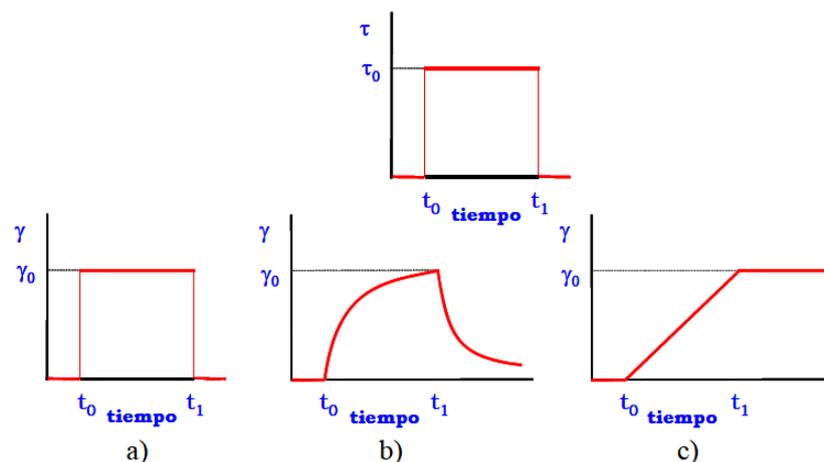


Figura 19. Representación del comportamiento Elástico (a), Viscoso (b) y Viscoelástico (c)<sup>28</sup>

Gracias al descubrimiento de ese nuevo estado viscoelástico de los materiales, en el año 1945 el científico M. Reiner determinó el parámetro Número de Deborah, (De) que se utiliza (entre otros parámetros de caracterización) para clasificar las sustancias de acuerdo con su comportamiento, elástico, viscoso o viscoelástico.

Gracias a la gran cantidad de aplicaciones que tiene la Reología, su importancia fue en aumento con el paso de los años. Permitió llevar a cabo estudios para la mejora de materiales en las industrias de cosméticos, de producción de medicamentos, pegamentos, caracterización de gasolinas y otros hidrocarburos, así como también en la industria alimentaria, funcionando incluso como una medida de control de calidad.

### 2.5.3 Ley de Hooke

La ley de Hooke se puede aplicar a cualquier deformación elástica que sufra un material, siempre y cuando no se exceda su límite elástico. Establece que las deformaciones que experimenta un material son directamente proporcionales a la fuerza que lo produce, siempre y cuando se trabaje dentro de los límites de la estabilidad lineal del material<sup>29</sup>.

La Ecuación 1 describe el valor de la tensión según la Ley de Hooke:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Ecuación 1. Ecuación de la tensión según la Ley de Hooke<sup>29</sup>

### 2.5.4 Ley de Newton

La Ley de Newton establece que, para los fluidos newtonianos, la tensión de cortadura es proporcional a la velocidad de deformación. Este parámetro de proporcionalidad es la viscosidad del fluido.

$$\tau = -\mu \frac{\Delta v}{\Delta y}$$

Ecuación 2. Ecuación del esfuerzo cortante según la Ley de Newton<sup>29</sup>

La Ecuación 2 describe el valor del esfuerzo cortante según la Ley de Newton. La viscosidad, es función únicamente del fluido con el que se esté trabajando, particularmente de su temperatura de trabajo y el término de gradientes que aparece en la no tiene ningún efecto sobre la viscosidad<sup>30</sup>.

## 2.5.5 Caracterización del comportamiento viscoelástico de los materiales

Las dos teorías que fundamentaron las bases de la reología sirvieron para explicar el comportamiento de una gran cantidad de materiales, sólidos en el caso de la aplicación de la Ley de Hooke y líquidos en el caso de la Ley de Newton.

Sin embargo, una gran cantidad de materiales quedaron sin definir en el medio de esos dos grandes grupos ideales, y fue necesario establecer unas nuevas bases que describiesen su comportamiento, es ahí donde nace la viscoelasticidad.

La viscoelasticidad es un comportamiento reológico anelástico característico de materiales que cuando se deforman presentan propiedades tanto viscosas como elásticas, es decir, sus propiedades son intermedias entre estos dos extremos<sup>31</sup>.

En el caso de los materiales viscoelásticos, la relación que existe entre el esfuerzo aplicado y la deformación es siempre dependiente del tiempo, pero puede ser también dependiente de la magnitud de la fuerza aplicada. De esta forma, se pueden diferenciar dos tipos de comportamiento viscoelástico, lineal y no lineal.

En el caso de la viscoelasticidad lineal, ésta es dependiente únicamente del tiempo, por lo que la deformación, a cualquier tiempo, será una función lineal, directamente proporcional a la fuerza aplicada. Esto significa que cuando la fuerza deje de aplicarse, el material podrá recuperarse de la deformación sufrida, y por tanto, está íntimamente relacionado con la capacidad que tiene el material de sufrir deformaciones sin llegar a modificar su estructura microscópica<sup>31</sup>.

En el caso de la viscoelasticidad no lineal, ésta no es sólo dependiente del tiempo, sino también de la magnitud de la fuerza aplicada. Sin embargo, es importante destacar, que cualquier material puede mostrar un comportamiento lineal con la condición de que los esfuerzos a los que se vea sometido sean lo suficientemente pequeños como para estar dentro del límite del comportamiento lineal.

Así, a la hora de realizar ensayos reológicos para la caracterización del comportamiento de los materiales, lo que resulta realmente interesante es estudiarlos en una región que permita ver cómo de condicionada está la respuesta del material por su estructura molecular. Es por ello, que los ensayos reológicos se llevan a cabo dentro de la denominada Región Viscoelástica Lineal<sup>31</sup>.

La Región Viscoelástica Lineal (RVL) viene dada por el rango de esfuerzos aplicados sobre el material para los que el módulo complejo  $G^*$  o el módulo elástico o de almacenamiento  $G'$  de un material permanecen constantes.

Esto se debe a que cuando se trabaja en esta región, el esfuerzo y la deformación que se llevan a cabo son infinitesimales y por tanto la relación entre ambas magnitudes es únicamente función del tiempo. Por tanto, como el material está trabajando en condiciones muy próximas al equilibrio, la respuesta que da frente al esfuerzo aplicado está condicionada sobre todo por su estructura molecular y es por eso que, trabajar en esta región supone una buena herramienta para la caracterización del comportamiento de un material<sup>28,31</sup>.

Si durante el ensayo se sobrepasa el límite de la RVL, lo que ocurre es que el material se deforma, modifica su estructura molecular, ya que se aleja del equilibrio hasta que sus enlaces rompen y, por tanto, el ensayo deja de ser representativo y válido.

Es importante recordar que se entiende por límite elástico o límite de elasticidad de un material el esfuerzo máximo que es posible soportar sin que se quede deformado de

forma permanente, es decir, sin ser capaz de volver a su estado inicial. Por tanto, es posible superar este límite sin que el material llegue a romperse.

### 2.5.6 Determinación de la Región Viscoelástica Lineal de un material (RVL)

Los ensayos reológicos se realizan habitualmente en dos etapas bien diferenciadas, una primera etapa en la que se lleva a cabo la determinación de la región viscoelástica lineal del material mediante un ensayo oscilatorio en el que se realiza un barrido de esfuerzo o de deformación a una frecuencia constante.

Los resultados obtenidos permiten conocer el intervalo de valores en los que el material mantiene un comportamiento lineal, y vienen determinados por aquel rango de frecuencias para el cual el módulo elástico del material esté definido por una curva plana de pendiente próxima a cero.

Posteriormente, una segunda etapa en la que se lleva a cabo de nuevo un ensayo del tipo oscilatorio donde se realiza un barrido de frecuencias a un valor de esfuerzo o deformación constante. La condición para que este tipo de ensayos permita caracterizar el material, es que el valor de esfuerzo que se establezca como fijo se encuentre dentro de la región viscoelástica lineal, por ello, se utiliza como entrada el análisis realizado durante la primera etapa el ensayo<sup>32</sup>.

Por tanto, la primera etapa permite determinar el rango de esfuerzos para los que el material se encuentra dentro de la Región Viscoelástica Lineal y después, la segunda etapa, permite llevar a cabo la caracterización del material.

### 2.5.7 Parámetros reológicos de caracterización de un material

Teniendo en cuenta lo explicado en párrafos anteriores, existen una serie de parámetros que permiten definir la viscoelasticidad de un material y cuyo análisis es fundamental para llevar a cabo la caracterización del mismo. Así, es necesario introducir parámetros como el módulo elástico  $G'$ , el módulo viscoso  $G''$ , el módulo complejo  $G^*$  y el ángulo de fase o fase  $\delta$ .

Se define  $G'$ , módulo elástico o de almacenamiento, como aquel asociado con la energía almacenada en el material. Tal y como se muestra en la Ecuación 3, su valor viene dado por el cociente entre el esfuerzo en fase con la deformación, y la deformación<sup>28</sup>:

$$G' = \frac{\sigma^0}{\gamma^0} \cos(\delta)$$

*Ecuación 3. Ecuación del módulo elástico o de almacenamiento ( $G'$ )<sup>28</sup>*

Se define  $G''$ , módulo viscoso o de pérdidas, como aquel asociado con la energía que es disipada o perdida por el material durante el esfuerzo. Tal y como muestra la Ecuación 4, viene dado por el cociente entre el esfuerzo desfasado  $\pi/2$  con la deformación, y la deformación<sup>28</sup>:

$$G'' = \frac{\sigma^0}{\gamma^0} \sin(\delta)$$

*Ecuación 4. Ecuación del módulo viscoso o de pérdidas ( $G''$ )<sup>28</sup>*

Se define  $G^*$ , módulo complejo, como la resistencia total que presenta un material frente a la deformación aplicada sobre él<sup>32</sup>. Si se analiza de forma vectorial, tal y como muestran la Ecuación 5 y la Figura 20, está formado por un componente real, que viene

dado por el módulo de almacenamiento del material y un componente imaginario dado por el módulo de pérdidas.

$$G^* = G' + iG''$$

Ecuación 5. Ecuación del módulo complejo ( $G^*$ )<sup>28</sup>

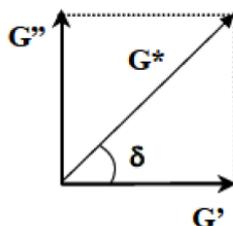


Figura 20. Representación vectorial del módulo complejo del material<sup>28</sup>

Se define la tangente de pérdidas  $\tan(\delta)$  como la relación entre el comportamiento viscoso y elástico del material. Hablando en términos energéticos, es un parámetro representativo de la energía disipada y almacenada por el material, y por tanto, supone una medida de la viscoelasticidad del mismo.

Tal y como muestra la Ecuación 6, se calcula como el cociente entre el módulo de pérdidas y el módulo elástico,

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$$

Ecuación 6. Ecuación de la tangente de pérdidas ( $\delta$ )<sup>28</sup>

Se entiende ángulo de fase  $\delta$ , como un indicador de la viscoelasticidad del material, ya que representa la relación que hay entre el esfuerzo aplicado y la deformación del material, y en función de su valor, se podrá determinar con qué tipo de material se está trabajando.

Así, la Figura 21 muestra la representación gráfica del esfuerzo y la deformación, con el ángulo de fase existente entre ellas, y que será determinante para la caracterización del material.

- Material elástico: el esfuerzo y la deformación se encuentran en fase, por lo que presentan un ángulo de fase,  $\delta = 0^\circ$
- Material viscoso: el esfuerzo y la deformación se encuentran desfasados, presentan un ángulo de fase,  $\delta = 90^\circ$
- Material viscoelástico: el esfuerzo y la deformación se encuentran desfasados, presentan un ángulo fase  $0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$

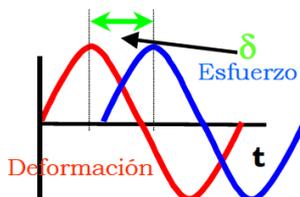


Figura 21. Representación del esfuerzo, deformación y fase entre ambos de un material viscoelástico<sup>28</sup>

La representación gráfica de los valores de estos parámetros durante los ensayos reológicos permite analizar y caracterizar los materiales, y sacar conclusiones sobre su comportamiento.

A pesar de que la caracterización de los materiales se suele llevar a cabo utilizando los parámetros reológicos comentados en los párrafos anteriores, módulo elástico, viscoso y ángulo de fase, éstos se pueden relacionar con la viscosidad compleja del material a partir de la Ecuación 7.

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

*Ecuación 7. Ecuación de la viscosidad compleja ( $\eta$ )<sup>28</sup>*

Al igual que el módulo complejo, cuenta con un componente real e imaginario, que vienen dados por los módulos viscoso y elástico respectivamente y la frecuencia de ensayo cuyos valores se calculan haciendo uso de la Ecuación 8.

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \left| \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

*Ecuación 8. Ecuaciones de la viscosidad compleja, componente real e imaginaria<sup>28</sup>*

### 2.5.8 Ensayos dinámicos u oscilatorios

Los ensayos dinámicos u oscilatorios son independientes del tiempo y permiten llevar a cabo la caracterización del material en cuanto a sus propiedades elásticas y viscosas.

En estos ensayos se lleva a cabo la aplicación de forma oscilatoria, de una deformación o un esfuerzo cortante sobre el material con el que se está trabajando. Así, la deformación varía sinusoidalmente con el tiempo y el esfuerzo varía con la misma frecuencia angular pero con un cierto desfase respecto de la deformación.

Durante el ensayo se mide la amplitud de la respuesta del material y el ángulo de fase que hay entre ambas magnitudes, esfuerzo y deformación, que vienen descritos por la Ecuación 9 y la Ecuación 10 respectivamente<sup>32</sup>.

$$\gamma = \gamma^0 \text{sen}(\omega t)$$

*Ecuación 9. Ecuación de la deformación<sup>32</sup>*

$$\sigma = \sigma^0 \text{sen}(\omega t + \delta)$$

*Ecuación 10. Ecuación del esfuerzo<sup>32</sup>*

Donde,

$\gamma \equiv$  deformación resultante

$\sigma \equiv$  esfuerzo aplicado

$\delta \equiv$  ángulo de fase

Este tipo de ensayos suelen realizarse en reómetros de platos paralelos, en los que se aplica una torsión de baja amplitud y se registra el esfuerzo resultante. Esta torsión se aplica sobre uno de los platos, que es el que se mueve mientras el otro queda fijo, y va aumentando su valor desde 0 hasta el límite que se haya fijado previamente.

#### 2.5.8.1 Barrido de deformación

Los ensayos de barrido de deformación permiten determinar el rango de frecuencias para el cual el material se encuentra dentro de la Región Viscoelástica Lineal.

Durante el ensayo el material se somete a una deformación sinusoidal con una amplitud variable a lo largo del ensayo, mientras que la temperatura y la frecuencia se mantienen constantes.

Este es uno de los ensayos más importantes y que dan lugar a los parámetros de entrada del resto de ensayos reológicos, ya que permite determinar el rango de deformación o esfuerzo en el que se encuentra la Región Viscoelástica Lineal del material.

Como resultado del ensayo se obtiene una gráfica en la que se representan los módulos elástico y viscoso frente a la variación de esfuerzos, tal y como se muestra en la gráfica de ejemplo de la Figura 22.

Mientras el material se encuentra dentro de la RVL, el módulo elástico presenta unos valores que se mantienen constantes en un rango determinado de deformaciones, con una pendiente de la curva próxima o igual a cero.

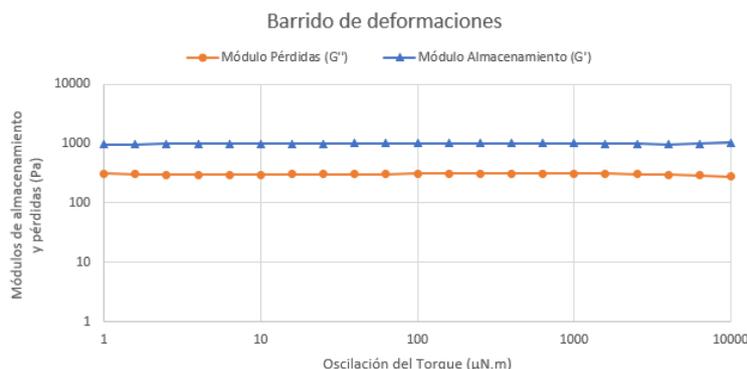


Figura 22. Gráfica ejemplo de ensayo de barrido de deformaciones

Sin embargo, llega un punto a partir del cual el módulo puede comenzar a sufrir una variación que supone que el material se encuentra fuera de la región viscoelástica lineal, con todo lo que ello supone y que ya se explicó en puntos anteriores.

#### 2.5.8.2 Barrido de frecuencia

Los ensayos de barrido de frecuencia necesitan como entrada la información recogida en el barrido de deformaciones. Tienen lugar sometiendo al material a un barrido de frecuencias para un valor de esfuerzo constante y que se encuentre dentro de la RVL.

Este ensayo permite obtener una gráfica en la que se representa el módulo elástico  $G'$ , módulo viscoso  $G''$  y ángulo de fase ( $\delta$ ) en función de la frecuencia angular de ensayo ( $\omega$ ), tal y como se muestra en la gráfica de ejemplo representada en la Figura 23.

A partir del análisis de los parámetros obtenidos, se pueden establecer una serie de conclusiones que permiten caracterizar al material. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el comportamiento de los materiales viscoelásticos está muy influenciado por la velocidad de los procesos de deformación a los que se ven sometidos.

Por ello, es importante aclarar siempre, que la caracterización del material dependerá de las condiciones del ensayo al que se vean sometidos, ya que todas las sustancias pueden fluir y por tanto, comportarse como fluidos viscosos siempre que se espere el tiempo necesario<sup>28</sup>.

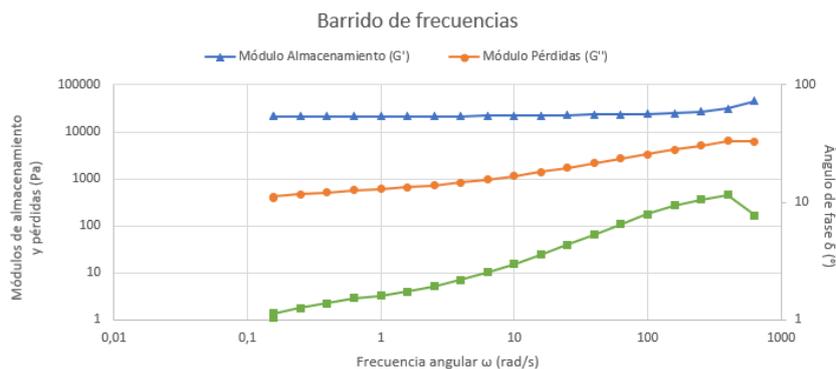


Figura 23. Gráfica ejemplo de ensayo de barrido de frecuencias

### 2.5.8.3 Barrido de temperatura

Los ensayos de barrido de temperatura, se realizan a frecuencias de oscilación constante y permiten analizar la evolución que tiene este parámetro sobre las propiedades mecánicas del material y si su estructura interna se ve afectada por la temperatura, lo que podría provocar cambios en su comportamiento.

Con carácter general, a bajas temperaturas se espera que el módulo elástico presente unos valores constantes y relativamente elevados, marcando el carácter elástico del material. A medida que esta temperatura aumenta, se produce una disminución en los valores de ambos módulos, dando lugar a un rango de temperaturas en las que el material presenta un comportamiento gomoso.

Finalmente, cuando se supera este rango intermedio de temperaturas, si ésta sigue aumentando, comienza a producirse el desmoronamiento de la estructura interna del material que provoca que el módulo elástico descienda hasta valores del módulo viscoso, llegando a producirse un intercambio entre ambos módulos. Es entonces cuando el material entra en una región caracterizada por la viscosidad del material, dando lugar al flujo del mismo.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que cuando el material a caracterizar es susceptible de sufrir reacciones o sufre procesos de curado a medida que pasa el tiempo, estas representaciones pueden volverse mucho más complicadas y no representar de forma tan clara el comportamiento del material.

En el presente proyecto, no se realizarán ensayos de barrido de temperaturas si bien es cierto que sí que se realizarán ensayos de frecuencia para un mismo material a diferentes temperaturas con el fin de determinar de forma inicial si sería interesante profundizar más en este aspecto.

## 2.6 Ensayos térmicos

### 2.6.1 Introducción

Cuando los materiales se someten a altas temperaturas, se produce una transferencia de energía en forma de calor hacia el material, lo que provoca un aumento de su temperatura que puede dar lugar a cambios físico-químicos en el material que modifiquen su estructura<sup>33</sup>.

Por ello, dos de los aspectos que es importante analizar cuando se trabaja con materiales, son su estabilidad térmica, es decir, el comportamiento que éste presenta frente a la temperatura y la completa caracterización de las transiciones que va a experimentar. Así, Mackenzie definió en el año 1979 el análisis térmico como el conjunto de técnicas que permiten medir las propiedades físicas de los materiales en función de variaciones controladas de temperatura que se llevan a cabo mediante rampas previamente programadas<sup>34,35</sup>.

Existen numerosos experimentos que permiten analizar térmicamente las sustancias de trabajo y que dan como resultado una curva de análisis térmico a partir de la cual se puede analizar cómo ha cambiado la muestra durante el experimento y de ahí sacar las conclusiones necesarias.

Las técnicas utilizadas se clasifican dependiendo de la magnitud física que se mide durante el ensayo y en algunos casos, utilizan sustancias de referencia para realizar las mediciones. Además, pueden combinarse con técnicas de espectrometría de masas, que permiten no solo identificar dónde y cuándo está teniendo lugar el cambio, sino su naturaleza y la de los compuestos que se ponen en juego.

Dentro de las técnicas más comúnmente utilizadas, se encuentran la Termogravimetría (TGA), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además, en numerosas ocasiones se realizan análisis simultáneos combinando estas técnicas con el fin de completar la caracterización de los resultados obtenidos<sup>34</sup>.

### 2.6.2 Análisis Termogravimétricos (TGA)

Cuando un material sufre transformaciones físico-químicas durante procesos de calentamiento, éstas se representan mediante variaciones en la masa total del material. Así, el análisis termogravimétrico se encarga de medir la variación porcentual en peso que sufre el material tras ser sometido a una rampa de calentamiento controlada<sup>33,36</sup>.

Como resultado de este experimento, se obtiene una curva de análisis térmico que representa la variación de masa que sufre la muestra frente a la temperatura, donde cada uno de los escalones representan las pérdidas de peso que va sufriendo el material como consecuencia de los procesos físico-químicos que tienen lugar en él.

El ensayo tiene lugar dentro de un horno, donde se realizará el calentamiento controlado mediante una rampa de temperatura previamente programada. En su interior se coloca un portamuestras que contiene el material que se quiere ensayar, éste está conectado a una microbalanza sensible, que mide y registra todas las variaciones de peso que sufre la muestra a medida que va avanzando la rampa de temperatura<sup>36</sup>.

Es importante que el material del que esté hecho el portamuestras no sufra variaciones de peso con los cambios de temperatura durante el ensayo, si no, las medidas no serían representativas.

### 2.6.2.1 Factores del análisis TGA

Asociados con los parámetros de ensayo, existen distintos factores a tener en cuenta y que es clave controlar para asegurar el buen desarrollo del mismo.

La velocidad de calentamiento de la muestra es un factor muy importante, ya que, si el calentamiento se lleva a cabo demasiado rápido, se puede producir el solapamiento de los procesos de cambio que tengan lugar en la muestra y por tanto no se puedan distinguir claramente unos de otros, impidiendo la caracterización final de la misma.

La atmósfera empleada durante el ensayo es un aspecto clave a controlar, sobre todo en aquellos casos en los que la muestra sufre distintas reacciones químicas que puedan verse afectadas.

La sensibilidad de la termobalanza, relacionada con la máxima capacidad de carga que puede soportar, puede afectar a las mediciones que se representen en la curva final.

En cuanto a los factores asociados con la propia muestra de ensayo, se destacan propiedades como el tamaño o la densidad de la muestra, ya que pueden provocar alteraciones en las medidas obtenidas durante el análisis.

Cuando se trabaja con muestras excesivamente pequeñas, los cambios que tienen lugar son mucho más difíciles de medir, llegando incluso a ser indetectables por el equipo. De la misma forma, trabajar con muestras excesivamente pesadas, puede provocar lo mismo que las altas velocidades de calentamiento, el solape de distintos procesos que tengan lugar de forma casi simultánea y se conviertan en imperceptibles. Por ello es muy importante que se utilicen muestras de aproximadamente la misma masa para poder llevar a cabo una comparación de los datos obtenidos<sup>37</sup>.

### 2.6.2.2 Rangos de operación

Los intervalos de temperatura que se utilizan durante los ensayos termogravimétricos, suelen comenzar a 25-30 °C y abarcan rampas de temperatura que suelen llegar hasta los 600 °C cuando se trabaja con muestras de tipo orgánico y hasta los 1000 °C cuando se trata de muestras inorgánicas<sup>35</sup>.

### 2.6.2.3 Tipos de curvas obtenidas

Las curvas TGA representan la pérdida de peso que sufren las muestras de ensayo, cuyo origen se encuentra en los distintos procesos físico-químicos a los que se ve sometida la muestra a medida que avanza la temperatura del experimento.

Dentro de los procesos que pueden tener lugar, se encuentran reacciones químicas como descomposición, combustión o reacciones redox, o transformaciones físicas como evaporación, sublimación o desecación.

En la Figura 24 se representan de forma esquemática los principales tipos de curvas termogravimétricas que se pueden obtener durante los ensayos. En la primera, se observa que la curva es prácticamente plana y no presenta ninguna variación con la temperatura, esto se traduce en que la muestra no se descompone con la temperatura y por tanto no pierde productos que puedan provocar una reducción de su peso.

Sin embargo, en este tipo de curvas, sí que puede haber ocultas reacciones de polimerización de transición de fase dentro del propio material que pueden no ser detectables con estos ensayos.

En la segunda curva, se observa que toda la reducción de peso que sufre la muestra tiene lugar de forma directa y no escalonada a temperaturas de experimentación bajas, después el peso se estabiliza y no vuelve a sufrir ninguna degradación a lo largo del

ensayo. Este tipo de curvas es característico de procesos de desorción o secado, cuando las muestras tienen altos contenidos en humedad.

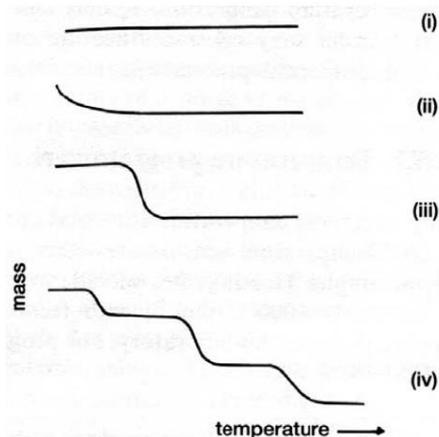


Figura 24. Esquemática de las posibles curvas obtenidas durante los ensayos TGA<sup>38</sup>

La tercera curva, representa un proceso de degradación térmico simple, donde se permite delimitar los rangos de temperatura para los que la muestra es estable térmicamente. Llegada una temperatura determinada, la muestra comienza su proceso de degradación hasta que se estabiliza dejando un residuo constante independientemente de que la rampa de temperatura siga su curso<sup>39</sup>.

La cuarta curva representa una descomposición escalonada de la muestra, donde las zonas de degradación térmica se alternan con etapas de estabilidad.

A parte de esta gráfica de pérdida de peso en función de la temperatura, los datos obtenidos en los ensayos termogravimétricos, se pueden crear diversas curvas que representen parámetros como la velocidad de degradación o el flujo de calor que se pone en juego durante los ensayos, y que afiancen las interpretaciones.

Un ejemplo de esto, son las curvas DTG, que representan la velocidad de degradación de la muestra frente a la temperatura, es decir, determinan el ritmo de descomposición de la muestra. Esta velocidad de degradación se obtiene a partir de la derivada de la variación del peso de la muestra con el tiempo<sup>40</sup>.

### 2.6.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, conocida como DSC, es una técnica dinámica que permite determinar la cantidad de calor que es absorbida o cedida por un material cuando se somete o bien a una temperatura constante durante un tiempo determinado o cuando se somete a rampas de calentamiento o enfriamiento controladas a velocidad constante en un intervalo determinado de temperaturas<sup>35</sup>.

Es decir, se trata de una técnica que se encarga de medir el efecto de la temperatura sobre la variación de la capacidad calorífica de un material, entendiendo por capacidad calorífica la cantidad de energía en forma de calor que es necesario aportar a una unidad de masa para elevar su temperatura en una unidad.

Así, este análisis permite cuantificar cualquier cambio que altere el flujo de calor que entra y sale de la muestra de material, por lo que permite caracterizar las transiciones térmicas que sufre el material con la temperatura, puntos de fusión, temperatura de transición vítrea (Tg) o cambios de fase y curado del material<sup>39</sup>.

