

Nº INVENTARIO 44035
FECHA 27-6-2008

Preparación de compuestos de Policarbonato y Alúmina nanoparticulada

Leonardo Darío Palomba

Universidad Nacional de Mar del Plata
Mar del Plata,
República Argentina

Director de Proyecto Final
Prof. Dr.-Ing. Patricia Frontini

Realizado dentro del marco del programa Alfa – Plastinet en:

Universidad de Aalen, departamento de tecnología de polímeros
Aalen, República Federal de Alemania

Co – Director de Proyecto Final
Prof. Dr.-Ing. Achim Frick

Octubre de 2006



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar
documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y
Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto
de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo
con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad
entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	3
2. PLANTEO DEL PROBLEMA	4
3. OBJETIVO	6
3.1 Acciones propuestas para cumplir con el objetivo.....	6
4. MATERIALES.....	7
4.1 Policarbonato.....	7
4.2 Alúmina.....	7
4.3 Materiales prototipo	8
4.4 Estabilizador térmico.....	8
5. MÉTODOS Y TÉCNICAS.....	9
5.1 Procesamiento en fundido	9
5.1.1 <i>Extrusión de doble tornillo</i>	9
5.1.2 <i>Moldeo por inyección</i>	10
5.2 Caracterización de muestras.....	10
5.2.1 <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	10
5.2.2 <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	11
5.2.3 <i>Análisis dinámico mecánico (DMA)</i>	12
5.2.4 <i>Ensayo de tracción</i>	13
5.2.5 <i>Ensayo de impacto</i>	14
5.2.6 <i>Viscosimetría en solución</i>	15
5.2.7 <i>Reometría</i>	16
5.2.8 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	17
5.2.9 <i>Contenido de humedad</i>	18
6. PARTE EXPERIMENTAL	19
6.1 Resumen de los pasos experimentales	19
6.2 ETAPA I. Materiales prototipo	20
6.2.1 <i>Preparación de muestras</i>	20
6.2.2 <i>Resultados y discusión</i>	21
6.2.3 <i>Conclusiones parciales</i>	23
6.3 ETAPA II. Preparación de nanocompuestos concentrados.....	24
6.3.1 <i>Preparación de muestras</i>	24
6.3.1.1 <i>Mezclado en fundido</i>	24
6.3.1.2 <i>Mezclado en solución</i>	25
6.3.2 <i>Resultados y discusión</i>	27
6.3.2.1 <i>Mezclado en fundido</i>	27
6.3.2.2 <i>Mezclado en solución</i>	36
6.3.3 <i>Conclusiones parciales</i>	41
6.4 ETAPA III. Preparación de micro probetas y caracterización de materiales finales	42
6.4.1 <i>Preparación de muestras</i>	42
6.4.2 <i>Resultados y discusión</i>	44
6.4.3 <i>Conclusiones parciales</i>	48
7. DISCUSIÓN DE PROBLEMAS ENCONTRADOS	49

8.CONCLUSIONES GENERALES	50
8.1 Aspecto académico	50
8.2 Aspecto personal	50
9.PRÓXIMOS PASOS	51
10. AGRADECIMIENTOS	52
11. BIBLIOGRAFÍA	53

1. RESUMEN

El presente proyecto final fue realizado en el departamento de tecnología de polímeros de la Universidad de Aalen, República Federal de Alemania, dentro del marco del proyecto alfa Plastinet durante el período comprendido entre los meses de febrero y agosto de 2006.

En una etapa preliminar y exploratoria se caracterizaron muestras de policarbonato con diferentes contenidos de nanoalúmina utilizando materiales prototipo provenientes de la Universidad de Karlsruhe, República Federal de Alemania. La preparación de las probetas se llevó a cabo a través de moldeo por inyección. A partir de los resultados encontrados, acerca de serios problemas de degradación del material y el detrimento de las propiedades mecánicas, se decidió la preparación de estos compuestos utilizando dos métodos de procesamiento de naturaleza diferente.

En primer lugar se estudiaron las características básicas del procesamiento a través de mezcla en fundido, utilizando una extrusora de doble tornillo. En esta oportunidad fueron encontrados diferentes problemas tecnológicos relacionados con la absorción de humedad de la nanoalúmina, el sistema de llenado y el perfil de temperaturas a utilizar. Fueron realizadas también algunas pruebas con la utilización de un aditivo antioxidante el cual demostró ser útil en diferentes etapas del proceso.

Paralelamente al estudio mediante mezcla en fundido, se comenzó la preparación de muestras a través del método de mezcla en solución. En este método el policarbonato y la alúmina son mezclados en un solvente donde el policarbonato resulta soluble; posteriormente el material compuesto es precipitado al colocar la mezcla en un segundo solvente donde el policarbonato pierde solubilidad. Se presentaron serios problemas de rendimiento, no obstante fue posible la obtención de muestras de diferentes características a través de un desarrollo paso a paso de las etapas durante este procesamiento.

Finalmente, una muestra obtenida mediante cada método fue elegida para ser utilizada como material concentrado en la preparación de micro probetas de inyección de 1% en peso de contenido de alúmina a través de moldeo por micro inyección. Dichas muestras fueron ensayadas al igual que las preparadas en la primera etapa, a través de ensayos de tracción, impacto, viscosimetría en solución, calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico. El análisis de los resultados obtenidos y su discusión permitieron extraer conclusiones que relacionan ciertas características en el procesamiento con las propiedades de las muestras finales.

Por otra parte se logró avanzar en el procesamiento de estos nanocompuestos, alcanzando mejoras sobre las muestras ensayadas al comienzo del proyecto.

2. PLANTEO DEL PROBLEMA

La definición de sistemas materiales nanocompuestos ha evolucionado significativamente hasta englobar una gran variedad de sistemas tanto unidimensionales como bidimensionales, tridimensionales y materiales amorfos, creados de componentes distintivamente diferentes y mezclados a escala nanométrica [1].

El área general de nanocompuestos orgánicos/inorgánicos es un área de investigación de incesante crecimiento. Significativos esfuerzos están focalizados en la habilidad de obtener el control sobre la estructura a nanoescala a través de métodos de síntesis innovativos. Las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen no solo de las propiedades individuales de las partes sino también de la morfología y las características interfaciales [2].

Este campo de rápida expansión está generando una considerable cantidad de nuevos materiales con novedosas propiedades que derivan de las propiedades de los constituyentes combinadas en un solo material e incluso existe la posibilidad de encontrar nuevas propiedades que eran desconocidas en los constituyentes de origen.

Los componentes inorgánicos pueden formar una estructura tridimensional tal como las zeolitas, materiales bidimensionales en capas como las arcillas, óxidos de metal, fosfatos de metal, calcogenuros e inclusive materiales mono o cero dimensionales tales como cadenas y clusters de $(\text{Mo}_3\text{Se}_3)_n$. Se ha especulado que virtualmente todos los tipos y clases de materiales conllevarían a nuevas y mejoradas propiedades cuando son comparados con su contraparte macrocompuesta, hecho que no ha sido comprobado aún experimentalmente. Por lo tanto los nanocompuestos prometen para el futuro nuevas aplicaciones en muchos campos tales como componentes ligeros mecánicamente reforzados, óptica no lineal, nano cables y filamentos, sensores y otros sistemas.

Componentes micro ópticos fabricados de materiales poliméricos están ganando más y más aceptación en telecomunicaciones debido a su bajo costo de fabricación y bajo peso. Existe la necesidad de materiales poliméricos con un índice refractivo modificado superior o inferior al ampliamente usado policarbonato para posteriores reducciones en los costos de fabricación [1]. En particular, ciertas empresas de telecomunicaciones alemanas en cooperación con universidades e institutos de investigación se encuentran interesadas en el desarrollo de tecnologías de fabricación de pequeñas piezas destinadas a formar parte de los dispositivos ópticos de emisión, transmisión y recepción de datos aprovechando las adecuadas propiedades ópticas del policarbonato y la influencia del agregado de nanopartículas de alúmina sobre el índice de refracción de estos materiales.

El desafío en el desarrollo de estos nuevos materiales se encuentra en su fabricación. Existen tres métodos básicos para hacerlo. El más común de todos los diferentes procesos utilizados para la preparación de nanocompuestos es la mezcla en fundido. El segundo proceso más común es la polimerización in-situ y existen más métodos no completamente desarrollados aún como irradiación, mezcla en solución, métodos de ion-dipolo, etc. La utilización de métodos industriales como la mezcla en fundido para la preparación de nanocompuestos presenta un interés particular debido a que permitiría la apertura para la fabricación de nanocompuestos y piezas del mismo en instalaciones de intermedia escala y tecnología y a costos comparativos con la fabricación de macrocompuestos, dejando atrás la síntesis de estos materiales a escala laboratorio y alejados económica y tecnológicamente de la realidad industrial.

En la mezcla en solución, las nanopartículas son dispersadas en nanopartículas individuales usando un solvente en el cual el polímero es soluble. El polímero es luego mezclado con la suspensión y adsorbido entre las nanopartículas. El solvente es finalmente eliminado del complejo a través de evaporación [3]. Puede también inducirse la formación del nanocompuesto a través de la precipitación del mismo en un solvente en el cual el polímero no resulte soluble. Aunque esta variante exige la utilización de una mayor cantidad de solventes, permite un mejor control sobre el aspecto del material a obtener.

En la mezcla en fundido, la nanocarga es directamente mezclada con la matriz en estado fundido, para lo cual la utilización de métodos de procesamiento como la extrusión de doble tornillo parecen ser los más indicados [3].

La fabricación de nanocompuestos de policarbonato-alúmina a través de extrusión de doble tornillo conlleva a la aparición de diferentes problemas tecnológicos por lo que resulta interesante su estudio y comparación con un método alternativo no completamente desarrollado aún como la mezcla en solución.

La influencia de nanopartículas esféricas cerámicas sobre las propiedades físicas de los compuestos no ha sido ampliamente investigada aún. Una de las razones principales podría ser el extremo incremento en la viscosidad del polímero fundido aún a bajas cargas cerámicas como resultado de la gran relación superficie volumen de las nanopartículas.

Se pueden encontrar diferentes problemas asociados con la degradación de la matriz polimérica, la uniformidad en el mezclado, la apropiada distribución de las nanopartículas en la matriz, el real mejoramiento de las propiedades, etc. Debemos tener en cuenta que el policarbonato es susceptible a una variedad de procesos químicos causados por mecanismos de degradación térmica y oxidativa a altas temperaturas durante el procesamiento en fundido [4-5]; estas reacciones pueden ser significativamente exacerbadas por la adición de nanocargas en buen estado de dispersión[6].

Durante la exposición a elevada temperatura, el policarbonato de bisfenol A se degrada y se vuelve progresivamente más amarillo. A lo largo de los años se han realizado numerosos estudios para entender estos procesos degradativos con un especial énfasis en la identificación de las especies químicas responsables de la formación de color. Estos estudios sugieren que la degradación térmica del policarbonato puede provenir del corte de cadenas poliméricas. En este proceso la mayoría de los productos de la degradación térmica son fenol, bisfenol A, isopropenil fenol, p-cresol o difenil carbonato. Subsecuentemente estos productos pueden reaccionar con las moléculas de policarbonato o ser convertidas a varios compuestos de quinona que podrían ser una de las fuentes potenciales de la formación de color amarillo en policarbonatos degradados[6].

Hay muy poca información disponible en la literatura relacionada a los nanocompuestos de policarbonato. En principio, la adición de nanocargas en buen estado de dispersión al policarbonato podría preservar la claridad óptica de estos polímeros amorfos. La promesa de transparencia junto con una mejora en la rigidez y la resistencia al rayado genera una motivación extra para la investigación de estos materiales, particularmente si fuera posible preservar la tenacidad [7].

3. OBJETIVO

El objetivo del proyecto es la preparación de nanocompuestos de policarbonato-alúmina mediante la utilización de los métodos de mezcla en fundido y solución haciendo hincapié en la detección de los problemas tecnológicos y de procesamiento relacionados. Si bien la obtención de nanocompuestos depende en este caso de la dispersión de las partículas a su tamaño de partícula primario nanométrico, la evaluación de la problemática tecnológica relacionada con los métodos de procesamiento necesarios para su obtención es válida independientemente del grado de dispersión final alcanzado.

3.1 Acciones propuestas para cumplir con el objetivo

- Caracterizar el material utilizado como nanocarga para conocer ciertas características como el contenido y la absorción de humedad y detectar la presencia de aglomeración del material previo a su utilización en el procesamiento.
- Caracterizar el material de la matriz polimérica para conocer sus principales propiedades termomecánicas y compararlas luego con las propiedades alcanzadas en los nanocompuestos.
- Caracterizar tres nanocompuestos prototipo de policarbonato-alúmina recibidos para conocer las propiedades básicas alcanzadas.
- Detectar los principales problemas tecnológicos en la fabricación de estos nanocompuestos a través de mezcla en fundido así como encontrar óptimas condiciones de procesamiento para obtener estos materiales.
- Desarrollar los pasos básicos en la preparación de estos nanocompuestos a través del método de mezcla en solución para alcanzar el mayor rendimiento y la obtención de nanocompuesto con características útiles para su posterior procesamiento.
- Caracterizar los materiales procesados comparando las propiedades alcanzadas con las propiedades del material original.
- Analizar finalmente las posibilidades de fabricación a través de mezcla en fundido y en solución identificando las mejoras alcanzadas y fijando los siguientes pasos en ambos métodos para alcanzar un desarrollo avanzado.

4. MATERIALES

4.1 Policarbonato

El policarbonato (PC) es un termoplástico de ingeniería amorfo que exhibe una estabilidad dimensional superior, buena estabilidad térmica y alta resistencia al impacto. También posee una excelente moldeabilidad y extrudabilidad, tenacidad a bajas temperaturas y la disponibilidad de grados especiales como retardantes de flama, etc.

El policarbonato es sintetizado a través de policondensación y posee un peso molecular por unidad repetitiva de 254 g/mol [8].

Entre las principales aplicaciones del policarbonato se encuentran la fabricación de escotillas en aviones supersónicos, cascos para astronautas, ventanas resistentes a impactos y laminados a prueba de balas. Se utiliza también para conectores y carcasas en la industria de las computadoras donde son necesarias buenas propiedades mecánicas eléctricas y de resistencia térmica [9].

El policarbonato utilizado en el presente trabajo fue APEC-HT donado por Bayer Materials. Apec es el nombre comercial de copolicarbonatos (PC-HT) basados en bisfenol A (la unidad constitucional la cual forma la base del policarbonato Makrolon) y bisfenol TCM. La resistencia al calor de los productos en la nomenclatura APEC se incrementa con el contenido de bisfenol TCM. Los materiales resultantes son resinas amorfas termoplásticas, altamente transparentes [10]. La forma utilizada es gránulos (pellets) cilíndricos de 2 a 4 mm de diámetro con un hoyo central, empacados en bolsas de polietileno de 25kg.

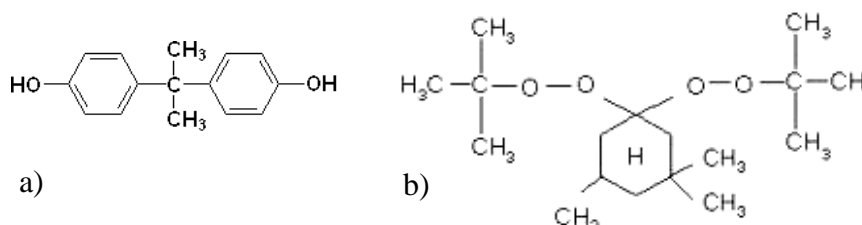


Figura 1. Unidades constitucionales del policarbonato Apec. a) Bisfenol A; b) Bisfenol TCM

4.2 Alúmina

El material utilizado como nanocarga en el presente proyecto fue óxido de aluminio de denominación Al₂O₃-C (alúmina) en nanopartículas de tamaño primario en un rango de 13 a 20 nm de diámetro. El área superficial determinada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) es de 107 m²/g. Fue informada una distribución de tamaño secundario de partículas de: d₁₀[μm]:0,125; d₅₀[μm]:0,155; d₉₀[μm]:0,205.

El material fue facilitado gentilmente por Degussa Company sin embargo, el mismo no forma parte de su línea de productos comercializable por lo que carece de una hoja técnica de datos y la información suministrada resultó acotada.

4.3 Materiales prototipo

Durante la primera etapa del presente proyecto, fueron procesadas y caracterizadas 3 muestras de nanocompuesto de policarbonato-alúmina obtenidas en la Universidad de Karlsruhe, Baden Württemberg, República Federal de Alemania utilizando el mismo policarbonato y nanoalúmina descritas en los párrafos precedentes. Dichas muestras poseían un contenido nominal de nanoalúmina de 0,5; 1 y 5 % en peso de nanocarga y serán denominadas durante el presente informe materiales prototipo. No fueron proveídos datos extra acerca de su método de obtención o propiedades generales.

