



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

*Estudio de la aplicación de tratamientos
térmicos post-procesado para la mejora de
propiedades mecánicas de una mezcla de
sulfuro de polifenileno,
politetrafluoretileno y fibra de carbono*

MEMORIA PRESENTADA POR:

Andrea Delgado Fernández

TUTOR/A:

D. Francisco Parres

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

Convocatoria de defensa: marzo 2022

Resumen

Aunque tradicionalmente los tratamientos térmicos han sido vinculados a materiales metálicos, estos pueden ser aplicados a cierto grupo de polímeros. Dentro de los polímeros se encuentra un grupo denominado termoplásticos, los cuales se clasifican a su vez en amorfos o semicristalinos en función de la presencia o no, de cierto orden en sus cadenas poliméricas. Las propiedades mecánicas de los termoplásticos semicristalinos dependen en gran medida de su grado de cristalinidad. Ésta queda definida en función del proceso de enfriamiento que haya sido utilizado en el procesado del material. La aplicación de tratamientos térmicos post-procesado permite en cierto modo modificar ligeramente la cristalinidad del polímero y, consecuentemente, modificar las propiedades mecánicas de la mezcla.

Resum

Encara que tradicionalment els tractaments tèrmics han sigut vinculats a materials metàl·lics, aquests poden ser aplicats a un cert grup de polímers. Dins dels polímers es troba un grup denominat termoplàstics, els quals es classifiquen al seu torn en amorfs o semicristalins en funció de la presència o no, d'un cert ordre en les seues cadenes polimèriques. Les propietats mecàniques dels termoplàstics semicristalins depenen en gran manera del seu grau de cristalinitat. Aquesta queda definida en funció del procés de refredament que haja sigut utilitzat en el processament del material. L'aplicació de tractaments tèrmics post-processat permet en certa manera modificar lleugerament la cristalinitat del polímer i, consegüentment, modificar les propietats mecàniques de la mescla.

Summary

Although heat treatments have traditionally been linked to metallic materials, they can be applied to a certain group of polymers. Among the polymers there is a group called thermoplastics, which are classified as amorphous or semi-crystalline depending on the presence or absence of a certain order in their polymer chains. The mechanical properties of semi-crystalline thermoplastics depend to a large extent on their degree of crystallinity. This is defined according to the cooling process used in the processing of the material. The application of post-processing heat treatments makes it possible to slightly modify the crystallinity of the polymer and, consequently, to modify the mechanical properties of the blend.

ÍNDICE

Resumen	1
Resum	1
Summary.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 Polímeros.....	9
1.2 Clasificación de los polímeros termoplásticos	10
1.3 Blends.....	13
2. ANTECEDENTES	19
2.1 Aparición, desarrollo y problemática de los plásticos de altas prestaciones 19	
2.2 Estado del arte	21
2.3 Estudios previos	24
3. OBJETIVOS	29
3.1 Objetivos Generales	29
3.2 Objetivos Específicos.....	29
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	31
4.1 Materiales	31
4.2 Preparación del material.....	31
4.3 Procesado del material	32
4.4 Diseño de experimentos y post-procesado de muestras	33
5. TÉCNICAS DE ENSAYO Y CARACTERIZACIÓN	35
5.1 Caracterización térmica.....	35
5.2 Caracterización química.....	37
5.3 Caracterización mecánica.....	38
5.4 Caracterización morfológica	39
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
6.1 Propiedades térmicas.....	41
6.2 Características químicas.....	44
6.3 Propiedades mecánicas.....	49
6.4 Características morfológicas	51
7. CONCLUSIONES.....	57
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

Abreviaturas

ABS: Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno

COC: Copolímero de cicloolefinas

CF: Fibra de carbono

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

EDS: Espectrometría dispersiva de rayos X

FP: Polímeros fluorados

FESEM: Microscopía electrónica de barrido

HDPE/LDPE: Polietileno de alta densidad / Polietileno de baja densidad

LCP: Polímeros de cristal líquido

PA: Poliamidas

PAEK: poliariletercetona

PBT/PET: Polibuten tereftalato / Polietilén tereftalato

PC: Policarbonato

PCT: Policiclohexileno dimetilen tereftalato (poliésteres termoplásticos)

PEI: Poliéter imida

PEK: Poliéter cetona

PES: Poliéster sulfona

PI: Poliimida

PMMA: Polimetil metacrilato

POM: Polióxido de metileno

PP/PP-GF: Polipropileno / Polipropileno reforzado con fibra de vidrio

PPO: Polióxido de fenileno

PPS: Polisulfuro de fenileno

PP-V: Polipropileno vulcanizado

PS: Poliestireno

PSU: Polisulfona

PVC: Policloruro de vinilo

PTT: Politrimetilén tereftalato (poliésteres termoplásticos)