Esto, lo convierte en una técnica muy utilizada en numerosas aplicaciones de las industrias farmacéuticas, alimenticias, de papel, agricultura, electrónica o polímeros entre otras.

Los equipos DSC están formados por dos cápsulas, una de las cuales funciona como referencia, por lo que se deja vacío y la otra es en la que se deposita la muestra. Ambas se colocan sobre una placa calefactora, que será la encargada de realizar el calentamiento controlado desde un ordenador.

El objetivo fundamental del ensayo es que la placa calefactora consiga calentar ambas cápsulas a la misma velocidad, y para conseguirlo, tendrá que aportar diferentes cantidades de calor a cada uno. La cápsula vacía requiere que se le aporte menos cantidad de calor para conseguir la misma velocidad de calentamiento que la cápsula con la muestra, que necesita un mayor aporte de calor para conseguir calentar también la muestra depositada en ella y hacer frente a los procesos que ésta sufra<sup>41</sup>.

Esta diferencia de calor aportado entre las dos cápsulas es la que se representa en función de la temperatura para obtener la curva DSC.

#### 2.6.3.1 Parámetros que se identifican en las curvas DSC

Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la transición vítrea es un fenómeno característico de los polímeros amorfos y no es simplemente una temperatura concreta, sino una región por debajo de la cual los materiales poliméricos se vuelven frágiles y muy quebradizos, y por encima de la cual son muy blandos y flexibles.

Es importante destacar que la temperatura de transición vítrea no es lo mismo que la temperatura de fusión. Como se comentaba en el párrafo anterior, la temperatura de transición vítrea es una característica de los polímeros amorfos, mientras que la fusión es característica de los polímeros cristalinos. Sin embargo, incluso los polímeros cristalinos tienen alguna parte amorfa en su estructura, lo que permite que un mismo material presente en su curva DSC temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión aunque cada una pertenezca a una porción diferente de la estructura del material<sup>41</sup>.

Dependiendo de las características que se requieran para cada aplicación, se trabaja con los materiales por encima o por debajo de esta temperatura.

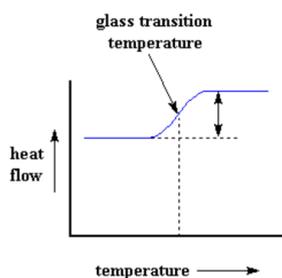


Figura 25. Esquema de representación de la  $T_g$  de un material<sup>39</sup>

Cristalización, si se sigue aumentando la temperatura por encima de la  $T_g$ , los polímeros adquieren una gran movilidad hasta que llega un punto en el que adquieren energía suficiente como para adquirir una disposición ordenada de su estructura en forma cristalina.<sup>41</sup>

Se trata de un proceso exotérmico, que libera gran cantidad de calor cuando se produce, lo que se refleja en la curva DSC ya que esta energía permite que se reduzca el calor

que tiene que aportar el calefactor sobre el platillo para mantener la velocidad de calentamiento.

Dependiendo del criterio de signos establecido para la curva, la cristalización se representará como un pico positivo o negativo, tal y como se muestra en la Figura 26.

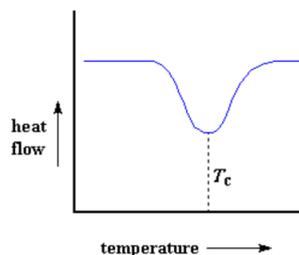


Figura 26. Esquema de representación de la  $T_c$  de un material<sup>39</sup>

Fusión, si se sigue calentando por encima de la temperatura a la que se produce la cristalización, se llega al siguiente estado de transición, la fusión, donde los cristales que se formaron previamente comienzan a fundirse por lo que las cadenas poliméricas comienzan a moverse libremente y abandonan la estructura ordenada.

Sin embargo, la fusión es un proceso altamente endotérmico, por lo que toda la temperatura que el calefactor le aporta al platillo será empleada en la fusión de los cristales, por lo que el flujo de calor debe aumentar para poder mantener la misma velocidad de calentamiento en ambos platillos.

De nuevo, dependiendo del criterio de signos establecido para la curva, la fusión se representará como un pico positivo o negativo, pero siempre opuesto a la cristalización, tal y como se muestra en la Figura 27.

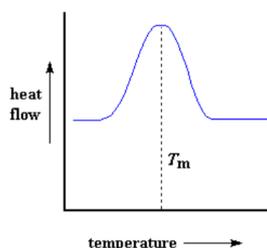


Figura 27. Esquema de representación de la  $T_f$  de un materia<sup>39</sup>

Si se combinan todas las transiciones por las que puede pasar un material en una misma gráfica, la curva queda como se muestra en la Figura 28, donde los procesos exotérmicos van hacia abajo. Sin embargo, es necesario destacar que esto se trata de una idealización ya que las transiciones que se reflejen en la curva dependen no solo del material sino también del rango de temperaturas en el que se decida trabajar<sup>41</sup>.

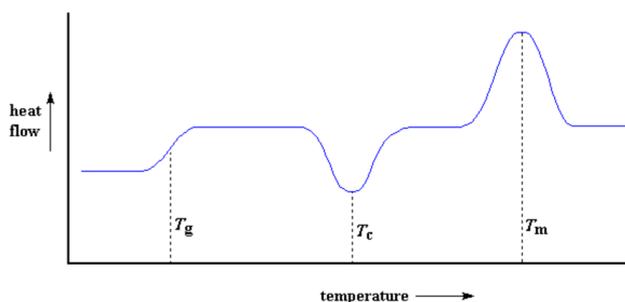


Figura 28. Esquema de las transiciones por las que atraviesa el material<sup>39</sup>

#### 2.6.4 Análisis simultáneo TGA-DSC, SDT

Una vez explicado el funcionamiento de las técnicas TGA y DSC por separado, es necesario comentar el funcionamiento de los analizadores simultáneos, que permiten llevar a cabo estas dos mediciones a la vez y que es el método de análisis que se ha utilizado en el presente proyecto.

Así, los medidores simultáneos TGA-DSC permiten cuantificar los flujos de calor que se obtendrían mediante un analizador DSC y los cambios en el peso que proporcionaría un analizador TGA asociados con las transiciones y cambios que sufre el material tras verse sometido a una rampa de temperatura controlada.

Este tipo de instrumentos de análisis permiten no solo reducir los tiempos de ensayo, lo que se traduce en un aumento de la eficacia y productividad de los experimentos, sino que también proporcionan unos resultados más completos y fiables.

Realizar las medidas de flujo de calor y de pérdida de peso de forma simultánea sobre la misma muestra y en el mismo equipo, permite asegurar que ambos se están realizando exactamente bajo las mismas condiciones, lo que mejora la interpretación y fiabilidad de los resultados finales<sup>42</sup>.

### 3 METODOLOGÍA

#### 3.1 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras de silicona empleadas para los ensayos, se han realizado siguiendo en todo momento los criterios establecidos por el fabricante de los reactivos utilizados, *Gelest*<sup>14</sup>.

##### 3.1.1 Materiales empleados

- 10 moldes (impresión 3D)
- 10 placas de cristal (base para los moldes)
- Parafilm de laboratorio
- Cinta adhesiva (fijo)
- 10 tubos de ensayo
- 10 vasos de precipitados
- 1 Varilla de agitación
- Espátulas
- Balanza

##### 3.1.2 Preparación de los moldes

Los moldes para las muestras se diseñaron teniendo en cuenta la geometría del reómetro en el que se van a realizar los ensayos, para asegurar la superficie de contacto de la muestra con el plato. Por ello, se decidió que cada muestra tendría una geometría circular de diámetro 25 mm y espesor 3 mm.

Para poder ajustar las dimensiones de los moldes a los requerimientos establecidos para los ensayos, se decide diseñarlos e imprimirlos en una impresora 3D. Cada molde finalmente tendrá una geometría rectangular de 125x85 mm, y contará con 6 huecos para las muestras, con las dimensiones de los huecos mencionadas anteriormente, tal y como se puede apreciar en la Figura 29.



Figura 29. Molde 3D impreso para la preparación de las muestras

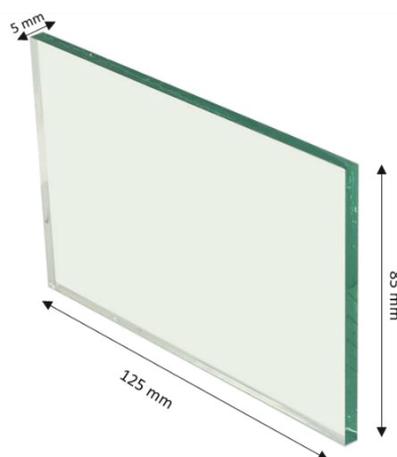


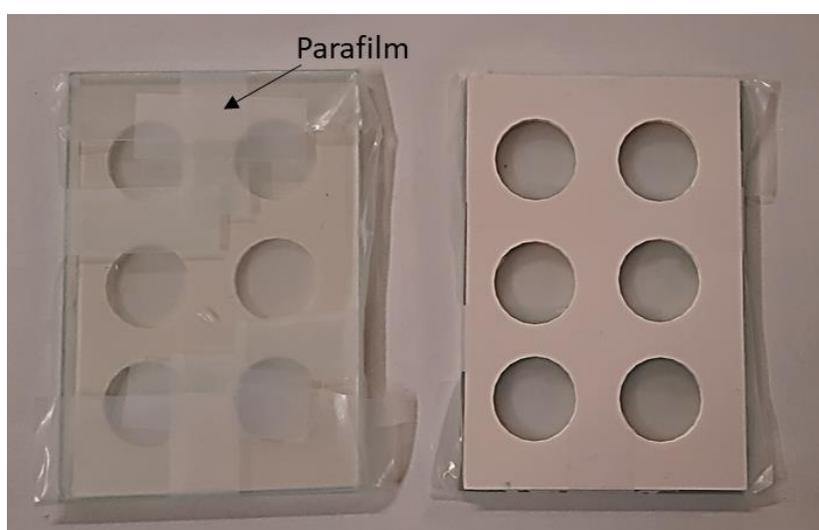
Figura 30. Placa de cristal para el montaje del molde

Para facilitar el desmoldeo, se decide que los espacios para las muestras estén completamente huecos, de tal forma que es necesario utilizar una base sobre la que

inmovilizar el molde antes de verter las mezclas. Para ello, como base se utilizan unos cristales como el representado en la Figura 30, de las mismas dimensiones que el molde, 125x85mm y de espesor 5 mm, para facilitar su manipulación.

Para la primera prueba, se unió directamente el molde a la base de cristal fijándolo con cinta adhesiva por todos los laterales de forma que quedase fija y sin holguras. Sin embargo, una vez que las muestras curaron completamente, el desmoldeo de las mismas fue muy complicado, llegando incluso en algunos casos a producirse la rotura de la muestra. Tras el proceso de curado, se quedaba completamente pegada al cristal y era prácticamente imposible separarla sin dañarla.

Por eso, se decidió recubrir las bases de cristal con Parafilm de laboratorio, tal y como se muestra en la Figura 31 antes de fijarlas al molde, ya que es antiadherente y facilita el desmoldeo, permitiendo llevarlo a cabo sin dañar las muestras.



*Figura 31. Montaje del molde preparado para la preparación de las muestras (Cristal forrado con parafilm y molde sujeto al cristal)*

### 3.1.3 Balances de materia de las reacciones

Teniendo en cuenta la bibliografía consultada, se determinó que la cantidad necesaria de DMS para poder fabricar 12 muestras de las dimensiones necesarias, son 22 g<sup>2</sup>, por lo que se toma como base de cálculo para determinar la cantidad estequiométrica necesaria para el resto de reactivos.

Tal y como se explicó en párrafos anteriores, el DMS se entrecruza desde sus extremos, ya que rompe los dobles enlaces para unirse al HMS. Así mismo, los sitios reactivos del HMS que se entrecruzan con el DMS se encuentran en los enlaces silano (Si-H), que se rompen para unirse con el enlace libre del DMS. Por tanto, para llevar a cabo el balance estequiométrico de esta reacción, se tendrá en cuenta la información proporcionada sobre el porcentaje de moléculas con sitios reactivos de HMS dada por el fabricante<sup>14</sup>.

Todos los cálculos se han realizado de la misma forma, por lo que se explicará el procedimiento tomando como base los datos para la mezcla DMS con HMS-301, y se expondrán directamente los resultados para el resto de muestras.

## 3.1.3.1 Balances de materia para la mezcla DMS-V31 – HMS-301

- Análisis de los datos de reacción del DMS-V31 dados por el fabricante

Tabla 3. Datos de reacción del DMS-V31<sup>14</sup>

DMS-V31
Masa Molecular total = 28.000 g/mol
2 sitios reactivos por cada mol que reacciona
$x \equiv$ gramos de DMS totales que reaccionan

Conocemos que el DMS-V31 tiene dos sitios reactivos por cada mol de compuesto que reacciona, por tanto, se aplican factores de conversión simples para determinar cuántos sitios reactivos hay en función de los gramos de DMS-V31 que reaccionen:

$$x \text{ g de DMS - V31} \times \frac{1 \text{ mol DMS-V31}}{28.000 \text{ g DMS-V31}} \times \frac{2 \text{ sitios reactivos}}{1 \text{ mol DMS-V31}} = \frac{2x}{28.000} \text{ sitios reactivos}$$

- Análisis de los datos de reacción del HMS-301 dados por el fabricante

Tabla 4. Datos de reacción del HMS-301<sup>14</sup>

HMS-301	
Masa Molecular total = [1.900-2.000] g/mol	Masa molecular media = 1950 g/mol
% molar (MeHSiO) = [25-30]	% molar medio (MeHSiO)= 27,5
Masa Molecular (MeHSiO) = 60 g/mol	
1 sitio reactivo por mol de MeHSiO	
n sitios reactivos totales para el HMS-301	

En cuanto al HMS-301, el fabricante no proporciona un número exacto de sitios reactivos por mol, sino que da información sobre el porcentaje sobre el total que representa la molécula donde se encuentra el sitio reactivo, es decir, el enlace silano Si-H.

Por ello, el primer paso será determinar el número de enlaces o sitios reactivos de los que se dispone con 1 mol de HMS-301:

$$m = \left(\frac{27,5}{100} \times 1950\right) \text{ g reaccionantes de MeHSiO} \times \frac{1 \text{ mol MeHSiO}}{60 \text{ g MeHSiO}} \times \frac{1 \text{ sitio reactivo MeHSiO}}{1 \text{ mol MeHSiO}}$$

$m = 8,94 \text{ sitios reactivos posibles}$
--

Este resultado indica que por cada mol de HMS-301 que reaccione, existen 8,94 sitios reactivos posibles para el entrecruzamiento.

Una vez obtenido esto, se procede con el mismo cálculo que se realizó para el DMS-V31, cuántos sitios reactivos hay en total en función de la cantidad de HMS-301 que reaccione, y.

$$y \text{ g de HMS} - 301 \times \frac{1 \text{ mol HMS}-301}{1.950 \text{ g HMS}-301} \times \frac{8,94 \text{ sitios reactivos}}{1 \text{ mol HMS}-301} = \frac{8,94y}{1.950} \text{ sitios reactivos}$$

- Cálculo de la relación estequiométrica entre ambos reactivos

Una vez obtenida la relación de gramos de cada uno de los reactivos con los sitios reactivos disponibles, se procede a calcular la relación estequiométrica que existe entre ambos, teniendo en cuenta los datos proporcionados por el fabricante.

*Gelest*<sup>14</sup>, indica en su guía que el ratio que sigue la reacción de entrecruzamiento entre los reactivos utilizados, DMS-V31 y cualquiera de los HMS con los que se van a preparar las muestras, es de 1,5 del hidruro frente al vinilo. Por tanto, siguiendo esta indicación, se calcula el balance que hay entre los gramos de DMS y los de HMS a utilizar.

Aplicando la relación del ratio indicada, la ecuación queda de la siguiente forma, el cociente entre la cantidad de sitios reactivos silano y los sitios reactivos vinilo, ha de ser igual a 1,5:

$$\frac{\frac{8,94y}{1.950}}{\frac{2x}{28.000}} = 1,5 \rightarrow \frac{(8,4y)(28.000)}{(2x)(1.950)} = 1,5$$

$$(1,5)(2x)(1.950) = (8,94y)(28.000)$$

$$y = \frac{585}{25.032}x$$

*Ecuación 11. Ecuación de relación de los gramos de DMS (x) en función de los gramos de HMS (y)*

Así, se obtiene la Ecuación 11 que relaciona los gramos de DMS-V31 representados en la variable x, y los gramos de HMS-301 representados en la variable y.

Si se toman como base 100 gramos de DMS-V31, se obtiene la cantidad de HMS-301 necesaria por cada 100 gramos de DMS-V31, que se muestra en la Tabla 5.

*Tabla 5. Balance de materia por 100 g de DMS-V31*

Mezcla DMS-V31 – HMS-301
x = 100 g DMS-V31
y = 2,34 g HMS-301

Teniendo en cuenta que por la geometría de las muestras y el número de ellas que se quiere preparar para los ensayos, la cantidad de DMS-V31 base que se va a utilizar son 22 gramos, se obtiene la cantidad necesaria de HMS-301 que se va a utilizar finalmente, cuyos datos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Balance de materia por 22 g de DMS-V31

Mezcla DMS-V31 – HMS-301	
x =	22 g DMS-V31
y =	0,51 g HMS-301

### 3.1.3.2 Cálculo del retardante y el catalizador necesarios

Teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante de todos los reactivos empleados, *Gelest*<sup>14</sup>, la reacción de hidrosililación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de platino que se encarga de activar los sitios reactivos de ambos polímeros.

Como se comentaba en puntos anteriores, el catalizador seleccionado es el SIP 6830.3 con base de platino y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de hidrosililación, la mezcla ha de contener entre 5 ppm.

Teniendo en cuenta los balances de materia utilizados, esto equivale a 3 gotas medidas con una micropipeta de laboratorio.

En cuanto a la necesidad de utilizar el retardante, aunque el fabricante no hace referencia a él directamente, la preparación de las muestras necesita de un tiempo total de al menos 4 minutos desde que se mezclan las partes A y B hasta que se está vertiendo esta mezcla en los moldes, pasando por la mezcla y centrifugación de las muestras.

Por eso, tras consultar bibliografía sobre este tipo de reacción<sup>2</sup> se decidió utilizar el retardante SIT 7900.0 que permite retrasar el inicio del curado el tiempo suficiente como para poder crear las muestras correctamente.

Al igual que el catalizador, se necesitan 5 ppm por lo que de nuevo, se añadirán 3 gotas medidas con una micropipeta.

### 3.1.3.3 Cantidades finales empleadas para cada mezcla

Los cálculos explicados a lo largo de los párrafos anteriores se realizaron como balance para todas las muestras, obteniendo unos valores para cada una de ellas que se muestran en las tablas de la 7 a la 11 que se muestran a continuación.

Tabla 7. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-031

Mezcla DMS-V31 – HMS-031	
HMS-301	4,04 g
DMS-V31	22 g
Catalizador SIP 6830.3	3 gotas
Retardante SIT 7900.0	3 gotas

Tabla 8. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-071

Mezcla DMS-V31 – HMS-071	
HMS-301	2,18 g
DMS-V31	22 g
Catalizador SIP 6831.2	3 gotas
Retardante SIT 7900.0	3 gotas

Tabla 9. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-151

Mezcla DMS-V31 – HMS-151	
HMS-301	0,86 g
DMS-V31	22 g
Catalizador SIP 6831.2	3 gotas
Retardante SIT 7900.0	3 gotas

Tabla 10. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-301

Mezcla DMS-V31 – HMS-301	
HMS-301	0,51 g
DMS-V31	22 g
Catalizador SIP 6831.2	3 gotas
Retardante SIT 7900.0	3 gotas

Tabla 11. Cantidades implicadas en la mezcla DMS-V31 - HMS-501

Mezcla DMS-V31 – HMS-501	
HMS-301	0,15 g
DMS-V31	22 g
Catalizador SIP 6831.2	3 gotas
Retardante SIT 7900.0	3 gotas

### 3.1.4 Procedimiento de preparación de las muestras

Siguiendo los pasos especificados por el fabricante de las muestras<sup>14</sup>, cada una de las mezclas se preparan en dos partes que posteriormente se mezclan. En la primera parte (parte A) se mezcla la mitad de la cantidad necesaria de DMS con el catalizador, y en la segunda parte (parte B) se mezcla la otra mitad de DMS, con las cantidades necesarias de HMS y de retardante.

Para medir estas cantidades, se hace uso de una balanza con precisión como la mostrada en la Figura 32, donde tras tarar el peso del vaso de precipitados se irán vertiendo los reactivos hasta medir la cantidad especificada en los balances.

Posteriormente, se vierte la mezcla B sobre la mezcla A y se agita bien la mezcla utilizando una varilla de agitación durante medio minuto aproximadamente. Una vez se han mezclado bien, se vierte la mezcla en dos tubos de ensayo aptos para la centrifugadora.

Se introducen en la centrifugadora que se muestra en la Figura 33, siempre de forma que se mantenga el equilibrio de pesos, enfrentados ambos tubos, y se centrifuga a máxima potencia durante dos minutos. De esta forma, se consigue mezclar muy bien la muestra y eliminar las posibles burbujas que hayan podido quedar.



Figura 32. Balanza SCALTEC SBC22



Figura 33. Centrifugadora Hettich EBA III

Una vez finalizada la centrifugación, se vierte la mezcla en los moldes preparados, utilizando dos moldes por cada preparación, ya que aproximadamente cada uno de los tubos da para algo más que 6 muestras.

A medida que se fue realizando la preparación de cada una de las muestras, se observó una importante diferencia en la viscosidad y el espesor que adquieren las muestras en función de los reactivos empleados, algo que era de esperar ya que es de lo que se trata el análisis, evaluar cómo se verán afectadas las propiedades del material a medida que variemos el reactivo HMS utilizado.

Finalmente, una vez preparadas todas las muestras, tal y como se muestra en la Figura 34, se dejaron curar en un armario del laboratorio durante un periodo de 7 días aproximadamente.



Figura 34. Moldes después de verter la silicona preparados para que comience el proceso de curado

Tras finalizar el proceso de curado, se llevó a cabo el desmoldeo. El aspecto y tacto de las muestras después de desmoldarlas presentaba enormes diferencias en función de la mezcla de HMS de la que se tratase.

Así, las muestras más compactas y que resultaron mucho más fáciles de desmoldar y manejar fueron la HMS-071, HMS-151 y HMS-301, coincidiendo con las de distancia entre sitios reactivos situadas en el centro del estudio. Además, al tacto resultaban muy elásticas y con poca adherencia, por lo que era fácil manipularlas sin que se pegasen a las manos.

Sin embargo, las dos muestras de los extremos, HMS-031 y HMS-501, las de mayor y menor distancia entre sitios de entrecruzamiento respectivamente, mostraron un aspecto totalmente distinto. Resultaron ser muestras muy poco compactas y muy pegajosas, lo que dificultó enormemente el desmoldeo ya que se quedaban adheridas al Parafilm, al molde, al cúter e incluso a los guantes de laboratorio. Sin embargo, se consiguió salvar las muestras suficientes para poder realizar los ensayos reológicos y térmicos.

Las siguientes figuras muestran las imágenes de las muestras después del desmoldeo.



Figura 35. Muestras HMS-031

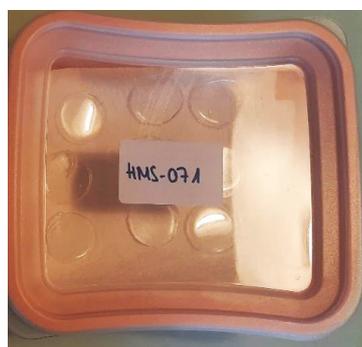


Figura 36. Muestras HMS-071



Figura 37. Muestras HMS-151



Figura 38. Muestras HMS-301



*Figura 39. Muestras HMS-501*

### 3.2 Mediciones de masa, área y volumen de las muestras

Para la correcta caracterización de los ensayos reológicos y térmicos que se van a llevar a cabo, el primer paso fue la determinación de la masa y las dimensiones de las muestras.

Para llevar a cabo las medidas de masa de las muestras se utilizó la misma balanza que la que se empleó para la preparación de las muestras, cuya imagen se representa en la Figura 32 y para las medidas de diámetro y espesor se utilizó un calibre.

Así, la Tabla 12 muestra los valores medios obtenidos para la masa, el diámetro y el espesor de las muestras finales después de ser desmoldadas y el cálculo final del área, volumen y densidad de las mismas.

Tabla 12. Valores medios de masa, diámetro y espesor obtenidos para cada una de las muestras

HMS-031			
Masa (g)	0,94	Área (mm <sup>2</sup> )	442,83
Diámetro (mm)	23,75	Volumen (mm <sup>3</sup> )	972,01
Espesor (mm)	2,20	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	969,59

HMS-071			
Masa (g)	0,87	Área (mm <sup>2</sup> )	482,08
Diámetro (mm)	24,78	Volumen (mm <sup>3</sup> )	894,25
Espesor (mm)	1,86	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	972,32

HMS-151			
Masa (g)	0,91	Área (mm <sup>2</sup> )	499,16
Diámetro (mm)	25,21	Volumen (mm <sup>3</sup> )	1073,18
Espesor (mm)	2,15	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	849,02

HMS-301			
Masa (g)	0,92	Área (mm <sup>2</sup> )	499,16
Diámetro (mm)	25,21	Volumen (mm <sup>3</sup> )	965,87
Espesor (mm)	1,94	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	948,99

HMS-501			
Masa (g)	0,86	Área (mm <sup>2</sup> )	430,42
Diámetro (mm)	23,41	Volumen (mm <sup>3</sup> )	1110,48
Espesor (mm)	2,58	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	772,68

### 3.3 Ensayos reológicos

#### 3.3.1 Equipo empleado

El equipo utilizado para la realización de los ensayos reológicos es un reómetro de platos paralelos, el modelo DHR-2 de la marca TA Instruments, que se muestra en la Figura 40.



Figura 40. Reómetro de platos paralelos, DHR-2 TA Instruments

Se ha seleccionado el equipo con geometría de platos paralelos debido a que es el que mejores resultados proporciona con pequeñas cantidades de material a ensayar, como es el caso de las muestras a analizar en este proyecto.

De los dos platos, el superior es móvil y es el que permite, a través de un motor ejercer los esfuerzos sobre el material. El plato inferior, sin embargo, es inmóvil y se trata de un plato Peltier que funciona como sistema de control de temperatura cuando se quieren realizar ensayos con rampas de calentamiento o a diferentes temperaturas.

El plato superior, mostrado en la Figura 41, tiene una geometría circular de 25 mm de diámetro, dimensiones que se tuvieron en cuenta para la preparación de las muestras, para asegurar una buena superficie de contacto durante los ensayos.



Figura 41. Plato Peltier (Reómetro DHR-2 TA Instruments)



Figura 42. Cámara ambiental de ensayo (Reómetro DHR-2 TA Instruments)

Para permitir el control de temperatura, y por si se quieren realizar los ensayos en distintas atmósferas, como puede ser nitrógeno, el equipo cuenta con una cámara ambiental de ensayo ETC, mostrada en la Figura 42, que mediante procesos de

convección controlada o calefacción radiante permite mantener un control de temperatura en la atmósfera que rodea a la muestra.

En este caso, todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de aire y a una temperatura ambiente de 20 °C, por lo que no fue necesario utilizar la cámara ambiental. Si bien es cierto que el plato Peltier sí que se utilizó para la realización de ensayos de barrido de frecuencia a distintas temperaturas con el fin de analizar la influencia de este parámetro.

Para poder seguir de cerca el ensayo, el equipo cuenta con una pantalla a color, mostrada en la Figura 43, que presenta información del sistema durante el experimento en tiempo real.

Además, cuenta con un panel táctil, mostrado en la Figura 45, que permite interactuar directamente con las funciones más importantes del equipo durante el ensayo, como elevar y bajar el plato, comenzar y detener el ensayo, aumentar o reducir espacio entre otras.

El equipo está conectado a un ordenador que cuenta con el Software Trios, mediante el que se programan los ensayos y se visualizan las gráficas obtenidas, mostrado en la Figura 44.