4.4 Estabilizador térmico

En etapas de extrusión e inyección de materiales se utilizó el estabilizador térmico y antioxidante IRGANOX B900 proveído gentilmente por la empresa Ciba Specialty Chemicals Inc. El IRGANOX B900 es una mezcla de efecto cinético de los aditivos IRGAFOS 168 (80%) e IRGANOX 1076 (20%).

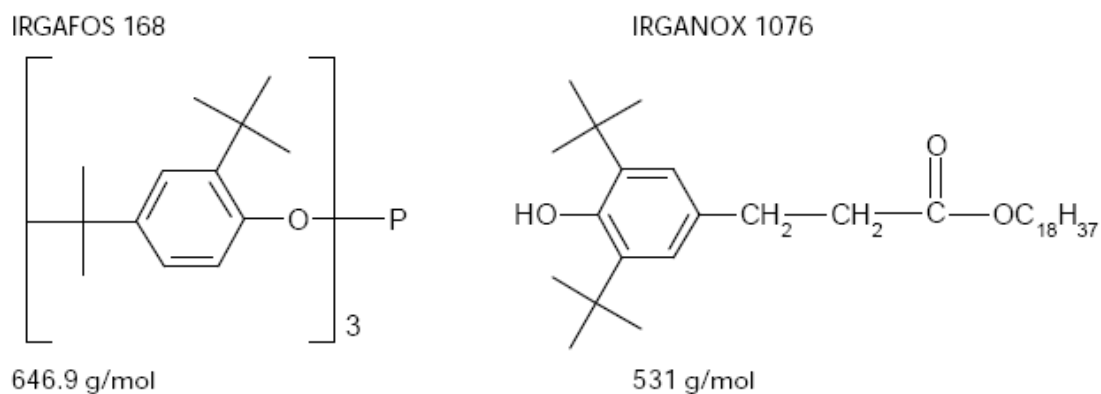


Figura 2. Estructuras y pesos moleculares de los componentes del aditivo estabilizador utilizado, IRGANOX B900

El relativamente alto contenido de fosfito del IRGANOX B900 lo hace indicado para materiales con condiciones de procesamiento exigentes como lo es el policarbonato APEC-HT utilizado [11].

5. MÉTODOS Y TÉCNICAS

5.1 Procesamiento en fundido

5.1.1 Extrusión de doble tornillo

La extrusión de polímeros es un proceso industrial, basado en el mismo principio de la extrusión general, sin embargo la ingeniería de polímeros ha desarrollado parámetros específicos para el plástico, de manera que se estudia este proceso aparte de la extrusión de metales u otros materiales [12].

El polímero fundido es forzado a pasar a través de una boquilla, por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo (tornillo de Arquímedes) que gira concéntricamente en una cámara a temperaturas controladas llamada cañón, con una separación milimétrica entre ambos elementos. El material polimérico es alimentado por medio de una tolva en un extremo de la máquina y debido a la acción de empuje se funde, fluye y mezcla en el cañón y se obtiene por el otro lado con un perfil geométrico preestablecido.

Los extrusores de doble husillo proporcionan un empuje mucho mayor que el de un sólo husillo, aceleraciones de material mucho mayores, esfuerzos cortantes relativamente altos y mezclado intensivo. Para algunos materiales este proceso es demasiado agresivo, por lo cual resulta inadecuado.

Existen 2 tipos de doble husillo: los que engranan y los que no engranan, de los que engranan existen dos posibilidades, los co-rotativos y los contra rotativos, según las direcciones en las que estos giran.

El flujo generado en un doble husillo que engrana y es contra rotativo genera un flujo en forma de C el cual tiene las características de un bombeo positivo, disminuyendo drásticamente la influencia de la viscosidad del material para su transporte y generando un bombeo muy eficiente. Las desventajas de este proceso es que los husillos son empujados por el material hacia las paredes del cañón, lo que evita el huso de altas velocidades; también existe el problema del mezclado ineficiente, mientras más rápido se transporta el material, menos eficiente es el mezclado.

En los husillos que si engranan y son co-rotativos, el flujo tiene mayor dependencia en la viscosidad del material, aunque mucho menor que en los extrusores de un solo husillo. En este tipo de arreglo los husillos no son empujados hacia la pared del cañón, por ello se permiten altas velocidades, además el material pasa de un husillo a otro logrando un flujo alternante que ayuda a una mezcla más homogénea [13].

Dependiendo de la aplicación es posible utilizar extrusoras cortas o largas. Tomando en cuenta un solo tornillo, la longitud de una extrusora es se describe típicamente por su relación L/D. Esta es la relación entre la longitud del cañón expresada en pulgadas, milímetros o cualquier otra unidad de distancia dividido por el diámetro del tornillo (utilizando las mismas unidades). Una relación típica de L/D para la fabricación de materiales compuestos (polímero con vidrio u otra carga mineral) podría estar en una relación entre 30 y 40 L/D. Relaciones más chicas se utilizan para la fabricación de recubrimientos. Las extrusoras de relaciones L/D mayores a 40 se utilizan generalmente para aplicaciones complejas de fabricación de materiales compuestos con múltiples agregados, etc.

5.1.2 Moldeo por inyección

El moldeo por inyección es una técnica muy popular para la fabricación de artículos muy diferentes. Durante el presente trabajo esta técnica de procesamiento fue utilizada como etapa final en la obtención de muestras de nanocompuesto y la preparación de probetas de tracción.

La popularidad de este método se explica con la versatilidad de piezas que pueden fabricarse, la rapidez de fabricación, el diseño escalable desde procesos de prototipos rápidos, altos niveles de producción y bajos costos, alta o baja automatización según el costo de la pieza, geometrías muy complicadas que serían imposibles por otras técnicas.

El moldeo por inyección es una de las tecnologías de procesamiento de plástico más famosas, ya que representa un modo relativamente simple de fabricar componentes con formas geométricas de alta complejidad. Para ello se necesita una máquina de inyección que incluya un molde. En este último, se fabrica una cavidad cuya forma y tamaño son idénticos a las de la pieza que se desea obtener. La cavidad se llena con plástico fundido, el cual se solidifica, manteniendo la forma moldeada.

Las partes más importantes de la máquina son: la unidad de inyección, la unidad de cierre y el molde o herramienta.

La inyección de materiales compuestos como madera-plástico o fibras naturales con polímero, fibra de carbón y nanopartículas tienen una problemática particular, debido a que el husillo tiende a romper, cortar o aglomerar las partículas, por lo que presentan un doble reto: por una parte deben ser dispersadas y distribuidas (como cualquier pigmento), a la vez que deben permanecer lo más estables posible. Las nanopartículas generalmente forman aglomerados, que reflejan una pérdida de propiedades mecánicas y no un aumento, ya que el estrés es función directa del área de la unión partícula-polímero.

5.2 Caracterización de muestras

5.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

DSC es una técnica la cual es parte del grupo de técnicas de análisis térmico. El análisis térmico está basado a su vez en la detección de cambios en el contenido de calor (entalpía) o el calor específico de una muestra con la temperatura. A medida que la energía es suministrada a la muestra su entalpía se incrementa y su temperatura aumenta una magnitud determinada, para una cierta entrada de energía y proporcionalmente al calor específico de la muestra.

El calor específico de un material cambia lentamente con la temperatura en un estado físico en particular pero se altera discontinuamente en un cambio de estado. A medida que se incrementa la temperatura de la muestra, el suministro de energía puede inducir procesos químicos o físicos en la misma, como fusión o descomposición, acompañados de por un cambio en la entalpía, el calor latente de fusión, el calor de reacción, etc. Tales cambios pueden ser detectados por el análisis térmico y relacionados a los procesos que ocurren en la muestra.

En otras palabras, en el ensayo de DSC, el principio de medición es la comparación del flujo de calor hacia la muestra y hacia un material inerte los cuales son calentados o enfriados a la misma velocidad. Los cambios en la muestra que se relacionan con absorción o emisión de calor causan un cambio en el flujo diferencial

de calor lo que se registra como un pico. El área bajo ese pico es directamente proporcional al cambio entálpico y su dirección indica si el proceso ha sido endotérmico o exotérmico.

La determinación de la temperatura de transición vítrea de las diferentes muestras se llevó a cabo utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler – Toledo 821^e, (figura 3).

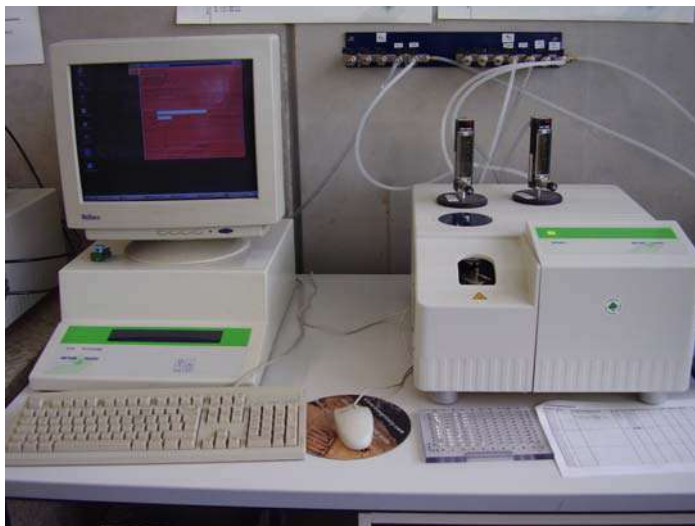


Figura 3. Calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler – Toledo 821^e

La totalidad de los análisis de DSC del presente trabajo fueron llevados a cabo utilizando el siguiente programa de calentamiento: 2 minutos a 30°C, 30°C hasta 330°C a 20°C/min. (1st calentamiento), 2 minutos a 330°C, 330°C hasta 30°C a 20°C/min. (Enfriamiento), 2 minutos a 30°C y 30°C hasta 330°C a 20°C/min. (2nd calentamiento). Fue utilizado Nitrogeno como gas de purga con un flujo de 60 ml/min. y crisoles de aluminio de 40µl.

5.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis es una técnica de caracterización en la cual se registran los cambios en el peso de una muestra a medida que su temperatura es elevada tanto en aire como en una atmósfera controlada tal como nitrógeno.

Las curvas termogravimétricas (termogramas) nos dan información acerca de reacciones de polimerización, la eficiencia de estabilizadores y catalizadores, la estabilidad térmica de materiales, etc. También es posible obtener información directa de las determinaciones. En el caso de los materiales compuestos y nanocompuestos de matriz polimérica y carga inorgánica, esta técnica puede ser utilizada para determinar el contenido final de carga de materiales preparados ya que elevando lo suficiente la temperatura de la muestra es posible alcanzar una combustión total de la misma manteniendo como residuo dentro de la cápsula de análisis la carga inorgánica del compuesto.

La determinación del contenido de alúmina en las muestras a través del análisis termogravimétrico se realizó utilizando un equipo TGA Mettler – Toledo 851^e (figura 4).



Figura 4. Analizador termogravimétrico Mettler – Toledo 851^e

El programa de calentamiento y las condiciones de ensayo utilizadas fueron las siguientes: 30°C hasta 600°C a 20°C/min en atmósfera de nitrógeno y 50 ml/min de flujo, 600°C hasta 800°C a 20°C/min en atmósfera de oxígeno y 50 ml/min de flujo. Fueron realizadas 3 o 5 medidas en cada caso.

5.2.3 Análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico proporciona información sobre las propiedades mecánicas de un espécimen sometido a una carga oscilante, generalmente sinusoidal, como función del tiempo y la temperatura. La carga mecánica aplicada induce una deformación correspondiente cuya amplitud y defasaje pueden ser determinados.

El módulo complejo E^* es el cociente entre la amplitud de la carga y la deformación y representa la rigidez del material.

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\epsilon_A}$$

El módulo complejo está compuesto del módulo de almacenamiento E' (parte real) y el módulo de pérdida E'' (parte imaginaria). Estas son características dinámico elásticas del material y son específicas para cada uno; su magnitud depende tanto de la frecuencia como de las condiciones de medición y la historia del espécimen.

De acuerdo a la norma ISO 6721-1, el módulo de almacenamiento E' representa la rigidez de un material viscoelástico y es proporcional a la energía almacenada durante el ciclo de carga. En la misma norma, el módulo de pérdida E'' está asociado a la energía disipada durante un ciclo de carga.

El ángulo de fase (δ) es el defasaje entre la tensión dinámica y la deformación dinámica en un material viscoelástico sometido a una oscilación sinusoidal.

El factor de pérdida ($\tan\delta$) es el cociente entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento. Esto es una medida de la pérdida de energía, expresada en términos de energía recuperable. Un valor alto de factor de pérdida es indicativo de un material que tiene una alta componente de deformación no elástica y viceversa [14].

Las propiedades viscoelásticas fueron analizadas en modo tracción utilizando un analizador dinámico mecánico (DMA) Gabo Qualimeter Eplexor 150 N (figura 5)



Figura 5. Analizador dinámico mecánico (DMA) Gabo Eplexor 150 N.

Todos los análisis fueron realizados bajo las siguientes condiciones: modo tracción, 15mm de distancia entre mordazas, velocidad de calentamiento: 2°C/min, rango de calentamiento -100°C hasta 250°C, 1Hz de frecuencia de medición, deformación de 0.5% carga estática y deformación de 0.2% en carga dinámica.

5.2.4 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción es uno de los métodos más importantes en la determinación de las propiedades mecánicas cuasi estáticas. Este ensayo es usualmente llevado a cabo a través del monitoreo continuo de la fuerza que se desarrolla a medida que una muestra es elongada a una velocidad constante de extensión.

Primeramente tensión nominal σ_n y deformación nominal ϵ_n se obtienen dividiendo la fuerza medida por el área transversal inicial y la elongación por la distancia calibrada inicial, respectivamente.

$$\sigma_n = F/A_0$$

$$\epsilon_n = \Delta L/L_0$$

No obstante para considerar el cambio del área transversal de la probeta durante la elongación la tensión verdadera σ_t y deformación verdadera ϵ_t pueden ser calculadas asumiendo que el volumen de la probeta es constante y no está influenciado por la deformación del polímero.

$$\sigma_n = \sigma(1 + \epsilon)$$

$$\varepsilon_t = \ln(1 + \varepsilon)$$

Como resultado las curvas de tensión deformación pueden obtenerse y de esta manera se pueden determinar propiedades mecánicas específicas como la rigidez, la resistencia a la tracción, etc.

Los ensayos de tracción uniaxial llevados a cabo en este trabajo fueron realizados utilizando una máquina universal de ensayos Zwick/Roell Z005 (figura 6).



Figura 6. Máquina universal de ensayos Zwick/Roell Z005.

Las condiciones de ensayo utilizadas durante los ensayos de tracción uniaxial fueron:

Velocidad de ensayo: 1mm/min

Temperatura de ensayo: temperatura ambiente

Distancia entre mordazas: 40 mm (probetas 527 A)

15 mm (micro probetas)

Número de mediciones: 3 en cada caso (probetas 527 A)

5 en cada caso (micro probetas)

5.2.5 Ensayo de impacto

Originalmente, el ensayo de impacto se desarrolló para determinar las características de fractura de materias primas sometidas a altas velocidades de deformación. Los métodos de ensayo estándar, diseñados para equipos de ensayo de caída libre sencillo y péndulo, requieren específicos diseños del equipo, geometrías de las probetas y análisis de resultados. Para muchos materiales, el hecho de procesarlos para convertirlos en componentes acabados afecta directamente sus características de rendimiento ante los impactos. Los métodos de ensayo estándar como Charpy, Izod y Gardner son herramientas importantes para la investigación y el control de calidad de materias primas, pero son de poco valor para los ingenieros que

desean saber cómo funcionarán los componentes acabados en situaciones de impacto reales.

La energía de impacto en tracción es la energía requerida para romper una probeta en tensión a través de un solo balanceo de un péndulo calibrado bajo un juego de condiciones estandarizadas.

La energía utilizada en este método de ensayo es entregada por el balanceo de un péndulo calibrado de una máquina estandarizada de impacto en tracción. La energía para la fractura por impacto en tensión se determina por la energía cinética extraída del péndulo de la máquina en el proceso de la ruptura del espécimen [15].

Los ensayos fueron realizados utilizando la máquina de impacto en tracción Zwick 5101 (figura 7).



Figura 7. Máquina de impacto Zwick 5101.

Las condiciones de ensayo utilizadas fueron las siguientes:

Péndulo utilizado: 7.5J (max. energía)

Masa del péndulo: 1010 g

Velocidad de impacto: 3.87 m/s

Número de mediciones: 5 en cada caso

5.2.6 Viscosimetría en solución

Los ensayos de viscosimetría en solución son aplicables a todos los polímeros que se disuelven completamente sin reacción química o degradación formando soluciones estables en el tiempo [16]. Los resultados se expresan generalmente en términos de viscosidad relativa, viscosidad inherente, número de viscosidad, etc.

La determinación de la viscosidad en soluciones diluidas provee un punto de información hacia la caracterización molecular de polímeros.

La viscosidad es dependiente de la distribución de pesos moleculares y con ciertas restricciones pueden obtenerse correlaciones satisfactorias entre la viscosidad de las soluciones diluidas y algunos parámetros moleculares como peso molecular o longitud de cadena.