SAN: Copolímero estireno-acrilonitrilo

SMA: Copolímero de estireno-anhidrido maleico

T_g: Temperatura de transición vítrea

T_m: temperatura de fusión

TDS: ficha técnica

TGA: Termogravimetría

UHMW-PE: Polietileno entrecruzado de ultra alto peso molecular

Listado de figuras

Figura 1. Estructura de polímeros amorfos y semicristalinos[1].....	9
Figura 2. Clasificación de los plásticos en base a sus prestaciones[2]	10
Figura 3. Estructura molecular del PTFE	12
Figura 4. Estructura del sulfuro de fenileno[10].....	13
Figura 5. Estructura polimérica PPS[10].....	13
Figura 6. Representación ilustrada de partes elastómeras dispersas en una matriz plástica[13]	14
Figura 7. Método de rodillos abiertos[14]	14
Figura 8. Tres tipos diferentes de tornillos dobles extrusores[15]	14
Figura 9. Kapton® de Dupont	19
Figura 10. Kevlar en diferentes formatos[21]	20
Figura 11. Estufa ARGO Lab TCN115 plus	32
Figura 12. Máquina de inyección	33
Figura 13. Estufa de secado VENTI-Line 56 Prime.....	34
Figura 14. Muestras preparadas para ser tratadas térmicamente	34
Figura 15. DSC 214 Polyma de Netzsch	35
Figura 20. FESEM Ultra 55 de Zeiss	37
Figura 16. Máquina Universal de ensayos Z010TH de Zwick and Roell	38
Figura 17. Mordazas y extensómetros de la máquina universal de ensayos	38
Figura 18. Péndulo Izod HIT5.5P de Zwick and Roell	39
Figura 19. Posicionamiento de la probeta según el método Izod	39
Figura 21. Termograma de la serie 0_0.....	41
Figura 22. Primera fase de calentamiento de la serie 0_0	42
Figura 23. Primer calentamiento Serie 0_0 VS Serie 150.....	42
Figura 24. Termograma convencional obtenido mediante TGA.....	44
Figura 34. Presencia de flúor (F)en color verde en la muestra.....	45
Figura 35. Presencia de azufre (S) en color rojo en la muestra.....	45
Figura 36. Imagen tratada de la superficie de la muestra	46
Figura 27. Morfología de la superficie de rotura a escala 100µm y 50 aumentos	52
Figura 28. Periferia de la superficie de rotura a escala 100µm y 100 aumentos.....	52
Figura 29. Periferia de la superficie de rotura a escala 100µm y 500 aumentos.....	53
Figura 30. Periferia de la superficie de rotura a escala 10µm y 1000 aumentos.....	53
Figura 31. Estructura del núcleo a escala 100µm y 100 aumentos	54
Figura 32. Núcleo de la muestra a escala 10µm y 500 aumentos.....	54
Figura 33. Núcleo de la muestra a escala 10 µm y 1000 aumentos.....	55

Listado de tablas

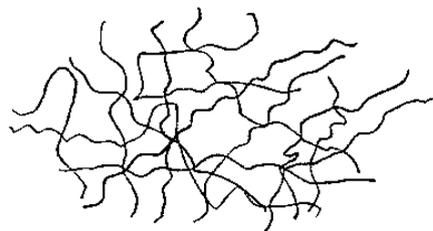
Tabla 1. Clasificación de aditivos según su función[14].....	16
Tabla 2. Pruebas y parámetros de inyección	25
Tabla 3. Propiedades del material de estudio	31
Tabla 4. Diseño de experimentos	34
Tabla 5. Resultados DSC.....	43
Tabla 6. Porcentajes de los componentes en la superficie de la muestra	46
Tabla 7. Densidades.....	47
Tabla 8. Fracción en peso de cada componente	47
Tabla 9. Porcentajes de los componentes en la mezcla	48
Tabla 10. Resultados de cristalinidad	48
Tabla 11. Resultados del ensayo de tracción	49
Tabla 12. Resultados del ensayo de impacto	51

1. INTRODUCCIÓN

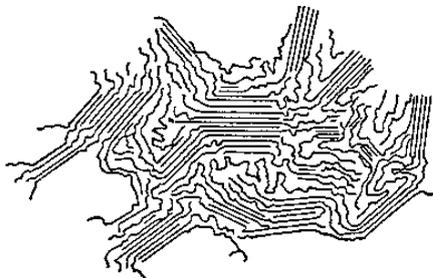
1.1 Polímeros

Definición

Los polímeros son macromoléculas orgánicas o inorgánicas con grandes masas moleculares de más de 10.000 g/mol. Dentro de este grupo se pueden encontrar materiales naturales (ej: proteínas) u otros semi sintéticos (ej: goma natural (NR)) o sintéticos completamente (ej: polietileno (PE)). Todos ellos presentan a nivel estructural largas cadenas moleculares, que pueden estar totalmente desordenadas, con lo cual se estaría hablando de termoplásticos amorfos; o bien pueden estar parcialmente ordenadas conocidos como termoplásticos semicristalinos. En este último caso, el termoplástico a nivel estructural está formado por una fase ordenada (cristalina) y otra desordenada (amorfa). En la zona ordenada las cadenas se alinean por secciones de manera paralela unas a otras.



Polímero de estructura amorfa



Polímero de estructura cristalina

Figura 1. Estructura de polímeros amorfos y semicristalinos[1]

La acción de la temperatura sobre los termoplásticos semicristalinos provoca efectos distintos sobre las zonas cristalinas y las zonas amorfas. En las secciones ordenadas el incremento de la temperatura provoca la fusión de dichas zonas. En cambio, las zonas amorfas muestran un cambio de movilidad que se produce a partir de la transición vítrea (T_g).

Para los polímeros semicristalinos, el porcentaje de regiones amorfas y cristalinas varía de unos a otros. El porcentaje de regiones cristalinas puede verse alterado por diversos factores, siendo la temperatura de enfriamiento uno de los más importantes a controlar durante el proceso de transformación de dichos materiales. Por ejemplo, un enfriamiento lento provoca un incremento del porcentaje de cristalinidad, decreciendo a nivel porcentual las regiones amorfas. Lo contrario ocurrirá si se enfría

rápidamente el polímero. En este caso se obtendrá mayor porcentaje de zonas amorfas.

Los polímeros amorfos son mayormente transparentes y presentan menor tendencia a deformarse. Por el contrario, los polímeros semicristalinos son más opacos, duros y tienen mayor resistencia al desgaste.