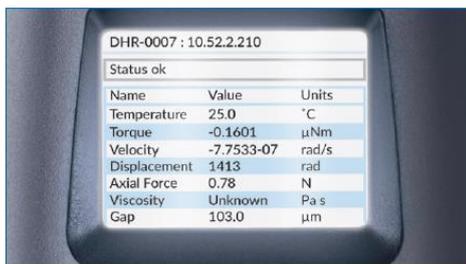


Figura 43. Pantalla display de interacción (Reómetro DHR-2 TA Instruments)



Figura 45. Panel táctil de interacción (Reómetro DHR-2 TA Instruments)

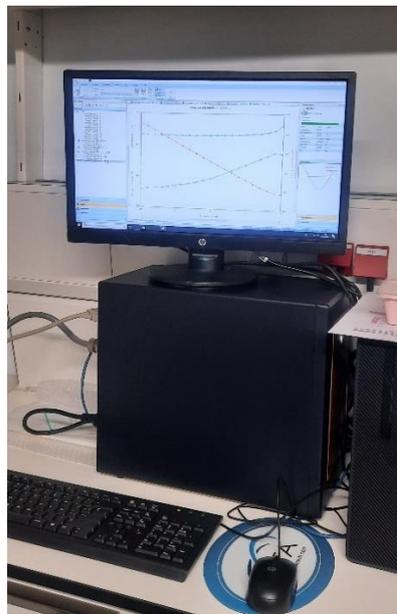


Figura 44. Software de control TRIOS (Reómetro DHR-2 TA Instruments)

### 3.3.2 Ensayos realizados

#### 3.3.2.1 Barrido de deformaciones – Torque Sweep

- Parámetros de ensayo

Se realizó un ensayo de barrido de deformaciones o Torque Sweep para cada una de las muestras preparadas.

Se aplicó un barrido de torque que varía desde los 1μN·m hasta los 10.000 μN·m, a una frecuencia constante de 1 Hz.

Todos los ensayos se realizaron a una temperatura constante de 20 °C y en atmósfera de aire.

- Objetivo del ensayo

El objetivo fundamental del ensayo es determinar el rango de esfuerzo para el que el material se encuentra dentro de la región viscoelástica lineal. Para ello, se grafican los módulos elástico y viscoso del material en función de la oscilación del torque aplicado, y se determina para qué rango el módulo se mantiene constante y su función presenta una pendiente próxima o igual a cero.

### 3.3.2.2 Barrido de frecuencias – Frequency Sweep

- Parámetros de ensayo

Se realizó un ensayo de barrido de frecuencias o Frequency Sweep para cada una de las muestras analizadas, realizando réplicas para determinar la reproducibilidad de las muestras.

Se aplicó un barrido de frecuencias que varía desde los 0,01 Hz hasta los 1.000 Hz, manteniendo un valor de torque constante de 1.000  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$  después de corroborar con el barrido de deformaciones que todas las muestras se encuentran dentro de la RVL para este valor.

Todos los ensayos se realizaron a una temperatura constante de 20 °C y en atmósfera de aire.

A mayores, con el fin de analizar el efecto de la temperatura sobre las muestras analizadas, se decidió realizar a mayores para varias muestras (HMS-151 Y HMS-301) un ensayo de barrido de frecuencias a temperaturas de 30, 35 y 40 °C.

- Objetivo del ensayo

El objetivo fundamental del ensayo es caracterizar el comportamiento viscoelástico del material para el rango de frecuencias estudiado. Para ello se grafican los módulos elástico y viscoso del material, así como el ángulo de fase en función de la frecuencia angular de ensayo.

### 3.3.2.3 Procedimiento

Los análisis de todas las muestras tanto para los barridos de deformación como para los de frecuencia se han realizado siguiendo los mismos pasos experimentales.

Se comienza con la calibración del equipo, siguiendo las instrucciones del manual del fabricante. Una vez calibrado, se procede con la programación del ensayo en el software del ordenador, donde se establecen los parámetros mecánicos para el ensayo Torque Sweep o Frequency Sweep, temperatura y atmósfera en la que se van a realizar los experimentos.

El siguiente paso consiste en la colocación de la muestra en el equipo, no requieren de ninguna adaptación geométrica previa ya que los moldes fueron diseñados teniendo en cuenta la geometría de los platos del reómetro.

La colocación de la muestra es un paso clave en la realización del ensayo, ya que de ello depende en gran medida que los resultados sean representativos. Así, se coloca la muestra en el centro del plato inferior, inmóvil, y haciendo uso del panel de control directo del equipo, se baja el plato superior hasta que éste toque de forma sutil la muestra, sin llegar a ejercer fuerza sobre ella.



*Figura 46. Vista detalle platos del reómetro (Reómetro DHR-2 TA Instruments)*

Es necesario que la muestra encaje a la perfección con el plato superior, tal y como se puede observar en la Figura 46, que es el que tiene las mismas dimensiones que ella, por lo que se realiza una inspección visual desde varios ángulos del equipo para asegurar la posición.

Una vez posicionada la muestra, se procede con el experimento, y a medida que éste avanza se pueden apreciar los movimientos que realiza el plato sobre la muestra. A su vez, en el ordenador se puede ir viendo en tiempo real la representación gráfica de los parámetros de ensayo.

Una vez que finaliza el ensayo, se levanta el plato superior haciendo uso de nuevo del panel táctil y se puede proceder con la retirada de la muestra. Si todo ha ido bien y los esfuerzos no han superado los límites de rotura de la muestra, ésta debería estar en perfectas condiciones.

### 3.4 Ensayos térmicos

#### 3.4.1 Equipo empleado

El equipo de análisis utilizado para la realización de los ensayos térmicos es un medidor simultáneo TGA-DSC, el modelo *SDT 2960 de la marca TA Instruments*, y se puede observar en la Figura 47. Su esquema básico de funcionamiento se representa en la Figura 48.



Figura 47. Analizador simultáneo SDT 2960 de la marca TA Instruments

Cuenta con un diseño de tipo horizontal y entre sus componentes más importantes se destaca el horno, situado en uno de los extremos y que es una parte esencial del equipo. Este horno está formado por una cavidad y un tubo en cuyo interior se colocan las muestras de ensayo. Este montaje permite que la degradación de las muestras no pueda afectar a la vida útil del horno, ya que su procesamiento tiene lugar dentro de la parte tubular que lo separa de la cavidad.

En el extremo del horno se puede observar una salida que funciona como un purgador de gases y que contribuye al rápido enfriamiento del horno una vez finalizados los experimentos.

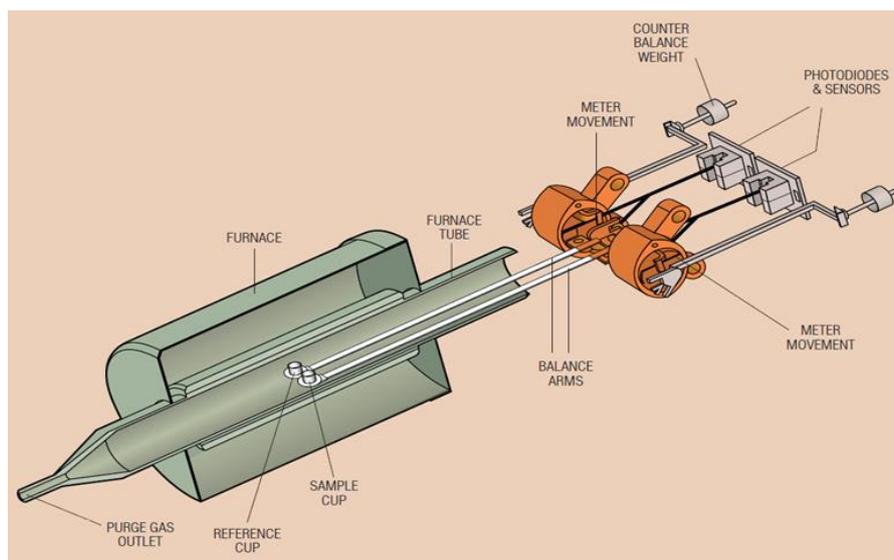


Figura 48. Esquema básico de funcionamiento del analizador simultáneo SDT 2960 de la marca TA Instruments<sup>42</sup>

En cuanto a las cápsulas, como se puede observar tanto en la Figura 48 como en la Figura 49, hay dos brazos sobre los que se depositan, uno para la cápsula con la muestra y otro para la que funcionará como referencia durante el experimento. Esta zona del equipo es móvil y cuenta con una apertura y cierre automáticos que accionan la entrada y la salida de las muestras del horno antes y después del experimento.

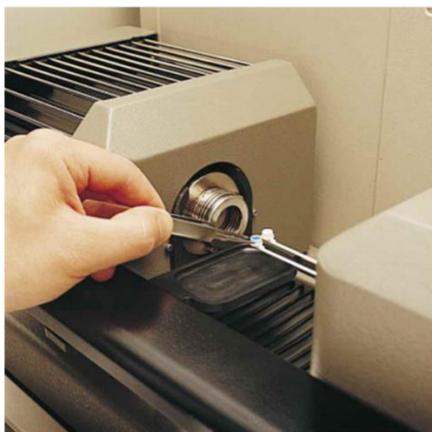


Figura 49. Cápsulas del analizador simultáneo (SDT 2960 de la marca TA Instruments)



Figura 50. Analizador simultáneo cerrado (SDT 2960 de la marca TA Instruments)

Para realizar las mediciones de flujo de calor asociadas con el método DSC, tal y como se puede observar en la Figura 51, se utilizan unos sensores de platino y unos termopares situados en los brazos donde se colocan las muestras y que permite analizar la diferencia en el flujo de calor en ambos, dando lugar así a las mediciones que permitirán construir la curva de flujo de calor.

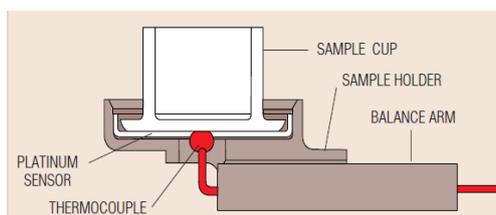


Figura 51. Mediciones del flujo de calor en los platillos (SDT 2960 de la marca TA Instruments) <sup>42</sup>

En cuanto a las mediciones de la variación del peso de la muestra, con el método TGA, se utilizan unos medidores situados al final del brazo pero que no miden directamente el peso, sino la variación de luz y su representación esquemática se puede ver en la Figura 48.

El brazo que contiene la muestra, al inicio del experimento se encuentra equilibrado en posición horizontal y cuenta con una luz infrarroja que marca esa medida. A medida que la muestra se va degradando y va perdiendo peso, este equilibrio se pierde y el brazo y, por tanto, esa luz varía su posición. En ese momento unos diodos fotosensibles detectan ese cambio en el equilibrio y mediante corriente eléctrica intentan restaurar la posición<sup>42</sup>.

Mediante un algoritmo, estas variaciones dan lugar a las medidas de variación de peso de la muestra que se obtienen como resultado final del experimento.

El equipo cuenta con una pantalla que muestra las condiciones del experimento en tiempo real, como la temperatura o el flujo de calor, tal y como se puede ver en la Figura 50. Además, está conectado a un ordenador donde programan los ensayos y se visualizan las gráficas obtenidas como resultado mediante el software *Thermal Analysis*, tal y como se puede observar en la Figura 47.

### 3.4.2 Ensayos realizados

- Parámetros de ensayo

Se realizó un ensayo simultáneo TGA-DSC para cada una de las muestras a analizar.

Se programó una rampa de temperatura desde 20 °C hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

El ensayo se realizó en atmósfera de aire y fue necesario dejar enfriar el equipo una vez que finaliza el ensayo y antes de meter una nueva muestra.

Se utilizó un caudal de gas de purga de aire, 100 mL/min.

La masa de las muestras utilizadas en el ensayo tuvo un valor de 0,12 g.

- Objetivos del ensayo

El objetivo fundamental del ensayo es analizar la estabilidad térmica de la muestra mediante la medición de parámetros como la degradación de la muestra o el flujo de calor involucrado durante el proceso.

- Procedimiento

Los análisis de todas las muestras se han realizado siguiendo los mismos pasos experimentales.

Se comienza con la calibración del equipo, siguiendo las instrucciones del manual del fabricante. Una vez calibrado, se procede con la programación del ensayo en el software del ordenador, donde se establecen los parámetros de la rampa de calentamiento y de atmósfera en la que se van a realizar los experimentos.

El siguiente paso consiste en preparar la muestra, ya que ésta ha de caber en la cápsula y, como se explicaba a lo largo del punto de ensayos térmicos, no debe pesar mucho para asegurar la fiabilidad del ensayo.

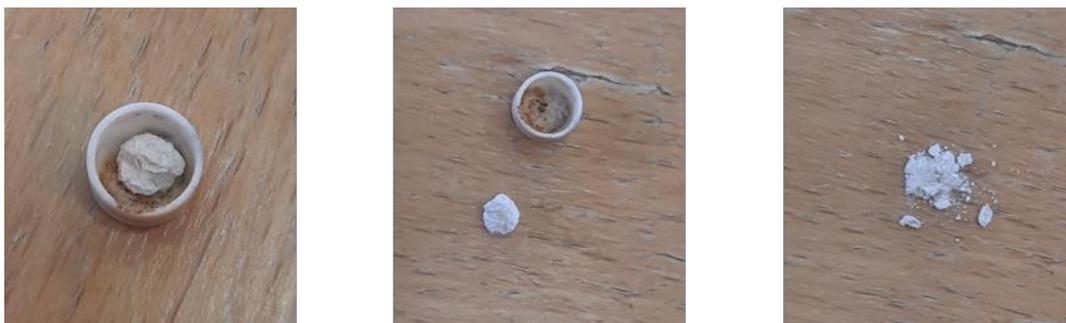
Así, teniendo en cuenta que las muestras son bastante grandes, se recorta un trozo pequeño, haciendo uso de un alicate sacabocados, ya que permite obtener una geometría que encaja perfectamente en la cápsula.

Se introduce la muestra en la cápsula, y la cápsula en el equipo junto con la cápsula de referencia que entra vacía, y se cierra el horno.

Una vez finalizada la preparación de la muestra y con el equipo programado, comienza el experimento, que se podrá seguir en tiempo real en la pantalla del ordenador.

Una vez que finaliza, se exportan las gráficas para proceder posteriormente con su análisis y se deja enfriar el equipo hasta que vuelva a una temperatura próxima a la temperatura ambiente.

En ese momento, se procede con la retirada de la cápsula y del residuo de muestra restante que ha quedado tras el análisis, y presenta el aspecto que se muestra en la Figura 52.



*Figura 52. Residuo de las muestras tras el análisis simultáneo TGA-DSC*

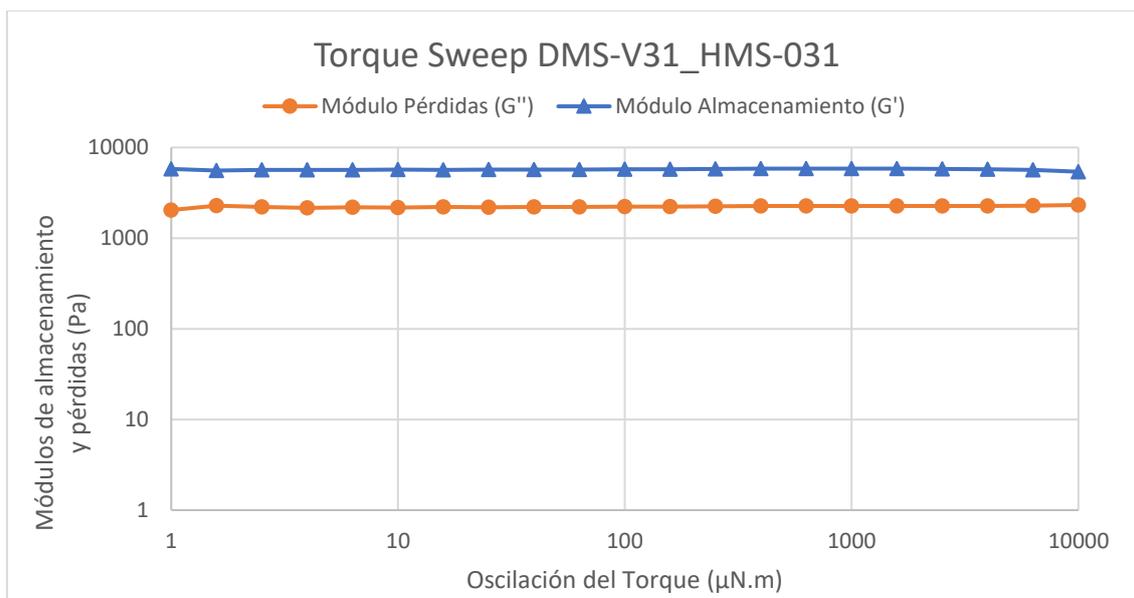
## 4 RESULTADOS

### 4.1 Ensayos reológicos

#### 4.1.1 Ensayos Torque-Sweep

##### 4.1.1.1 Muestra HMS-031

Como se puede observar, la Gráfica 1 muestra una buena representación de los datos analizados, la práctica inexistencia de ruido en las mediciones permite graficar de forma continua los datos obtenidos durante el ensayo, sin saltos ni desviaciones.



Gráfica 1. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-031

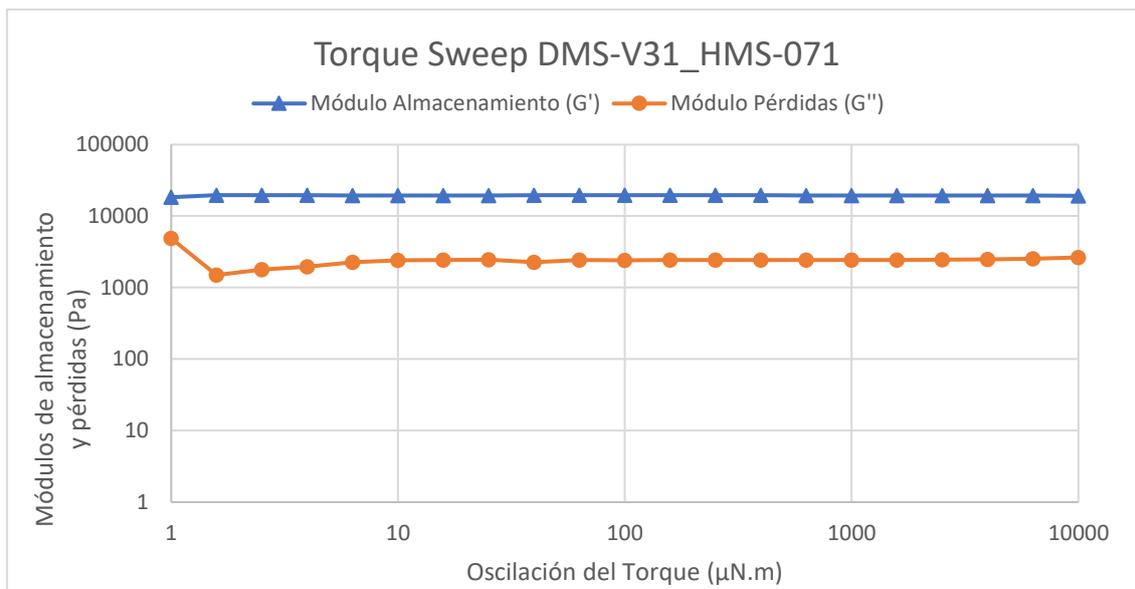
En este caso, tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdidas muestran un comportamiento lineal y plano durante todo el ensayo, lo que asegura que el material se encuentra dentro de la RVL para el rango de frecuencias de trabajo utilizado.

Si se comparan los valores de ambos módulos, presentan un valor prácticamente constante durante todo el ensayo y así lo confirma la pendiente de la curva, que es prácticamente nula. El módulo elástico con un valor medio de 5,7 KPa es superior al módulo viscoso con un valor medio de 2,2 KPa durante todo el ensayo. Esto implica que el material presenta un comportamiento estable y predominantemente elástico.

Así, teniendo en cuenta los datos obtenidos durante este ensayo, se utilizará para los ensayos dinámicos un valor de torque constante de 1.000  $\mu\text{N.m}$ , que se encuentra dentro de la RVL.

##### 4.1.1.2 Muestra HMS-071

Como se puede observar en la Gráfica 2, las medidas tomadas durante el ensayo muestran una buena representación ya que no presentan ruido ni desviaciones de los datos. Para ambos módulos se pueden graficar todos los valores de forma continua, si bien es cierto que para el módulo de pérdidas el primer dato de ensayo se escapa un poco de la tendencia que éste muestra después a lo largo del experimento. Esto se debe a que al inicio del experimento se producen desviaciones provocadas por un ratio ruido/señal elevado.



Gráfica 2. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-071

Ambos módulos presentan un comportamiento lineal y plano para el rango de frecuencias analizado, y así lo demuestran las pendientes de las curvas, que son prácticamente nulas. Este comportamiento plano del módulo elástico demuestra que el material se encuentra dentro de la RVL para el rango de frecuencias analizado.

De nuevo, el módulo de almacenamiento está por encima del módulo de pérdidas durante todo el ensayo, con un valor medio de 16,2 KPa frente a un valor de 3,5 Pa que presenta el módulo viscoso. Esto implica que el material tendrá un comportamiento predominantemente elástico.

Así, se vuelve a tomar un valor de torque base de 1.000  $\mu\text{N.m}$  para la realización de los ensayos de barrido de frecuencias que se realizarán posteriormente.

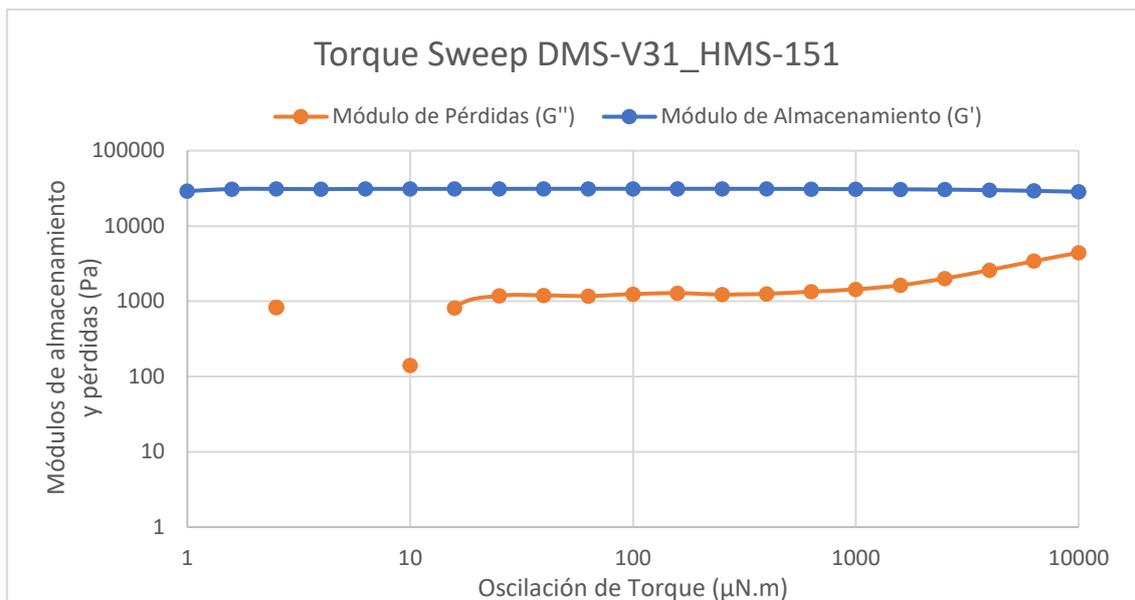
#### 4.1.1.3 Muestra HMS-151

Los datos representados en la Gráfica 3, muestran una buena representación del módulo elástico, que permiten graficarlo de forma continua para todo el rango de ensayo, pero presentan ciertas desviaciones en cuanto al módulo viscoso al inicio del experimento, con datos desviados que impiden la continuidad de la gráfica.

Los primeros instantes del ensayo son los que mayor margen de error pueden presentar debido a que durante el inicio del experimento se produce un ratio ruido/señal elevado, lo que provoca que tenga lugar un mayor error en algunas de las medidas tomadas.

Sin embargo, a medida que el experimento avanza, este ruido desaparece y se obtiene una buena representación del módulo que permite analizar su tendencia por lo que las mediciones obtenidas son válidas.

En cuanto al módulo de almacenamiento, la representación muestra una total continuidad y representan una gráfica horizontal a lo largo del experimento, con una pendiente prácticamente nula, lo que implica que el material se encuentra dentro de la RVL.



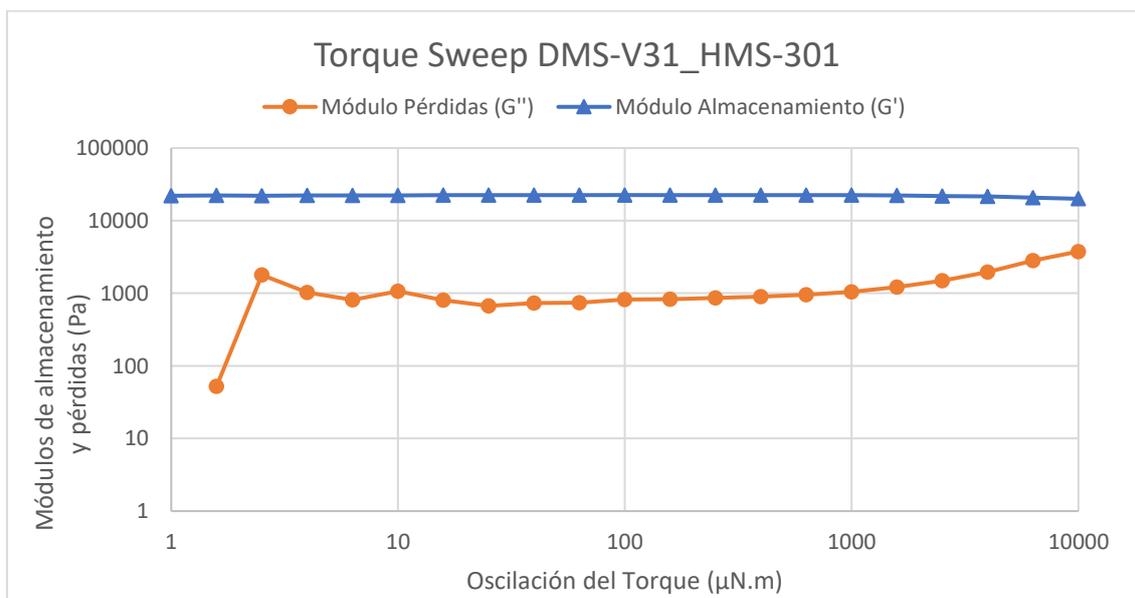
Gráfica 3. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-151

Para todo el rango de ensayo estudiado, el módulo del almacenamiento es superior al módulo de pérdidas, lo que implica un comportamiento predominantemente elástico del material. Así, el módulo elástico presenta un valor medio de 30,6 KPa frente a un valor medio de 0,8 KPa del módulo viscoso, lo que significa que el comportamiento elástico del material es más acusada que para las muestras ya analizadas.

Es por ello que, de nuevo, se decide tomar un valor del torque de 1.000  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$  para los ensayos posteriores de barrido de frecuencias, ya que éste se encuentra dentro de la RVL del material.

#### 4.1.1.4 Muestra HMS-301

Como se puede observar, la Gráfica 4 muestra una buena representación de los datos obtenidos durante el ensayo, con apenas ruido en las mediciones salvo en los primeros instantes, al igual que ha pasado en las muestras anteriores.



Gráfica 4. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-301

El módulo de pérdidas presenta un punto discordante en la primera medición a un torque bajo que puede despreciarse ya que como se explicaba para las muestras anteriores, las mediciones al inicio del experimento pueden presentar un mayor error debido al ratio ruido/señal elevado.

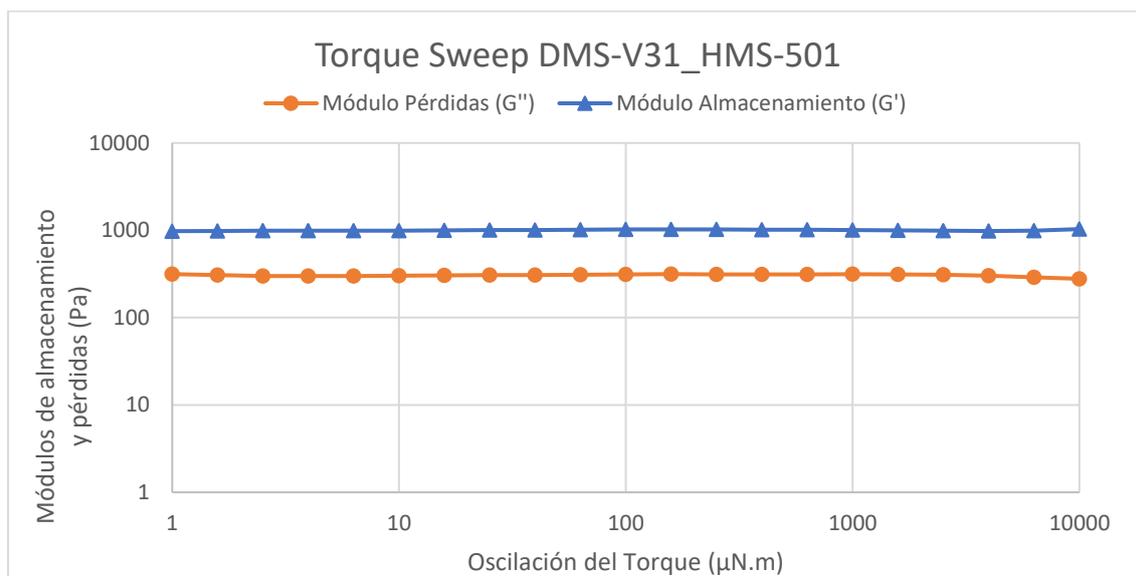
La curva que representa el módulo de almacenamiento muestra una tendencia plana a lo largo de todo el experimento. Esto indica que el material se encuentra dentro de la RVL para todo el rango estudiado.