Pueden desarrollarse relaciones empíricas entre la viscosidad de las soluciones diluidas de un polímero y su volumen hidrodinámico o dimensión de cadena promedio. Las variables más importantes en las determinaciones son el tipo de solvente y la temperatura.

A través de la utilización de un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde es posible realizar este tipo de determinaciones. Las soluciones preparadas son colocadas una a una dentro del recipiente del viscosímetro. El conjunto es sumergido en un baño termostático y posteriormente se realizan mediciones del tiempo requerido por cada una de las soluciones para fluir por un tubo capilar, de diámetro conocido, entre dos marcas preestablecidas.

Así podemos obtener:

- Viscosidad relativa- la cual es el cociente entre el tiempo de flujo de una solución específica de polímero y el tiempo de flujo del solvente puro.
- Viscosidad específica- es la viscosidad relativa menos uno. La viscosidad específica representa el incremento en la viscosidad que puede atribuirse al soluto polimérico.
- Viscosidad reducida- la cual es el cociente entre la viscosidad específica y la concentración de la solución. La denominación dada por IUPAC para la viscosidad reducida es número de viscosidad.

De esta forma el número de viscosidad provee una medida de la masa molecular de un polímero [17] la cual podemos relacionar durante el presente trabajo con degradación de la matriz polimérica causada durante las etapas de procesamiento.

Condiciones de medición:

Capilar Ic Ubbelohde (0.84 mm de diámetro)

Temperatura de medición: 25°C en baño de agua

Solvente: ácido dicloroacético

Concentración de la solución: 500 mg de material en 100 ml de solvente

Número de mediciones: 5 en cada caso

5.2.7 Reometría

El comportamiento de flujo (viscosidad) puede ser analizada a través de un reómetro de plato-plato. Para este propósito, la muestra fundida es deformada a una velocidad dada midiendo el torque requerido para ello [18]. La velocidad de corte $\dot{\gamma}$ se calcula de la velocidad aplicada teniendo en cuenta las dimensiones del aparato, como se describe en la ecuación, para líquidos Newtonianos.

$$\dot{\gamma}(r) = r \frac{\Omega}{H}$$

donde Ω es la velocidad del plato, r es su radio y H la distancia entre el plato superior e inferior.

El correspondiente esfuerzo τ se determina a través del torque medido y se representa en la siguiente expresión:

$$\tau(r) = r \frac{2M_t}{\pi R_{out}^4}$$

donde R_{out} es el radio exterior y M_t es el torque.

Finalmente, la viscosidad η como función de la velocidad de corte queda expresada según la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Todos los ensayos reológicos fueron llevados a cabo utilizando un reómetro de plato-plato Bohlin Instruments Gemini 200 (figura 8).



Figura 8. Reómetro de plato-plato Bohlin Instruments Gemini 200.

Fue analizada la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte en rotación a diferentes temperaturas variando logarítmicamente la velocidad de corte desde $0,001$ a 100 s^{-1} .

5.2.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite el estudio de estructuras superficiales a alta magnificación y con una excelente profundidad de campo [12]. El SEM genera un haz de electrones en el vacío que es colimado por lentes electromagnéticas condensadores, enfocado por un lente objetivo y leído a través de la superficie de la muestra por bobinas electromagnéticas de deflexión. Los electrones secundarios (electrones liberados por las muestras) son detectados y amplificados por un tubo fotomultiplicador. Correlacionando la posición de lectura de la muestra con la señal resultante puede formarse una imagen la cual muestra la topografía superficial de la muestra.

Para evitar que la muestra plástica no conductora se cargue eléctricamente se debe realizar una deposición metálica a través de vapor [19].

El SEM utilizado para la observación del material utilizado como nanocarga fue un LEO Gemini (figura 9) operado a un voltaje de aceleración de 10 kV. Las muestras fueron pre tratadas mediante una deposición superficial de Au/Pd.



Figura 9. Microscopio electrónico de barrido LEO Gemini.

5.2.9 Contenido de humedad

La determinación del contenido de humedad de diferentes muestras del material utilizado como nanocarga se llevo a cabo a través de la utilización de un equipo medidor de humedad Brabender AQUATRAC (figura 10).



Figura 10. Equipo medidor de contenido de humedad Brabender AQUATRAC.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Resumen de los pasos experimentales

El trabajo puede ser dividido en tres etapas. Durante la primera, fueron preparadas probetas de tracción mediante moldeo por inyección de los nanocompuestos prototipo y de muestras de policarbonato original y de policarbonato con una etapa previa de extrusión. Esta última muestra fue también suministrada por la Universidad de Karlsruhe, Alemania. El objetivo principal de esta etapa fue avanzar en el conocimiento de las características principales de estos nanocompuestos mediante la utilización de diferentes técnicas de caracterización.

La denominación dada (materiales prototipo) es para lograr diferenciarlas de los materiales preparados en la segunda etapa del proyecto.

En la segunda etapa del proyecto se decidió, sobre la base de los resultados obtenidos en la etapa anterior, la preparación de compuestos de policarbonato-alúmina de alta concentración mediante mezcla en fundido y mezcla en solución. Previo a la preparación de los mismos se realizó una pequeña caracterización de la alúmina a utilizar.

Para el mezclado en fundido se utilizó una máquina extrusora de doble tornillo como herramienta de procesamiento. Algunas variables del proceso fueron sistemáticamente modificadas con el fin de encontrar correlaciones entre las condiciones de obtención y las propiedades finales de los compuestos.

Paralelamente, comenzó a ser ensayado como ruta alternativa de preparación, el método de mezcla en solución. Para ello tanto el policarbonato como la alúmina fueron mezclados en una solución de tolueno y posteriormente el nanocompuesto fue precipitado en metanol siguiendo diferentes secuencias con el fin de obtener materiales de características y contenidos disímiles.

El objetivo general de la segunda etapa fue lograr un primer desarrollo en la fabricación de estos nanocompuestos mediante dos métodos diferentes, identificando los problemas tecnológicos y ensayando diferentes soluciones.

La tercera etapa del proyecto estuvo focalizada en la preparación de micro probetas de tracción para su posterior caracterización y ensayo. Las mismas fueron preparadas mediante moldeo por inyección utilizando como materiales de partida las mezclas concentradas obtenidas en la etapa anterior y policarbonato original. De esta manera fueron inyectadas micro probetas de policarbonato original, material prototipo de 1% en peso de nanoalúmina, material de 1% en peso de nanoalúmina de concentrado preparado mediante mezcla en fundido (Mezcla 1) y material de 1% en peso de nanoalúmina de concentrado preparado a partir de mezcla en solución (Mezcla 2).

6.2 ETAPA I. Materiales prototipo

6.2.1 Preparación de muestras

Los materiales prototipo junto con policarbonato virgen y una muestra del mismo policarbonato pero con una etapa de extrusión fueron inyectados en probetas de tracción de formato y dimensiones tipo ISO 527a (figura 11) utilizando una máquina inyectora BOY 22 a. (figura 12).

Probeta de tracción tipo ISO 527 A

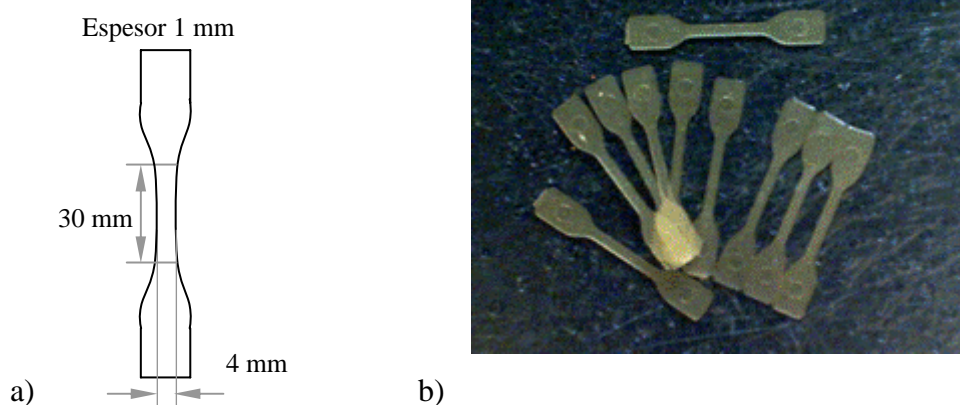


Figura 11. Probetas de tracción inyectadas en la primera etapa. a) dimensiones, b) aspecto



Figura 12. Máquina de inyección BOY 22 a.

Previamente a su inyección las muestras fueron secadas según las recomendaciones del fabricante del policarbonato, 3 horas a 130°C. Las condiciones de inyección utilizadas pueden apreciarse en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de inyección utilizadas para los materiales prototipo en la primera etapa.

Parámetro	Material			
	Original	Extruído	0.5% alúmina	1% alúmina
Temperatura [°C]	Zona 1	340	320	320
	Zona 2	350	330	330
	Zona 3	355	335	335
	Zona 4	360	340	340
Temperatura de la herramienta [°C]	140	100	100	100
Presión de inyección [bar]	2500	2500	2400	900
Tiempo de enfriamiento [seg]	25	15	15	15

6.2.2 Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos de caracterización llevados a cabo sobre los materiales prototipo y las muestras de policarbonato original y extruído pueden apreciarse en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Resultados de los ensayos llevados a cabo en la primera etapa.

Propiedad	Contenido de nanocarga	Tg	Módulo de Young	Tensión máxima	Deformación máxima	Energía de impacto
Muestra	[% peso]	[°C]	[GPa]	[MPa]	[%]	[KJ/m ²]
PC original	0.02	198.1	2.37	77.3	6.5	678
PC extruído	0.03	197.5	2.42	76.6	7.0	477
PC + 0.5% Al ₂ O ₃	0.61	194.1	2.47	76.6	6.6	425
PC + 1% Al ₂ O ₃	0.91	188.8	2.43	77.3	7.1	257
PC + 5% Al ₂ O ₃	5.56	-	-	-	-	-

Tabla 3. Resultados del ensayo de viscosimetría capilar sobre las muestras caracterizadas en la primera etapa.

Muestra	Número de viscosidad	Pérdida porcentual
	[ml/g]	(respecto del material virgen)
PC original	45.08	-
PC extruído	42.41	7.6
PC + 0.5% Al ₂ O ₃	38.23	16.8
PC + 1% Al ₂ O ₃	39.56	13.7
PC + 5% Al ₂ O ₃	24.97	44.6

En las figuras 13, 14, 15 y 16 se encuentran representadas las curvas obtenidas de los ensayos de DSC, DMA, TGA y tracción estática.

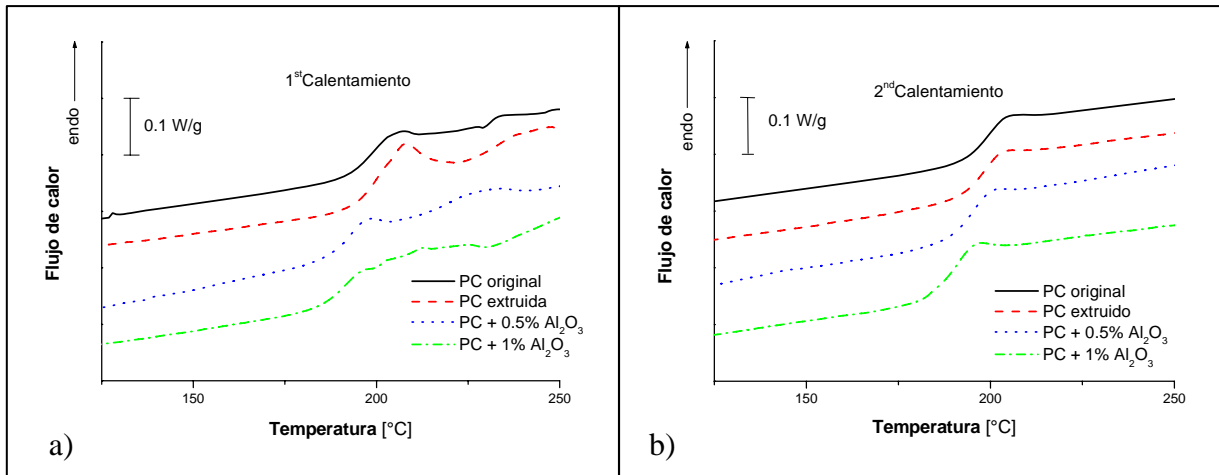


Figura 13. Flujo de calor en función de la temperatura (ensayo de DSC) sobre los materiales utilizados en la primera etapa. a) primer rampa de calentamiento, b) segunda rampa de calentamiento

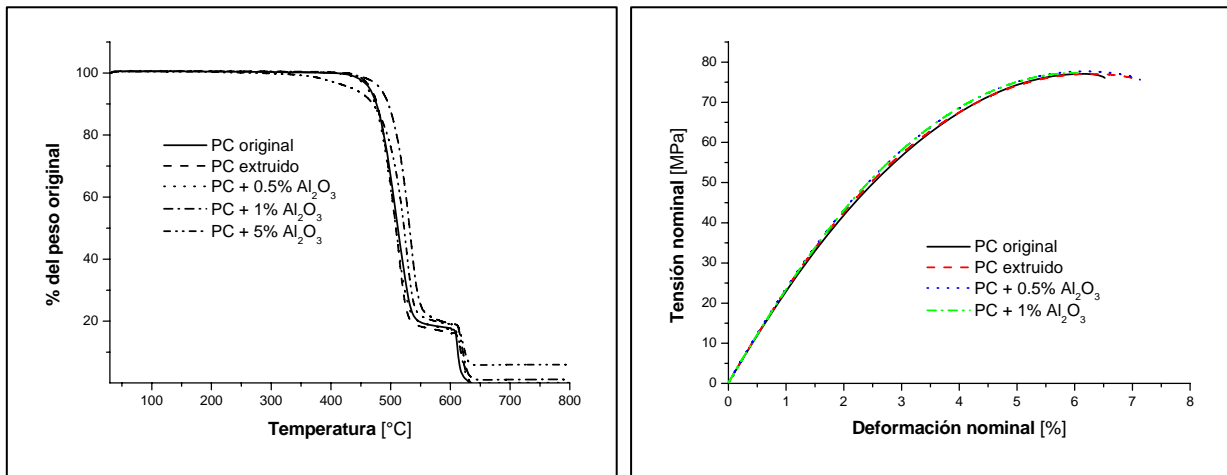


Figura 14. Pérdida de peso porcentual en función de la temperatura (ensayo de TGA) en materiales prototipo ensayados durante la primera etapa.

Figura 15. Ensayo de tracción estática sobre las probetas ensayadas en la primera etapa

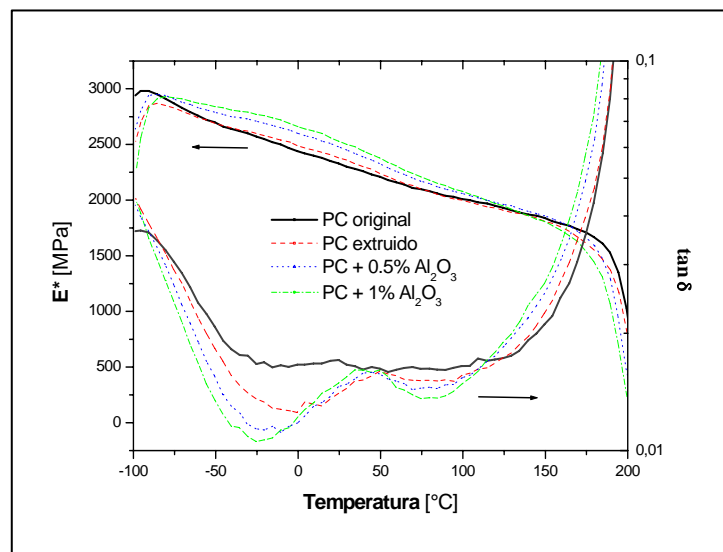


Figura 16. Tangente de pérdida ($\tan \delta$) y módulo complejo (E^*) en función de la temperatura para los diferentes materiales ensayados durante la primera etapa.

La aparición de color en los materiales obtenidos durante las diferentes etapas del proyecto fue evaluada y documentada cualitativamente fotografiando muestras de igual espesor sobre un fondo blanco para su posterior comparación. Los resultados obtenidos sobre las probetas inyectadas de los materiales prototipo pueden observarse en la figura 17.

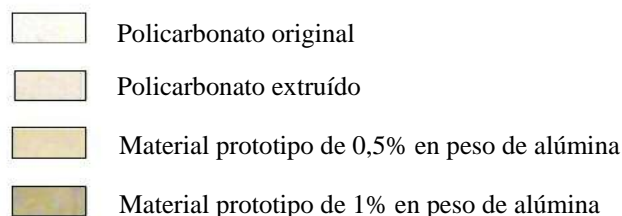


Figura 17. Coloración presente en las muestras prototipo.