1.2 Clasificación de los polímeros termoplásticos

La clasificación de los polímeros termoplásticos varía en función de los criterios que se tengan en cuenta, por lo que dependiendo de las fuentes a consultar se podrán encontrar distintas clasificaciones de estos. En este caso, tener una clasificación según las prestaciones es lo más acertado para poder tener una idea de qué tipo de polímeros se van a tratar en esta tesina. Así, se pueden encontrar tres grupos:

- Plásticos de uso común
- Plásticos técnicos o de ingeniería
- Plásticos de altas prestaciones

En la Figura 2 se muestra una representación gráfica de esta clasificación.

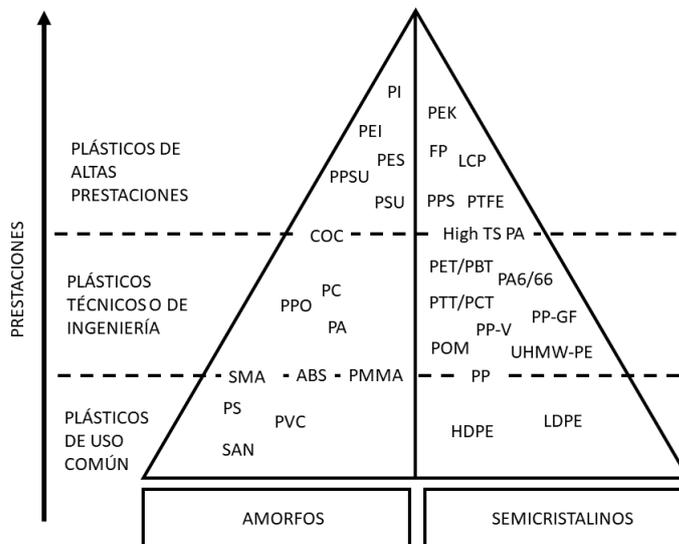


Figura 2. Clasificación de los plásticos en base a sus prestaciones[2]

1.2.1 Plásticos de uso común

Son aquellos que se fabrican y emplean en grandes cantidades debido a su precio reducido y a que presentan buenas características en ciertos aspectos. Como se puede observar en la Figura 2, se habla en este caso de PE (de alta y baja densidad), el PS, el PP, entre otros.

1.2.2 Plásticos técnicos

Este grupo engloba a aquellos que se demandan cuando se exigen mejores propiedades mecánicas o térmicas de las que puede ofrecer uno de uso común. Tienen un coste menor a los plásticos de altas prestaciones o altas temperaturas y ofrecen una buena procesabilidad.[3]

1.2.3 Plásticos de altas prestaciones

Los polímeros de altas prestaciones están directamente ligados con su comportamiento a altas temperaturas; es decir, este grupo hace referencia a aquellos polímeros que muestran una inusual estabilidad al exponerse a entornos comprometedores y cuyas propiedades están por encima de las del resto de polímeros [4]. Tanto es así que, en ocasiones, son equiparables a la actuación de un metal o un termoestable [2].

Las características que definen a este grupo varían según la fuente, pero, de todas ellas, la más aceptada es: los polímeros de altas prestaciones/temperaturas son aquellos que conservan propiedades útiles a temperaturas superiores a los 177°C después de una exposición a corto y a largo plazo, bajo condiciones de flujo de aire, acción mecánica, acción química, acción eléctrica, radiación o en presencia de fluidos. A pesar de todo esto, hay que tener en cuenta que los efectos combinados de estas condiciones aceleran el proceso de degradación de los polímeros.[4]

La resistencia térmica de los polímeros puede ser evaluada desde un punto de vista químico o físico. Desde el punto de vista químico, el parámetro más influyente es la presencia de enlaces primarios en las cadenas poliméricas. Cuanto más fuertes sean estos enlaces, más estabilidad térmica tendrá el polímero. Además, la rotura de enlaces débiles compromete la estabilidad térmica debido a una reducción del peso molecular [5].

Desde el punto de vista físico, existen varios factores fortalecedores o debilitantes como la rigidez de las cadenas de los polímeros, que tiene una influencia directa sobre la estabilidad térmica. El incremento del peso molecular y de los enlaces cruzados o “*crosslinking*” también aumenta la estabilidad térmica debido al incremento de la interacción entre las cadenas poliméricas. La cristalinidad también favorece la termoestabilidad al ejercer de “*crosslinking*” físicos[5].

Se debe tener en cuenta que cualquier factor que incremente la resistencia térmica dará lugar a un decrecimiento de la solubilidad y la procesabilidad del polímero. Además, los factores que incrementan la estabilidad térmica pueden ser factores deteriorantes en la síntesis del polímero, y la baja solubilidad de las cadenas poliméricas puede dar lugar a un indeseado comportamiento mecánico[5].

Como se puede observar en la Figura 2, dentro de la categoría de polímeros de altas prestaciones se puede distinguir entre amorfos y semicristalinos. Este último grupo engloba en general los polímeros fluorados (FP), como el PTFE; el PPS y otros como las poliarilétercetonas (PAEK): PEK, PEEK; que difieren químicamente en el número de éteres y cetonas.

La familia de las PAEK destaca por su estabilidad dimensional y su función aislante, por lo que se suelen utilizar para conectores eléctricos, carcasas, motores y en

aplicaciones de alto rendimiento en general. A diferencia del PEEK, el PEK mantiene propiedades físicas y mecánicas a temperaturas más altas y en condiciones de fatiga (cargas cíclicas, vibraciones...) por lo que sus aplicaciones están más orientadas a componentes mecánicos como engranajes, cojinetes, rodamientos... dentro de los sectores más exigentes como la industria aeroespacial y automotriz [6].