De nuevo, el módulo de almacenamiento tiene un valor superior al del módulo de pérdidas, con un valor medio de 22,1 Pa frente a 1,2 KPa respectivamente, lo que vuelve a indicar un comportamiento predominantemente elástico del material.

Finalmente, se decide tomar un valor medio del torque de 1.000  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ , para el cual se confirma que el material trabajará dentro de la RVL.

#### 4.1.1.5 Muestra HMS-501

Como se puede observar, la Gráfica 5 muestra una representación muy buena de los datos de ensayo, la práctica inexistencia de ruido en las mediciones permite graficar de forma continua los datos obtenidos.



Gráfica 5. Ensayo Torque-Sweep para muestra HMS-501

En este caso, los módulos elástico y viscoso muestran un comportamiento plano en todo el rango de trabajo, con una pendiente prácticamente nula, lo que asegura que el material se encuentra dentro de la RVL para el rango de frecuencias analizado.

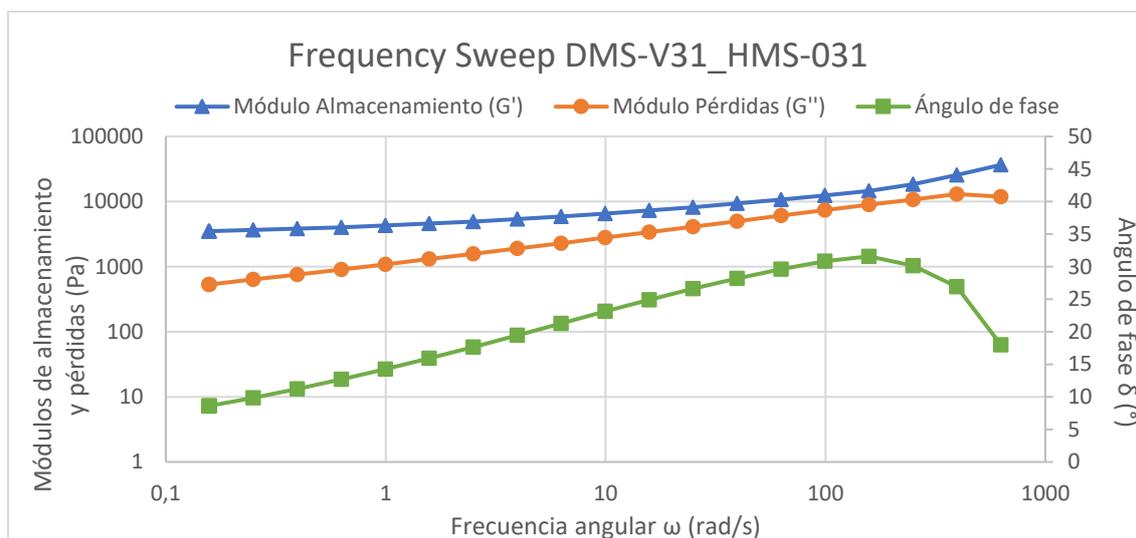
El módulo de almacenamiento vuelve a ser, al igual que para el resto de muestras, superior al módulo viscoso. Presenta un valor medio de 1,1 KPa frente a 0,31 KPa que presenta el módulo viscoso, lo que implica un comportamiento con mayor tendencia elástica que viscosa del material. Sin embargo, en este caso, ambos módulos presentan unos valores muy por debajo de los obtenidos para el resto de muestras, lo que va a influir en la caracterización del material.

Así, se vuelve a tomar un valor de torque constante de 1.000  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$  para los posteriores experimentos dinámicos, ya que este valor se encuentra dentro de la RVL.

## 4.1.2 Ensayos Frequency-Sweep

### 4.1.2.1 Muestra HMS-031

Como se puede observar en la Gráfica 6, al igual que ocurría en la Gráfica 1, en el análisis de Torque-Sweep para esta misma muestra, el módulo de almacenamiento o elástico,  $G'$ , es superior al módulo de pérdidas o viscoso,  $G''$  durante todo el ensayo, lo que implica que el material muestra un comportamiento predominantemente de sólido elástico frente al viscoso.



Gráfica 6. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-031

Sin embargo, a medida que la frecuencia aumenta, esta diferencia se hace más pequeña, lo que implica que es probable que para frecuencias de trabajo más altas, la representación de un giro que provoque que la componente viscosa del material se vuelva la predominante, con todo lo que ello implica.

Así mismo, el módulo elástico  $G'$  muestra una evolución ascendente a lo largo del ensayo a medida que aumenta la frecuencia. Para frecuencias bajas de entre 0,1 y 10 rad/s muestra una pendiente ascendente pero pequeña, sin embargo, al superar este rango de frecuencia, la pendiente se hace mucho más acusada provocando un importante aumento del valor del módulo. Éste llega a alcanzar un valor de 36,6 KPa frente a los 3,5 KPa que presenta al inicio del experimento.

Esto se traduce en una clara dependencia del módulo elástico con la frecuencia, y un aumento del comportamiento elástico del material con la frecuencia para este rango de frecuencias analizado.

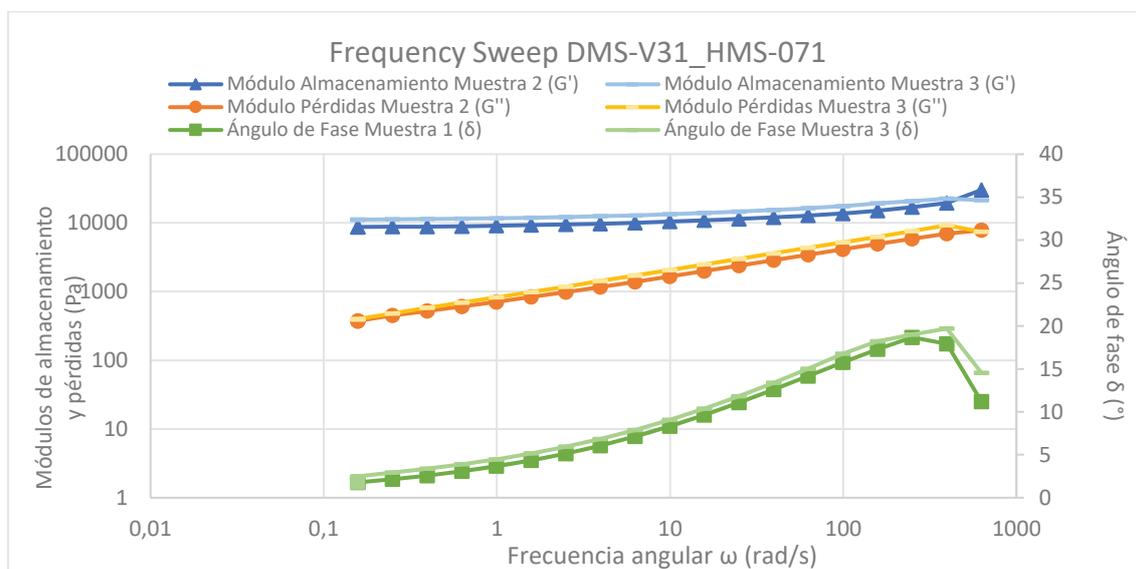
En cuanto al módulo de pérdidas o viscoso,  $G''$ , este presenta la misma tendencia que el módulo elástico, aunque con valores más pequeños, como era de esperar. Su evolución ascendente es mucho más clara ya desde el inicio del experimento, lo que muestra su dependencia con la frecuencia, y mantiene una pendiente de tipo ascendente mucho más constante a lo largo del ensayo. En este caso, el módulo parte de un valor mínimo de 0,53 KPa y llega a alcanzar un máximo de 13,06 KPa.

El ángulo de fase, cuyos valores se representan en el eje secundario, muestra también una evolución lineal y ascendente, con una pendiente que se mantiene casi constante a lo largo de todo el ensayo hasta llegar a unos valores de frecuencia de 100 rad/s donde se produce un estancamiento y posterior descenso del ángulo. En este caso, el ángulo fluctúa entre unos valores mínimo y máximo de 8,6° y 31,6° respectivamente.

El sistema muestra por tanto un ángulo de fase que se encuentra entre los 0 y los 90°, de acuerdo con el carácter viscoelástico del material. El hecho de que el ángulo de fase tenga unos valores más próximos a 0 que a 90, sumado a que el módulo elástico es predominante en la representación, se determina que el material presenta un comportamiento más tendente al de sólido elástico que al de fluido viscoso.

#### 4.1.2.2 Muestra HMS-071

La Gráfica 7 representa las mediciones obtenidas durante los ensayos con dos muestras distintas de la mezcla de HMS-071 que se realizaron como réplica del ensayo. Como se puede observar, la reproducibilidad de las mismas es muy buena, presentan una desviación prácticamente despreciable, lo que significa que los datos que se han obtenido durante el ensayo suponen una buena caracterización del material de trabajo.



Gráfica 7. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-071

Siguiendo la misma tendencia que la que se representó en la Gráfica 2, el módulo elástico  $G'$  tiene unos valores superiores al módulo viscoso durante todo el experimento, marcando el comportamiento del material, que tiende más al de sólido elástico que al de un fluido viscoso.

Sin embargo, analizando la tendencia de ambos, a medida que aumenta la frecuencia, la diferencia entre ellos se reduce. Si se continuase el experimento para unos mayores valores de frecuencia, es probable que el material cambiase su tendencia elástica por una predominante viscosa, que se vería reflejado por un intercambio entre ambos módulos, haciéndose  $G''$  mayor que  $G'$ .

Si se analiza el módulo de almacenamiento o elástico,  $G'$ , éste muestra una evolución lineal y muy plana, es decir, con una pendiente casi nula, durante las primeras mediciones del ensayo, para un rango de frecuencias de entre 0,1 y 60 rad/s aproximadamente.

Sin embargo, a medida que aumenta la frecuencia angular por encima de 60 rad/s la tendencia de la curva cambia y muestra un ascenso que, a medida que va aumentando la frecuencia, se va haciendo mucho más claro y que sería más visible si el experimento se continuase por encima de los 1.000 rad/s.

En el primer tramo del experimento, hasta los aproximadamente 60 rad/s, el módulo  $G'$  se mueve entre un mínimo y un máximo de 8,7 KPa y 12,4 KPa. Sin embargo, después de superar esa barrera de frecuencia, el módulo llega a alcanzar un valor máximo de 30,2 KPa. Esto muestra una clara dependencia del módulo elástico con la frecuencia.

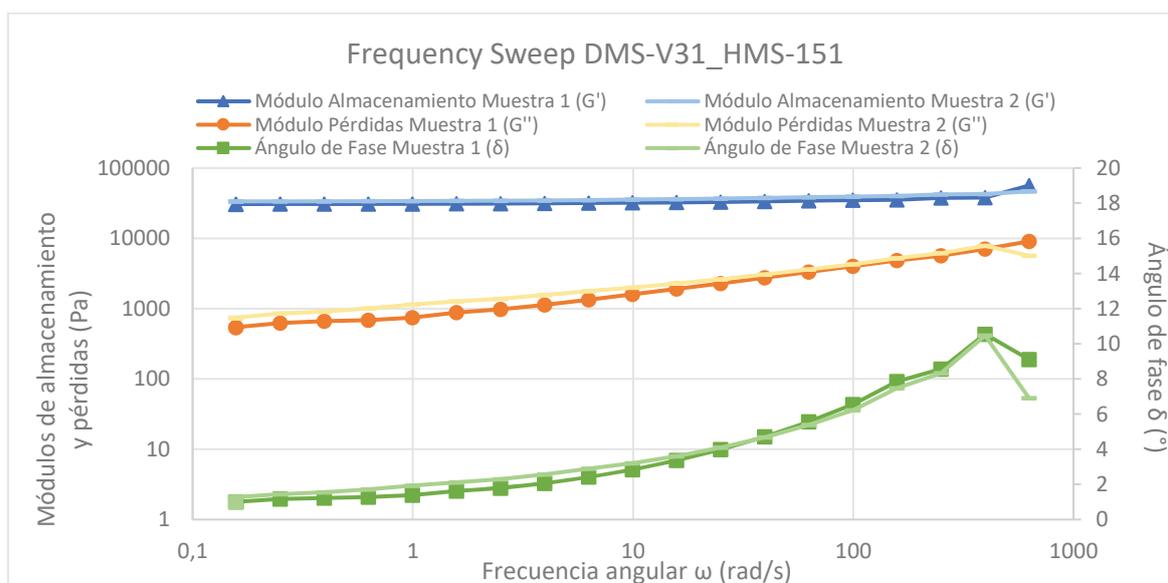
En cuanto al módulo de pérdidas o viscoso,  $G''$ , este presenta, a diferencia de  $G'$ , una tendencia ascendente ya desde el inicio del experimento, mostrando una pendiente positiva que se puede considerar prácticamente lineal y constante, traduciéndose en una dependencia de  $G''$  con la frecuencia de ensayo. En este caso, el módulo parte de un valor mínimo de 0,37 KPa y llega a alcanzar un máximo de 7,8 KPa.

El ángulo de fase, cuyos valores se representan en el eje secundario, muestra también una evolución lineal y ascendente, con una pendiente que se mantiene casi constante a lo largo de todo el ensayo, en línea con el módulo  $G''$ , hasta llegar a unos valores de frecuencia de 100 rad/s donde se produce un estancamiento y posterior descenso del ángulo, al igual que ocurría con la muestra anterior HMS-031.

En este caso, el ángulo fluctúa entre unos valores mínimo y máximo de  $2,4^\circ$  y  $19,7^\circ$  respectivamente, por lo que se confirma el comportamiento viscoelástico del material, que, teniendo en cuenta los valores del ángulo y del módulo  $G'$ , presenta un comportamiento más tendente al de sólido elástico que al de fluido viscoso, así como una clara dependencia de su comportamiento con la frecuencia.

#### 4.1.2.3 Muestra HMS-151

En la Gráfica 8, se muestra la representación de las mediciones obtenidas durante los ensayos con dos muestras distintas de la mezcla de HMS-151 para replicarlas, y como se puede observar, la reproducibilidad de las mismas es prácticamente perfecta. La desviación es prácticamente inexistente, sobre todo para los valores del módulo elástico, lo que significa que los datos que se han obtenido durante el ensayo suponen una buena caracterización del material.



Gráfica 8. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-151

Como es de esperar, al igual que la información mostrada en la Gráfica 3, el módulo elástico  $G'$  es superior al módulo viscoso  $G''$  durante todo el rango de frecuencias del

experimento, lo que supone que el comportamiento del material tiende al de sólido elástico.

Si bien es cierto que en las gráficas anteriores se viene observando que a medida que aumenta la frecuencia, la diferencia entre ambos módulos se hace más pequeña, esta tendencia resulta mucho menos evidente en esta gráfica, por lo que aquí, es obvio que la componente elástica es la predominante para un rango de frecuencias más amplio.

Si se analiza el módulo de almacenamiento o elástico,  $G'$ , éste muestra una tendencia plana a lo largo de todo el experimento, es decir, presenta una pendiente casi nula, que provoca una desviación pequeña entre el máximo y el mínimo del módulo a lo largo del ensayo.

Sin embargo, cuando el ensayo se encuentra muy próximo a valores de frecuencia de 1.000 rad/s, el último punto representado muestra el comienzo de una probable tendencia ascendente del módulo, que se hará más visible si se continúa el experimento más allá del rango de frecuencias utilizado.

Así, el módulo sigue mostrando una cierta dependencia con la frecuencia aunque mucho menor que para las muestras anteriores en el intervalo analizado, y así lo demuestran los valores que éste alcanza durante el ensayo.

Descartando el último punto representado en el gráfico, el módulo alcanza durante el ensayo unos valores mínimo y máximo de 30,6 KPa y 38,0 KPa, lo que demuestra que efectivamente éste apenas varía a lo largo de todo el experimento, reduciendo así su dependencia con la frecuencia. El punto discordante, supone un valor de 56,3 KPa para el módulo, lo que demuestra que a medida que aumente la frecuencia a partir del máximo graficado, el módulo experimentará un ascenso importante y por tanto la dependencia con la frecuencia aumentará.

En cuanto al módulo de pérdidas o viscoso,  $G''$ , éste presenta, al igual que se viene observando con el resto de muestras analizadas, una tendencia ascendente ya desde el inicio del experimento. Cuenta con una pendiente positiva que se puede considerar prácticamente constante con la evolución de la frecuencia angular. En este caso, el módulo parte de un valor mínimo de 0,53 KPa y alcanza un máximo de 9,03 KPa.

Por tanto, el módulo viscoso muestra una dependencia con la frecuencia que es mayor que la que tiene el módulo elástico.

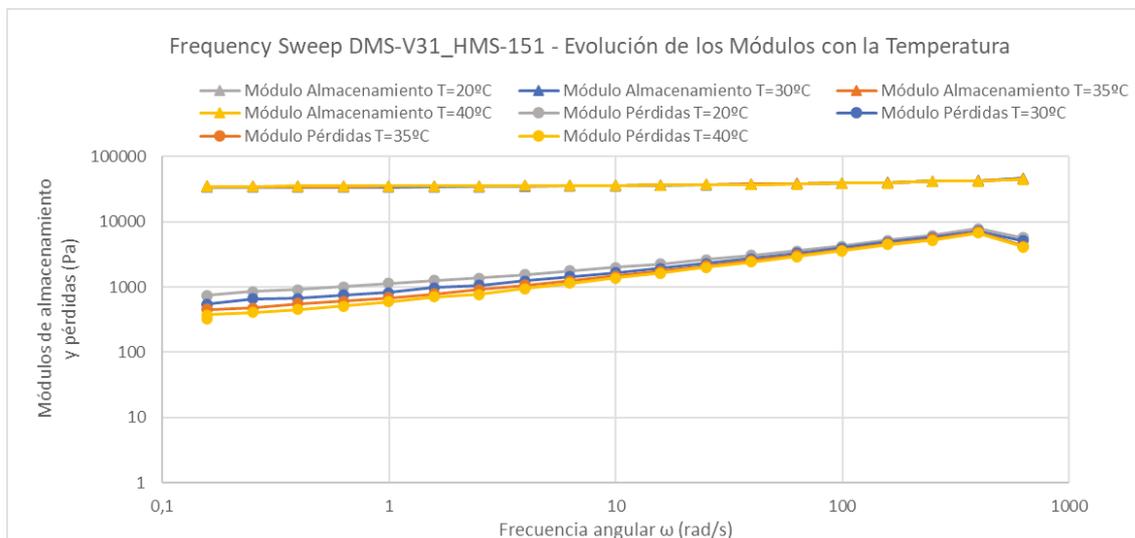
El ángulo de fase, cuyos valores se representan en el eje secundario, muestra también una evolución ascendente pero que comienza a ser representativa de la mitad del ensayo en adelante, cuando la frecuencia se encuentra alrededor de 10 rad/s. A partir de ahí, la tendencia de la curva comienza un ascenso más marcado, aumentando su pendiente. En este caso, el ángulo fluctúa entre unos valores mínimo y máximo de  $1^\circ$  y  $10,5^\circ$  respectivamente.

De nuevo, el valor del ángulo de fase muestra claro que nos encontramos ante un material viscoelástico, sin embargo, a diferencia de lo que ocurría para las muestras anteriores, en este caso el material presenta una mayor tendencia hacia el comportamiento de sólido elástico ideal que el resto, ya que el ángulo de fase se encuentra mucho más próximo a  $0^\circ$ .

- Análisis del efecto de la temperatura

Para poder evaluar el impacto que tiene la temperatura sobre las propiedades mecánicas del material, se realizó una reproducción del ensayo Frequency Sweep para varias temperaturas.

Así, la Gráfica 9 muestra la evolución de los módulos elástico y viscoso con respecto a la temperatura, para temperaturas de ensayo de 20, 30, 35 y 40 °C respectivamente. Como se puede observar, el módulo elástico  $G'$  muestra prácticamente el mismo valor para las 4 temperaturas analizadas, de tal forma que las 4 líneas de tendencia se encuentran solapadas entre sí.



Gráfica 9. Análisis comparativo de la evolución del módulo elástico y del módulo viscoso con la temperatura para la muestra HMS-151

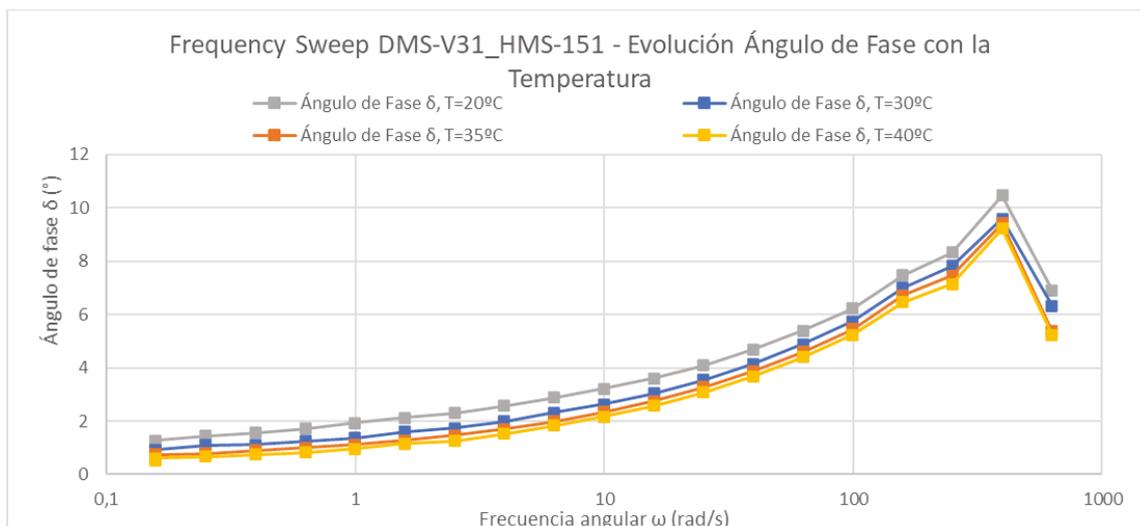
Para este pequeño rango de temperaturas estudiado, el módulo apenas sufre variación y por tanto el comportamiento del material seguirá siendo exactamente el mismo a las distintas temperaturas analizadas, así a bajas temperaturas el módulo  $G'$  muestra una clara independencia de la temperatura.

Esto implica que el material estudiado mantiene un comportamiento elástico muy significativo en el intervalo de temperaturas de estudio, lo que significa, como se verá más adelante en el análisis térmico del material, que el material mantendrá su estabilidad física a largo plazo.<sup>43</sup>

En cuanto al módulo de pérdidas, éste sí que muestra una cierta dependencia con la temperatura a frecuencias bajas de ensayo, donde el efecto de la evolución de la temperatura sobre él es mayor y se va reduciendo a medida que aumenta la frecuencia.

Así, a frecuencias bajas del experimento, el módulo  $G''$  disminuye a medida que aumenta la temperatura, obteniendo el máximo a 20 °C y el mínimo a 40 °C, lo que significa que el carácter viscoso del material disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo que se corresponde con la bibliografía consultada.

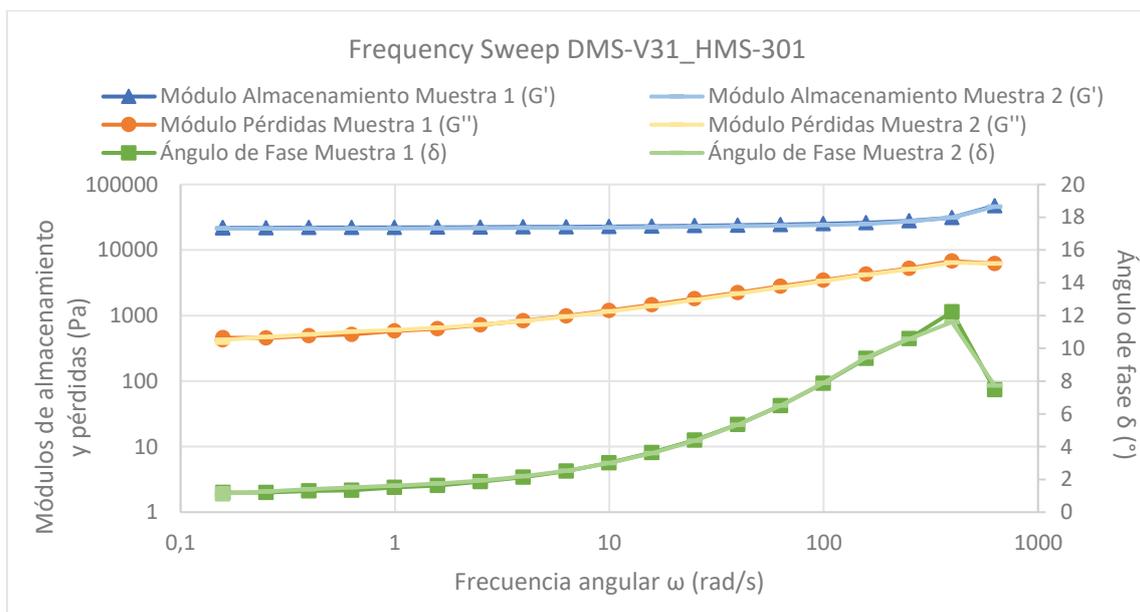
En la Gráfica 10 se muestra la evolución del ángulo de fase con la temperatura y muestra una cierta dependencia con ella para el rango analizado. El ángulo disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo que implica, tal y como se comentaba para la gráfica anterior, que el comportamiento elástico del material se hace un poco más acusado a medida que aumenta la temperatura, siempre dentro del pequeño rango analizado.



Gráfica 10. Análisis comparativo de la evolución del ángulo de fase con la temperatura para la muestra HMS-151

#### 4.1.2.4 Muestra HMS-301

En la Gráfica 11 se muestra la representación de los valores obtenidos durante los ensayos en el reómetro para dos muestras distintas de la mezcla HMS-301, y como se puede observar, la reproducibilidad de las mismas es prácticamente perfecta, con una desviación nula para los tres parámetros de estudio,  $G'$ ,  $G''$  y  $\delta$ .



Gráfica 11. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-301

El módulo elástico,  $G'$ , está por encima del módulo viscoso,  $G''$ , durante todo el experimento, a pesar de que la diferencia entre ambos se reduce con el aumento de la frecuencia. Esto significa que el material tiene un comportamiento más próximo al de sólido elástico que al de fluido viscoso.

Si se analiza el módulo de almacenamiento o elástico,  $G'$ , éste muestra una tendencia prácticamente plana a lo largo de todo el experimento, con una pendiente casi nula que provoca la diferencia entre los valores máximo y mínimo que alcanza sea muy pequeña.

Sin embargo, al igual que ocurría con la muestra anterior, HMS-151, cuando se ensaya la muestra para valores de frecuencia altos, el módulo experimenta un pequeño aumento que se traduce en que la pendiente de la curva comienza a aumentar.

Esto ocurre cuando la frecuencia comienza a acercarse a un valor de 1000 rad/s y sigue aumentando, por lo que para los experimentos realizados no se aprecia claramente, pero sí se puede prever la tendencia que es probable que vaya a mostrar.

El último punto representado en el gráfico, para el que comenzaría el ascenso de la curva, tiene un valor de 47,5 KPa. Por lo que, si se desprecia como valor máximo este último punto, a lo largo del experimento el módulo  $G'$  alcanza unos valores representativos mínimo y máximo de 21,8 KPa y 31,3 KPa, lo que demuestra que efectivamente éste apenas varía a lo largo de todo el experimento.

Esto significa que la dependencia del módulo elástico con la frecuencia es mucho menor que para las muestras anteriores, por lo que el comportamiento del material se ve menos afectado por este parámetro.

En cuanto al módulo de pérdidas o viscoso,  $G''$ , éste presenta, al igual que se viene observando con el resto de muestras analizadas, aunque quizás de una forma más leve, una tendencia ascendente y constante ya desde el inicio del experimento. Sin embargo, se observa que se hace más acusada cuando se sobrepasa un valor de frecuencia de 10 rad/s. En este caso, el módulo parte de un valor mínimo de 0,42 KPa y alcanza un máximo de 6,8 KPa.

De nuevo, como ocurría con el resto de muestras, el módulo viscoso sigue teniendo una mayor dependencia de la frecuencia de ensayo que el módulo elástico, aunque se ha reducido con respecto al resto de muestras.