Observando los resultados de los ensayos llevados a cabo podemos notar un incremento sustancial en el grado de degradación del polímero con el incremento en el contenido de alúmina apreciable tanto por la disminución en el número de viscosidad como por la magnitud en la aparición de color. En las muestras con un 5% de nanomaterial resultó imposible llevar a cabo la inyección de las probetas de tracción debido a la alta inestabilidad del material. Este fenómeno de degradación es también apreciable en los resultados de los otros ensayos. La determinación del número de viscosidad mostró hasta un 45% de disminución en esta magnitud con el incremento en el contenido de nanoalúmina (tabla 3). Los valores de temperatura de transición vítrea determinados mediante DSC muestran una disminución en esta propiedad térmica con el incremento en el contenido de nanoalúmina (figura 13 y tabla 2). Este cambio es también indicativo de la reducción en el peso molecular medio de la matriz [2]. Del análisis del ensayo de DMA podemos corroborar la misma tendencia en la reducción en el valor de la transición vítrea y algunos cambios en las transiciones secundarias en el policarbonato atribuibles al efecto de las nanopartículas sobre la movilidad de las cadenas poliméricas.

Podemos también apreciar el efecto de degradación y los cambios en la reología de los diferentes fundidos de material en los parámetros utilizados en la etapa de inyección. Se puede observar que fue necesario utilizar valores de temperatura más bajos para el llenado de la cavidad y que la presión desarrollada en cada caso fue también menor con el incremento en el contenido de nanoalúmina.

En los ensayos de tracción no observamos marcadas diferencias entre las muestras para los valores hallados de las propiedades mecánicas. A primera vista pareciera ser que no existe un efecto notable sobre las propiedades mecánicas, sin embargo analizando los resultados del ensayo de impacto en tracción de las probetas se observa claramente el efecto de degradación de la matriz polimérica sobre la performance mecánica de estos materiales.

6.2.3 Conclusiones parciales

- Se encontró un importante efecto de degradación del material con el incremento en el contenido de nanoalúmina.
- El ensayo de tracción no resultó un buen indicador, en este caso, de la disminución en la eficiencia mecánica de estos materiales debido a la degradación de la matriz polimérica.

6.3 ETAPA II. Preparación de nanocompuestos concentrados

6.3.1 Preparación de muestras

6.3.1.1 Mezclado en fundido

Previamente a la preparación de las muestras se llevo a cabo una simple caracterización del material utilizado como nanocarga. Para ello se realizaron algunas observaciones a través de SEM y paralelamente se estudió el contenido de humedad del material y su comportamiento higroscópico.

La preparación de muestras de policarbonato-alúmina se llevó a cabo mediante la utilización de una extrusora de doble tornillo corrotantes Leistritz ZSP 18HP con una relación L/D de 55 y una máquina pelletizadora Collin CSG 171/2 (figura 18). El policarbonato virgen fue secado utilizando un equipo Sb HB-30 bajo las condiciones recomendadas por el proveedor (3 horas a 130°C).



Figura 18. Extrusora de doble tornillo corrotantes Leistritz ZSP 18HP y máquina pelletizadora Collin CSG 171/2 utilizadas para la preparación a través de mezcla en fundido.

El sistema de alimentación disponible de la máquina extrusora estaba compuesto por una tolva depósito y un tornillo sinfín de transporte con velocidad de rotación regulable, lo que permitía ajustar el caudal de alimentación.

Al carecer de un sistema de llenado lateral a la extrusora o un sistema de llenado único pero de doble tolva para ambos componentes se decidió mezclar previamente el policarbonato virgen y la alúmina de forma mecánica y utilizar dicha mezcla como material de alimentación.

Con el objetivo de analizar diferentes variables del proceso, se realizó la extrusión utilizando las condiciones de procesamiento y las composiciones de alimentación especificadas en la tabla 4.

Se estableció como material objetivo a obtener, aquel con menor grado de formación de color (evaluada visualmente) y con una adecuada viscosidad a la salida

de la extrusora. Para explicar esta última característica debemos tener en cuenta que el proceso de extrusión de muestras pelletizadas es un proceso continuo a través del cual el material sale a través de la boquilla de la extrusora en estado fundido y en forma de filamento, el mismo, es enfriado inmediatamente en una batea de agua e ingresa de esta forma en la máquina pelletizadora. Si la viscosidad del material a la salida de la extrusora resulta demasiado baja dicho filamento puede resultar discontinuo e inestable antes de enfriarse por lo que el proceso se dificulta y el aspecto de las muestras desmejora.

Tabla 4. Condiciones de procesamiento y composiciones utilizadas durante el estudio del proceso de mezcla en fundido a través de extrusión de doble tornillo.

N°	Composición nominal	Temperaturas								Velocidad de rotación del tornillo
		Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	
1	PC	300	350	340	320	320	320	340	350	90
2	PC	290	300	295	290	290	290	295	300	90
3	PC (sin secar)	290	300	295	295	295	295	295	300	60
4	PC	290	300	295	295	295	295	295	300	60
5	PC+1% en peso de Irganox	300	320	315	315	310	310	315	320	60
6	PC+5% en peso de nanoalúmina	290	300	295	290	290	290	295	300	60
7	PC+5% en peso de nanoalúmina	290	300	295	295	295	295	295	300	60
8	PC+5% en peso de nanoalúmina	290	300	295	295	295	295	295	300	90
9	PC+5% en peso de nanoalúmina	300	350	340	320	320	320	340	350	60
10	PC+5% en nanoalúmina+ 1% en peso de Irganox	295	310	300	300	300	300	305	305	60
11	PC+5% en nanoalúmina+ 1% en peso de Irganox	300	320	315	315	315	315	320	320	60

La velocidad de llenado utilizada fue de 940 g/h de material. Este caudal de alimentación permitió un flujo continuo de salida de material y evitó simultáneamente el bloqueo de la máquina al superarse el torque máximo admisible de la misma.

6.3.1.2 Mezclado en solución

Se estableció como objetivo obtener material particulado con aspecto de escamas o copos y de elevada concentración (mayor al 5% en peso) ser utilizado como concentrado en la tercera etapa del trabajo.

Durante la etapa de preparación de muestras fueron ensayadas diferentes secuencias de pasos experimentales (tabla 5) evaluando en cada una las características globales (aspecto y contenido de nanocarga) de los materiales obtenidos.

Tabla 5. Secuencias experimentales utilizadas durante la preparación de materiales a través de método de mezcla en solución.

N°	Composición	Atmósfera	Secuencia experimental
1	50% en peso de PC + 50% en peso de alúmina	Aire	<ul style="list-style-type: none"> • Un gramo de policarbonato fue disuelto en 15ml de tolueno. • Un gramo de nanoalúmina fue dispersado en 10 ml de tolueno. • Ambas soluciones fueron mezcladas y vertidas sobre 50 ml de metanol. • El material formado fue secado en condiciones ambientales
2	50% en peso de PC + 50% en peso de alúmina	Nitrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • Un gramo de policarbonato fue disuelto en 15ml de tolueno. • Un gramo de nanoalúmina fue dispersado en 10 ml de tolueno. • Ambas soluciones fueron mezcladas y mantenidas en baño de agua a 80°C 1 hora. • El metanol fue agregado gota a gota dentro de un balón con la solución en agitación continua. • El material resultante fue mezclado al vacío y secado en condiciones ambientales.
3	50% en peso de PC + 50% en peso de alúmina	Nitrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • IDEM 1. • La solución fue mantenidas en baño de agua a 80°C, 1 hora y posteriormente agregada al metanol a través de una pipeta y sobre los bordes del vaso que contenía 60ml de metanol. • El vaso se agitó suavemente y el material formado fue extraído y secado a 80°C.
4	50% en peso de PC + 50% en peso de alúmina	Aire	<ul style="list-style-type: none"> • IDEM 3. • En esta oportunidad el contenido fue filtrado y secado a 80°C.
5	67% en peso de PC + 33% en peso de alúmina	Aire	<ul style="list-style-type: none"> • IDEM 3. • En esta oportunidad la solución fue agregada sobre el metanol gota a gota sobre un desecador conteniendo una mínima cantidad de metanol y cubriendo todo el área. • El proceso se repitió hasta utilizar toda la solución. • El material fue secado a 80°C.
6	50% en peso de PC + 50% en peso de alúmina	Aire	<ul style="list-style-type: none"> • IDEM 5
7	40% en peso de PC + 60% en peso de alúmina	Aire	<ul style="list-style-type: none"> • IDEM 5
8	20% en peso de PC + 80% en peso de alúmina	Aire	<ul style="list-style-type: none"> • IDEM 5

Los materiales obtenidos a través de las secuencias N° 7 y 8 fueron preparados con la finalidad de hallar un límite práctico superior para el porcentaje en peso del contenido de nanocarga.



Figura 19. Copos de material precipitado en metanol al depositar gota a gota la solución mezcla de policarbonato-alúmina en tolueno, durante el proceso de obtención de muestras por el método de mezcla en solución y utilizando la secuencia experimental N°5.

Posteriormente a la preparación de las muestras a través de diferentes secuencias experimentales y sobre la base del aspecto de los materiales obtenidos, se decidió la preparación de 12g de material concentrado para ser utilizado durante la siguiente etapa del trabajo.

6.3.2 Resultados y discusión

6.3.2.1 Mezclado en fundido

La observación de las imágenes obtenidas a través de SEM (figura 20) mostró que la alúmina utilizada durante la preparación de las muestras se encontraba en un estado de aglomeración con un diámetro de partículas que alcanzó y superó en menor medida los 10 micrómetros. Paralelamente, el estudio del contenido de humedad y su carácter higroscópico arrojó un contenido de humedad de equilibrio del 1,86% en peso, destacando que más de la mitad de ese contenido de humedad fue alcanzado en los primeros 20 minutos posteriores a la exposición de la alúmina seca a las condiciones ambientales (figura 21). Es importante destacar que el contenido límite de humedad recomendado para el procesamiento del policarbonato es del 0,02% [17] y que por lo tanto la fabricación de nanocompuestos de este tipo con contenidos de nanoalúmina mayores al 1% obligaría a buscar rutas de fabricación que permitiesen la utilización de nanomaterial en condiciones de humedad controladas.

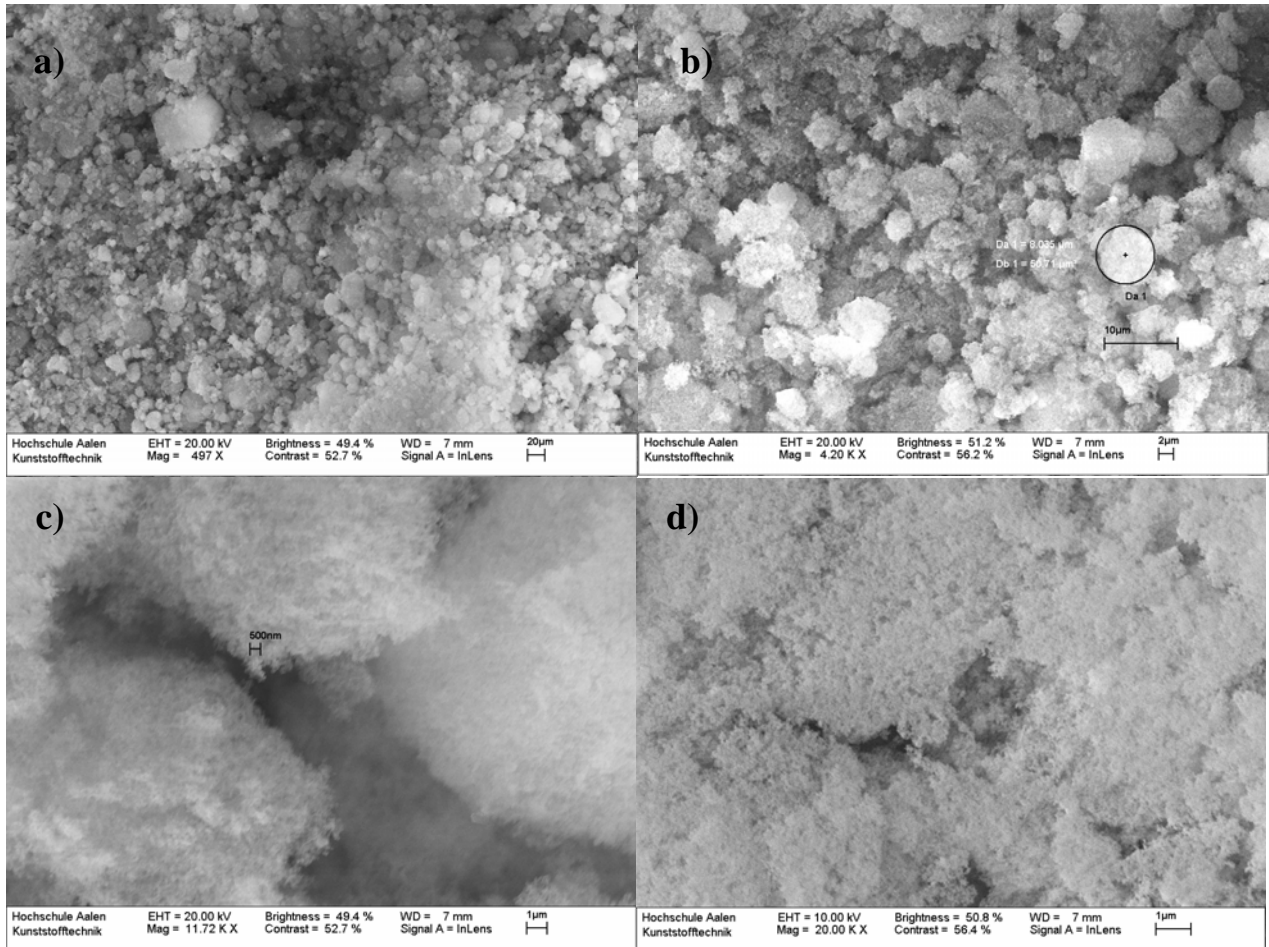


Figura 20. Imágenes de SEM de la alúmina utilizada como nanocarga donde es posible apreciar el estado de aglomeración previo a su procesamiento. a) 497 aumentos, b) 4200 aumentos, c) 11720 aumentos, d) 20000 aumentos

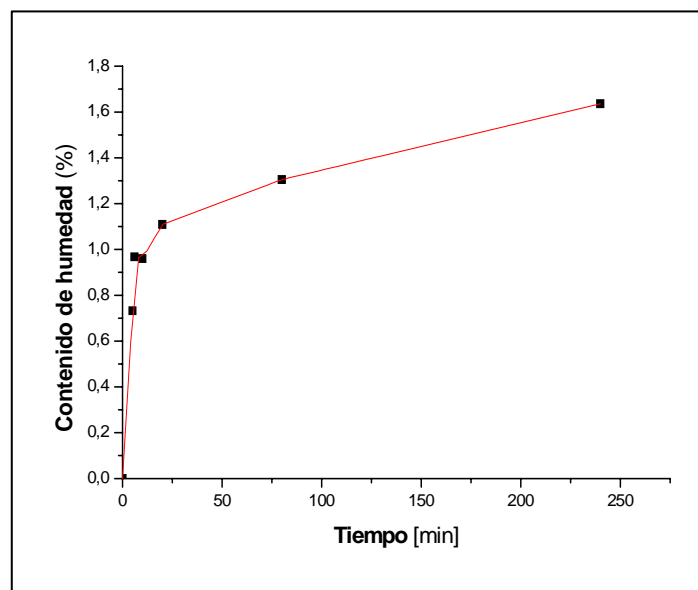


Figura 21. Absorción de humedad ambiente de la alúmina utilizada como nanocarga

Los resultados de los ensayos reológicos llevados a cabo con el reómetro de plato – plato pueden apreciarse en las figuras 22 y 23.