En cuanto a la familia de los fluoropolímeros, ofrece una mayor resistencia química debido a la presencia de flúor, dando lugar a un índice de fricción bajo, una baja absorción de la humedad y una alta resistencia eléctrica.

El PPS por su parte, ofrece estabilidad química, resistencia mecánica, incluso a altas temperaturas, y otras características similares a los anteriores.

A continuación, se muestra información más detallada del PTFE y el PPS, los polímeros termoplásticos presentes en la mezcla que ha sido estudiada.

Politetrafluoroetileno (PTFE)

El PTFE está situado como un polímero excepcional dentro de la industria del plástico gracias a su estabilidad química y su resistencia térmica, su aislamiento eléctrico y su significativo bajo coeficiente de fricción, como se ha comentado en el punto anterior. Fue formulado en 1938 por Plunkett, pero en 1950 comenzó a producirse y comercializarse a gran escala por la compañía Dupont bajo el nombre de Teflón[7].

Normalmente es utilizado con otros polímeros o reforzado como un material compuesto para aplicaciones determinadas. Los fluoropolímeros, tanto termoplásticos como elastómeros, son muy usados en aplicaciones automotrices. Presenta una resistencia al desgaste alta debido a su alto grado de cristalinidad (80-90%), por lo que se usa junto con rellenos, termoplásticos o resinas [8].

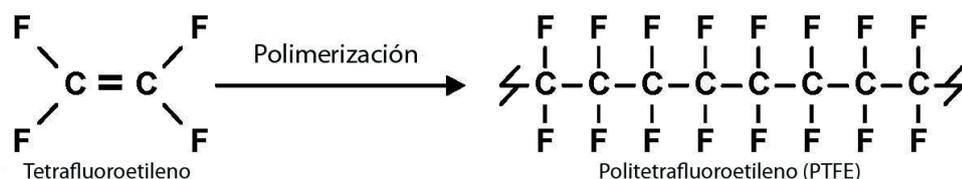


Figura 3. Estructura molecular del PTFE

El principal factor que contribuye a que un polímero se considere de altas prestaciones es la fuerza interatómica de los enlaces primarios. Por ejemplo, en este caso, la energía de disociación del enlace C-F es una de las más altas dentro de los típicos enlaces primarios. Por tanto, de los anillos perfluoroaromáticos se espera una buena estabilidad térmica. Sin embargo, este tipo de anillos aromáticos incrementan el coste del polímero, dificultan la síntesis y, en consecuencia, se mezclan o se incorporan a otros polímeros aromáticos [4].

Polifenilsulfida o Sulfuro de polifenileno (PPS)

El PPS es un termoplástico semicristalino de altas prestaciones. Se trata de un polímero sintético con una T_g y T_m elevadas, cuya fórmula es $(C_6H_4S)_n$, que puede verse representada en la Figura 4 y Figura 5. Este polímero fue creado por Edmonds y Hill mientras trabajaban en la compañía Philips Petroleum en 1967. Fue comercializado bajo el nombre de Ryton[9].

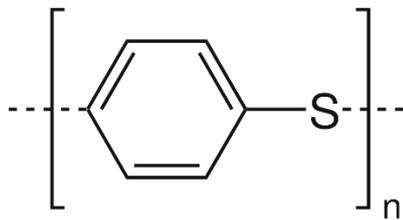


Figura 4. Estructura del sulfuro de fenileno[10]

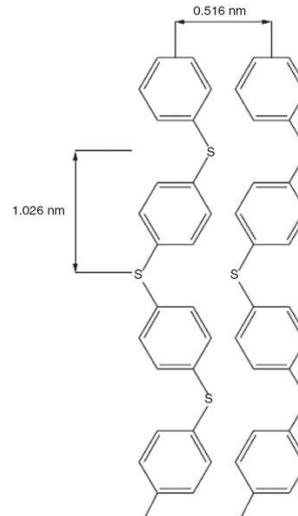


Figura 5. Estructura polimérica PPS[10]

Lo más destacable de este polímero es su resistencia a la llama y su estabilidad química. Popularmente ha sido utilizado como resina protectora frente a la corrosión y como resina de moldeo de alta temperatura. Presenta una solubilidad pobre y, únicamente, a altas temperaturas con algunos solventes. Además, forma enlaces cruzados o “*crosslinking*” a altas temperaturas en atmósfera de aire[5]. Es afín a rellenos reforzantes y, también, posee buenas propiedades dieléctricas y estabilidad dimensional que permite su uso en piezas con tolerancias estrictas[11]. Sin embargo, posee unas propiedades tribológicas (coeficientes de desgaste y fricción) poco deseables en muchos casos.

Sus aplicaciones más frecuentes están relacionadas con la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, piezas de automoción, equipos quirúrgicos o aplicaciones en contacto con fluidos[12].

1.3 Blends

La mezcla de metales supuso un gran avance ya que se amplió el campo de aplicación de estos. Al igual que en las aleaciones metálicas, la mezcla de materiales poliméricos ha permitido mejorar ciertas propiedades y consecuentemente aumentar su campo de aplicación.

Un “*polymer blend*” o mezcla de polímeros puede definirse como la mezcla de dos polímeros con ausencia de enlaces covalentes entre ambos; es decir, es una mezcla física. Existen varios tipos de “*blends*”, en función del proceso de obtención. El más

antiguo, simple y conocido es el que se hace de manera mecánica, donde un plástico es mezclado con un elastómero obteniendo un porcentaje de este último disperso en una matriz plástica[13] como se observa en la Figura 6.