El ángulo de fase, cuyos valores se representan en el eje secundario, muestra también una evolución ascendente pero que se vuelve mucho más acusada de la mitad del ensayo en adelante, al igual que ocurrió con el módulo  $G''$ , cuando la frecuencia se encuentra alrededor de 10 rad/s.

A partir de ahí, la tendencia de la curva comienza un ascenso mucho más marcado, aumentando su pendiente de forma muy clara, mucho más que lo que se observa en  $G''$ . En este caso, el ángulo fluctúa entre unos valores mínimo y máximo de  $1,1^\circ$  y  $12,2^\circ$  respectivamente.

De nuevo, estos valores del ángulo de fase, confirman el comportamiento viscoelástico del material, que, sumado a los valores de  $G'$  y  $G''$ , confirman una tendencia clara hacia el comportamiento de sólido elástico. Además, en esta muestra, la dependencia con la frecuencia se ha visto claramente reducida con respecto a las anteriores.

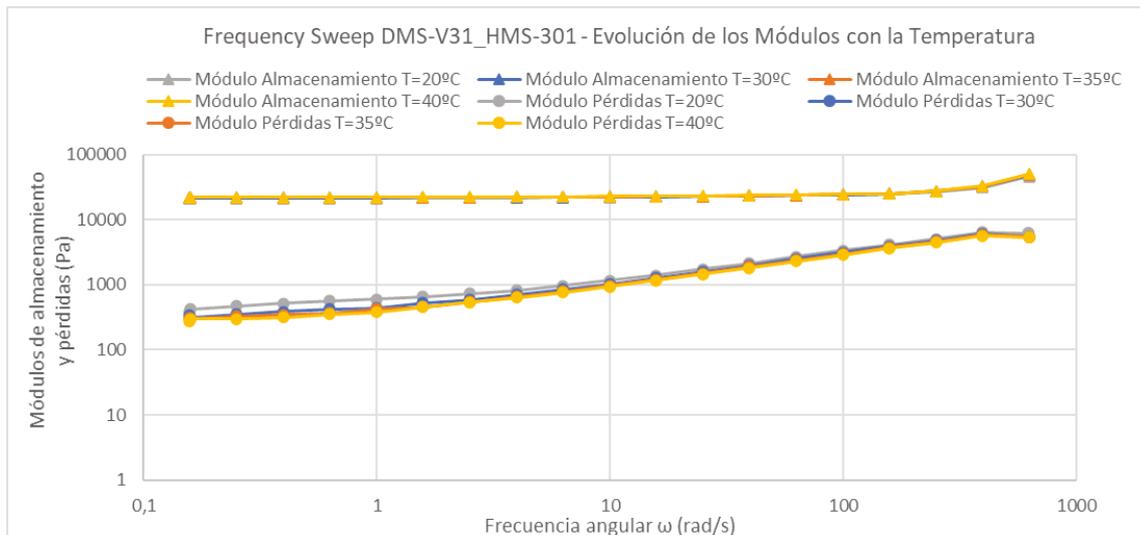
- Análisis del efecto de la temperatura

Al igual que con la muestra anterior, para ésta se llevó a cabo un análisis de cómo afecta la temperatura sobre las propiedades del material. La Gráfica 12 muestra la evolución de los módulos elástico y viscoso con la temperatura, mientras que la Gráfica 13 muestra la evolución del ángulo de fase.

Al igual que ocurría con la muestra anterior, el módulo elástico apenas presenta dependencia con la temperatura, y muestra el mismo valor a lo largo del ensayo, lo que significa que el material mantiene un comportamiento elástico para el rango de temperaturas analizadas, lo que favorece su estabilidad a largo plazo<sup>43</sup>.

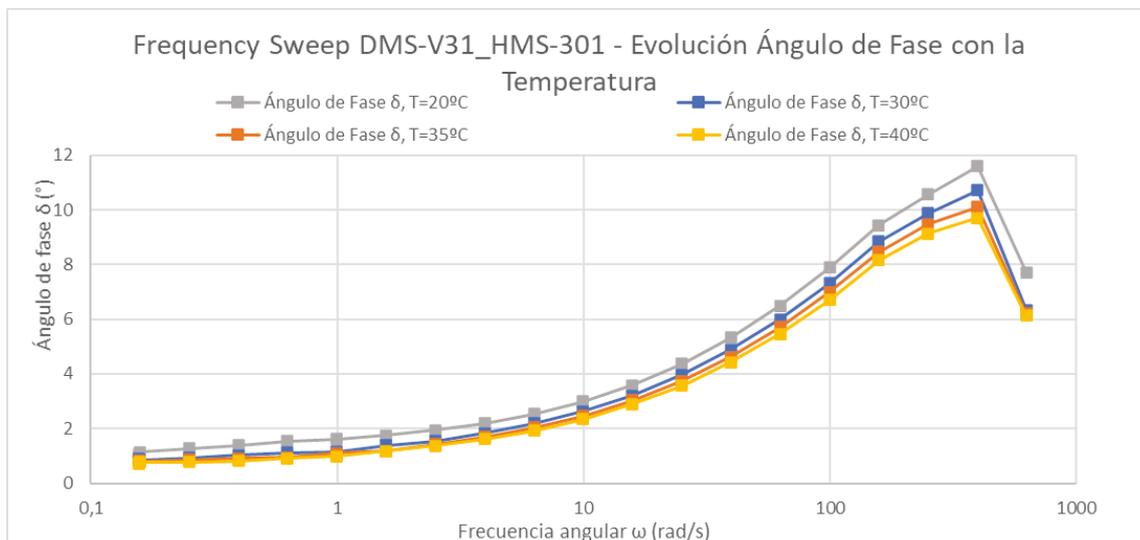
En cambio, el módulo viscoso muestra una dependencia de la temperatura mucho menor incluso a frecuencias bajas, donde el máximo valor se obtiene para una

temperatura de 20 °C, pero a medida que ésta aumenta, el valor se mantiene prácticamente constante. Esto corrobora que el carácter elástico del material se mantiene.



Gráfica 12. Análisis comparativo de la evolución de los módulos elástico y viscoso con la temperatura para la muestra HMS-301

En cuanto al ángulo de fase, la Gráfica 13 muestra una dependencia con la temperatura muy similar a la que se obtuvo para la muestra HMS-151. El material mantiene predominantemente su comportamiento elástico, haciéndose más acusado a medida que aumenta la temperatura, tal y como era de esperar para el rango de temperaturas estudiado.

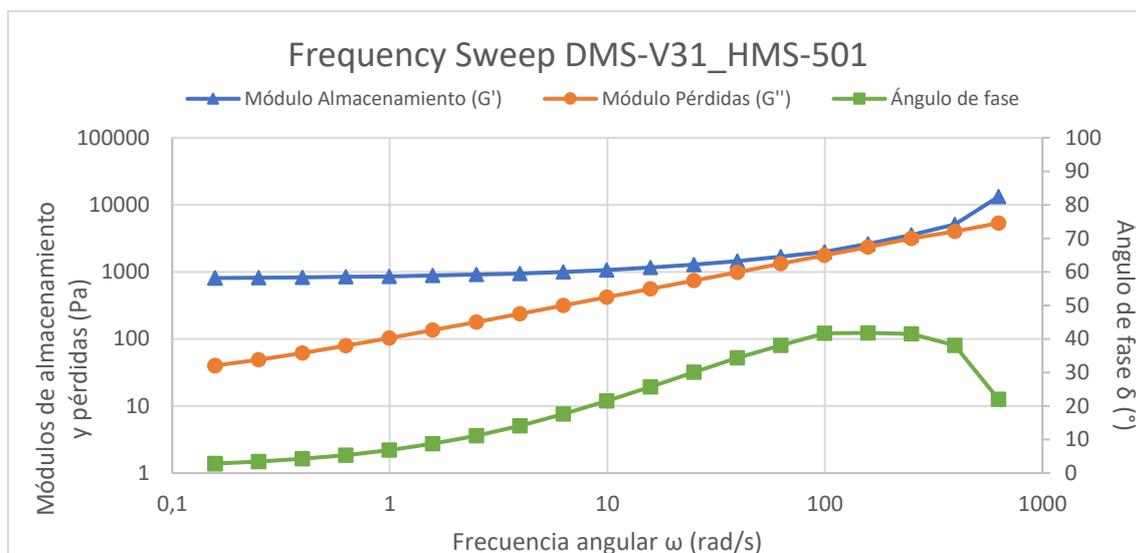


Gráfica 13. Análisis comparativo de la evolución del ángulo de fase con la temperatura para la muestra HMS-301

#### 4.1.2.5 Muestra HMS-501

Como se puede observar en la Gráfica 14, el módulo de almacenamiento o elástico,  $G'$ , muestra una evolución ascendente a lo largo del ensayo, que se hace más acusada para frecuencias angulares superiores a 10 rad/s. Para frecuencias bajas de entre 0,1 y 10 rad/s muestra una pendiente pequeña, que puede ser imperceptible dependiendo de

la representación de los datos, pero al superar este rango de frecuencia, la pendiente se hace mucho más acusada provocando un importante aumento del valor del módulo.



Gráfica 14. Ensayo Frequency-Sweep para muestra HMS-501

En este caso, el módulo en general varía entre unos valores mínimo y máximo de 0,81 KPa y 13,2 KPa respectivamente durante todo el experimento. Pero si se analiza el primer tramo de frecuencias hasta los 10 rad/s donde la tendencia muestra el cambio significativo, el máximo que alcanza el módulo  $G'$  tiene un valor de 1,07 KPa frente al mínimo de 0,81 KPa, lo que demuestra que la pendiente al inicio es casi nula.

Esto se traduce en que la muestra presenta una clara dependencia con la frecuencia que irá en aumento.

En cuanto al módulo de pérdidas o viscoso,  $G''$ , este presenta una tendencia lineal y ascendente durante todo el experimento, manteniendo una pendiente constante. En este caso, el módulo parte de un valor mínimo de 0,04 KPa y llega a alcanzar un máximo de 5,3 KPa que no llega a superar los valores del módulo elástico pero se le acerca mucho.

Como se puede observar en la Gráfica 14, el módulo elástico  $G'$  se encuentra por encima del módulo viscoso  $G''$  durante todo el experimento, si bien es cierto que la diferencia entre ambos es pequeña y llega a ser casi nula a altas frecuencias. Para un valor de 100 rad/s, ambos módulos llegan casi a solaparse.

Esto quiere decir, que el comportamiento del material tiene una tendencia hacia el de sólido elástico sin embargo, a medida que aumenta la frecuencia, debido a la dependencia que presenta con ella, su comportamiento va cambiando, adquiriendo una mayor importancia la parte viscosa del mismo.

El ángulo de fase, cuyos valores se representan en el eje secundario, muestra también una evolución ascendente pero no constante a lo largo del ensayo. A frecuencias por debajo de 1 rad/s la curva muestra una evolución ascendente pero con una pendiente pequeña, a partir de aquí, y hasta que alcanza frecuencias de 100 rad/s experimenta un fuerte aumento donde la curva representa un claro ascenso lineal y con una pendiente acusada. El punto máximo se alcanza para el mismo valor de frecuencia en el que los módulos elástico y viscoso se acercan hasta casi tocarse. Finalmente, una vez sobrepasado el rango de 100 rad/s, la curva se estabiliza para volver a bajar a medida que aumenta la frecuencia.

En este caso, el ángulo fluctúa entre unos valores mínimo y máximo de  $2,8^\circ$  y  $41,8^\circ$  respectivamente. Estos valores del ángulo de fase son los más grandes de todas las muestras analizadas, seguidos por los mostrados en la Gráfica 6, para la muestra HMS-031.

Estos valores indican que el ángulo de fase se encuentra muy alejado del valor de  $0^\circ$ , lo que sumado al comportamiento de  $G'$  y  $G''$ , indican que el comportamiento del material, si bien sigue aproximándose al de sólido elástico, tiene una componente viscosa que está jugando un papel importante para el rango de frecuencias analizado.

## 4.2 Ensayos Simultáneos TGA-DSC

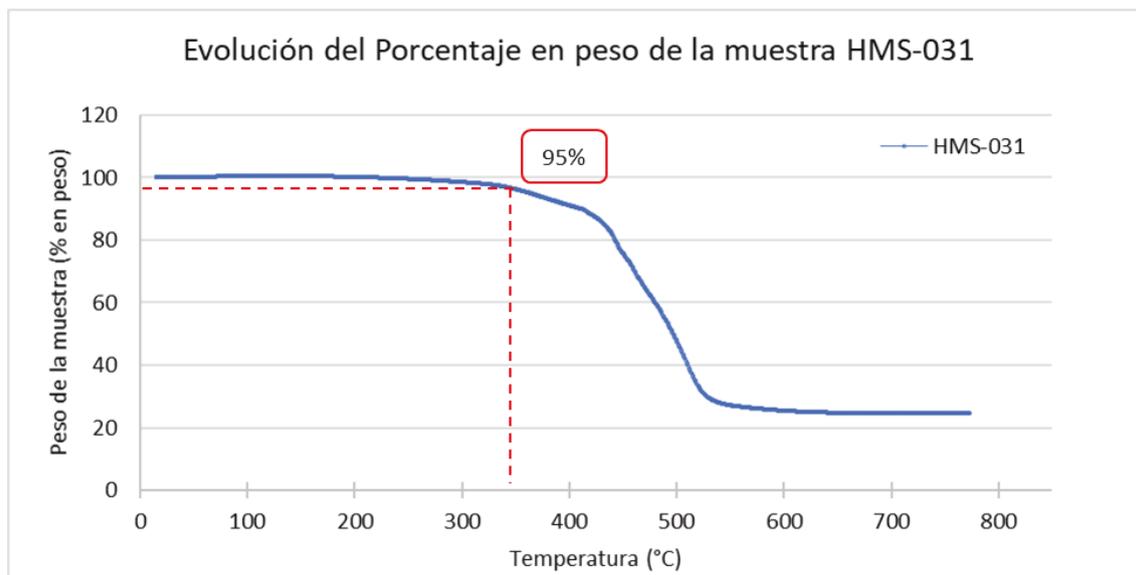
A continuación, se representará para cada una de las muestras analizadas, 2 gráficas que representan su comportamiento frente a la temperatura mediante el análisis de varios parámetros.

La primera consiste en una gráfica que muestra un análisis TGA, en la que se representa la variación del peso de la muestra, representado mediante porcentaje en peso (% en peso) a medida que avanza la temperatura durante el ensayo.

La segunda consiste en una gráfica que muestra un análisis DSC, en la que se representa el flujo de calor que se pone en juego durante el experimento en función de la temperatura.

### 4.2.1 Muestra HMS-031

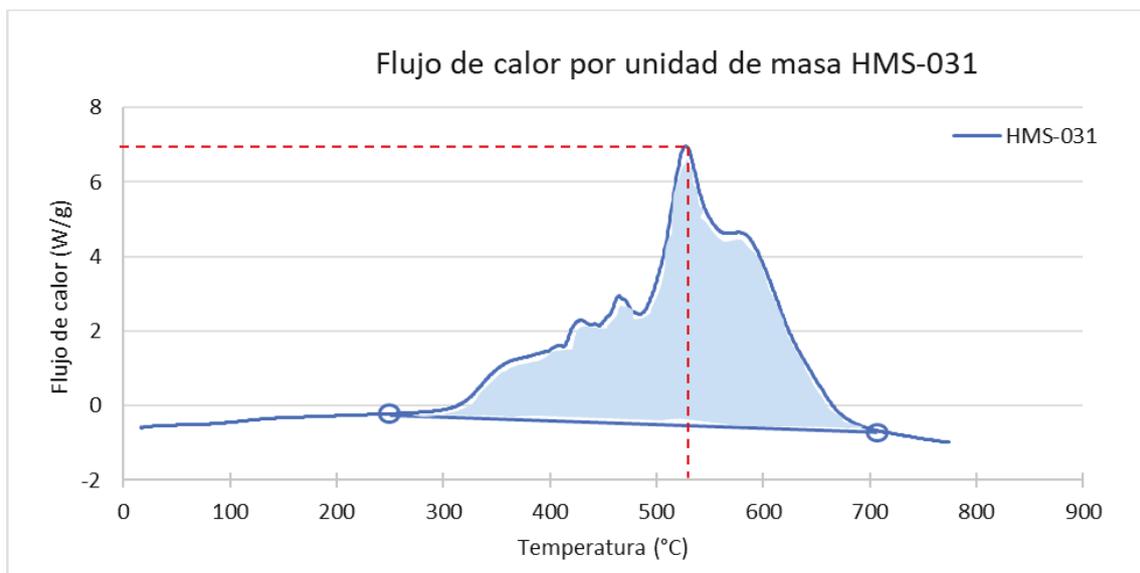
En la Gráfica 15 se puede observar que para temperaturas de hasta 300 °C la muestra no pierde prácticamente nada de peso. Esto significa que no tiene nada de humedad, ya que, de lo contrario, al alcanzar temperaturas alrededor de los 100 °C la muestra experimentaría una reducción en su peso debido a la evaporación que sufre el agua a esta temperatura.



Gráfica 15. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS-031

La pérdida del 5 % en peso de la muestra se produce cuando se alcanza una temperatura de 362 °C, a partir de la cual la muestra sigue degradándose hasta alcanzar los 550 °C, momento en el que el peso se mantiene constante. El residuo que queda tras el ensayo supone el 24 % del peso inicial de la muestra.

Dado que hasta que se alcanzan los 350 °C la muestra no se considera como degradada, la muestra presenta una buena resistencia frente a la temperatura, algo muy útil en determinadas aplicaciones.



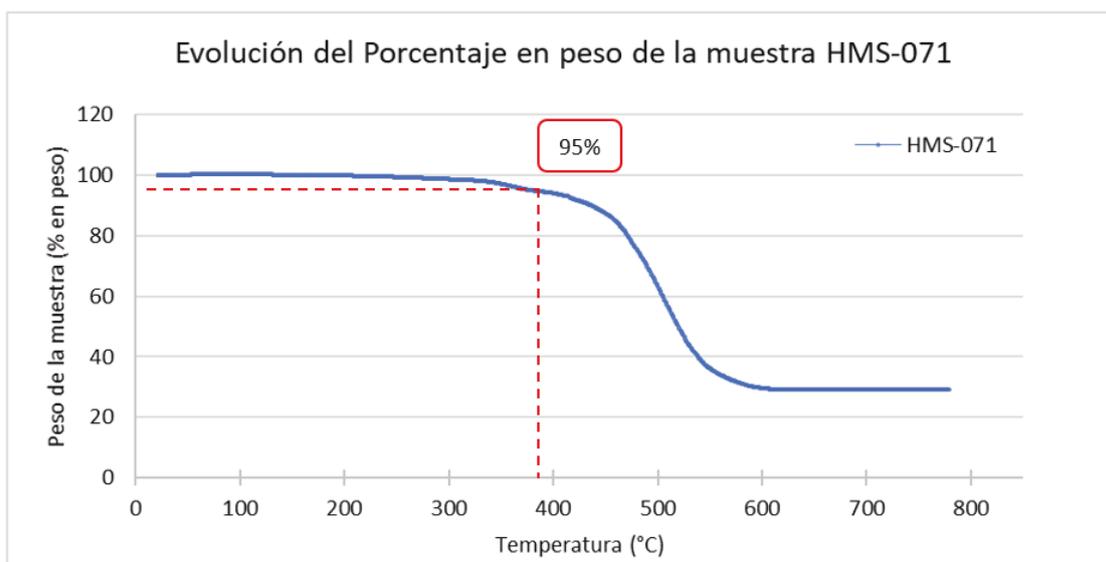
Gráfica 16. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-031

En la Gráfica 16 se representa el flujo de calor puesto en juego durante el ensayo, y se puede observar que el pico máximo que se pone en juego se alcanza cuando el experimento se encuentra a 527 °C y tiene un valor de 6,9 W/g.

El área coloreada representa el flujo de calor total puesto en juego durante el ensayo, este valor se puede calcular como la integral del área bajo la curva, y tiene un valor total de 3.323,4 J/g.

#### 4.2.2 Muestra HMS-071

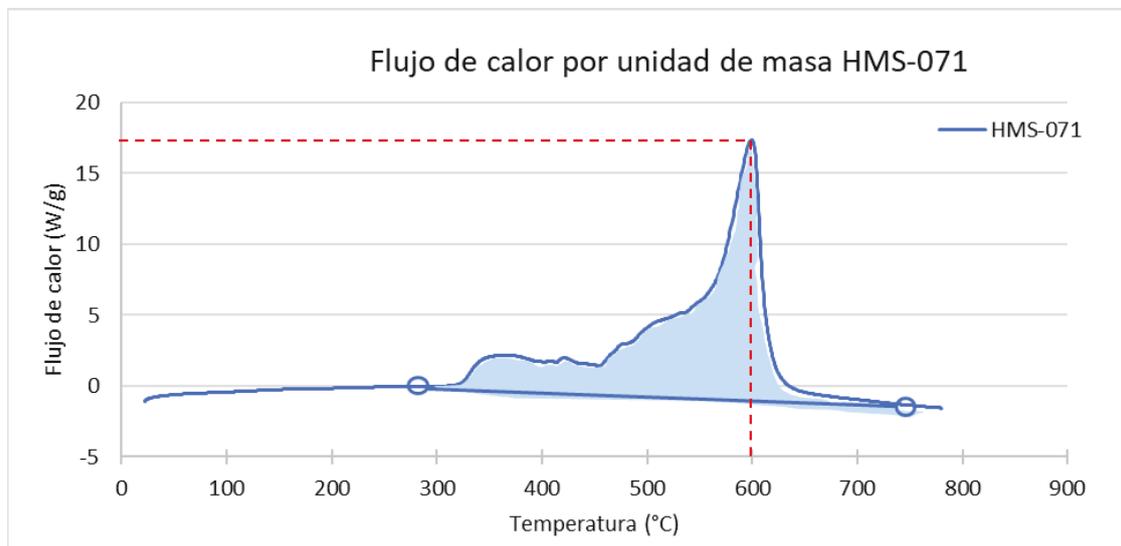
En la Gráfica 17 se puede observar que de nuevo, para temperaturas de hasta 300 °C la muestra no sufre una reducción de peso, lo que significa que no contiene humedad.



Gráfica 17. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS- 071

A partir de los 600 °C y en adelante hasta el final del ensayo, el peso de la muestra se mantiene totalmente constante, por lo que es suficiente llevar el ensayo hasta los 800 °C.

La pérdida del 5 % en peso de la muestra se alcanza a 376 °C y el residuo que queda tras finalizar el ensayo, supone un 29 % del peso inicial de la muestra. Esto significa que mantiene una buena estabilidad frente a la temperatura.



Gráfica 18. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-071

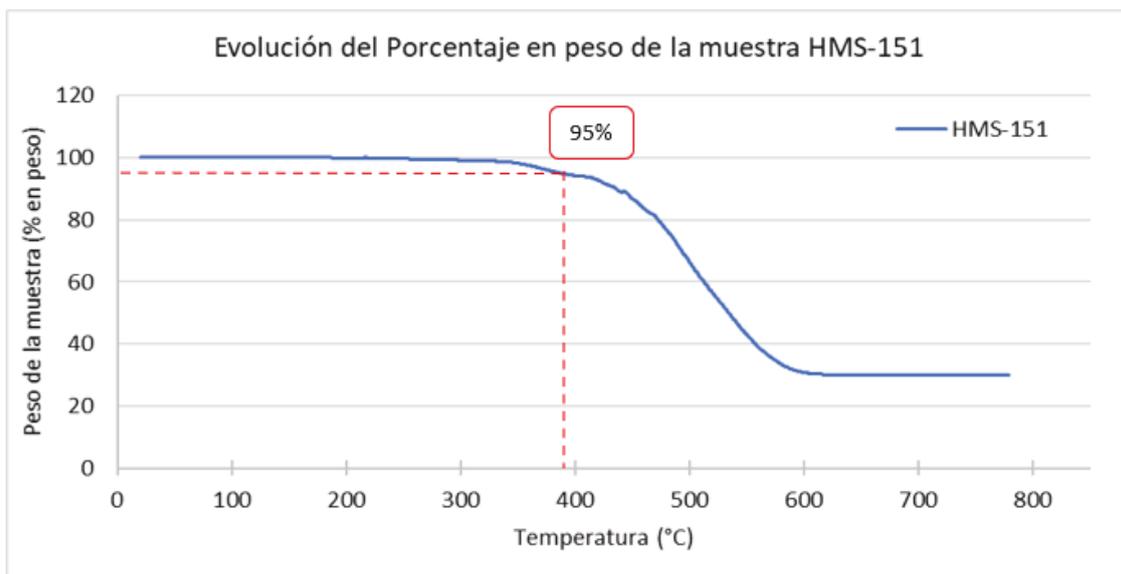
En la Gráfica 18 se observa que el pico máximo del flujo de calor que se pone en juego se alcanza cuando el experimento se encuentra a 600 °C y tiene un valor de 17,3 W/g.

Si se analiza el flujo de calor total que se pone en juego, determinando mediante una integral el área coloreada bajo la curva, éste tiene un valor total de 3.537,4 J/g, ligeramente superior al de la muestra anterior analizada, lo que implica que la estructura será más fuerte estable térmicamente.

### 4.2.3 Muestra HMS-151

En la misma línea que la gráfica anterior, la Gráfica 19 muestra un peso de la muestra estable hasta sobrepasados los 300 °C, por lo que el contenido de humedad es nulo. En este caso, la estabilización de la curva, es decir, el punto en el que la muestra deja de perder peso se encuentra un poco más adelante, a 650 °C.

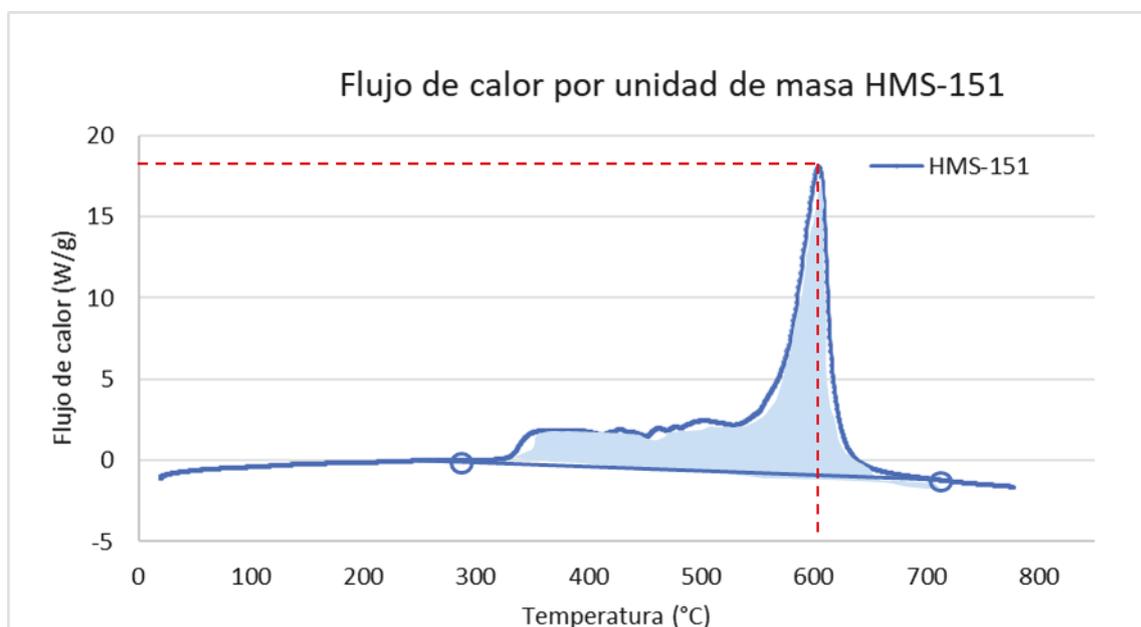
La pérdida del 5% en peso de la muestra se alcanza a 387 °C, por encima de la muestra de HMS-071 y el residuo que queda tras finalizar el ensayo, supone un 30 % del peso inicial de la muestra, prácticamente igual que la muestra anterior.



Gráfica 19. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS-151

En la Gráfica 20 se observa que el máximo flujo de calor se alcanza cuando el experimento se encuentra a una temperatura de 600 °C, una temperatura muy similar a la que se alcanzaba en la anterior muestra, y llega a un valor máximo de 17,1 W/g.

El flujo de calor total puesto en juego tiene un valor total de 3.724,9 J/g, de nuevo, superior a la muestra anterior, por lo que deja entrever la tendencia de estabilidad térmica que van a presentar las muestras analizadas.