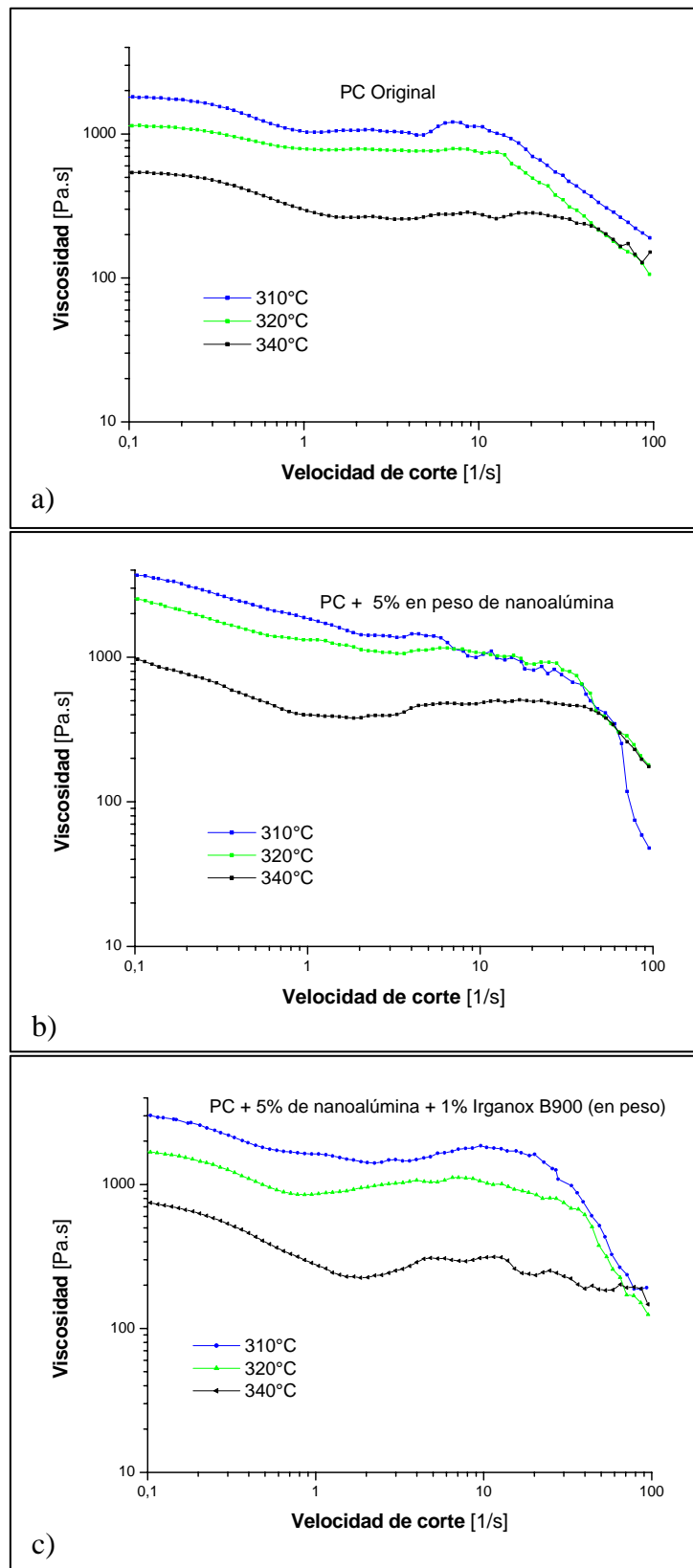


Figura 22. Viscosidad en función de la velocidad de corte aplicada sobre diferentes mezclas de alimentación utilizadas en el proceso de mezcla en fundido. a) policarbonato original; b) policarbonato + 5% en peso de alúmina; c) policarbonato + 5% en peso de alúmina + 1% en peso de aditivo antioxidante Irganox B900

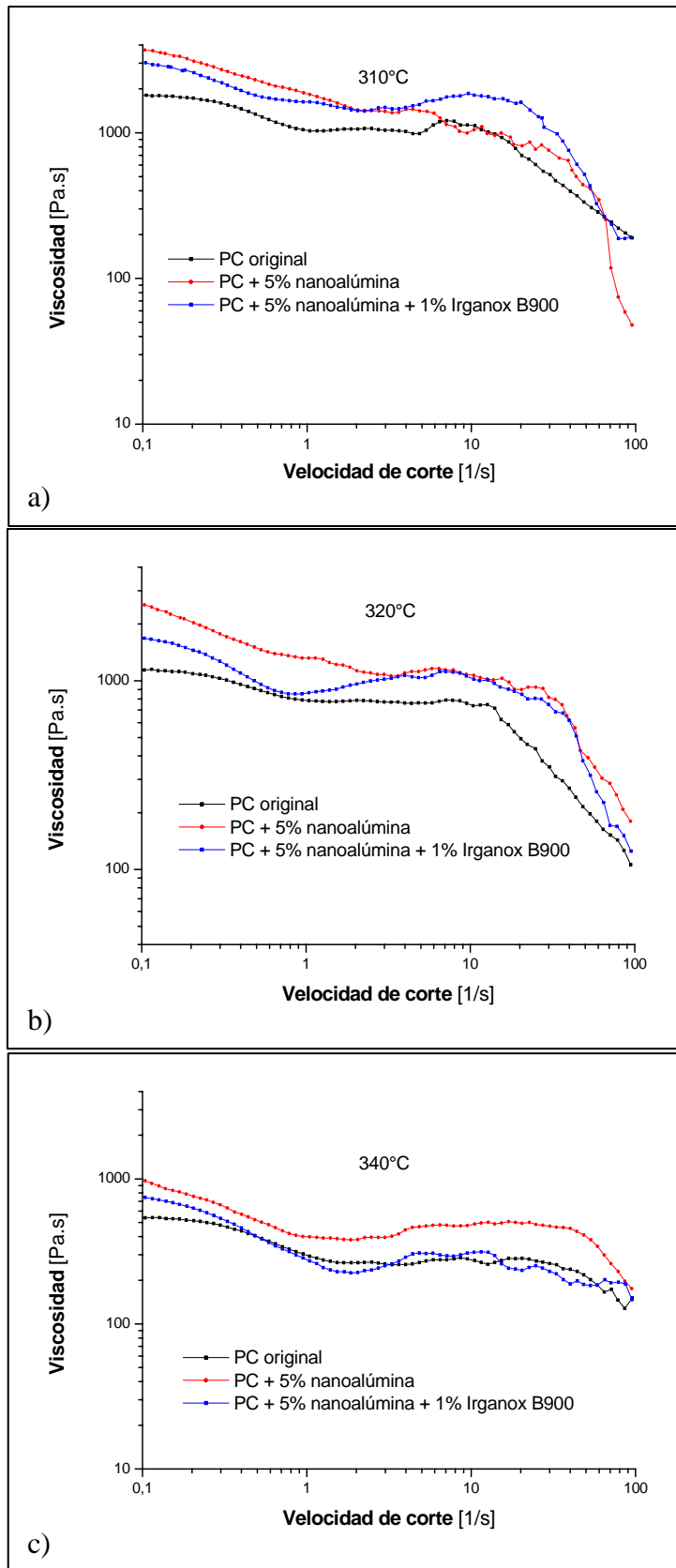
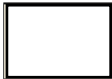
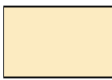
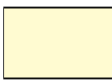
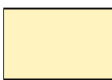

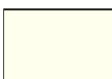
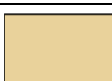


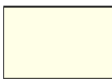



Figura 23. Viscosidad en función de la velocidad de corte aplicada sobre diferentes mezclas de alimentación utilizadas en el proceso de mezcla en fundido a diferentes temperaturas. a) 310°C; b) 320°C; c) 340°C

Las observaciones de los materiales obtenidos y los resultados de los ensayos de viscosimetría en solución de las muestras más representativas se encuentran resumidos en la tabla 6.

Tabla 6. Observaciones realizadas y resultados de viscosimetría en solución sobre muestras procesadas a través de mezcla en fundido mediante extrusión de doble tornillo.

Condición N°	Observaciones	Aparición de color	Número de viscosidad [ml/g]	Disminución porcentual (respecto del material virgen)
PC virgen	-		54,5	-
1	Apreciable formación de color. Adecuada viscosidad del flujo en la boquilla.		-	-
2	Menor formación de color respecto a condición N°1.		-	-
3	Leve aumento en la formación de color con el aumento de la velocidad de rotación de los tornillos.		47,4	13
4	Disminución en la formación de color respecto de la condición N°3.		52,5	4
5	Muy baja formación de color y adecuada viscosidad del flujo en la boquilla.		49,1	10
7	Formación de color y opacamiento del material con el agregado de alúmina.		33,2	39
8	Muy elevada formación de color		31,1	43
9	Problemas de baja viscosidad y discontinuidad del flujo en la boquilla.		21,8	60
10	Baja formación de color y adecuada viscosidad del flujo en la boquilla.		35,9	34
11	Problemas de baja viscosidad y discontinuidad del flujo en la boquilla.		33,2	39

La extrusión de material utilizando la condición de procesamiento N°6 provocó el bloqueo de los tornillos de la extrusora al producirse una irregularidad en el llenado conjuntamente con el hecho de que el perfil de temperaturas de procesamiento resultó ser bajo.

No se observaron problemas relacionados con cargas estáticas en la tolva y el canal de alimentación de la extrusora, sin embargo se distinguió un límite físico en la máxima proporción mezclable de ambos componentes (alrededor de 5% en peso) relacionado con la densidad aparente de los mismos.

El aditivo antioxidante resultó beneficioso en la alimentación de la extrusora actuando como lubricante sólido en el transporte de los pellets desde la tolva hasta la zona de alimentación a través del tornillo sinfin que actúa para tal fin.

En las figuras 24 y 25 se puede apreciar el aspecto global de las muestras obtenidas.

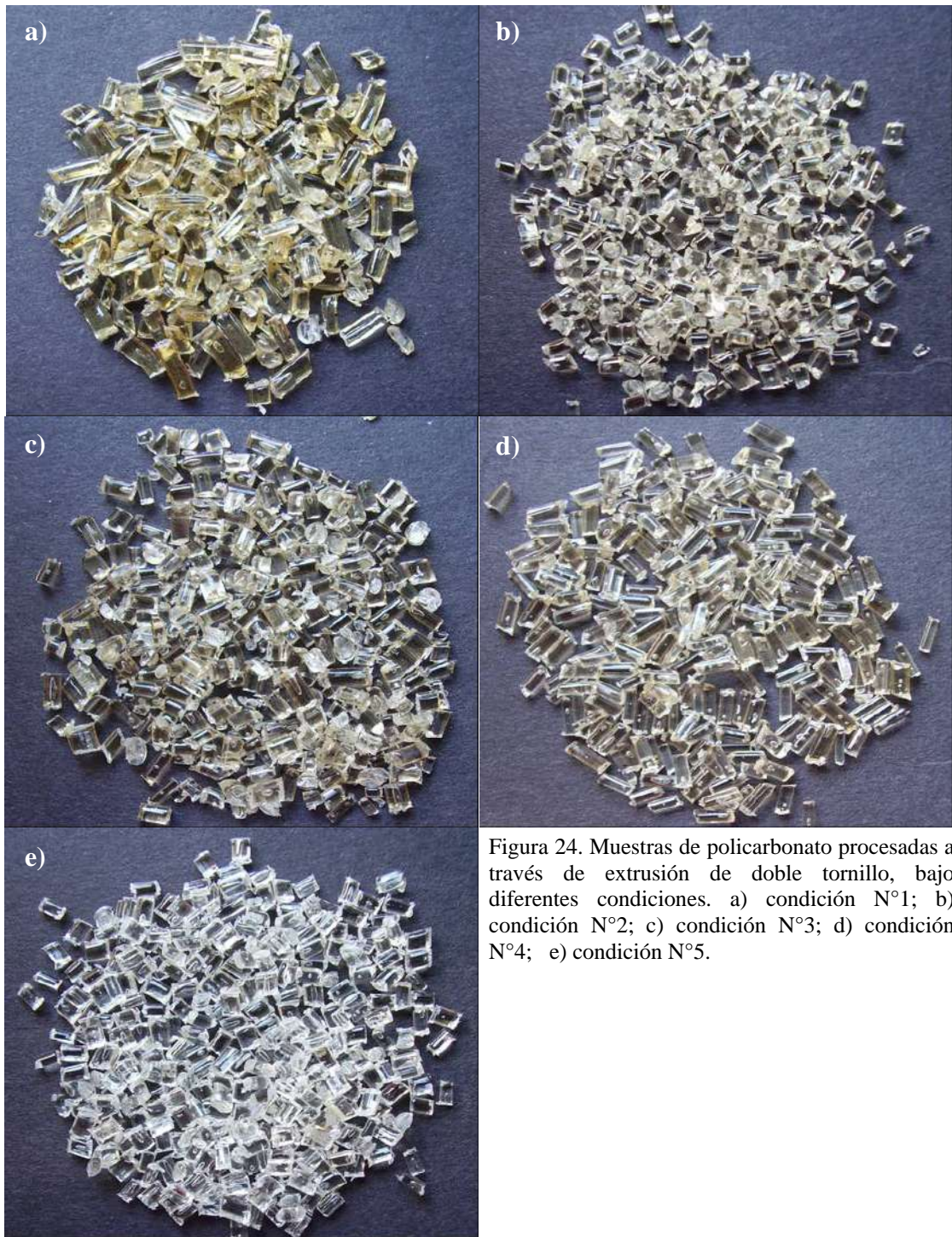


Figura 24. Muestras de policarbonato procesadas a través de extrusión de doble tornillo, bajo diferentes condiciones. a) condición N°1; b) condición N°2; c) condición N°3; d) condición N°4; e) condición N°5.

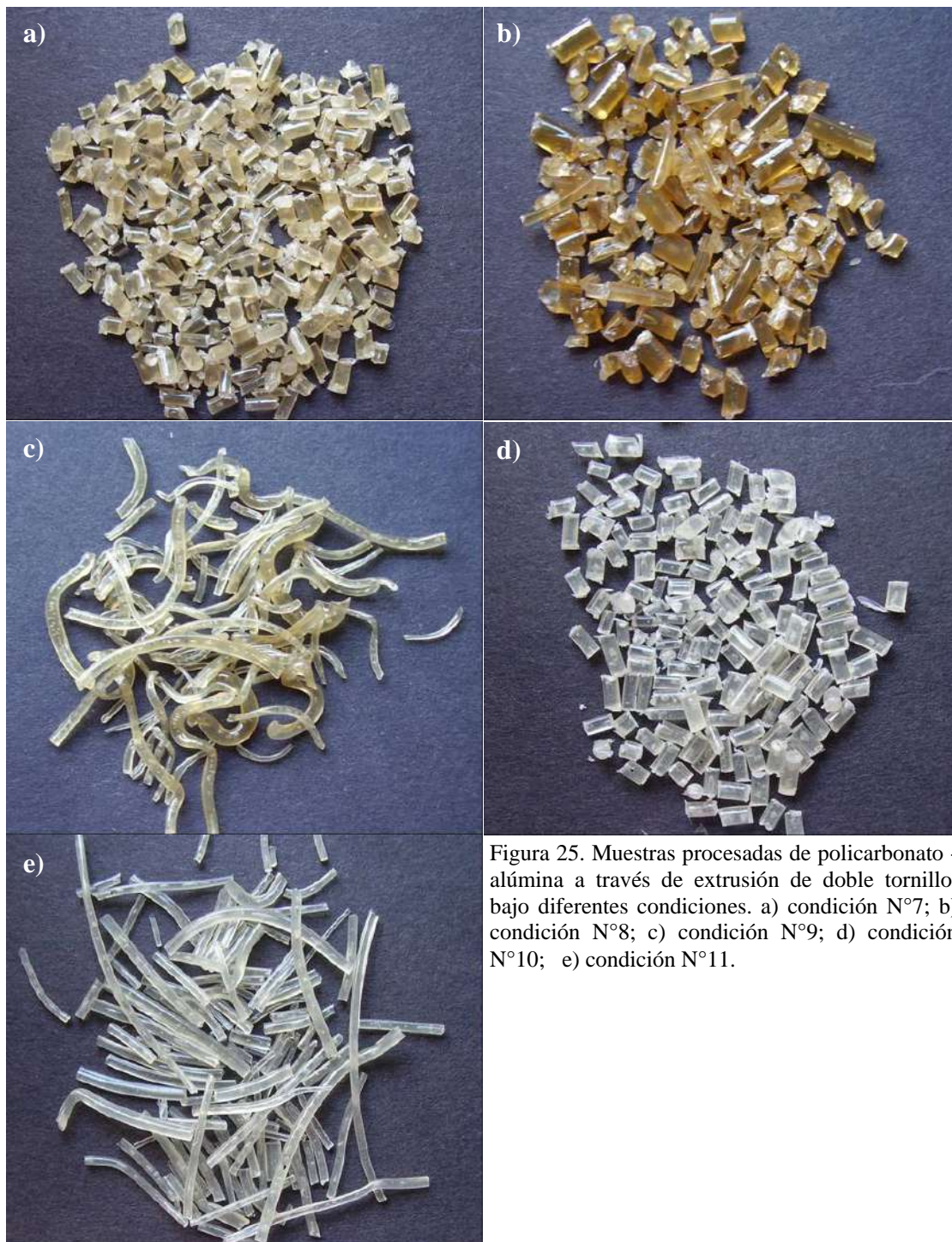


Figura 25. Muestras procesadas de policarbonato -alúmina a través de extrusión de doble tornillo, bajo diferentes condiciones. a) condición N°7; b) condición N°8; c) condición N°9; d) condición N°10; e) condición N°11.

Las condiciones de formación de color y los resultados del análisis de viscosimetría en solución de las muestras, definieron la utilización, en la tercera etapa del trabajo, del material concentrado obtenido utilizando las condiciones de procesamiento N ° 10. El contenido de alúmina en la muestra fue determinado a través de ensayos termogravimétricos. Los resultados son mostrados en la figura 26.