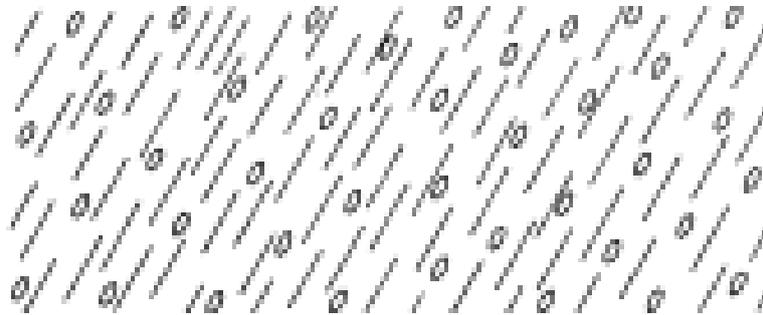


Figura 6. Representación ilustrada de partes elastómeras dispersas en una matriz plástica[13]

La mezcla por mecanizado se realiza generalmente mediante rodillos abiertos o con extrusoras. Las fuerzas de cizalla del mecanizado generan radicales libres debido a las reacciones de degradación del polímero. En consecuencia, estos radicales reaccionan formando un pequeño número de injertos químicos entre los dos componentes. La cantidad de injertos formados va a depender, principalmente, del método de mezcla que se haya utilizado[13]

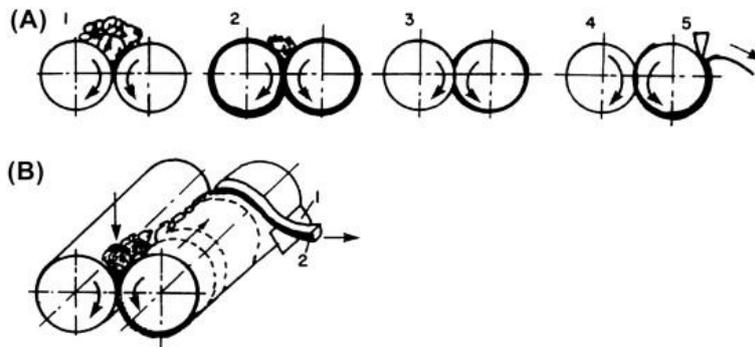


Figura 7. Método de rodillos abiertos[14]

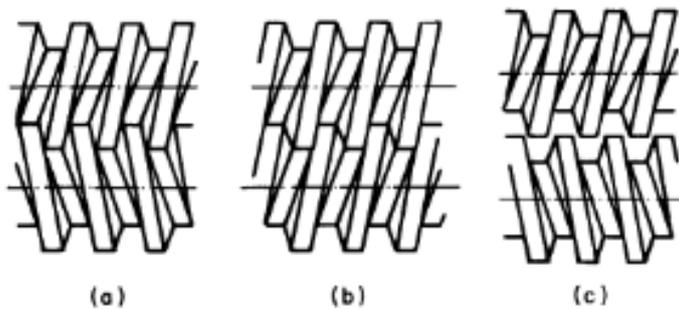


Figura 8. Tres tipos diferentes de tornillos dobles extrusores[15]

a. Ventajas e inconvenientes del “blending”[16]

La mezcla de polímeros se realiza con ciertos fines que suponen un beneficio para el material y para el fabricante.

En relación al material, se busca:

1. Proporcionar al material principal las propiedades deseadas a un bajo coste
2. Aumentar las aplicaciones de las resinas de ingeniería
3. Mejorar propiedades específicas como la resistencia al impacto
4. Suponer para la industria un medio de reciclaje

En relación al fabricante, se busca:

1. Mejorar la procesabilidad, la uniformidad del producto y la reducción de residuos
2. Poder realizar cambios rápidos en la formulación
3. Flexibilidad y gran productividad
4. Reciclado inherente

El principal inconveniente que puede presentar este método es la inmiscibilidad de los polímeros que forman la mezcla, fenómeno se da en la mayoría de los “blends”, por lo que requieren ser compatibilizados.

El comportamiento de las mezclas va a depender de los componentes, su concentración y la morfología. El proceso de mezclado debe dar lugar a unas propiedades estables y reproducibles en el nuevo compuesto, por lo que la morfología debe ser estable y no debe cambiar durante el proceso de formado o, al menos, los cambios deben ser predichos.

El proceso posterior de compatibilización debe conseguir tres objetivos:

1. Reducir la tensión interfacial para conseguir una mejor dispersión
2. Estabilizar la morfología en contra de los efectos térmicos y de cizalla durante el procesado
3. Aportar adhesión entre las fases en estado sólido

Existen varios métodos de compatibilización. Uno de ellos consiste en realizar la mezcla de manera mecano-química, como se explicaba al comienzo de este apartado, pero existen otros como: la adición de un tercer componente miscible con ambas fases, la adición de un copolímero en el que una de sus fases sea compatible con uno de los componentes y la otra con el otro, la aditivación, etc.

b. Aditivación

Los aditivos constituyen la parte dispersa de un “blend” sin afectar la estructura molecular del mismo. La clasificación de los aditivos viene dada en función del efecto que produce en el polímero con el que se mezcle[17].