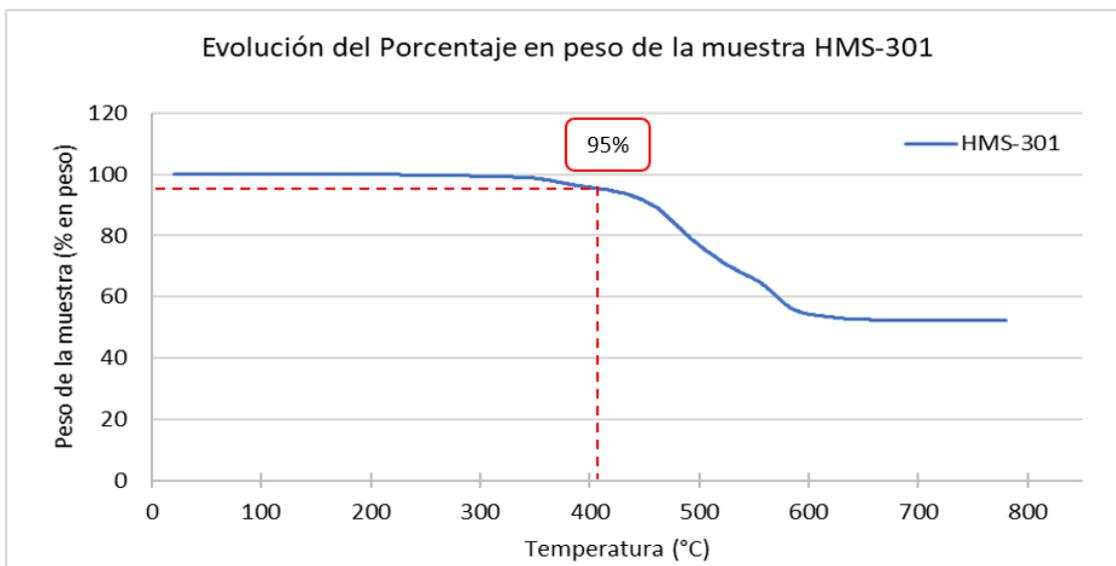


Gráfica 20. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-151

#### 4.2.4 Muestra HMS-301

En la Gráfica 21 se puede observar que todos los valores analizados muestran una tendencia ascendente, es decir, un poco por encima de los obtenidos para las dos muestras anteriores HMS-071 y HMS-151. En este caso, el peso de la muestra se

mantiene estable hasta unos 360 °C, y la estabilización de la curva, es decir, el punto en el que la muestra deja de perder peso se encuentra por encima de los 650 °C.

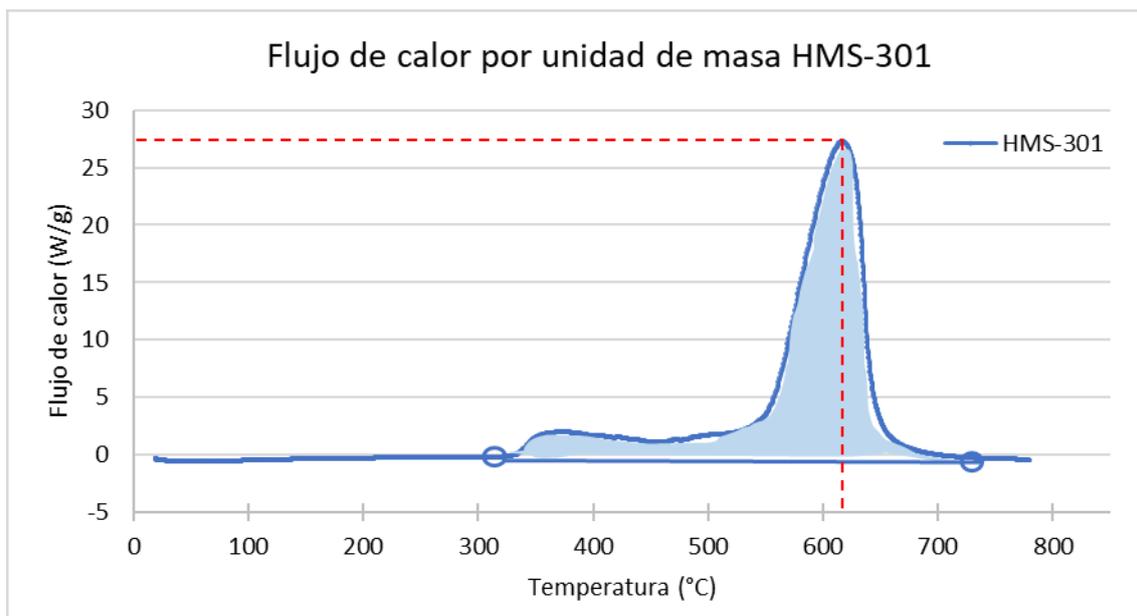


Gráfica 21. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS-301

La pérdida del 5% en peso de la muestra se alcanza a 416 °C, bastante por encima de las muestras anteriores. El residuo que queda tras finalizar el ensayo, supone un 52 % del peso inicial de la muestra, muy superior al de las muestras anteriores.

Todos estos valores, por encima de los obtenidos para las muestras anteriores indican que esta muestra presenta la estructura más estable hasta el momento, con una clara diferencia sobre todo en cuanto al porcentaje en peso residual obtenido.

En la Gráfica 22 se observa que el flujo de calor máximo se alcanza pasados los 600 °C a diferencia de las dos muestras anteriores. En este caso, se alcanza cuando el experimento se encuentra en 615 °C, y alcanza un valor de 27,1 W/g, el máximo hasta el momento.

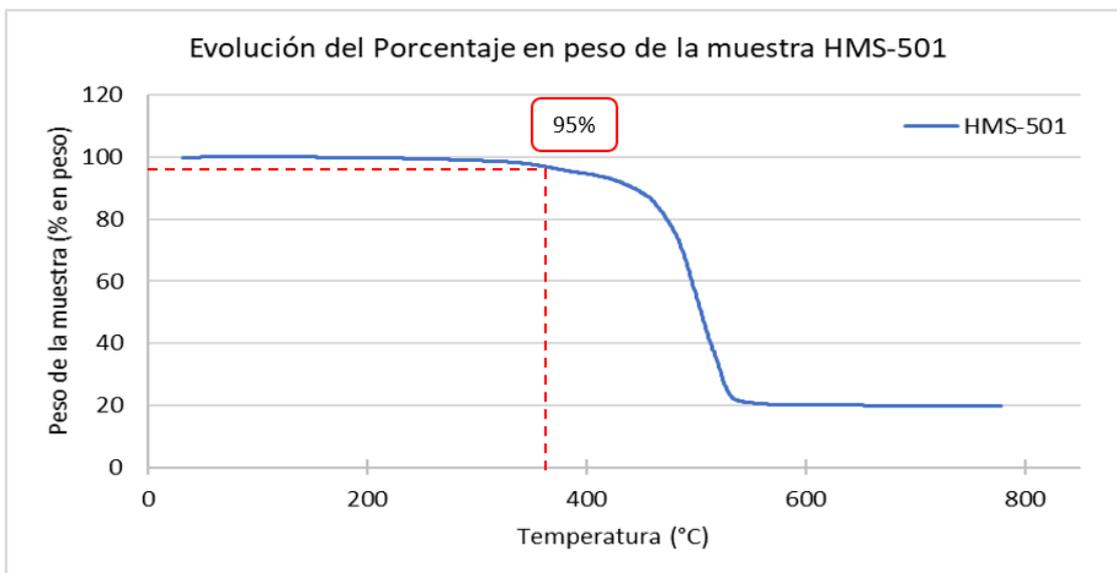


Gráfica 22. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-301

El área bajo la curva muestra un valor total de 6.293,9 J/g, que equivale al flujo de calor puesto en juego durante todo el ensayo, de nuevo, el máximo valor obtenido hasta el momento.

#### 4.2.5 Muestra HMS-501

En la Gráfica 23 se puede observar que todos los valores analizados muestran un descenso con respecto a la muestra anterior, y se asemejan más a las muestras comentadas al inicio del este apartado.



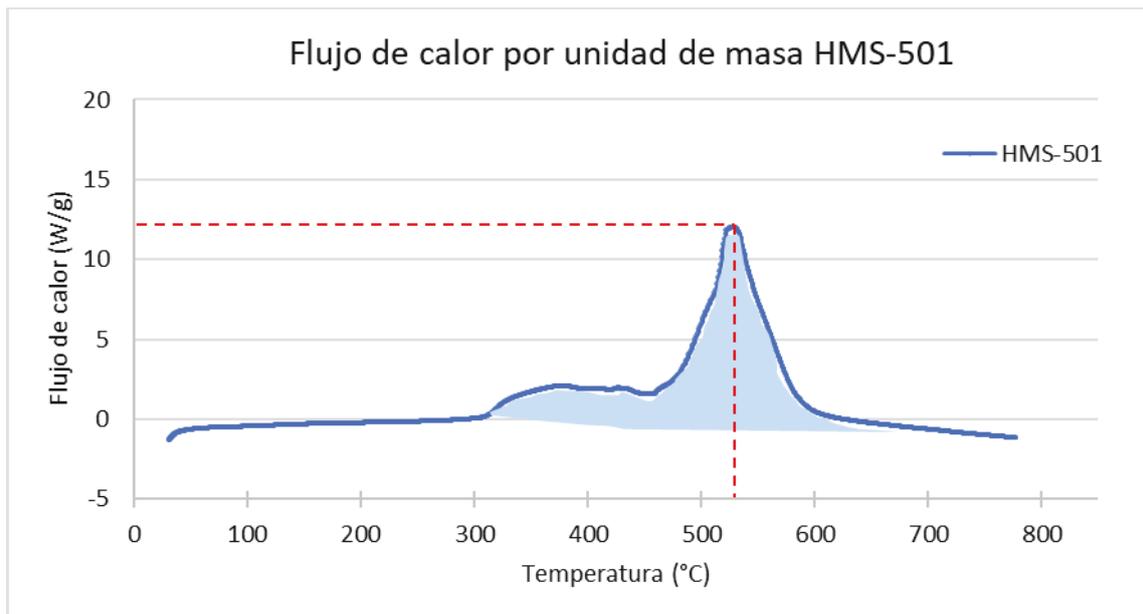
Gráfica 23. Evolución del porcentaje en peso de la muestra HMS-501

En este caso, la muestra mantiene un peso estable hasta alcanzar los 320 °C y de cara al final del experimento la curva se estabiliza a 550 °C, a diferencia del resto de muestras analizadas que necesitaban mayor temperatura hasta estabilizarse, rondando 600 °C.

La pérdida del 5% en peso de la muestra se alcanza a 393 °C, bastante por debajo de la muestra de HMS-301 y próximo al resto de muestras. Finalmente, tras finalizar el ensayo, queda un residuo del 20 %, muy inferior a la muestra anterior.

En la Gráfica 24 se observa que el flujo máximo de calor se obtiene mucho antes que en el resto de muestras, no es necesario llegar hasta los 600 °C, sino que se alcanza cuando el experimento se encuentra a una temperatura de 530 °C. En este caso, el flujo máximo de calor es mucho más pequeño también, llegándose a un máximo de 12 W/g.

El flujo de calor total puesto en juego durante el ensayo tiene un valor total de 3.323,4 J/g, de nuevo por debajo de la muestra HMS-301 y próximo a las anteriores.



Gráfica 24. Flujo de calor por unidad de masa puesto en juego en el ensayo para la muestra HMS-501

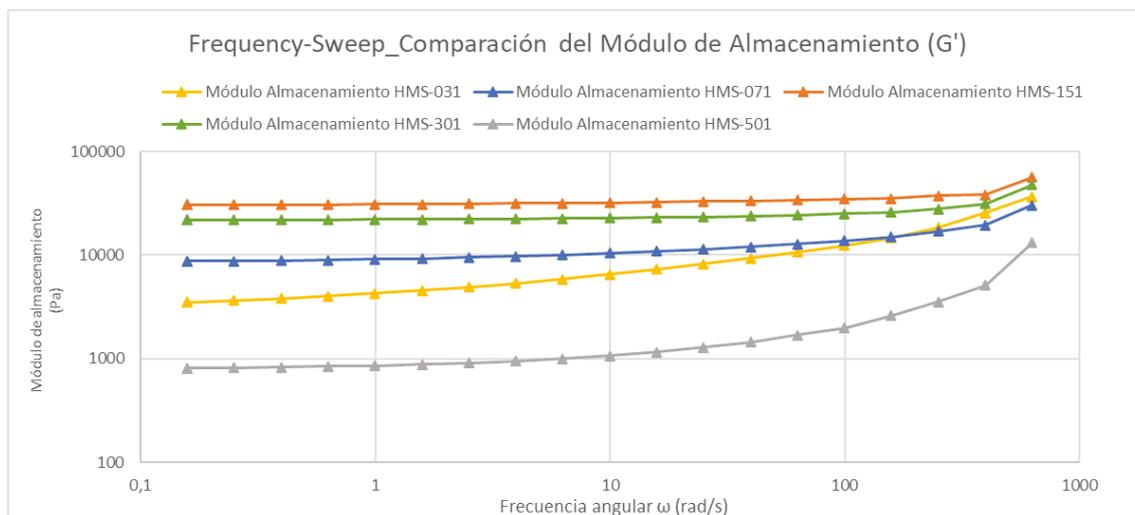
## 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Ensayos reológicos

#### 5.1.1 Análisis comparativo del Módulo Elástico ( $G'$ )

En la Gráfica 25 se representan los módulos elásticos y su evolución con la frecuencia obtenidos para cada una de las muestras analizadas mediante los ensayos Frequency-Sweep.

Como se puede observar, las muestras HMS-071, HMS-151 y HMS-301 presentan la misma tendencia estable y prácticamente plana a lo largo del ensayo debida a su menor dependencia con la frecuencia que el resto de muestras analizadas. Además, presentan valores superiores a los de las otras 2 muestras analizadas.



Gráfica 25. Análisis comparativo del Módulo Elástico ( $G'$ ) para todas las muestras analizadas

Sin embargo, las muestras HMS-031 y HMS-501 presentan, no solo unos valores muy inferiores, sino también una tendencia distinta y de carácter ascendente marcada por la clara dependencia que tienen con la frecuencia.

El valor máximo del módulo elástico se corresponde con los datos obtenidos para la muestra HMS-151, lo que significa que cuenta con una distancia entre sitios reactivos que combina a la perfección las necesidades de entrecruzamiento y el impedimento estérico, dando lugar a una estructura fuerte y estable que da lugar al comportamiento más elástico de las muestras analizadas.

La sigue muy de cerca la muestra HMS-301, como cabía esperar ya que cuentan con una distancia entre sitios reactivos muy similar, aunque más pequeño. Esta diferencia es la que provoca que el impedimento estérico se haga más presente y reduzca el entrecruzamiento provocando un menor valor del módulo elástico, que se traduce en una reducción del comportamiento elástico del material.

En tercera posición se encuentra la muestra HSM-071, seguida por la HMS-031. Y ya por último y muy por debajo de lo esperado, se encuentra la muestra HMS-501, que es, con mucha diferencia la que peores valores presenta.

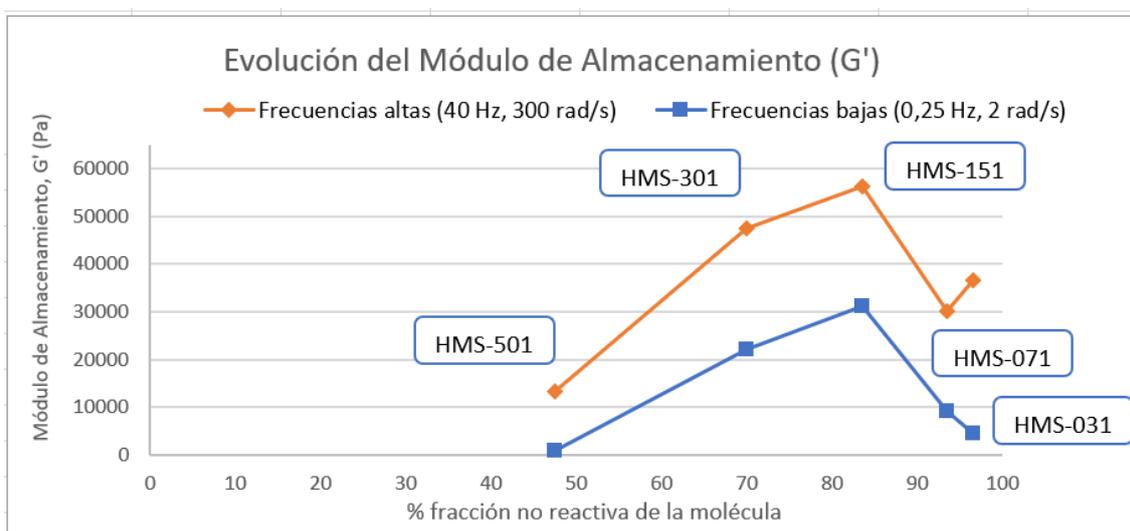
Como se ha explicado en puntos anteriores del presente proyecto, el valor del módulo elástico se ve muy influenciado por la fortaleza de la red de entrecruzamiento formada entre ambos polímeros, ya que cuanto más fuerte sea esa estructura, mayor valores

presentará el módulo elástico, provocando que su comportamiento se asemeje más al de sólido elástico que al de fluido viscoso.

En términos de distancia entre sitios reactivos, las posibilidades de entrecruzamiento entre polímeros será mayor cuanto menor sea la distancia entre ellos, ya que para una misma longitud de cadena total, cuanto menor distancia exista entre ellos, mayor número de sitios reactivos hay disponibles en la molécula.

Sin embargo, aquí es donde entra el impedimento estérico, que provoca una interferencia espacial entre las moléculas que intentan enlazarse en sitios reactivos próximos, reduciendo las posibilidades de entrecruzamiento<sup>7</sup>.

Así, el módulo elástico será mayor cuanto menor sea la distancia entre sitios reactivos, hasta que se llega a un punto máximo, que en este caso está representado por la muestra de HMS-151, momento en el cual el impedimento estérico comienza a hacerse muy importante provocando una reducción en la eficacia del entrecruzamiento de los polímeros a medida que se reduce su distancia entre sitios reactivos.



Gráfica 26. Evolución del Módulo de Almacenamiento ( $G'$ ) en función de distancia entre sitios reactivos de cada HMS como % de fracción no reactiva de la molécula

En la Gráfica 26, se representa la evolución del módulo elástico en función de la distancia entre sitios reactivos de los distintos polímeros HMS utilizados, variable que se representa en el eje x mediante el % de fracción no reactiva de la molécula.

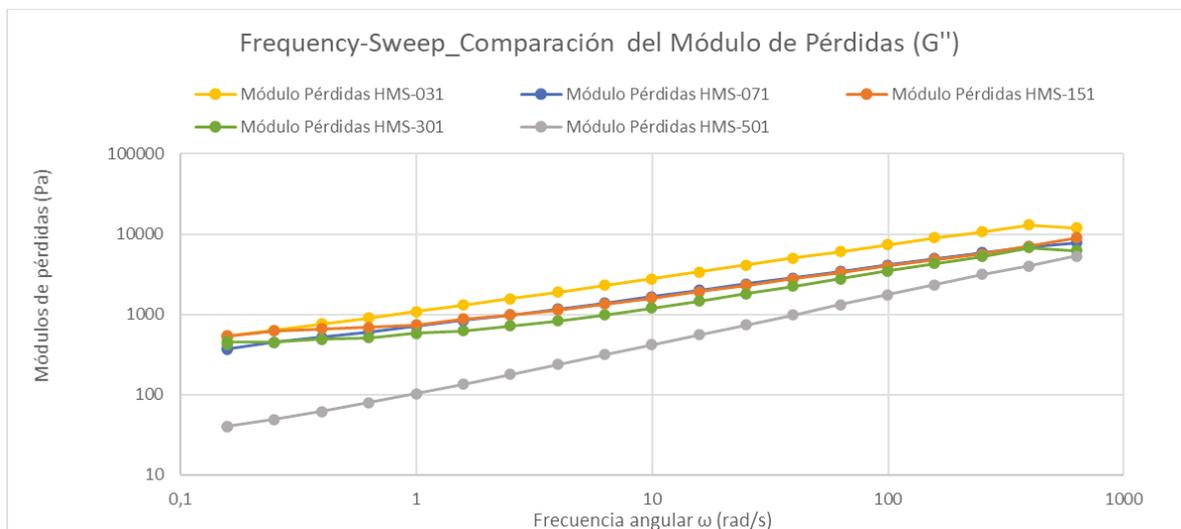
Cuanto mayor es el porcentaje representado, mayor es la distancia entre los sitios reactivos de la molécula de HMS, y por tanto menor es el entrecruzamiento. Así, tal y como se puede observar, a medida que se reduce esta distancia, aumenta el entrecruzamiento entre los polímeros y por tanto también lo hace el módulo elástico, hasta que se alcanza el punto máximo correspondiente a la muestra de HMS-151.

A partir de ahí, el impedimento estérico provoca la disminución de los valores del módulo elástico ya que la fortaleza del entrecruzamiento disminuye también debido a que el impedimento estérico provoca una interferencia espacial entre las moléculas, que se traduce en que no pueden reaccionar todos los sitios reactivos presentes, reduciendo así el entrecruzamiento.

Esta diferencia de valores en el módulo elástico es representativo de la tendencia que tiene el comportamiento de cada una de las muestras analizadas.

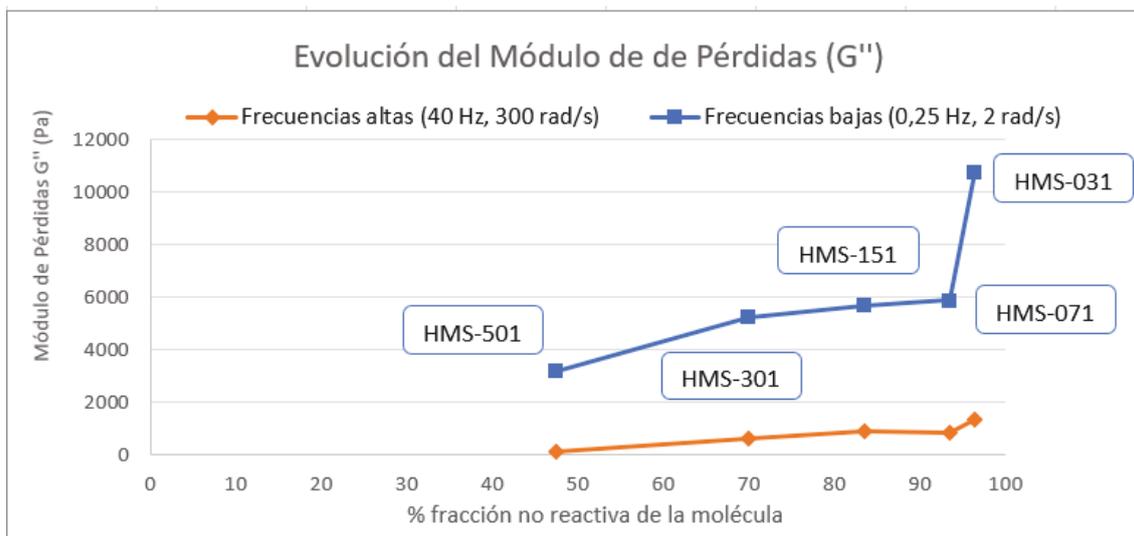
### 5.1.2 Análisis comparativo del Módulo de Pérdidas( $G''$ )

En la Gráfica 27 se representa el módulo de pérdidas o viscoso ( $G''$ ) obtenido para los ensayos con las muestras analizadas. Tal y como se puede observar, todos los módulos presentan la misma tendencia ascendente que ya se comentó en el análisis individual de las gráficas, y una clara dependencia con la frecuencia, que es mucho más visible que la que se produce en el módulo elástico.



Gráfica 27. Análisis comparativo del Módulo Viscoso ( $G''$ ) para todas las muestras analizadas

En este caso, las muestras cuyas distancias entre sitios reactivos se encuentran en la zona centro, HMS-071, HMS-151 y HMS-301 presentan valores muy similares llegando incluso a solaparse sus gráficas, mientras que las muestras HMS-031 y HMS-501 de los extremos presentan valores muy diferentes.



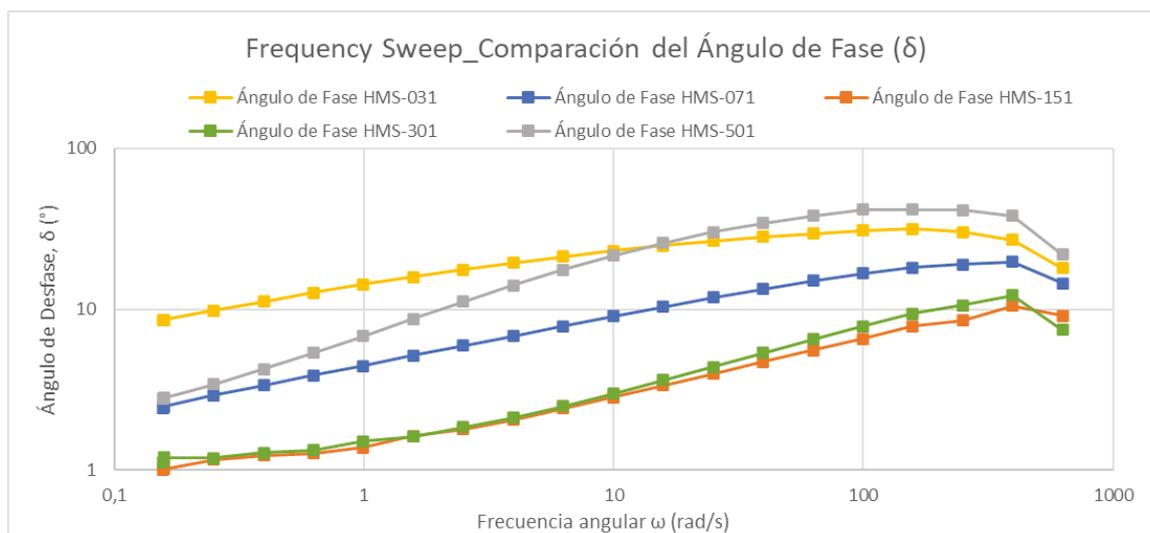
Gráfica 28. Evolución del Módulo de Pérdidas ( $G''$ ) en función de la distancia entre sitios reactivos de cada HMS como % de fracción no reactiva de la molécula

La Gráfica 28 muestra la evolución que presenta el módulo de pérdidas en función de la distancia entre sitios reactivos, como se puede observar la tendencia analizada para el módulo elástico sigue manteniéndose.

El valor del módulo viscoso se reduce a medida que aumenta la distancia entre sitios reactivos, lo que implica una reducción del carácter viscoso del material, en favor del de sólido elástico.

### 5.1.3 Análisis comparativo del Ángulo de Fase ( $\delta$ )

En la Gráfica 29 se representan los valores del ángulo de fase obtenidos para todas las muestras de ensayo analizadas. Tal y como se puede observar, y como ya se explicó en el análisis individual de las muestras, todas presentan un aumento del módulo a medida que aumenta la frecuencia del experimento, aunque en algunos casos es más acusado que en otros. Esto se traduce en una dependencia clara con la frecuencia.



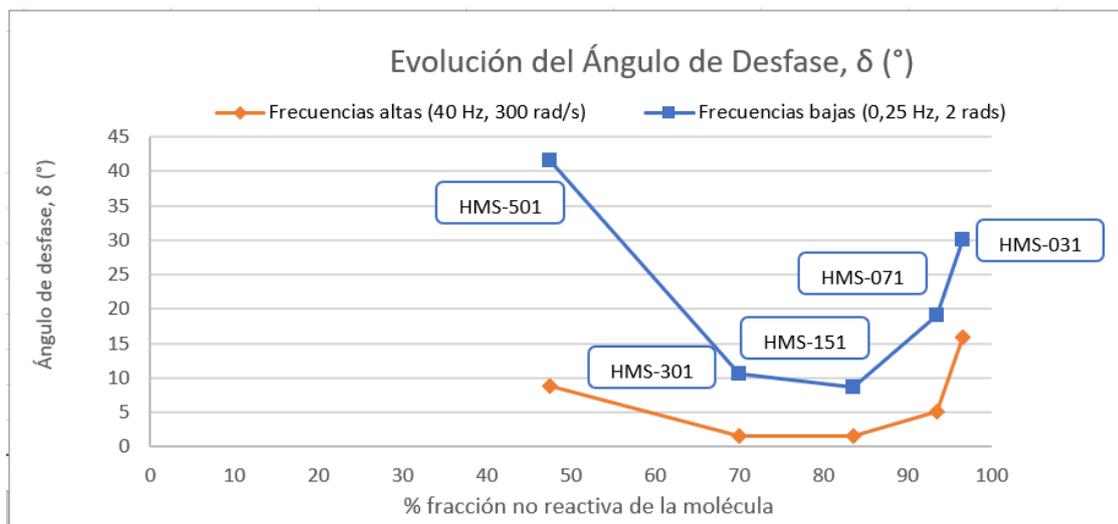
Gráfica 29. Análisis comparativo del Ángulo de Fase ( $^{\circ}$ ) para todas las muestras analizadas

Si se tiene en cuenta la evolución del módulo elástico que se representa en la Gráfica 26, tal y como era de esperar, el ángulo de fase corrobora la tendencia del comportamiento viscoelástico de los materiales.