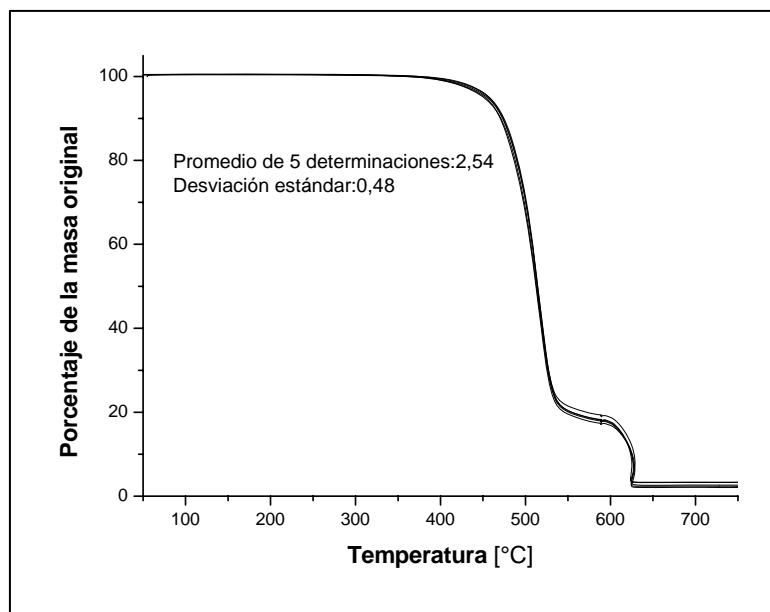


Figura 26. Disminución porcentual de la masa original de la muestra con el aumento de la temperatura determinado a través del análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis reológico realizado permitió detectar algunas características acerca del efecto de la temperatura y la composición de las mezclas previamente a su procesamiento. La característica de copolicarbonato del material utilizado como matriz se manifiesta en las curvas obtenidas al presentarse una disminución en la viscosidad a una velocidad de corte alrededor de 1/s y posteriormente una meseta e incluso aumento en la viscosidad del material hasta una velocidad de corte superior a los 10/s donde se hace definitiva la disminución de la viscosidad (figuras 23 y 24). Por otra parte analizando la figura 22b, correspondiente a la mezcla de policarbonato + 5% en peso de nanoalúmina, se distingue el aumento de la viscosidad de la mezcla principalmente por debajo de una velocidad de corte de 1/s y para las tres temperaturas ensayadas. En la figura 23 podemos observar el efecto del aditivo antioxidante, el cual, generó una disminución de la viscosidad a todas las temperaturas y velocidades de corte promoviendo un comportamiento reológico intermedio entre el observado para las muestras de policarbonato puro y las de policarbonato con 5% en peso de nanoalúmina.

Al comparar las curvas obtenidas ensayando las tres mezclas descritas (policarbonato, policarbonato + 5% en peso de alúmina y policarbonato + 5% en peso de alúmina + 1% en peso de aditivo antioxidante) a las diferentes temperaturas, la mezcla entre policarbonato y alúmina parece reducir su viscosidad alcanzando por encima de la velocidad de corte de 10/s las curvas de las otras dos mezclas, sin embargo, de la observación de las muestras posteriormente al ensayo se extrae que este fenómeno resultó ser un artefacto de la medición debido a que estas muestras a 310 y 320°C presentaban una viscosidad muy alta y por encima de velocidades de corte de 10/s el plato superior (no calefaccionado) comenzaba a deslizar sobre las mismas lo que da la sensación de una caída en la viscosidad del material. Este efecto no se repite en la figura 23c donde las muestras se ensayaron a 340°C.

Una observación realizada durante los ensayos reológicos mostró que cuando no se utilizó el aditivo antioxidante, el nivel de aparición de color de las muestras de policarbonato y nanoalúmina al final de la prueba fue muy alto y no dependió de la

utilización o no de atmósfera de Nitrógeno. Cuando se utilizó el aditivo antioxidante durante los ensayos, solo se observaron considerables efectos de aparición de color al utilizar aire como atmósfera. Esta observación permite inferir que sin la utilización del aditivo el efecto de degradación del color se llega a producir independientemente de las condiciones atmosféricas y es impulsado por las propias condiciones de la mezcla. Este efecto es minimizado por el aditivo sin embargo el mismo no llega a impedir la degradación del color de la muestra cuando se produce el fundido de la mezcla sin la utilización de atmósfera inerte.

La comparación del aspecto y la formación de color en las muestras bajo las diferentes condiciones de procesamiento permitió notar que en el caso de la extrusión de policarbonato sin el agregado de nanoalúmina existió un aumento en la formación de color con el aumento del perfil de temperaturas, sin embargo la utilización de perfiles de temperaturas inferiores a 300°C provocó en todos los casos que el torque aplicado por el motor de la extrusora alcanzase los valores límites de su capacidad máxima.

La utilización del aditivo antioxidante Irganox B900 permitió elevar el perfil de temperaturas a un nivel medio minimizando el efecto de formación de color lo que ayudó a extruir muestras sin exigir la máquina extrusora y evitando el riesgo de bloqueo de los tornillos de la misma.

Del análisis de los resultados de la extrusión de las mezclas de policarbonato y alúmina podemos decir que en este caso las muestras con más alto grado de formación de color no fueron necesariamente las de perfil de temperaturas más elevado.

El uso de perfiles de temperatura elevados generó problemas de baja viscosidad del material a la salida de la extrusora, fenómeno atribuible a dicho aumento en la temperatura sumado al proceso de degradación de la matriz polimérica.

La utilización de perfiles de temperatura inferiores a los 300°C o el aumento en la velocidad de rotación de los tornillos generaron profundos efectos de formación de color. Esto puede atribuirse a efectos de degradación generados por el corte de cadenas poliméricas al someterse material fundido de alta viscosidad a los esfuerzos de corte generados por los tornillos y los aumentos locales de temperatura que esto puede generar.

Teniendo en cuenta estos dos efectos, la degradación del color a bajas temperaturas y los problemas de baja viscosidad a altas temperaturas, se justifica el procesamiento del material con perfiles de temperaturas intermedios y mediante la utilización del aditivo antioxidante.

El análisis de los valores obtenidos de número de viscosidad y su disminución con respecto al policarbonato virgen muestran el efecto del procesamiento del material sin secado previo, donde el nivel de degradación se ve incrementado respecto del material secado en un 9% (condiciones 3 y 4). Por otra parte la utilización de un perfil de temperaturas más elevado en la muestra N°5 generó un aumento del nivel de degradación respecto de la muestra N°4, sin embargo puede observar también que este aumento no está ligado necesariamente a un incremento en la formación de color en el material.

En el análisis de las muestras obtenidas a partir de las mezclas de policarbonato y nanoalúmina podemos observar una clara tendencia de reducción del número de viscosidad (representativa de un aumento en la degradación de la matriz polimérica) con el aumento del perfil de temperaturas acompañado de problemas relacionados con una baja viscosidad del fundido a la salida de la extrusora, en perfiles por encima de los 320°C. Por otra parte puede apreciarse una disminución en el número de viscosidad para la muestra 8 respecto de la muestra 7 las cuales fueron

extruídas bajo el mismo perfil de temperaturas pero usando, en el primer caso, una mayor velocidad de rotación de los tornillos. La muestra 9 muestra una reducción en el número de viscosidad del 60% siendo el más alto de la serie, sin embargo, la degradación observada en la coloración de la misma no es de ninguna forma mayor que las mostradas por las muestras 7 y 8 por lo que podemos volver a confirmar que ambos efectos no se encuentran necesariamente ligados. La baja formación de color, la menor disminución porcentual del número de viscosidad y la ausencia de problemas con la viscosidad de la muestra obtenida bajo la condición N° 10 justificaron su elección como material concentrado a utilizar en la siguiente etapa de micro inyección.



La observación de las fotografías de las muestras obtenidas permite notar claramente el efecto beneficioso de la utilización del aditivo antioxidante Irganox B900 en la prevención de los efectos de formación de color.

Del análisis termogravimétrico realizado se obtuvo un valor de contenido de alúmina real de alúmina en las muestra de 2,5% en peso que corresponde con la mitad del contenido nominal de preparación. Debemos atribuir este resultado a pérdidas dentro del sistema de llenado donde nuevamente a pesar de no haberse apreciado fenómenos relacionados con cargas estáticas, parte de la nanoalúmina permaneció retenida en las paredes y el fondo de la tolva de llenado.

6.3.2.2 Mezclado en solución

Las características principales de las muestras obtenidas a través de la mezcla en solución se encuentran resumidas en la tabla 7.

Tabla 7. Resumen de las características macroscópicas de los materiales obtenidos a través del método de mezcla en solución.

Secuencia experimental N°	Características físicas	Imagen
1	Material completamente aglomerado con zonas visibles de alta concentración de alúmina. No aceptable para el procesamiento	
2	Material con características de mezcla cerámica en verde. No aceptable para el procesamiento	

<p>3</p> <p>Escamas de características similares al material N°1. La presencia de aglomerados de nanoalúmina de tamaño macroscópico no lo hace aceptable para el procesamiento</p>	
<p>4</p> <p>Material de características similares a la muestra N°2. Se observó la presencia de aglomerados macroscópicos de material con características de mezcla cerámica en verde</p>	
<p>5</p> <p>Material con aspecto de pequeños copos y homogeneidad de en los mismos. Presentó las características buscadas en cuanto al aspecto del material planteadas al inicio de la preparación de los materiales.</p>	
<p>6</p> <p>Material con aspecto similar a la muestra N°5 pero con aumento en el tamaño de partículas.</p>	

En la figura 27 se presentan las curvas obtenidas a través del análisis termogravimétrico y en la tabla 8 los resultados sobre el contenido alúmina alcanzado en cada una de las muestras.

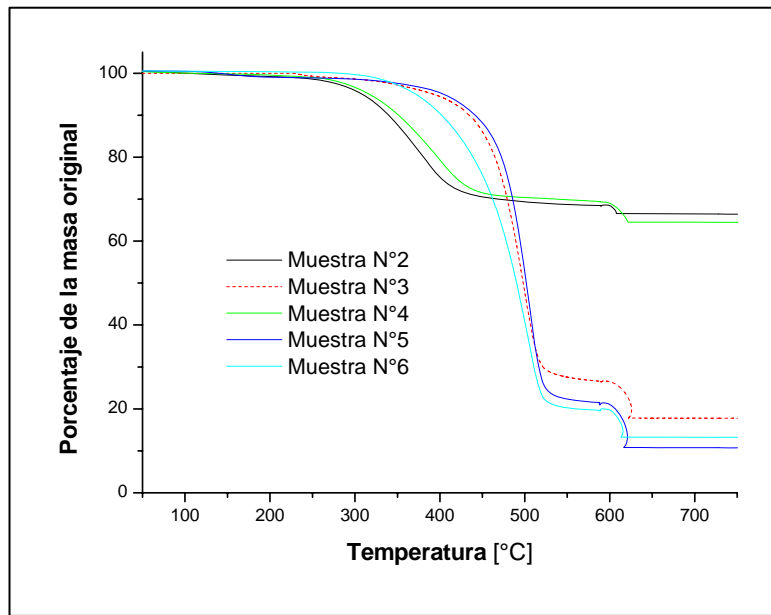


Figura 27. Disminución porcentual de la masa original de la muestra en función de la temperatura, para los materiales obtenidos a través de mezcla en solución.

Tabla 8. Contenido final de alúmina en los materiales obtenidos a través de mezcla en solución

Muestra N°	Contenido de nanoalúmina (%)
2	66,5
3	17,8
4	64,5
5	12,8
6	15,3

Las zonas de alta concentración de alúmina observadas en la muestra N°1 hacen que un ensayo de TGA sobre la misma resulte poco representativo por lo que fue obviado.

El análisis llevado a cabo para determinar el contenido límite superior de alúmina en los materiales obtenidos a través de mezcla en solución y siguiendo la secuencia experimental N°5 arrojó un resultado de 33% en peso de alúmina en el compuesto (figura 28).

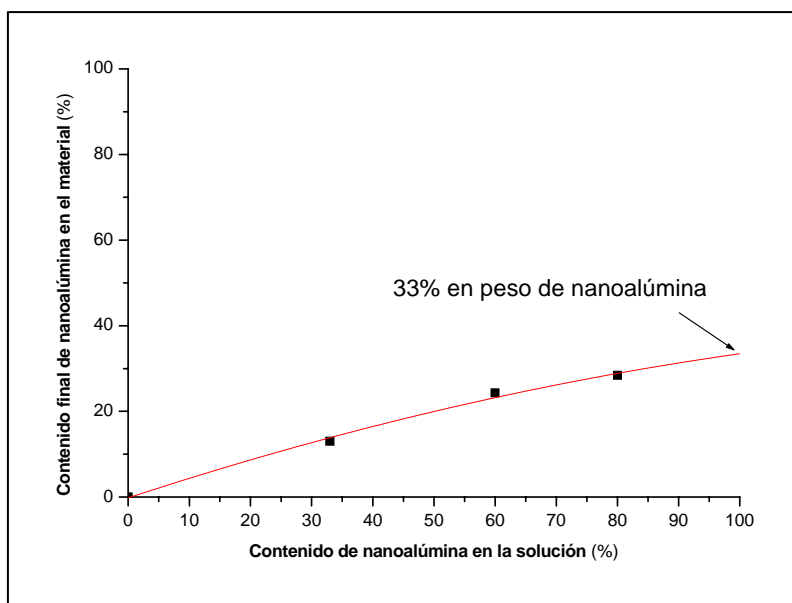


Figura 28. Límite práctico superior en el contenido de alúmina para los materiales obtenidos a través de mezcla en solución siguiendo la secuencia experimental N°5

En la figura 29 se presentan las curvas de los 5 ensayos de TGA realizados sobre el material obtenido siguiendo la secuencia experimental N°5, para ser utilizado durante la siguiente etapa del trabajo

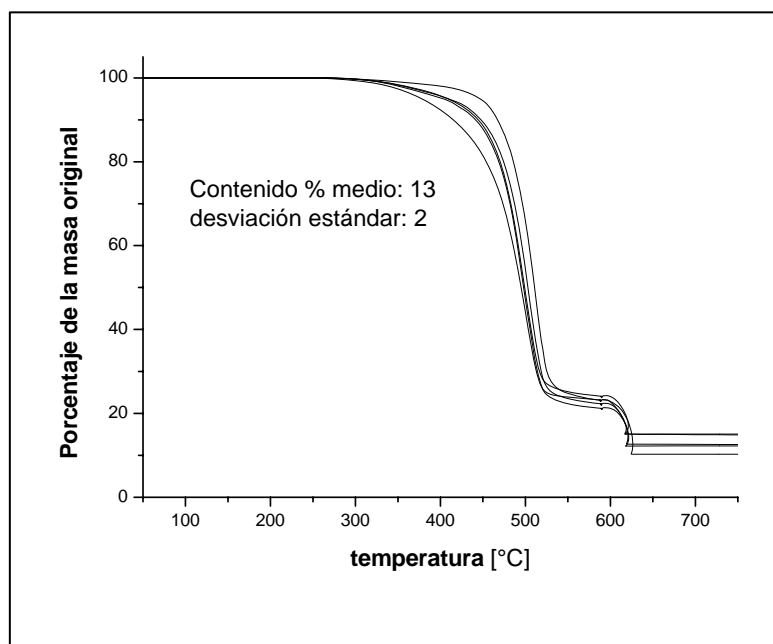


Figura 29. Disminución porcentual de la masa original con el aumento de la temperatura, de 5 muestras del mismo material, determinado a través del análisis termogravimétrico (TGA).

En la figura 30 podemos observar las curvas obtenidas de un ensayo de DSC llevado a cabo sobre el material concentrado y una muestra de policarbonato virgen.

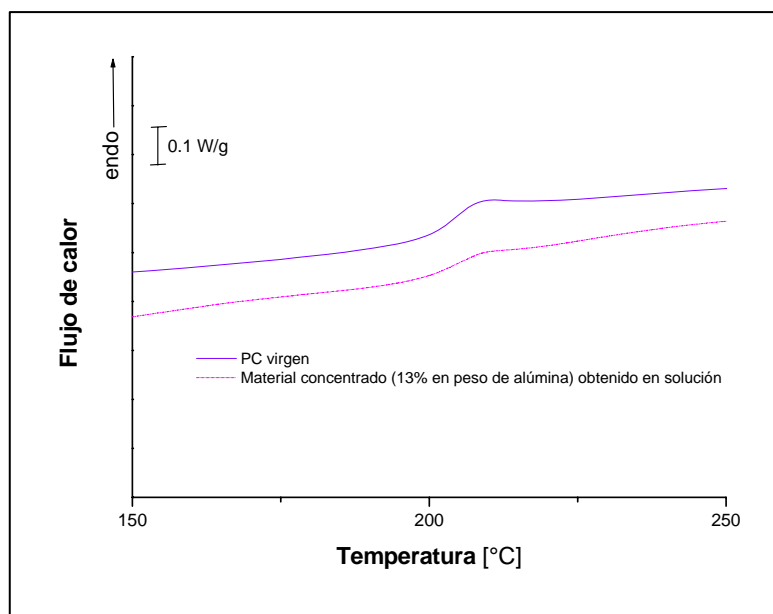


Figura 30. Flujo de calor en función de la temperatura de muestras de policarbonato virgen y material concentrado obtenido por mezcla en solución.