En la Tabla 1 se puede observar la clasificación:

Tabla 1. Clasificación de aditivos según su función[14]

FUNCIÓN DEL ADITIVO	TIPO DE ADITIVO
Facilitar el procesado	Estabilizantes Lubricantes
Modificar las propiedades mecánicas	Plastificantes Cargas reforzantes Modificadores de impacto
Disminución de costes	Cargas Diluyentes y extendedores
Modificar las propiedades superficiales	Agentes antiestáticos Aditivos antideslizamiento Aditivos antidesgaste Promotores de adhesión
Modificar las propiedades ópticas	Pigmentos y colorantes Agentes de nucleación
Evitar el envejecimiento	Estabilizantes contra la luz UV Fungicidas
Otros	Agentes espumantes Retardantes de la llama

En el caso de los polímeros de altas prestaciones, se puede lograr dotar de resistencia térmica a los polímeros con diferentes aditivos que muestran resultados diferentes[5]:

- Aditivos para incrementar la cristalinidad, que es una manera física de aumentar la rigidez de las cadenas.
- Aditivos para aumentar los enlaces cruzados de las cadenas macromoleculares o “*crosslinking*”.
- Aditivos para eliminar las uniones débiles o “*weak bonds*”, susceptibles a la pronta rotura que provoca pérdida de peso molecular y, en consecuencia, pérdida de estabilidad térmica
- Adición de micro o nanofibras o filamentos en el polímero para aumentar, por ejemplo, la rigidez.

El material de estudio de esta tesina incorpora como aditivo la fibra de carbono, por lo que, a continuación, se narra información relativa al mismo y su efecto en un “*blend*”.

c. Fibra de carbono como aditivo o refuerzo

La fibra de carbono es una fibra sintética, obtenida a partir de la carbonización del poliacrilonitrilo (PAN) en atmósfera controlada, y formada por la unión de miles de filamentos de carbono. Posee una estructura amorfa que le aporta gran resistencia. A menudo, su comportamiento mecánico es comparado con las propiedades del acero, teniendo mayor resistencia al impacto que este por su dureza. Además, presenta una mayor ligereza, semejante a la de la mayoría de los polímeros. Suele emplearse con

termoestables, principalmente resinas de epoxi, aunque también se da la posibilidad de usarlo como refuerzo en algunos termoplásticos[18].

Presenta un bajo coeficiente de fricción que ayuda al deslizamiento y mejora la resistencia a la abrasión. Por otro lado, se trata de un material conductor, aunque en el caso de un “*blend*” o un material compuesto no se garantiza que la conductividad sea la misma en todos los puntos[19].

En general, los polímeros fabricados con fibra de carbono se utilizan cuando se busca una buena relación resistencia-peso y rigidez; acercándose a aplicaciones técnicas como la industria aeroespacial o la automotriz.

2. ANTECEDENTES

2.1 Aparición, desarrollo y problemática de los plásticos de altas prestaciones

El desarrollo de los polímeros de altas prestaciones/temperaturas comienza a finales de 1950 para satisfacer las necesidades de la industria aeroespacial y electrónica. Durante los siguientes 40 años, la intensidad de trabajo fue esporádica con muchos altibajos debido a la inestabilidad de los ciclos de financiación de los gobiernos y la industria. Muchas empresas quedaron desencantadas con este tipo de polímeros, después de algunos años de inversión, debido a su alto coste, la dificultad para procesarlos y a un mercado esquivo. Los polímeros de altas prestaciones siguen existiendo gracias a algunas compañías que siguieron apostando por su desarrollo[4].

La década más prolífera de estos polímeros fue entre 1960 y 1970. La primera parte de esta era estuvo dirigida principalmente hacia la búsqueda de estabilidad térmica, prestando una mínima atención a la procesabilidad. Con relación a esto último, rara fue la existencia de información sobre propiedades mecánicas. Ya en la fase final de esta década el enfoque se orientó a la fabricación de muestras de algunos polímeros y, por tanto, se obtuvo un registro de resultados de propiedades mecánicas. En esta década empezaron a comercializarse algunos polímeros de altas prestaciones entre los que cabe destacar Kapton de DuPont, que era un film de poliimida (PI). Este producto llegó a ser el más vendido del mundo dentro de la categoría de altas prestaciones. Después de la introducción de este producto, la casa DuPont anunció la llegada de otra PI moldeable llamada Vespel y un esmalte de alambre llamado Pyre-ML. En los años 60 también se introdujo la comercialización de la polibifenildisulfona con el nombre de Astrel 360, de la mano de 3M, que pronto dejaría de comercializarse por problemas de disponibilidad, de procesado y por su precio muy elevado[20].

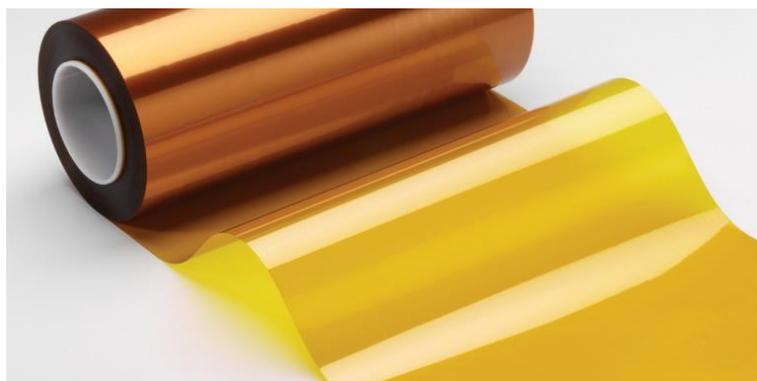


Figura 9. Kapton® de Dupont

En los años 70 se produjo también la comercialización de algunos polímeros de altas prestaciones, de los cuales los más importantes fueron Kevlar de DuPont y Ultem de General Electric. El Kevlar consistía en una fibra de poliamida (PA) y Ultem fue un polieterimida (PEI) termoplástico. Otra importante contribución a la ciencia en esta

década fue los polímeros rígidos, con módulo alto, como los polibenzoxazoles (PBO), que serían comercializados en 1990 por Toyobo; y el desarrollo de PMR-15, una resina reforzada con fibra de vidrio y carbono con aplicaciones aeroespaciales, desarrollada por la NASA. Aparecieron también las polifenilsulfidas (PPS), las polieterketonas (PEK) y las polietereterketonas (PEEK) [4].