Así, los mayores valores del ángulo se corresponden con las muestras HMS-501 y HMS-031 respectivamente, lo que significa que su comportamiento tiene un carácter mucho menos elástico que para el resto de muestras.

En tercer lugar, se encuentra la muestra HMS-071, seguida por las muestras HMS-301 y HMS-151 respectivamente, las cuales presentan un comportamiento que se aproxima más al de un sólido elástico que al de fluido viscoso, ya que el ángulo de fase alcanza unos valores muy próximos a  $0^{\circ}$ .

Así, la Gráfica 30 muestra la evolución del ángulo de fase en función de la distancia entre los sitios reactivos, representada como en los parámetros anteriores con el % de fracción no reactiva de la molécula.



Gráfica 30. Evolución del Ángulo de Fase (°) en función de la distancia entre sitios reactivos de cada HMS como % de fracción no reactiva de la molécula

Como se puede observar, presenta una forma exactamente igual pero inversa a la representada en la Gráfica 26, ya que en este caso, a menores valores del ángulo, mayor carácter elástico del material, lo que implica una coherencia entre los parámetros de estudio.

De esta forma, el ángulo de fase se aproxima más a cero, mostrando así un comportamiento más tendente al de sólido elástico a medida que se reduce distancia entre sitios reactivos y por tanto existe un mayor entrecruzamiento, hasta que se llega al punto máximo.

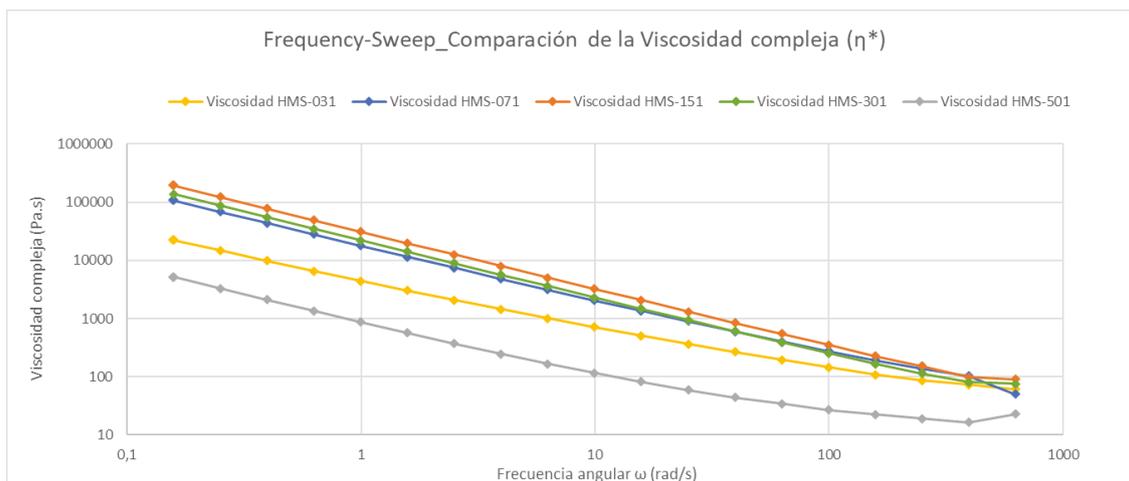
Este máximo está representado de nuevo por la muestra HMS-151, a partir del cual, a medida que sigue aumentando la distancia entre sitios reactivos, el ángulo también aumenta alejándose del comportamiento de sólido elástico.

#### 5.1.4 Análisis comparativo de la Viscosidad compleja

En la Gráfica 31 se representan los valores de viscosidad compleja obtenidos para cada una de las gráficas, como era de esperar, y teniendo en cuenta la relación que ésta mantiene con el módulo elástico, la tendencia que presentan las muestras es la misma que se describió en la Gráfica 26.

Así, la viscosidad compleja muestra una clara dependencia de la frecuencia, que se traduce en una disminución a medida que aumenta la frecuencia, lo cual era de esperar teniendo en cuenta la Ecuación 7, que describe  $\eta^*$  en función de  $G'$ .

Así, a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, la viscosidad compleja aumenta, llegando al punto máximo marcado por la muestra HMS-151, a partir de la cual, comienza a disminuir debido al impedimento estérico.



Gráfica 31. Análisis comparativo de la Viscosidad Compleja ( $\eta$ ) para todas las muestras analizadas

### 5.1.5 Comparación de los parámetros analizados

Finalmente, tras analizar los datos representados en las gráficas anteriores y cuyos valores se muestran en la Tabla 13, se puede determinar que el comportamiento de las muestras se asemeja más al de sólido elástico que al de fluido viscoso a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, hasta llegar a un punto máximo que viene determinado por los valores obtenidos para la muestra HMS-151.

Tabla 13. Resumen de los parámetros obtenidos durante los ensayos reológicos (valores medios)

	% Fracción no reactiva	Módulo almacenamiento $G'$ (Pa)	Módulo pérdidas $G''$ (Pa)	Ángulo de Fase $\delta$ ( $^\circ$ )	Rango de frecuencias analizado
HMS-031	96,5	4.578	1.307	15,93	Bajas (0,25 Hz)
		18.510	10.743	30,12	Altas (40 Hz)
HMS-071	93,5	9.277	838	5,17	Bajas (0,25 Hz)
		17.009	5.859	19,0	Altas (40 Hz)
HMS-151	83,5	31.055	882	1,63	Bajas (0,25 Hz)
		37.518	5.651	8,57	Altas (40 Hz)
HMS-301	70	33.134	627	1,62	Bajas (0,25 Hz)
		28.000	5.235	10,59	Altas (40 Hz)
HMS-501	47,5	881	135	8,75	Bajas (0,25 Hz)
		3.555	3.149	41,54	Altas (40 Hz)

A medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, el número de sitios posibles de entrecruzamiento aumenta, lo que implica que la red que se forma entre ambos polímeros es más fuerte y estable. Esto, se traduce en que el módulo elástico irá aumentando su valor a medida que se reduce esta distancia entre sitios reactivos.

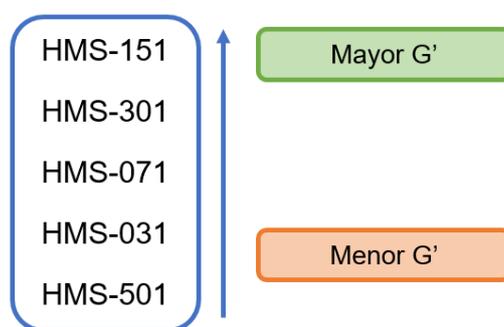
Sin embargo, llega un punto en el que la distancia se reduce tanto, que entra en juego el impedimento estérico. Éste genera una interferencia espacial entre las moléculas que se quieren unir a los sitios reactivos que provoca que no sea posible realizar todo el entrecruzamiento.

Así, el módulo elástico irá aumentando a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, hasta que llega un punto máximo, que en este caso viene dado por la muestra HMS-151, a partir del cual el impedimento se hace tan presente que el entrecruzamiento se reduce y por tanto la red pierde fortaleza.

Esto, se traduce en que el valor del módulo elástico aumenta y el ángulo de fase disminuye a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, hasta el punto máximo, a partir del cual comienza a disminuir.

Es decir, que el comportamiento de sólido elástico del material mejora a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, hasta llegar a un punto máximo en el que comienza a empeorar.

Así, si se quiere establecer un orden en función del comportamiento elástico, entendido como el valor del módulo de almacenamiento del material, de mayor a menor quedaría tal y como sigue.



### 5.1.6 Combinación de resultados con estudios previos

Como se ha comentado en puntos anteriores del proyecto, uno de los objetivos del mismo era realizar una aportación a los estudios existentes que tratan sobre la influencia que tienen los polímeros de origen en las propiedades finales del material tras el entrecruzamiento.

Por ello, se han aprovechado los resultados obtenidos en un estudio reciente<sup>2</sup> sobre el análisis de mezclas de siliconas formadas a partir de la reacción de entrecruzamiento entre DMS y HMS para hacer una caracterización más amplia del material final.

En dicho estudio, el parámetro variable fue el polímero DMS, ya que se utilizaron polímeros DMS de distinta longitud molecular manteniendo constante el copolímero entrecruzante HMS, en concreto el HMS-301.

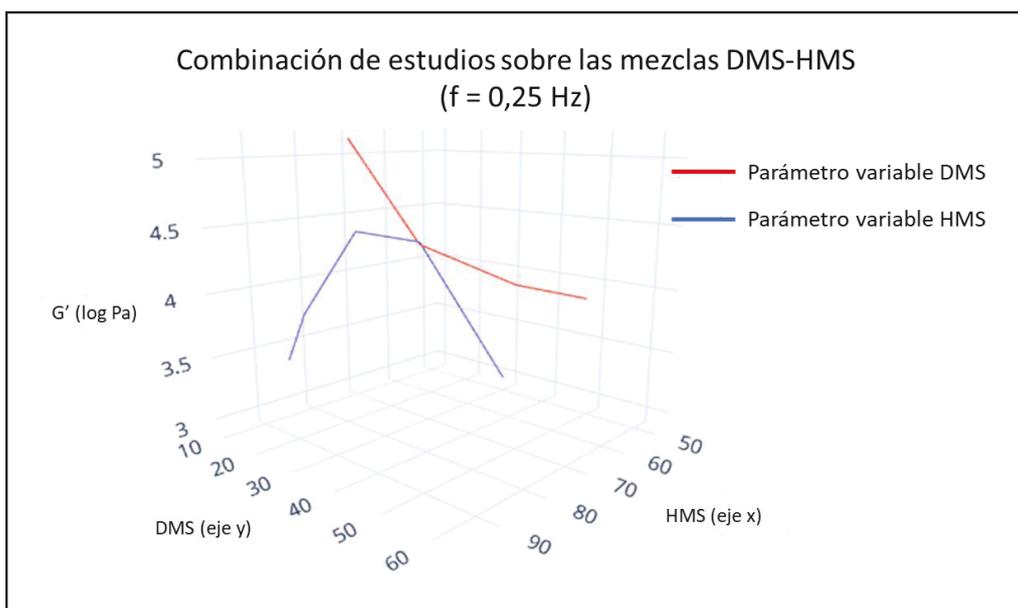
Sin embargo, en el estudio realizado en el presente proyecto, el parámetro variable ha sido el HMS, utilizando polímeros con distinta distancia entre centros reactivos y se ha mantenido constante el polímero DMS, en concreto el DMS-V31.

Así, haciendo uso de los resultados obtenidos para el módulo elástico en ambos estudios<sup>2</sup>, se han creado dos gráficas en tres dimensiones para frecuencias altas y bajas, donde el eje x representa longitud de cadena entre sitios reactivos de los distintos HMS utilizados, el eje y representa la longitud de cadena total de los polímeros de DMS utilizados y finalmente, el eje z, representa los valores obtenidos para el módulo elástico en escala logarítmica.

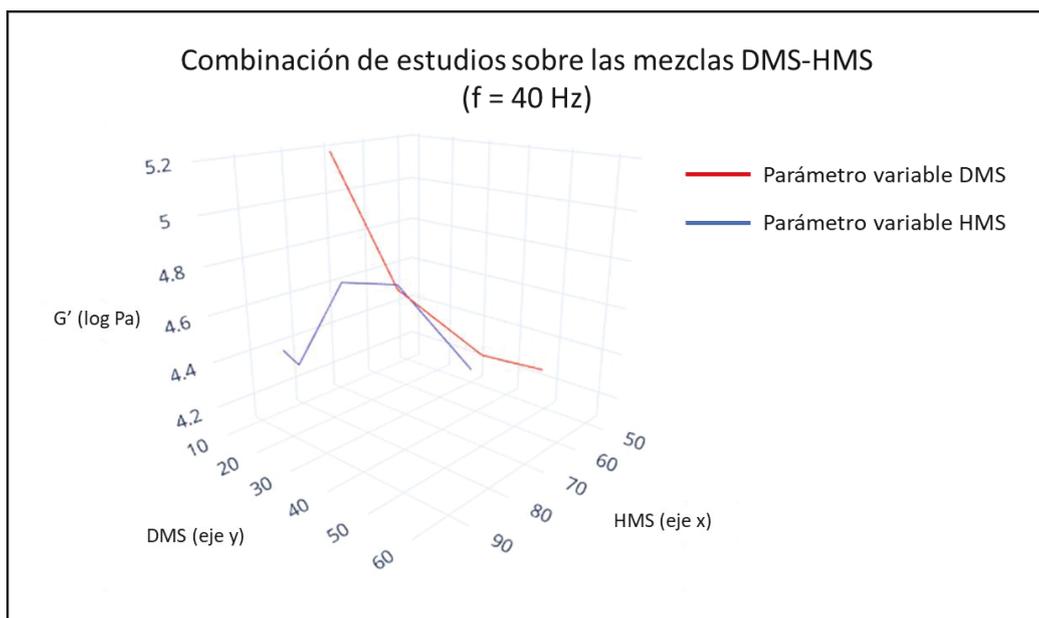
El objetivo fundamental de estas gráficas, es tratar de crear unas líneas de tendencia que permitan, para un valor dado del módulo elástico, hacer una primera estimación de cual sería la combinación de polímeros DMS y HMS que habría que utilizar para conseguir crear un material con las propiedades deseadas.

El estudio realizado sobre la influencia del DMS demostró que el módulo elástico aumenta su valor a medida que aumenta la longitud de cadena del DMS, y así lo representa la línea roja en las siguientes gráficas<sup>2</sup>.

Nuestro estudio, realizado sobre la influencia del HMS, demostró que el módulo elástico aumenta su valor a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, pero hasta un punto óptimo, a partir del cual, el impedimento estérico provoca que se reduzca drásticamente, tal y como muestra la línea azul en las siguientes gráficas.



Gráfica 32. Combinación de los resultados obtenidos en los estudios sobre las mezclas DMS-HMS a frecuencias de trabajo bajas (0,25 Hz)



Gráfica 33. Combinación de los resultados obtenidos en los estudios sobre las mezclas DMS-HMS a frecuencias de trabajo altas (40 Hz)

Así, la Gráfica 32 y la Gráfica 33 muestran, para valores de frecuencia bajas (0,25 Hz) y altas (40 Hz) respectivamente, la evolución que presenta el módulo elástico en ambos estudios, que como era de esperar, muestran un punto de corte en la mezcla entre DMS-V31 y HMS-301, mezcla común en ambos estudios.

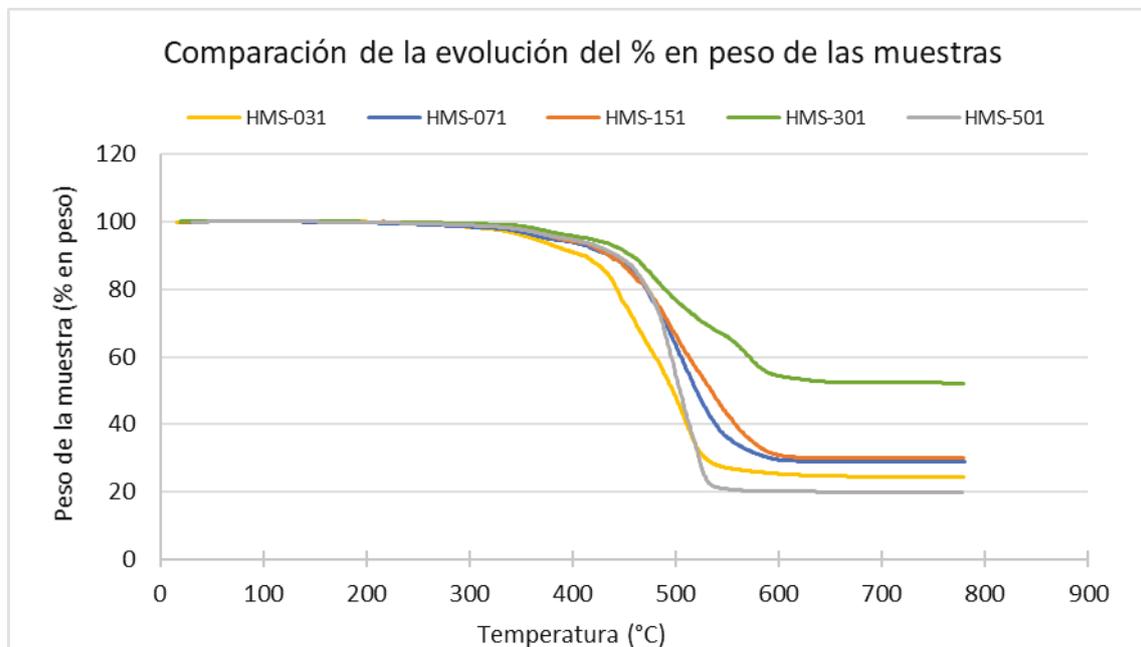
Teniendo en cuenta los resultados representados, para ambos rangos de frecuencias cabe esperar que los mayores valores del módulo elástico se obtendrán a partir de la mezcla entre el HMS-151, que es el que proporciona un valor máximo para la línea azul, y un DMS con una longitud de cadena superior a la del DMS-V31, como puede ser la DMS-V41, que es la que mayor valor del módulo elástico ha proporcionado.

Sin embargo, sería un aspecto interesante seguir analizando las distintas combinaciones posibles de mezclas de DMS y HMS, para tratar de crear no varias líneas de tendencia sino una superficie que permita establecer a partir de unas propiedades deseadas, qué polímeros sería idóneo combinar.

## 5.2 Ensayos térmicos

### 5.2.1 Análisis comparativo de la evolución del porcentaje en peso

En la Gráfica 34, se puede observar que los análisis térmicos muestran la misma tendencia que los ensayos reológicos, es decir, a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, el entrecruzamiento se hace mucho más fuerte hasta que se alcanza un máximo, a partir del cual las propiedades comienzan a empeorar.



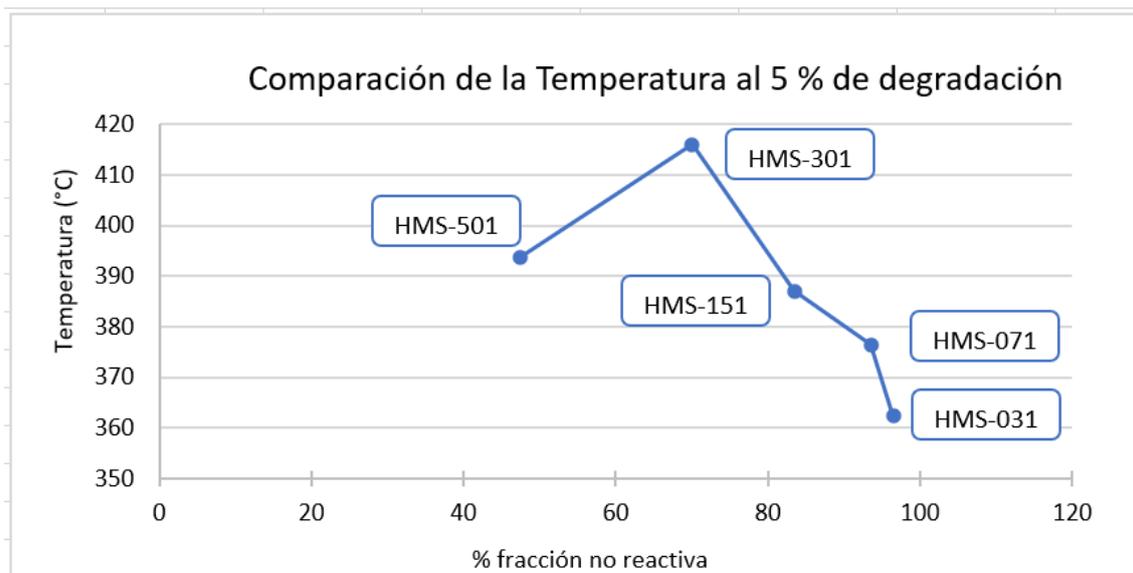
Gráfica 34. Análisis comparativo de la evolución del % en peso de todas las muestras analizadas

Así, en este caso, la evolución del porcentaje en peso de las muestras durante el ensayo muestra que para distancias entre sitios reactivos más cortas, la temperatura a la que comienza a degradarse la muestra (a partir del 5% de degradación) va en aumento.

Sin embargo, térmicamente hablando, el máximo se desplaza y se encuentra en la muestra HMS-301, que es, con mucha diferencia la que sufre un menor porcentaje de degradación y que, por tanto, presenta una mayor estabilidad térmica que el resto.

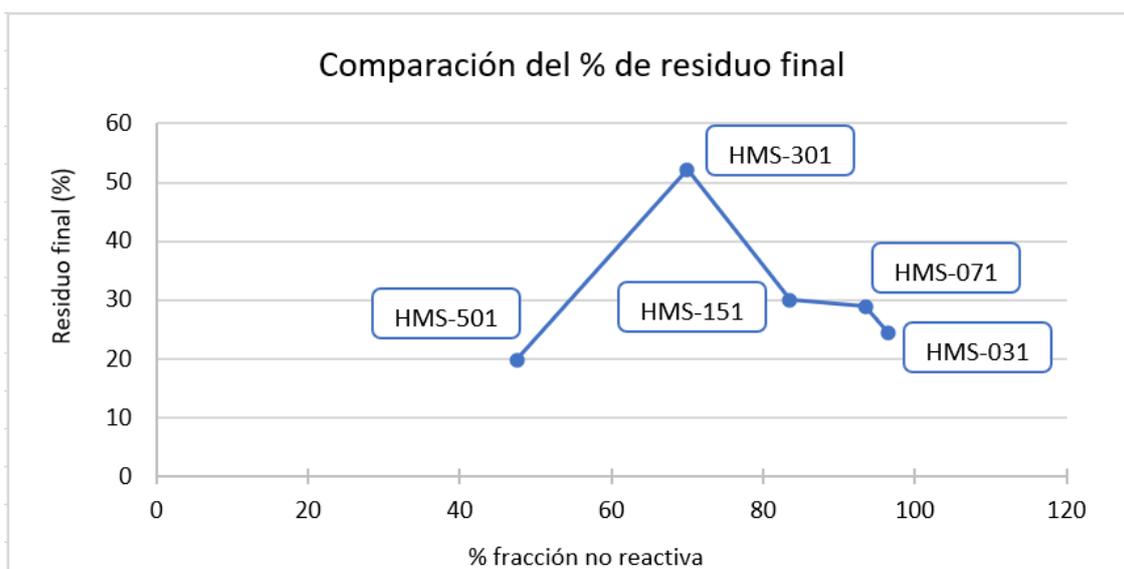
A partir de ahí, la siguiente muestra con menor distancia entre sitios reactivos, HMS-501, muestra una estructura mucho más débil térmicamente hablando, lo que sí que se corresponde con los resultados reológicos.

En la Gráfica 35, se representa la temperatura a la que cada una de las muestras alcanzan la degradación del 5%, y como se puede observar, ésta sigue el mismo patrón que el comentado para la gráfica anterior.



Gráfica 35. Análisis comparativo de la temperatura a la que se alcanza el 5% de degradación

En la Gráfica 36 se muestra la comparación del porcentaje de residuo final que queda al terminar el experimento para todas las muestras analizadas. Como se puede observar, muestra el mismo patrón de aumento a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos hasta que se alcanza el punto máximo representado por la muestra HMS-301, después, se reduce drásticamente.



Gráfica 36. Análisis comparativo del residuo final (%) para todas las muestras analizadas

Un aspecto a destacar, si se compara la tendencia de las muestras HMS-071, HMS-151 y HMS-501 en la Gráfica 35 y en la Gráfica 36, es que cuando se está hablando de temperatura a la que se alcanza el porcentaje de degradación del 5%, el HMS-501 se encuentra por encima de todas las muestras salvo del HMS-301.

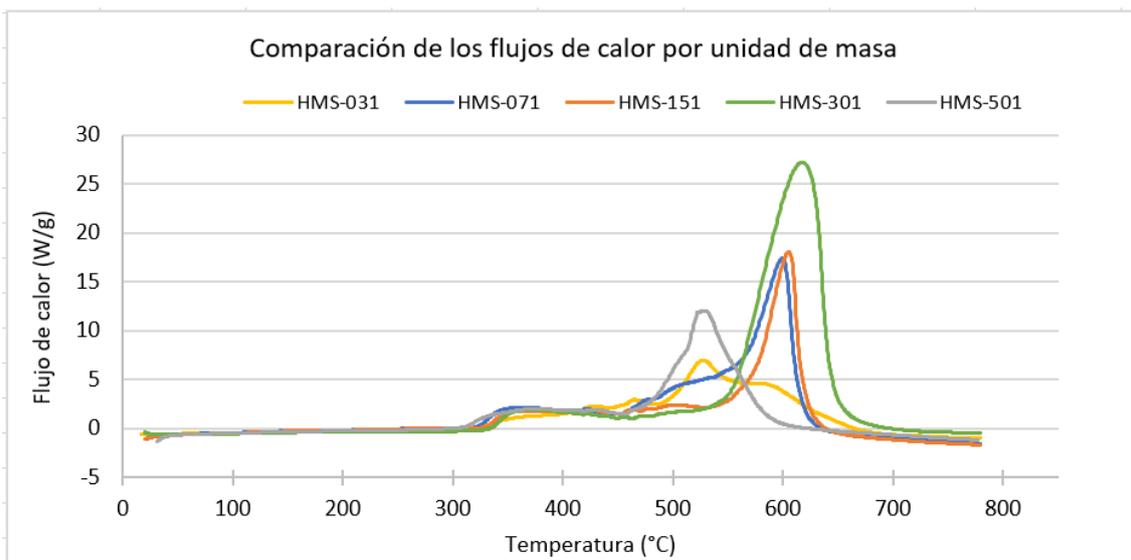
Sin embargo, si se analiza la cantidad de residuo final en este caso, el HMS-071 y el HMS-151 presentan unos valores muy similares, mientras que el HMS-501 proporciona el valor mínimo.

Esas dos tendencias diferentes, observadas para las muestras HMS-071, HMS-151 y HMS-501 cuando nos referimos a la temperatura a la que se produce la pérdida de masa

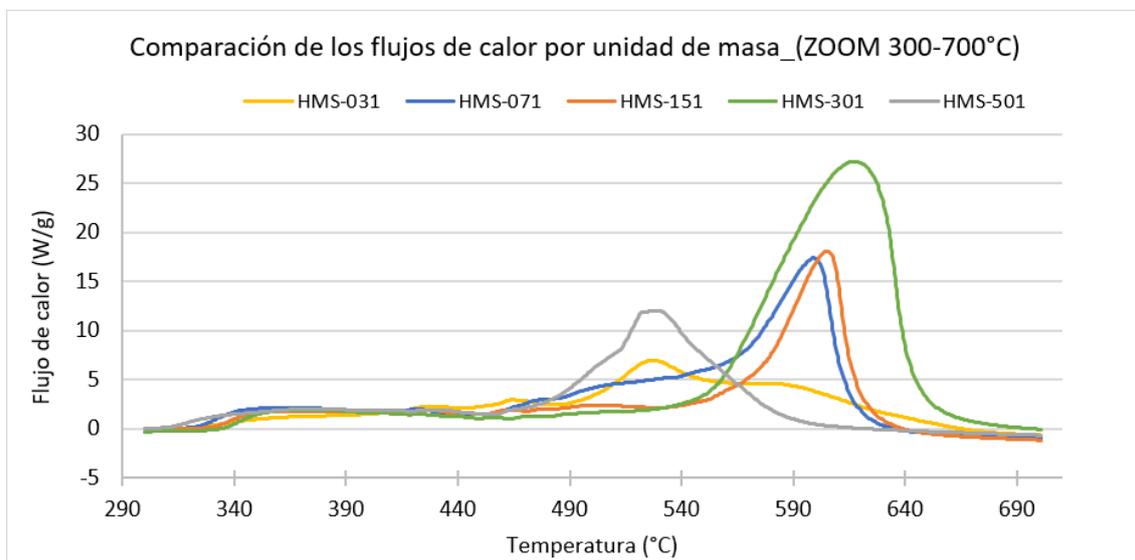
del 5 % y cuando nos referimos al residuo final, se mantiene en las demás comparaciones.

### 5.2.2 Análisis comparativo del flujo de calor

En la Gráfica 37 se muestra una comparación de las curvas de flujo de calor por unidad de masa obtenidos para todas las muestras analizadas y en la Gráfica 38 se representa la misma comparación con una ampliación a detalle del rango de temperatura entre 300 y 700 °C que es donde realmente se pone en juego la energía.