Tabla 9. Valores de temperatura de transición vítrea, determinados a través de DSC, para muestras de policarbonato virgen y material concentrado preparado en solución.

Muestra	T _g [°C]
Policarbonato virgen	204,2
Material concentrado (13% en peso de alúmina) obtenido en solución	204,1

Durante la preparación de las muestras se utilizaron 2 litros de metanol y 0,5 litros de tolueno para preparar 12gr de nanocompuesto con un contenido de 13% de nanoalúmina alcanzando un 40% de rendimiento. Esto implica un muy bajo rendimiento, un desperdicio muy alto de nanoalúmina y una necesidad de grandes cantidades de solvente. Aunque puede ser posible el ajuste de ciertos aspectos en la metodología de obtención parece imposible realizar una mejora tal que permita reducir estas cantidades a valores lógicos para su utilización a gran escala cuando se desea la preparación de compuestos con las características planteadas como objetivo en este trabajo.

Al igual que en el caso del procesamiento en fundido, aparece un límite en el contenido de nanocarga en el compuesto. En el caso de los obtenidos a través de mezcla en solución, dicho límite ascendió hasta el 33% en peso de alúmina. Sin embargo este límite tampoco puede ser alcanzado fácilmente. El último punto experimental de la curva de la figura 28 se encuentra en el límite práctico para la obtención de estos compuestos. En este caso se utilizó un contenido nominal de nanocarga en la solución del 80% obteniéndose un contenido final de solo 28%, lo que muestra una muy baja eficiencia en la utilización de la nanocarga. Por otra parte el incremento en el contenido de nanomaterial induce la utilización de mayor cantidad de tolueno necesaria para lograr una correcta dispersión y mezcla de policarbonato y nanoalúmina. Este incremento en la cantidad de tolueno genera una disminución en la concentración de policarbonato en la solución y su efecto se hace visible en la

precipitación del compuesto en metanol donde es necesaria una gran cantidad del mismo para alcanzar rendimientos que en ningún caso superan el 30%.

Pudo observarse una importante influencia de la agitación sobre el aspecto final de las muestras. En el caso de la preparación de muestras al 13% de nanocarga, el agregado de la solución gota a gota sobre el metanol no exigió agitación alguna y si la misma era llevada a cabo se producía la aglomeración instantánea de material. Distintas características se observaron al incrementar el contenido de nanoalúmina en el material. En los casos de más alto contenido y debido a la baja concentración de policarbonato en la solución, el agregado gota a gota de la misma sobre metanol no mostraba precipitación de material aparente. No obstante bajo el efecto de una ligera agitación el mismo efecto de aglomeración de partículas indeseable en las mezclas de más baja concentración de nanoalúmina, se hacia beneficioso en este caso para obtener partículas macroscópicas de material compuesto.

El análisis termogravimétrico de las muestras mostró básicamente el fenómeno de baja eficiencia en el contenido final de nanoalúmina en los materiales obtenidos. Se pudo observar también el aumento en el contenido final de alúmina en aquellas muestras que fueron sometidas a filtración previamente al secado pero que evidentemente no reflejan un aumento en la cantidad de nanomaterial en el nanocompuesto sino la retención de casi la totalidad de la alúmina utilizada.

La preparación de las muestras en atmósfera de Nitrogeno no generó resultados apreciables sobre el aspecto y o el contenido de nanoalúmina.

El ensayo de DSC mostró una casi nula alteración de la temperatura de transición vítrea del material con respecto a la mostrada por el policarbonato virgen. Recordemos que un cambio en este sentido podría significar efectos de degradación de la matriz polimérica. Resulta lógico observar que este efecto es despreciable en comparación con el que generan métodos de procesamiento como la extrusión, donde las condiciones térmicas y mecánicas resultan mucho más exigentes.

6.2.3 Conclusiones parciales

- La nanoalúmina fue encontrada formando aglomerados y su contenido de humedad y su carácter higroscópico se plantea como uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta durante el procesamiento.
- La extrusión de doble tornillo demostró ser un método de obtención a escala industrial de estos nanocompuestos pero deben seguir siendo desarrollados ciertos aspectos como la alimentación de material, la atmósfera de procesamiento y la dispersión y distribución alcanzable de nanocarga.
- Parece existir un límite físico, relacionado con la densidad aparente de los componentes, en la proporción de nanoalúmina mezclable con pellets de policarbonato como mezcla de alimentación del proceso de extrusión.
- En la extrusión de nanocompuestos se observan fenómenos de formación de color utilizando perfiles de temperatura bajos y efectos de disminución de la viscosidad acompañados de degradación de la matriz polimérica utilizando perfiles de temperatura altos.

- En todos los casos resultó sumamente útil la utilización del aditivo antioxidante Irganox B900, tanto sobre los efectos de degradación como en una función de lubricante sólido entre los pellets de policarbonato durante la etapa de transporte y alimentación de materiales a la extrusora.
- El efecto de formación de color mostró ser fuertemente dependiente de la presencia de oxígeno en el medio y por su parte la nanoalúmina actuó como catalizador sobre este efecto.
- El procesamiento mediante mezclado en solución parece ser aún un método reservado para la obtención de estos nanocompuestos a escala de laboratorio; resultando ser menos agresivo en términos de degradación de la matriz polimérica que la extrusión.
- Se determinó un límite práctico en el contenido de nanoalúmina alcanzable mediante este método.
- Los rendimientos alcanzados en la mezcla en solución resultaron inferiores al 50% y están directamente relacionados con el contenido deseado de nanocarga en la muestra.

6.4 ETAPA III. Preparación de micro probetas y caracterización de materiales finales

6.4.1 Preparación de muestras

La preparación de microprobetas (figura 31) de tracción se llevó a cabo utilizando una máquina de micro inyección ARBURG 220 S Allrounder (figura 32), a partir de mezclas preparadas de policarbonato virgen y los materiales concentrados obtenidos en la etapa anterior. De esta manera fueron inyectadas micro probetas de policarbonato original, material prototipo de 1% en peso de nanoalúmina, material de 1% en peso de nanoalúmina de concentrado preparado mediante mezcla en fundido (Mezcla 1) y material de 1% en peso de nanoalúmina de concentrado preparado a partir de mezcla en solución (Mezcla2).

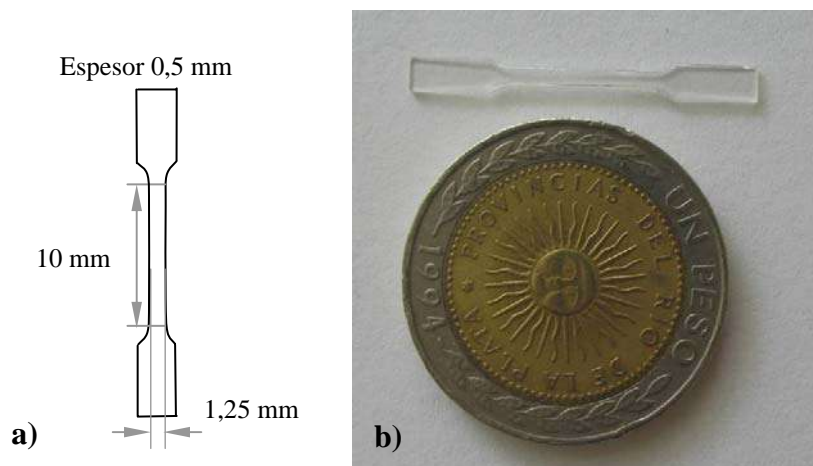


Figura 31. Micro probetas de tracción inyectadas en la tercer etapa. a) dimensiones, b) yuxtaposición con una moneda



Figura 32. Máquina de moldeo por inyección Arburg 220 S Allrounder 150-30 utilizada para la fabricación de micro probetas de tracción a partir de policarbonato virgen y materiales concentrados obtenidos en la etapa II del trabajo.

Las condiciones de procesamiento utilizadas en esta etapa de inyección pueden apreciarse en la tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de inyección utilizadas durante la inyección de las micro probetas preparadas en la tercera etapa.

Parámetro	Material			
	Original	Materiales prototipo	Mezclado en fundido	Mezclado en solución
Temperatura [°C]	Zona 1	340	340	340
	Zona 2	350	350	350
	Zona 3	355	355	355
	Zona 4	360	360	360
Temperatura de la herramienta [°C]	70 (aproximadamente)			
Presión de inyección [bar]	700			
Tiempo de enfriamiento [seg]	5			

Todas las mezclas preparadas a partir de los materiales concentrados fueron secadas siguiendo las mismas condiciones utilizadas en la anterior etapa de inyección (3 horas a 130°C). Por otra parte también fue incorporado a estas mezclas un 1% en peso de aditivo antioxidante.

6.4.2 Resultados y discusión

La inyección de la mezcla preparada a partir de material concentrado preparado por mezcla en fundido y policarbonato virgen se realizó sin inconvenientes. En el caso de la mezcla preparada con el material obtenido en solución y policarbonato virgen se presentaron algunos problemas de bloqueo del canal de entrada a las cavidades del molde y por otro parte se observó una gran cantidad de probetas que se rompían durante el proceso automático de desmolde. Observando las probetas se pudo apreciar que la ruptura de las mismas se produjo principalmente en zonas que mostraron acumulación de material concentrado el cual no resultó adecuadamente fundido y homogeneizado durante el proceso de inyección.

En primera instancia se intentó realizar la micro inyección sin secado previo sobre las mezclas. Esto generó un efecto negativo sobre la estabilidad del fundido en la etapa previa a la inyección donde el efecto de la humedad se tradujo en el burbujeo de vapor en la boquilla de inyección de la máquina lo que implicó pérdidas de material e incompleto llenado de las cavidades del molde.

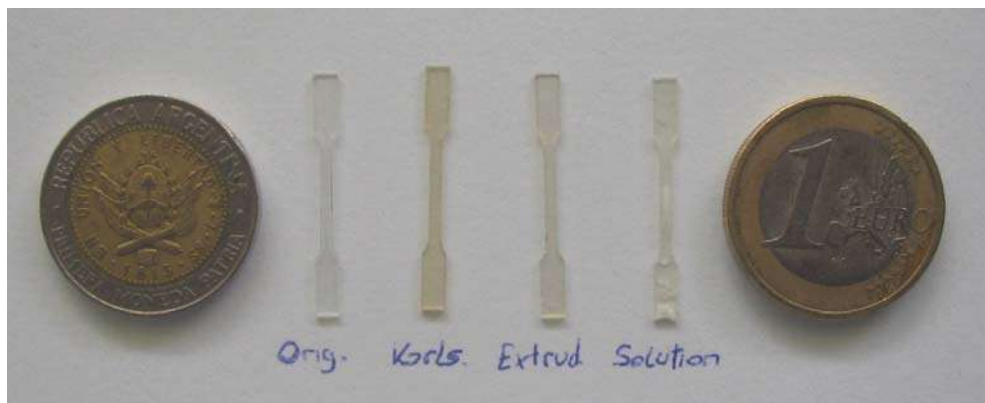


Figura 33. Aspecto general de las micro probetas inyectadas. Es posible observar la diferencia en la formación de color entre las probetas preparadas a partir de diferentes materiales comenzando de izquierda a derecha con policarbonato original, material prototipo de 1% en peso de alúmina, Mezcla 1 y Mezcla 2.

Los resultados de los ensayos de caracterización llevados a cabo sobre las micro probetas se encuentran resumidos en las tablas 11, 12, 13, 14 y 15 y en las figuras 34 y 35.

Tabla 11. Contenido de alúmina de las micro probetas determinado a través de TGA.

Probeta	Contenido % de alúmina
Material prototipo	0,93 ± 0,17
Mezcla 1	1.08 ± 0,23
Mezcla 2	0,83 ± 0,34

Tabla 12. Número de viscosidad y su disminución porcentual determinado a través de viscosimetría en solución.

Muestra	Numero de Viscosidad [ml/g]	Disminución porcentual (respecto del material virgen micro inyectado)
Policarbonato original	48,4	-
Material prototipo	33,6	31
Mezcla 1	35,7	27
Mezcla 2	37,5	23

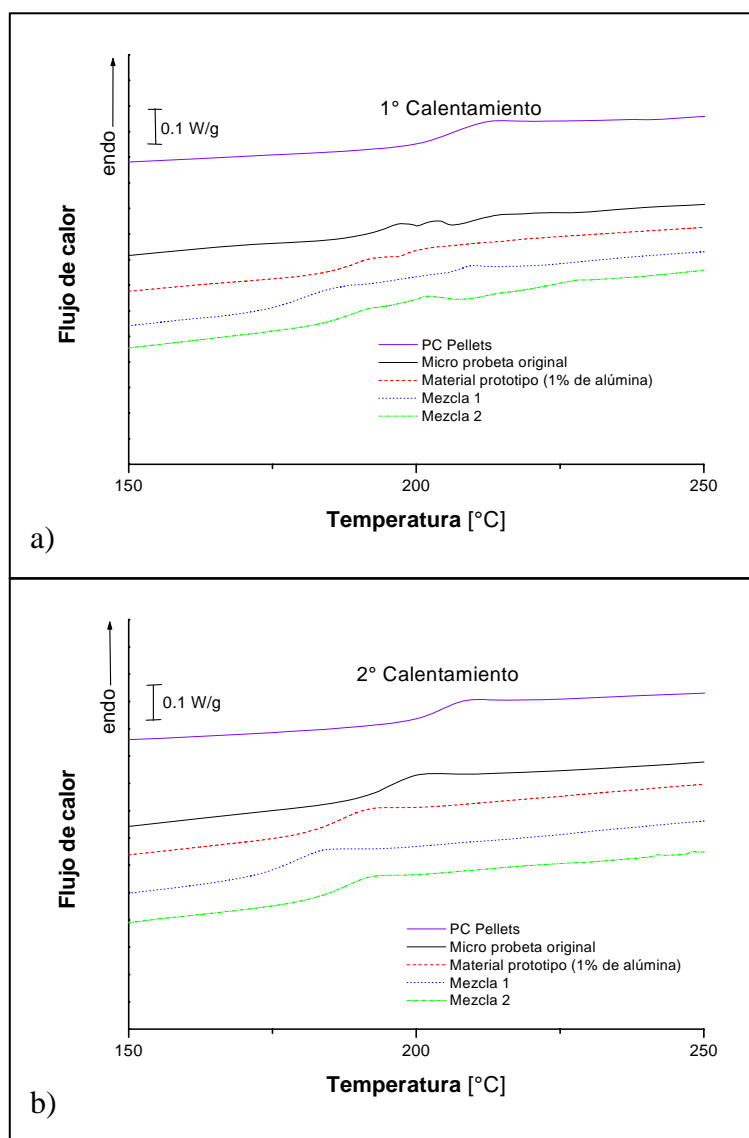


Figura 34. Flujo de calor en función de la temperatura de diferentes muestras, determinado a través de DSC. a) primera rampa de calentamiento; b) segunda rampa de calentamiento.

Tabla 13. Temperatura de transición vítrea de diferentes muestras determinada a través de DSC.

Muestra	Tg [°C]
Policarbonato en pellets	204,2
Policarbonato original	195,5
Material prototipo	186,8
Mezcla 1	179,8
Mezcla 2	187,8

Tabla 14. Propiedades mecánicas de las muestras micro inyectadas, determinadas a través de ensayos estáticos de tracción.

Propiedad	Módulo de Young	Tensión máxima	Deformación máxima
Muestra	[GPa]	[MPa]	[%]
Policarbonato original	1,92	65,6	7,8
Material prototipo	2,17	33,8	1,8
Mezcla 1	2,17	54,5	3,2
Mezcla 2	2	28,7	1,7

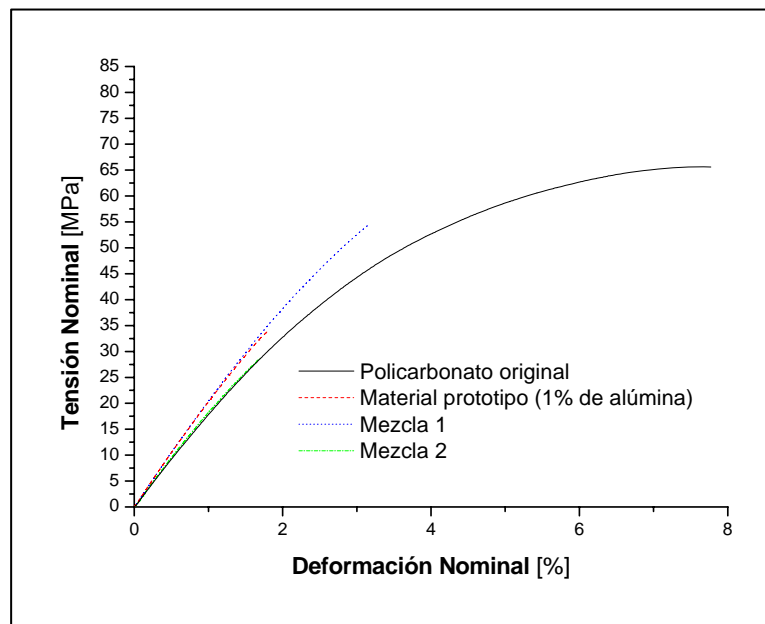


Figura 35. Tensión nominal en función de la deformación nominal en micro probetas de tracción inyectadas en la tercera etapa del trabajo. Las curvas fueron obtenidas a través de ensayos estáticos de tracción.