Figura 10. Kevlar en diferentes formatos[21]

En la década de 1980, la investigación se centró en explorar maneras de fabricar polímeros más procesables y en el desarrollo de maneras más efectivas para convertirlos en distintos formatos como adhesivos, matrices de materiales compuestos, fibras, films, espumas, moldeados,...Por otro lado, el trabajo se enfocó también en mejorar la moldeabilidad mediante compresión de los polímeros de altas prestaciones para aplicaciones estructurales sin sacrificar la durabilidad y las propiedades mecánicas de los mismos[4].

En los 90, los films y los moldeados de poliimida continuaron teniendo importantes ventas. A principios de esta década los Estados Unidos lanzaron un programa para el desarrollo de tecnología que lideraría una flota de aviones comerciales. Por este motivo, varias empresas se enfocaron en la fase de producción de este programa partiendo del potencial mercado de los polímeros de altas prestaciones. Desgraciadamente, el proyecto se quedó en la fase de desarrollo de la tecnología, pero dejó avances como una base de datos sobre una nueva resina estructural para adhesivos y composites llamada PETI-5, que serviría para futuros programas[4].

A comienzos del siglo XXI no hubo ningún incentivo para el desarrollo de nuevos polímeros de altas prestaciones que pudiesen liderar un gran mercado. La investigación iba enfocada a la microelectrónica, los actuadores y dispositivos electroactivos, la fibra óptica, los materiales barrera, ... Por entonces, el uso de aditivos en polímeros de altas prestaciones ya recibía una atención significativa y prometía la mejora de propiedades eléctricas, mecánicas y de barrera. Desafortunadamente, no se han podido mejorar todas ellas sin comprometer otras. El mundo de los nanotubos de carbono recibió especial popularidad en los primeros años del siglo, aunque ya existiesen a principios de los años 90; no sin problemas que resolver antes de desarrollar nuevos materiales[4].

2.2 Estado del arte

Para delimitar la investigación y añadir un contexto se ha llevado a cabo un análisis previo del material publicado en “*Web of Science*” (WoS) sobre el tema a tratar en esta tesina. En primer lugar, se ha querido observar la evolución de la investigación sobre polímeros de altas prestaciones; a continuación, se ha querido saber el progreso en la investigación de materiales con PTFE y PPS; seguidamente se ha averiguado con qué frecuencia se ha hecho referencia al uso de tratamientos térmicos en polímeros; y, por último, la búsqueda se ha enfocado en la frecuencia de uso de la fibra de carbono como carga en los *blends* poliméricos. Todas las búsquedas se llevaron a cabo dentro del dominio de “*Science and Technology*” y como áreas de investigación se seleccionaron “*material science*”, “*chemistry*”, “*engineering*”, “*physics*” y “*polymer science*”. Además, se seleccionó “*articles*” y “*review articles*” como tipos de documento a buscar.

En la primera búsqueda sobre la evolución de la investigación sobre el tema de polímeros de altas prestaciones y aplicando los filtros de búsqueda indicados en el párrafo anterior, se han obtenido un total de 125.466 artículos de los cuales más de la mitad se centran en el área de ciencia de los materiales. Entre 1950 y 1990, aproximadamente, el número de publicaciones oscila entre 1 y 4. Aun así, se observa un crecimiento conforme al paso de los años, teniendo en 2020 una caída de las publicaciones debida quizá, entre otras cosas, a la pandemia mundial que se ha vivido en ese año y que aún persiste a día de hoy. Por tanto, se prevé que el 2021 se ha enmarcado en un contexto similar, acumulando incluso casi la mitad publicaciones.

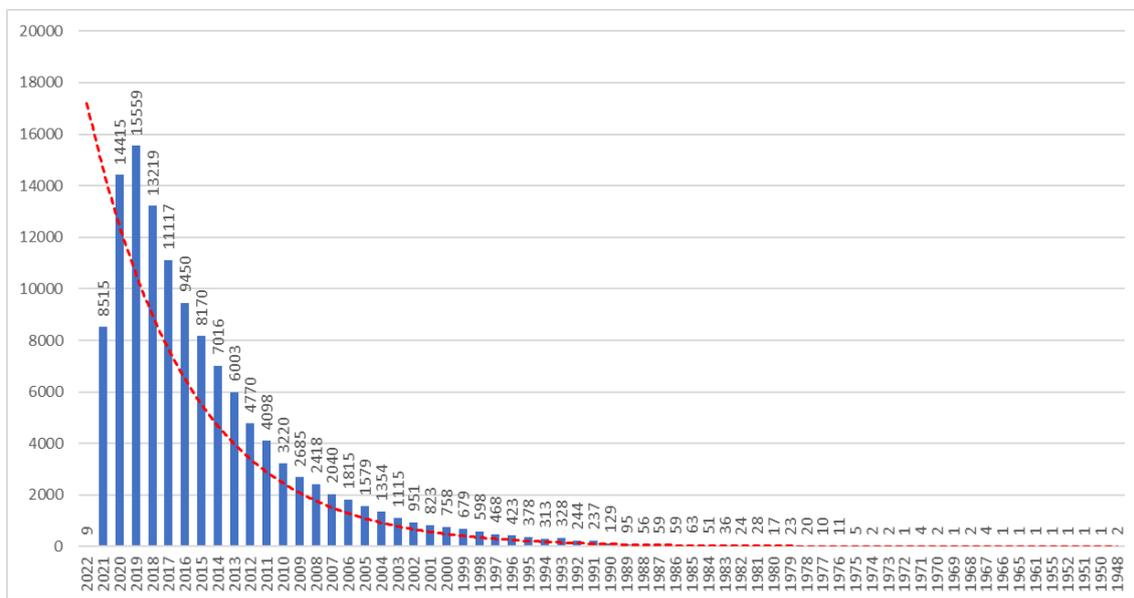


Gráfico 1. Evolución de las publicaciones sobre polímeros de altas prestaciones en relación al tiempo