Gráfica 37. Análisis comparativo de los flujos de calor por unidad de masa para todas las muestras analizadas



Gráfica 38. Análisis comparativo de los flujos de calor por unidad de masa para todas las muestras analizadas con ampliación en detalle del rango de temperaturas entre 300 y 700 °C

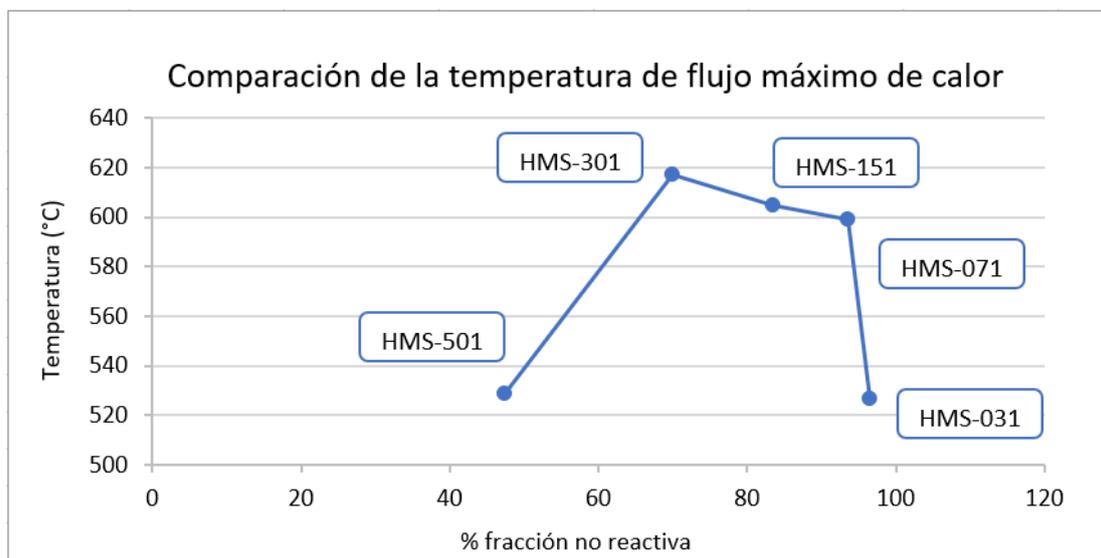
Así, analizando la Gráfica 37, se puede observar la misma tendencia que la que se comentó en el punto anterior en la comparación de la evolución del porcentaje en peso de las muestras.

La muestra HMS-301 es la que pone mayor flujo de calor en juego durante el ensayo debido a su estructura más fuerte y compacta, por lo que sigue marcando el punto máximo. Las muestras HMS-151 y HMS-071, con mayor distancia entre sitios reactivos van reduciendo este valor, y de nuevo presentan unos datos y tendencia muy similares, como ya ocurría en gráficas anteriores.

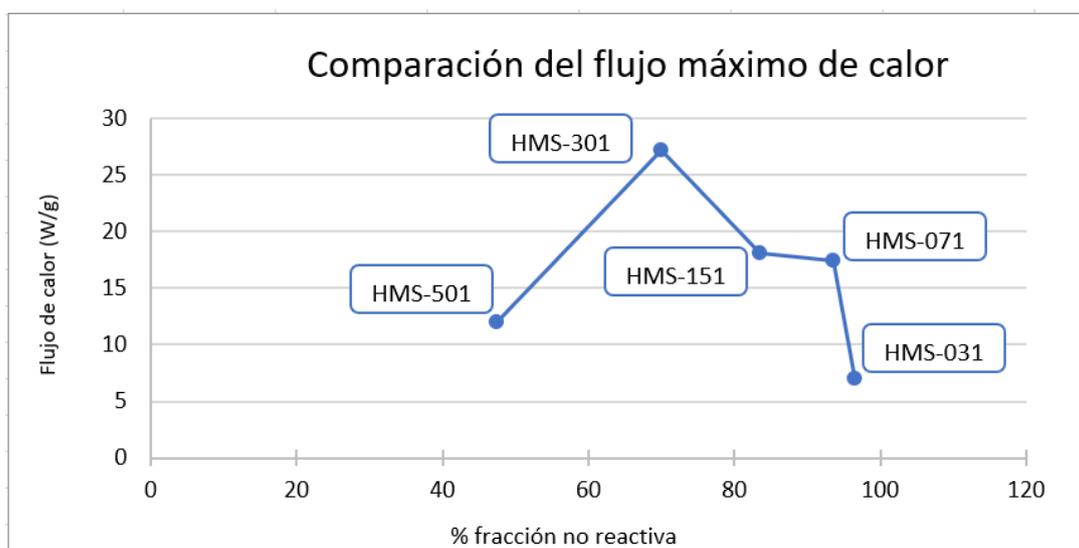
Finalmente, por debajo de estos valores, se encuentran la muestra HMS-031 por ser la de cadena más larga, y la HMS-501 cuya estructura es más débil consecuencia del impedimento estérico que empeora el entrecruzamiento.

En la Gráfica 39 se muestra una comparación de la temperatura a la que cada una de las muestras alcanzan el flujo máximo del ensayo, mientras que en la Gráfica 40 se muestra el flujo máximo de calor alcanzado durante el ensayo.

En ambas gráficas las muestras presentan la misma tendencia, donde los parámetros aumentan a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, hasta llegar al punto máximo que aparece representado con la muestra HMS-301, tras el cual, la muestra HMS-501 presenta valores mucho peores.



Gráfica 39. Análisis comparativo de la temperatura de flujo máximo de calor para todas las muestras analizadas

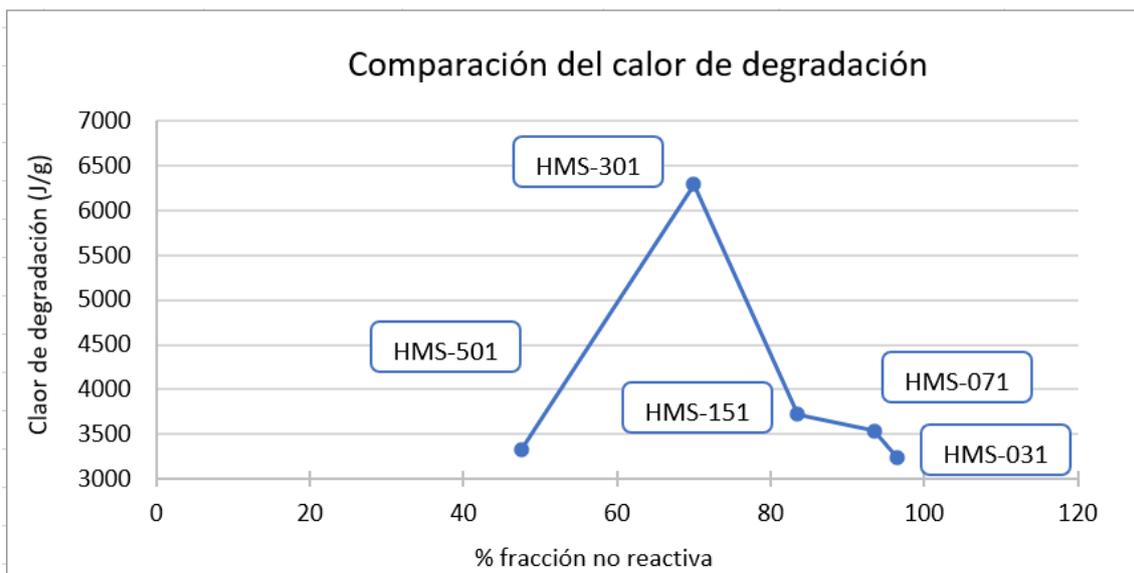


Gráfica 40. Análisis comparativo del flujo de calor máximo para todas las muestras analizadas

Un parámetro clave en este tipo de ensayos, y que es muy representativo de la estabilidad térmica que presenta un material, es el flujo de calor total que se pone en juego durante el proceso de degradación, por eso, en la Gráfica 41 se muestra la evolución que presenta este parámetro con respecto a la distancia entre sitios reactivos.

Así, se confirma la tendencia de estabilidad térmica de las muestras. A mayor flujo de calor total puesto en juego, mayor estabilidad térmica del material.

A medida que se reduce la distancia entre los sitios reactivos, la estabilidad térmica va en aumento hasta llegar al punto máximo representado por la muestra HMS-301, a partir del cual la estabilidad empeora debido a que la estructura se hace más débil ante el impedimento estérico que afecta a la efectividad del entrecruzamiento.

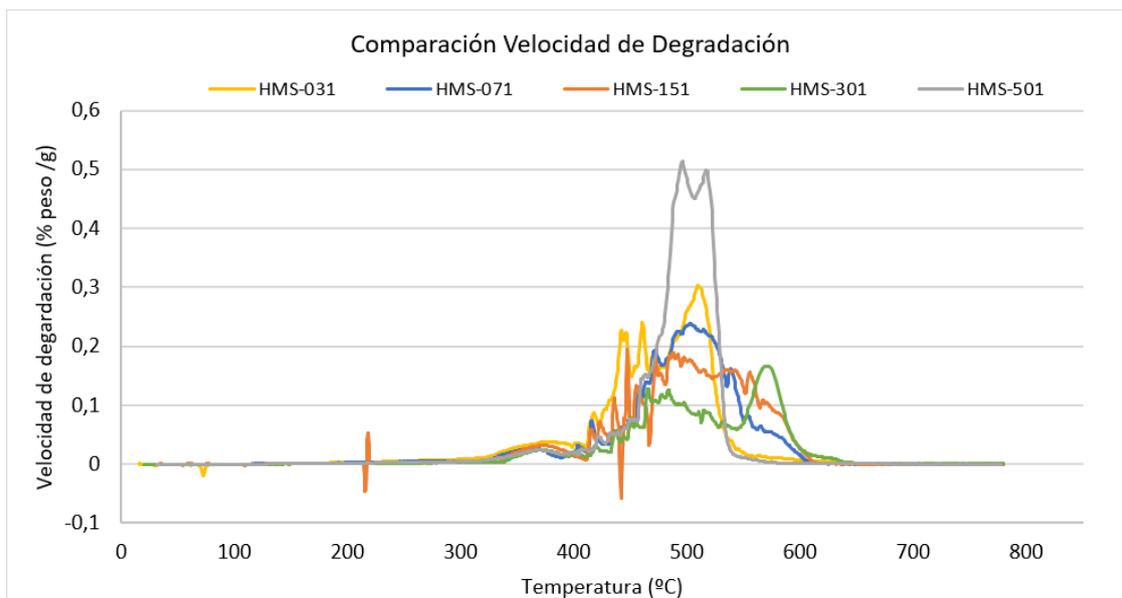


Gráfica 41. Análisis comparativo del calor de degradación puesto en juego para todas las muestras analizadas

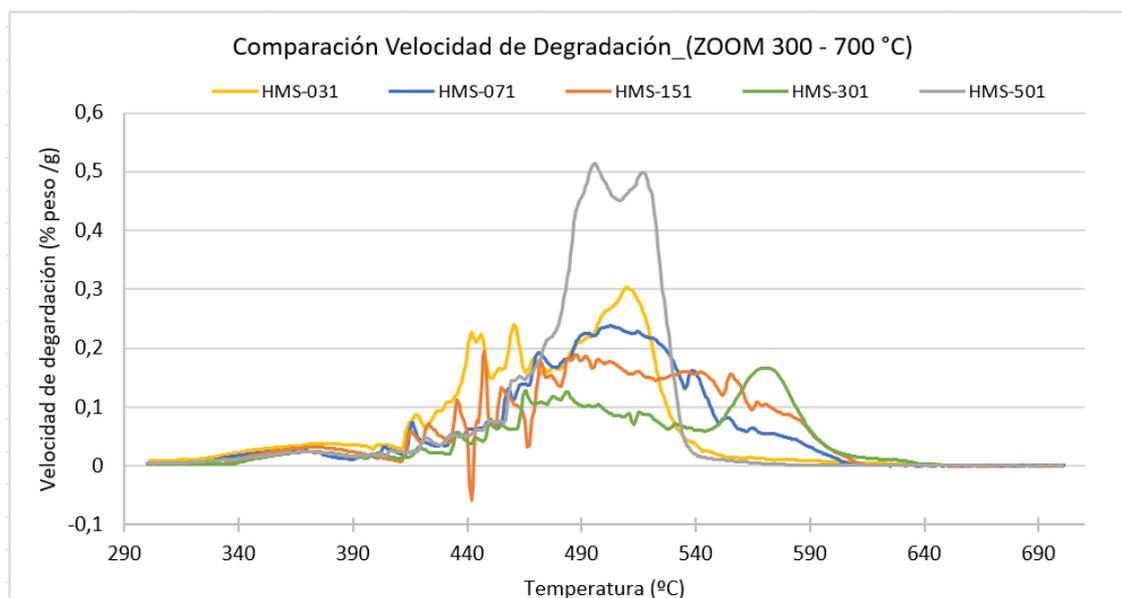
### 5.2.3 Análisis comparativo de la velocidad de degradación

En la Gráfica 42 se muestra la comparación de la velocidad de degradación que tienen cada una de las muestras a lo largo del experimento, y en la Gráfica 43 se muestra la misma comparación pero con una vista en detalle del rango de temperaturas entre 300 y 700 °C que es donde se produce la mayor degradación de las muestras.

Así, ambas gráficas vuelven a corroborar lo que se ha venido analizando en las gráficas anteriores, la estabilidad térmica de las muestras aumenta a medida que se reduce la distancia entre los sitios reactivos.



Gráfica 42. Análisis comparativo de la velocidad de degradación para todas las muestras analizadas



Gráfica 43. Análisis comparativo de la velocidad de degradación para todas las muestras analizadas con ampliación en detalle del rango de temperaturas entre 300 y 700 °C

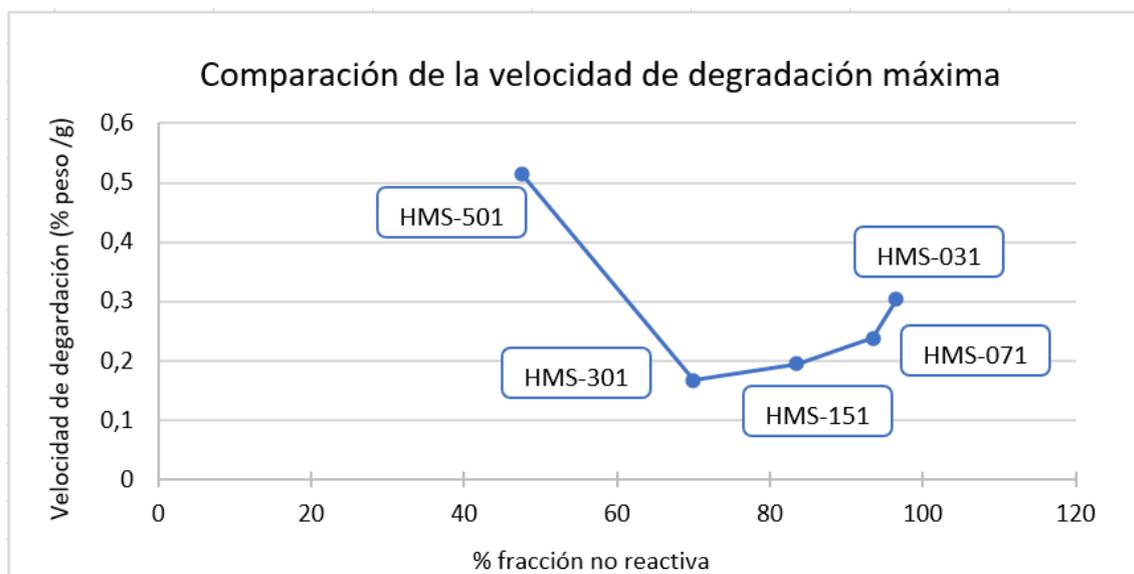
De esta forma, la muestra HMS-501 es la que presenta una mayor velocidad de degradación, lo que significa que es la que tiene una estructura más débil.

Seguidamente, las muestras HMS-031, HMS-071 y HMS-151, van reduciendo su velocidad de degradación respectivamente, hasta llegar a la muestra HMS-301, que de nuevo vuelve a ser la muestra que mejores propiedades presenta en cuanto a estabilidad térmica se refiere.

En la Gráfica 44 se muestra la evolución de la velocidad de degradación máxima para todas las muestras analizadas. Como se puede observar, la muestra que menos se degrada es la HMS-301, de nuevo punto óptimo como viene ocurriendo con los análisis anteriores.

En este caso la muestra que se degrada a una mayor velocidad es la HMS-501, y el resto entre puntos intermedios muestran unos valores muy próximos entre sí y que se

asemejan al punto mínimo (el mejor en este caso), lo que quiere decir que su estructura resulta mucho más fuerte.



Gráfica 44. Análisis comparativo de la velocidad de degradación máxima para todas las muestras analizadas

#### 5.2.4 Comparación de los parámetros

Los ensayos térmicos han mostrado, como era de esperar, una tendencia prácticamente igual que la que se determinó con los ensayos reológicos, salvo por el punto máximo que, en cuanto a estabilidad térmica, se corresponde con la muestra HMS-301 y no con la HMS-151.

En la Tabla 14 se muestran los valores de los parámetros analizados durante los ensayos térmicos para cada una de las muestras.

Tabla 14. Resumen de los parámetros obtenidos durante los ensayos térmicos

	HMS-031	HMS-071	HMS-151	HMS-301	HMS-501
% Fracción no reactiva	96,5	93,5	83,5	70	47,5
Temperatura al 5% de degradación (°C)	362	376	387	416	393
% Residuo Final	24	29	30	52	20
Flujo máximo (W/g)	6,9	17,3	17,1	27,1	12,0
Temperatura del flujo máximo (°C)	527	600	600	615	530
Calor de degradación (J/g)	3234,4	4396,4	3724,9	6293,9	3323,4

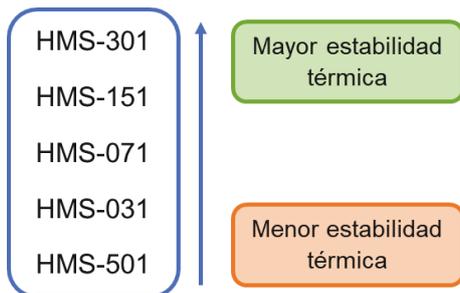
De nuevo, a medida que se reduce la distancia entre los sitios reactivos del polímero, las propiedades mejoran, la estructura es mucho más fuerte ya que hay un mayor entrecruzamiento y por tanto, térmicamente hablando es más estable.

Esto se traduce en que a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, las muestras presentan un mayor porcentaje de residuo al final del experimento, un mayor flujo de calor total y una menor velocidad de degradación.

De nuevo, como ocurre con los ensayos reológicos, esta tendencia se cumple hasta que se llega a un punto de máxima estabilidad, que en este caso se encuentra a una menor distancia entre sitios reactivos que para las propiedades mecánicas.

En este caso, se encuentra en la muestra HMS-301.

Así, se puede establecer un orden de estabilidad térmica para las muestras analizadas que quedaría de la siguiente forma



## 6 CONCLUSIONES

### 6.1 Ensayos reológicos

Las características viscoelásticas del material están claramente relacionadas con la fortaleza de la estructura de entrecruzamiento generada entre ambos polímeros, así, tras los análisis reológicos realizados, se determinó que las muestras presentan un comportamiento más próximo al de sólido elástico a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos de las mismas, es decir, a medida que el grado de entrecruzamiento aumenta.

- El módulo elástico aumenta a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, lo que implica que el material tendrá un mayor carácter de sólido elástico a medida que esta distancia se reduce.
- El ángulo de fase se reduce a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, lo que implica que el material tendrá un mayor carácter de sólido elástico a medida que esta distancia se reduce.
- La viscosidad compleja aumenta a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, lo que implica que el material tendrá un mayor carácter de sólido elástico a medida que esta distancia se reduce.
- La dependencia de los parámetros con la frecuencia también se reduce a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, lo que implica un menor impacto sobre los parámetros de análisis.

Sin embargo, esta tendencia de comportamiento tiene lugar hasta que se llega a un punto máximo, representado en este caso por la muestra HMS-151, momento a partir del cual el efecto del impedimento estérico es muy grande y por tanto afecta al grado de entrecruzamiento y provoca una reducción de la fortaleza en la estructura.

### 6.2 Ensayos térmicos

La estabilidad térmica está, al igual que las propiedades mecanodinámicas, relacionada con la fortaleza de la estructura de entrecruzamiento generada entre ambos polímeros, así, tras los ensayos térmicos realizados mediante análisis simultáneo TGA-DSC, se determinó que la estabilidad térmica de las muestras aumenta a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos de la misma, es decir, a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento del polímero resultante.

- La temperatura a la que comienza la degradación de la muestra (para un 5% en peso) aumenta a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos.
- El valor de porcentaje en peso residual de la muestra es mayor a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos, es decir, que la degradación de la muestra es menor a medida que se reduce esa distancia.
- El flujo de calor total puesto en juego durante el ensayo aumenta a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos.
- La velocidad de degradación se reduce a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos.

Sin embargo, este aumento se produce hasta que se llega a un punto máximo, representado en este caso por la muestra HMS-301, momento a partir del cual el efecto del impedimento estérico comienza a ser tan grande que provoca una reducción en el entrecruzamiento de los polímeros, provocando una reducción en la fortaleza de la estructura.

### **6.3 Conclusiones finales**

En definitiva, el módulo elástico y la estabilidad térmica aumentan a medida que se reduce la distancia entre sitios reactivos hasta un punto máximo a partir del cual, el efecto del impedimento estérico se hace tan grande que provoca una reducción del grado de entrecruzamiento del polímero, a pesar de que tenga un mayor número de sitios reactivos disponibles para llevarlo a cabo.

Así, las muestras que mayor módulo elástico y mayor estabilidad térmica han presentado son la HMS-151 y la HMS-301 respectivamente.

En definitiva, todas las observaciones parecen indicar que la funcionalidad del HMS, representada en la distancia entre sitios reactivos del polímero, es el factor clave en dos sentidos, por un lado, un mayor grado de entrecruzamiento favorece el aumento de los valores del módulo elástico y de la estabilidad térmica del material. Sin embargo, a partir de cierto grado, se invierte este efecto debido a la aparición del impedimento estérico, que provoca una reducción drástica en los valores de estas propiedades.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Gennaro, A. R. *Remington Farmacia*; Ed. Médica Panamericana, 2003.
- (2) Gomez Barrera, B. Estudio de Propiedades Mecanodinámicas de Siliconas. Universidade da Coruña December 2018.
- (3) Ladegaard Larsen, A.; Sommer-Larsen, P.; Hassager, O. Some Experimental Results for the End-Linked Polydimethylsiloxane Network System. *E-Polym.* 2004, 4 (1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2004.4.1.548>.
- (4) Braun, J. L.; Mark, J. E.; Eichinger, B. E. Formation of Poly(Dimethylsiloxane) Gels. *Macromolecules* 2002, 35 (13), 5273–5282. <https://doi.org/10.1021/ma0116046>.
- (5) Silicone Polymers  
<https://web.archive.org/web/20090108192026/http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/404silicone.html> (accessed 2021 -05 -22).
- (6) CES - Silicones Europe <https://www.silicones.eu/> (accessed 2021 -05 -22).
- (7) Petrucci, R. H.; Herring, F. G.; Madura, J. D.; Bissonnette, C.; Pando García-Pumarino, C.; Iza Cabo, N.; Rodríguez Renuncio, J. A. *Química general: principios y aplicaciones modernas*; 2017.
- (8) Noll, W. *Chemistry and Technology of Silicones*; Elsevier, 2012.
- (9) Billmeyer, F. W. *Ciencia de los polímeros*; Reverte, 1975.
- (10) *Elementos estructurales con materiales polimeros/ Structural Elements with polymers materials.*; Universidad De a Coruna, 1997.
- (11) Caldera Villalobos, M.; Herrera González, A. M. Polímeros adhesivos y formación de uniones a través de reacciones de polimerización y fuerzas intermoleculares. *Educ. Quím.* 2019, 30 (2), 2. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2019.2.68197>.
- (12) Coreño-Alonso, J.; Méndez-Bautista, M. T. Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educ. Quím.* 2010, 21 (4), 291–299.
- (13) *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Marciniak, B., Ed.; Pergamon Press: Oxford ; New York, 1992.
- (14) Gelest. REACTIVE SILICONES: FORGING NEW POLYMER LINKS. Gelest, Inc.
- (15) Oulad Hammouch, S.; Beinert, G. J.; Herz, J. E. Contribution to a Better Knowledge of the Crosslinking Reaction of Polydimethylsiloxane (PDMS) by End-Linking: The Formation of Star-Branched PDMS by the Hydrosilylation Reaction. *Polymer* 1996, 37 (15), 3353–3360. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)88482-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)88482-5).
- (16) Wójcik-Bania, M.; Łącz, A.; Nyczyk-Malinowska, A.; Hasik, M. Poly(Methylhydrosiloxane) Networks of Different Structure and Content of Si-H Groups: Physicochemical Properties and Transformation into Silicon Oxycarbide Ceramics. *Polymer* 2017, 130, 170–181. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.020>.
- (17) Beyer, H.; Walter, W. *Manual de química orgánica*; Reverte, 1987.
- (18) Raholin S.R.L. - Tecnología en siliconas <https://www.raholin.com/> (accessed 2021 -05 -22).
- (19) Commissioner, O. of the. U.S. Food and Drug Administration <https://www.fda.gov/home> (accessed 2021 -05 -22).
- (20) Siliconas. *ChemicalSafetyFacts.org*, 2016.

- (21) Mark, J. E. Some Interesting Things about Polysiloxanes. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37 (12), 946–953. <https://doi.org/10.1021/ar030279z>.
- (22) Villalobos Hernández, A. ESTUDIO DEL AGRIETAMIENTO POR TENSIÓN AMBIENTAL DE ENVASES DE PET, Centro de Investigación en Química Aplicada, Mexico, 2018.
- (23) PLATINUM-DIVINYLTETRAMETHYLDISILOXANE COMPLEX; 2.0% Pt in VINYL TERMINATED PDMS | Gelest, Inc. <https://www.gelest.com/product/SIP6830.2/> (accessed 2021 -05 -16).
- (24) 1,3,5,7-TETRAVINYL-1,3,5,7-TETRAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE. *Gelest, Inc.*
- (25) Oliver Olivella, X.; Agelet de Saracibar Bosch, C.; Universitat Politècnica de Catalunya. *Mecánica de medios continuos para ingenieros*; Ediciones UPC: Barcelona, 2005.
- (26) Navas, J. S. R. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS. 47.
- (27) de, F.; Roldán, S. G.; Martín, R. H.; García, J. P. Diseño mecánico de un equipo para medida de la viscosidad en fluidos no newtonianos. 116.
- (28) García, J.C. Tema 3. Viscoelasticidad. Universidad de Alicante, Departamento de Ingeniería Química 2008.
- (29) Agustín, V. N., Jose Pedro. *Apuntes de Física General*; UNAM, 2005.
- (30) Mott, R. L. *Mecánica de fluidos aplicada*; Pearson Educación, 1996.
- (31) Talens Oliag, Pau. Cómo Caracterizar El Comportamiento Viscoelástico de Un Alimento. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Alimentos 2008.
- (32) Talens Oliag, Pau. Caracterización Del Comportamiento Viscoelástico de Un Alimento Mediante Un Ensayo Oscilatorio. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Alimentos 2010.
- (33) Pickering, W. F. *Química analítica moderna*; Reverte, 1976.
- (34) Alonso, I. S.; Ruiz, S. G.; Quintanilla, D. P.; Zarcero, S. M. *Análisis Instrumental*; Netbiblo, 2009.
- (35) Suriñach, S.; Baro, M. D.; Bordas, S.; Clavaguera, N.; Clavaguera-Mora, M. T. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. 1992, 31 (1), 8.
- (36) MATTEINI, M.; MOLES, A. *Ciencia y restauracion*; Editorial NEREA.
- (37) Rodríguez, E.; Villegas, E. Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métod. Mater.* 1969, 2 (1), 25–32. <https://doi.org/10.15517/mym.v2i1.13470>.
- (38) Widman, G. *Información TA: Interpretación de Curvas TGA*; USER COM, 2001.
- (39) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) – guíalab.
- (40) González Vidal, J. A. Efecto Del Contenido de Fibra de Vidrio Sobre Las Propiedades Mecánicas En Probetas de Polibutilentereftalato (PBT) Reforzado., Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, 2013.
- (41) Calorimetría Diferencial de Barrido <https://pslc.ws/spanish/dsc.htm> (accessed 2021 -05 -10).

(42) TA Instruments. Información Del Equipo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. Waters Corporation.

(43) Trujillo, L. A.; Santos, J.; Calero, N.; Alfaro, M. C.; Muñoz, J. Caracterización reológica de una suspoemulsión comercial para uso agroquímico. 2013, 6.