Tabla 15. Energía de impacto de diferentes muestras micro inyectadas, determinada a través de ensayos de impacto en tracción.

Muestra	Energía de impacto [KJ/m ²]
Policarbonato original	887
Material prototipo	777
Mezcla 1	803

Los problemas presentados durante la micro inyección de la mezcla 2 no permitieron obtener la suficiente cantidad de probetas para completar el ensayo de impacto en tracción sobre dicho material.

Los ensayos termogravimétricos realizados muestran que resulta posible obtener contenidos precisos de alúmina en los materiales compuestos a través de los métodos de obtención y procesamiento utilizados. La muestra que presentó mayor diferencia y desviación del valor buscado fue la preparada a través del material concentrado mezclado en solución y confirmando la observación realizada sobre la presencia de aglomerados es lógico encontrar una menor cantidad de nanoalúmina distribuida en la matriz y a su vez una mayor desviación estándar entre mediciones del contenido. No obstante dicha diferencia, la desviación es acotada demostrando que igualmente se logró en cierta medida la homogeneización de las partes.

La determinación del número de viscosidad arrojó resultados esperados con respecto a la disminución porcentual del mismo (indicativo de la degradación sufrida por la matriz polimérica) durante la obtención y procesamiento de los materiales. Podemos observar en la tabla 12 que el material con mayor número de viscosidad (menor reducción del peso molecular) corresponde al compuesto obtenido a partir de material concentrado preparado con mezcla en solución, seguido por el preparado con el material concentrado de mezcla en fundido y por último el correspondiente a los materiales prototipo. En el caso del primer material, el hecho de haber evitado una primera etapa de procesamiento con condiciones que implicasen degradación de la matriz polimérica, se ve traducido en un menor grado de degradación final, sin embargo un 23% en la reducción del número de viscosidad respecto del policarbonato virgen inyectado resulta igualmente una disminución importante.

La disminución en el número de viscosidad encontrado en las otras dos muestras resultó también elevado, sin embargo, con fines comparativos debemos observar que mediante los dos métodos desarrollados durante este trabajo se obtuvieron menores efectos de formación de color y menor degradación de la matriz polimérica que los materiales prototipo.

El análisis calorimétrico diferencial mostró nuevamente el efecto de la reducción de la temperatura de transición vítrea relacionado con la degradación sufrida por el policarbonato durante el procesamiento. El hecho distinguible es haber encontrado una temperatura de transición vítrea menor para el caso de la muestra preparada a través del material concentrado mezclado en fundido el cual mostró a través de su número de viscosidad una degradación intermedia de la matriz polimérica.

A partir del análisis del ensayo de tracción surgen interesantes observaciones. En primer lugar tanto la muestra preparada mediante la utilización de material concentrado mezclado en fundido (mezcla 1) como el material prototipo mostraron un efecto de incremento en el módulo de elasticidad respecto del policarbonato virgen. Comparando ahora el comportamiento de estas dos muestras, el material prototipo mostró una menor deformación y tensión máxima alcanzada lo que se puede relacionar con la mayor degradación de la matriz determinado mediante otros ensayos. Recordemos que las curvas mostradas en la figura 35 son el resultado del promedio entre 5 determinaciones por material lo que permite realizar comparaciones consistentes.

Observando ahora el comportamiento de la muestra preparada a través del material concentrado mezclado en solución podemos notar que el incremento del módulo de elasticidad resultó mínimo en este caso y que tanto la tensión como la deformación máxima alcanzadas fueron mucho menores comparadas con las encontradas para las otras muestras. Estos resultados pueden relacionarse principalmente con la presencia de los observados aglomerados de material concentrado en las probetas. Su presencia generó una lógica disminución en la

cantidad de nanoalúmina distribuida en la matriz por lo que no se obtuvo un incremento en el módulo de elasticidad del material y por otra parte la presencia de tales aglomerados generó en la temprana rotura de las probetas al ser cargadas durante el ensayo.

Los ensayos de impacto en tracción mostraron una vez más resultados esperables donde la muestra preparada utilizando el material concentrado mezclado en fundido (mezcla 1) presenta una energía de impacto mayor que el material prototipo y por otra parte ambas muestras presentan una menor energía de impacto que la determinada para el policarbonato virgen. Debemos relacionar estos resultados con la degradación de la matriz polimérica observada y el cambio en el mecanismo de falla de las probetas a un comportamiento completamente frágil para el caso de los materiales compuestos.

6.4.3 Conclusiones parciales

- A través de las rutas de obtención utilizadas es posible obtener compuestos con contenidos precisos de alúmina.
- La microinyección mostró no ser completamente efectiva en su efecto de mezclado y homogeneización de muestras preparadas con material concentrado de 13% en peso de alúmina y policarbonato virgen.
- La preparación de compuestos a través de mezcla en solución evita degradación de la matriz polimérica y formación de color en las muestras.
- Las probetas obtenidas de compuesto presentan un incremento en el módulo elástico y una disminución en la energía de impacto comparadas con probetas de policarbonato original.

7. DISCUSIÓN DE PROBLEMAS ENCONTRADOS

A lo largo de diferentes etapas experimentales del presente trabajo, surgieron situaciones problemáticas relacionadas principalmente con ciertas limitaciones del equipamiento utilizado.

A través de los siguientes párrafos se intenta describir las principales situaciones negativas experimentadas, planteando hipótesis sobre la existencia de las mismas y sugiriendo algunas soluciones a tener en cuenta en posteriores trabajos.

Durante la segunda etapa de este trabajo se procedió a realizar una mezcla mecánica de pellets de policarbonato y nanoalúmina. Este proceso mostró que resultaría prácticamente imposible intentar obtener mezclas homogéneas de contenido mayor a 5% de nanoalúmina por el hecho de presentar esta última una densidad aparente extremadamente inferior a la del policarbonato. Por otra parte aunque no se presentaron problemas relacionados con cargas estáticas entre el material y la tolva del sistema de llenado, si se pudo apreciar cierta dificultad para el transporte de la mezcla por el sistema de tornillo sinfin del mismo sistema, lo que permite inferir cierto efecto de aumento del coeficiente de fricción entre los pellets de policarbonato que podría afectar también de cierta forma el comportamiento de la mezcla en la primera zona de la extrusora.

Analizando el contenido final de nanoalúmina de las muestras obtenidas resultaría interesante realizar pruebas utilizando un sistema de llenado independiente con dispositivos de mezclado y control de proporción de componentes. También deberían tenerse en cuenta las estrictas condiciones atmosféricas necesarias para impedir la absorción de humedad de nanoalúmina por lo que la utilización de un dispositivo de alimentación como el citado también resultaría útil.

En la tercera etapa del proyecto solo se presentaron problemas durante la inyección de las muestras preparadas a partir de la mezcla 2. En este caso se produjo una reiterada fractura de las microprobetas durante el proceso de desmolde de las mismas. Una observación detallada permitió detectar que la rotura se producía claramente en zonas de existencia de aglomerados del material utilizado como concentrado que no logro ser apropiadamente fundido y homogeneizado durante las etapas previas a la inyección dentro de la máquina. Por este motivo surgen diferentes posibilidades para lograr solucionar el problema entre las que debería analizarse la posibilidad de utilización de una etapa de extrusión previa para lograr una correcta homogeneización, estudiar y controlar estrictamente la distribución de tamaño de partículas del y o disminuir el contenido de alúmina del nanocompuesto utilizado como concentrado.

Por último, del análisis de los ensayos de impacto en tracción podemos realizar algunas observaciones. En primer lugar encontramos que las magnitudes de energía registradas no son comparables con los resultados encontrados en el análisis de las probetas inyectadas en la primera etapa del proyecto. Debemos tener en cuenta en primer lugar las diferencias morfológicas que se producen entre las probetas convencionales y las microprobetas lo que puede generar diferencias en las propiedades mecánicas medibles como la energía de impacto. Por otra parte las micro probetas ensayadas se encuentran en el límite inferior de la capacidad del equipamiento utilizado. Para realizar estas mediciones el equipo dispone de una mordaza desvinculada del mismo la cual es impactada por el péndulo. Esto hace necesaria la aplicación de una corrección en la lectura del equipo cuya influencia aumenta naturalmente al disminuir la energía necesaria para la ruptura de la probeta.

8. CONCLUSIONES GENERALES

8.1 Aspecto académico

- Se logró desarrollar una importante base de conocimiento y experiencia en el procesamiento de estos nanocompuestos mediante dos métodos de naturaleza distinta como lo son la extrusión de doble tornillo y la mezcla en solución.
- Se logró la obtención de materiales de concentración de alúmina mayor al 10% en peso alcanzando un adecuado control sobre el contenido de carga y las características físicas del material.
- Se obtuvieron muestras con propiedades mejoradas en términos mecánicos y de degradación de las mismas con respecto a las muestras recibidas desde la universidad alemana de Karlsruhe y que motivaron el estudio.
- Se comprobó la importancia del secado de las muestras tanto para evitar efectos de degradación extra como para evitar problemas en etapas de procesamiento como la inyección.
- No se logró aún determinar fehacientemente el efecto beneficioso de la presencia de nanomaterial sobre las propiedades termomecánicas del policarbonato debido a que todavía deben superarse los efectos de degradación de la matriz polimérica que se producen durante el procesamiento.
- La etapa de ensayos sobre las micro probetas inyectadas permitió comprobar y establecer relaciones entre el procesamiento, la degradación del material y las propiedades finales encontradas.

8.2 Aspecto personal

- Logré efectivamente la utilización de una gran cantidad de equipamiento y técnicas experimentales.
- Los resultados obtenidos fueron valorados dentro del departamento de tecnología en polímeros de la universidad de Aalen donde se le dará continuidad al proyecto sobre la base de lo alcanzado en este trabajo.
- Alcancé un enriquecimiento personal y técnico gracias a la interacción lograda durante el trabajo diario en la Universidad de Aalen al conjugar estilos y culturas de trabajo diferentes.
- Logré perfeccionar en gran medida mi nivel de inglés verbal y escrito y alcancé un nivel medio de idioma alemán a través de un curso gratuito dictado por personal académico de la universidad de Aalen.

9. PRÓXIMOS PASOS

En concordancia con los resultados obtenidos y las limitaciones técnicas y temporales que se presentaron durante el desarrollo del proyecto, se sugieren algunos pasos que permitirían completar y ampliar los resultados y las conclusiones.

El primer paso a seguir para concluir de manera más global sobre lo realizado en el presente trabajo sería determinar el grado de dispersión de las partículas alcanzado a través de los métodos de procesamiento utilizados. El TEM (microscopía electrónica de transmisión) es el ensayo típicamente utilizado para obtener este tipo de información de los diferentes nanomateriales. En nuestro caso, fueron enviadas a observar muestras de los materiales finales obtenidos y hasta la presente fecha nos encontramos a la espera de los resultados.

En futuros trabajos se debería estudiar la preparación de nanocompuestos mediante extrusión de doble tornillo utilizando un sistema de llenado lateral o de tolvas separadas con control automático de proporción y sistema de mezclado. Debería también estudiarse el procesamiento utilizando atmósfera de nitrógeno en el interior de la extrusora con el fin de minimizar de esta forma los efectos de degradación encontrados. Una vez optimizado este aspecto del procesamiento, se debería continuar con el estudio de la distribución del material en la matriz polimérica y como la misma se ve afectada con la variación de ciertos parámetros del procesamiento como la velocidad de rotación de los tornillos o la configuración de los mismos.

Con respecto a la preparación en solución sería de gran importancia adaptar los pasos experimentales desarrollados durante el presente proyecto a dispositivos mecánicos que permitiesen el ahorro de tiempo y el incremento en la eficiencia del proceso. Por otra parte la realización de microscopía electrónica de transmisión sobre las muestras obtenidas mediante este método nos permitiría conocer detalles acerca del aspecto y la distribución de la nanoalúmina en la matriz.

Debería trabajarse también sobre la obtención de un material concentrado de policarbonato y alúmina que permitiese la homogeneización con policarbonato virgen directamente en la etapa de inyección de piezas y de lo contrario estudiar el efecto de una etapa extra de extrusión entre estos materiales.

Otro paso lógico dentro de la secuencia de desarrollo debería centrarse en el tratamiento químico superficial de las partículas de nanoalúmina con el fin de evitar efectos de aglomeración de las mismas durante el procesamiento, incrementar su carácter hidrofóbico y modificar las condiciones de adhesión entre las partículas y el material polimérico utilizado como matriz.

Una vez completadas las etapas de optimización del procesamiento de estos materiales ya sea por extrusión de doble tornillo o mezcla en solución, debería realizarse el estudio del efecto del agregado de nanoalúmina sobre las propiedades ópticas del material y la variación de las propiedades térmicas, termomecánicas y mecánicas de los nanocompuestos a diferentes contenidos de nanoalúmina y en comparación con policarbonato virgen.

10. AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos que se expresan en estos párrafos surgen no solo de los desafíos experimentados durante la realización de este proyecto. Son los agradecimientos necesarios por todos los momentos y situaciones vividas a lo largo de todo este ciclo de estudio y trabajo y que se materializan en este proyecto.

En primer lugar debo agradecer a toda mi familia, mamá, papá y hermanos por el apoyo incondicional durante todos estos años de estudio y esfuerzo.

Debo también agradecer a mi directora de proyecto final, la Doctora Patricia Frontini por darme la increíble oportunidad de realizar mi trabajo en la Universidad de Aalen en la República Federal de Alemania donde viví el periodo de enriquecimiento personal más significativo en lo que va de mi vida.

Agradezco por otra parte a mi director de proyecto final en la Universidad de Aalen, el Doctor Achim Frick por su constante apoyo y confianza en mí y mis capacidades.

Me gustaría también agradecer a mis compañeros de laboratorio en Aalen, Martin Ruff, Arif Rochman, Claudia Stern, Matheo Maragno, Przemyslaw Fleszar y Alyn Ferro Nieto por ser mi familia durante 6 meses y haberme ayudado en aquellos momentos donde la distancia se hacía sentir.

No puedo olvidar tampoco a todos los amigos cosechados durante mi etapa universitaria sin los cuales muchos de los momentos vividos no serían más que recuerdos sin color y que gracias a ellos y su presencia se convirtieron en vivencias imborrables de una etapa llena de aprendizaje.

También debo agradecer a todos mis amigos del industrial muchos de los cuales forjaron mi carácter y personalidad y junto a los cuales crecí durante los últimos 10 años.

Por último quiero dar las gracias a todos los amigos alrededor del mundo que durante mi estadía en Alemania me enseñaron lo rico de la tolerancia, la diversidad cultural y la fortaleza de la amistad.

11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Hanemann, J. Binder. "Development of polymer – Ceramics Nanocomposites for Applications in Microoptics", *Micro and nano materials*. 2004, N°3. page 35.
- [2] <http://www.afrlhorizons.com>
- [3] Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. (Max) Lu, and D. R. Paul. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol.5, 1574–1592, 2005
- [4] Lee L. *J Polym Sci Part A* 1964;2:2859.
- [5] Pulgisi C, Sturiale L, Montaudo G. *Macromolecules* 1999;32: 2194–203.
- [6] P.J. Yoona, D.L. Hunterb, D.R. Paul. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation.
- [7] P.J. Yoona, D.L. Hunterb, D.R. Paul. Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties.
- [8] Mark, H., et al., eds. *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, 3d ed. Wiley- Interscience, New York, 1984.
- [9] *Polymer Data Handbook*. Copyright # 1999 by Oxford University Press, Inc.
- [10] ATI 2001 d, e. Application, Technology Information, 2001, page 3 and 12.
- [11] Ciba IRGANOX B900 Data sheet. Date first edition Apr 1986«¬ Printing Date Oct 1999 ¬ Product Name IRGANOX B 900 ¬ Copyright © 1998-2004 Ciba Specialty Chemicals Inc.
- [12] Morton. Jones. *Procesamiento de plásticos*. Limusa 1999.
- [13] Ramos. *Extrusión de plásticos, principios básicos*. Editorial Limusa 2002.
- [14] D. Campbell and J. R. White "Polymer Characterization, Physical Techniques", 1989. Chapter 12. Page 150.
- [15] ASTM Standard, Designation: D 1822 – 99, Standard Test Method for Tensile-Impact Energy to Break Plastics and Electrical Insulating Materials
- [16] ASTM standard, Designation: D 2857 – 95 (Reapproved 2001), Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers.
- [17] ISO Standard:1628/1 Guidelines for the Standardization of Methods for the Determination of Viscosity Number and Limiting Viscosity Number of Polymers in Dilute Solution
- [18] C. L. Rohn, *Analytical Polymer Rheology, Structure, Processing, Property Relationship*. Hanser Publisher, Munich, 1995.
- [19] On the performance of Polypropilene, Claudia Stern, PhD thesis, University of Twente, Enschede 2005