En una primera búsqueda sobre el Politetrafluoretileno (PTFE), se obtienen un total de 373 resultados, que pueden verse clasificados por año de publicación en la Gráfico 2. En ella se puede observar que se empezó a publicar contenido relacionado con este material en 1958. El artículo en cuestión recoge la comparativa del grado de fricción entre la

madera y el acero o el PTFE. Se puede observar una tendencia creciente teniendo los años culmen en 1997, 2005 y 2016, con un total de 18, 18 y 19 publicaciones respectivamente. Teniendo en cuenta la cantidad de publicaciones existentes en referencia a los polímeros de altas prestaciones, las relativas al PTFE suponen un porcentaje muy bajo, cercano a 0. Por tanto, la investigación sobre este material se puede considerar escasa.

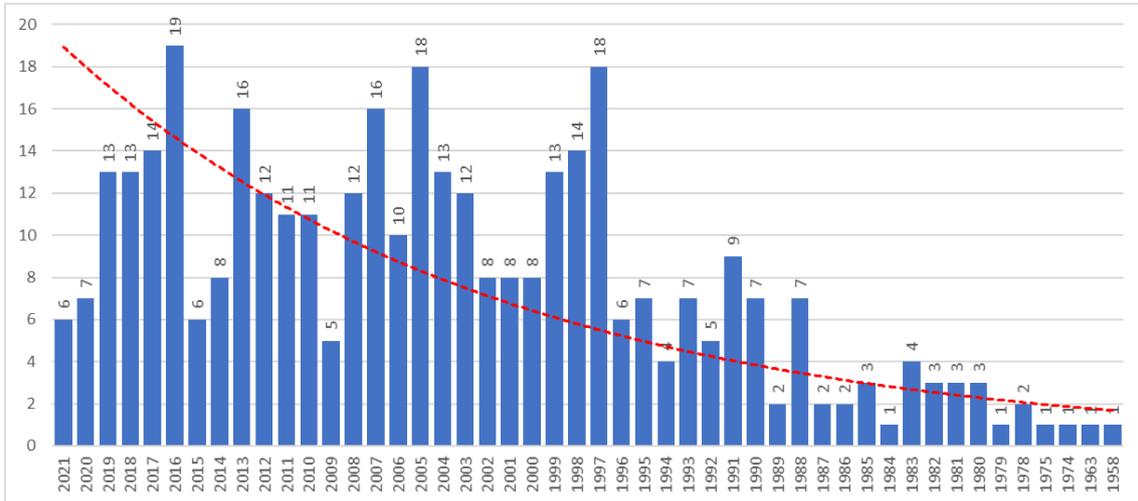


Gráfico 2. Evolución de las publicaciones sobre el PTFE en relación al tiempo

En la búsqueda sobre el PPS se han encontrado un total de 5.025 publicaciones. La investigación sobre este material es creciente como indica la línea de tendencia en el Gráfico 3. Los primeros años de publicaciones se encuentran artículos relacionados con avances en electrónica y la industria del automóvil, y años más tarde aparecen relatos sobre la investigación del propio material en sí y sus múltiples posibilidades. En los últimos años, las investigaciones se han basado, principalmente, en composites con base de PPS.

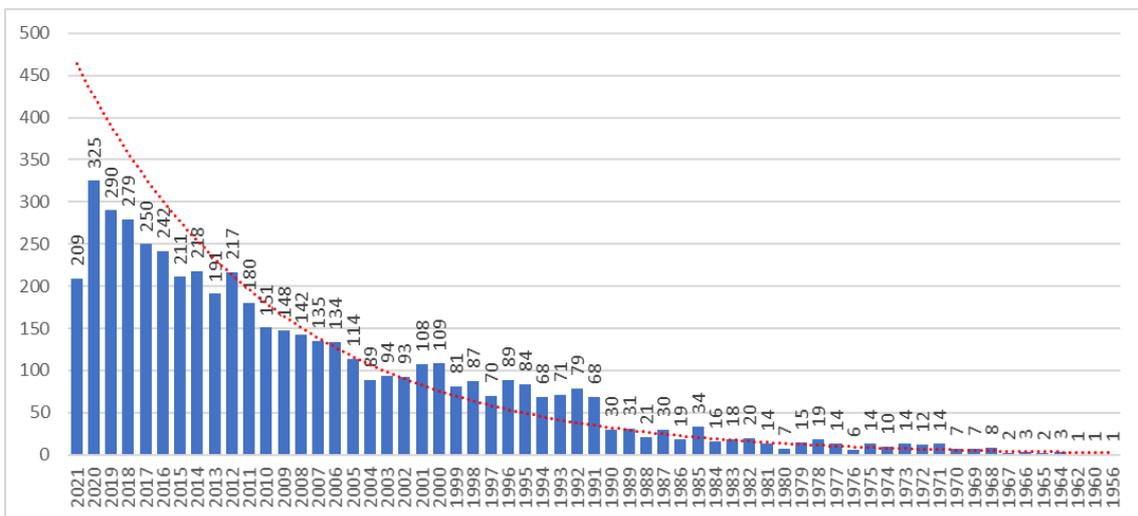


Gráfico 3. Evolución de las publicaciones sobre el PPS en relación al tiempo

Es interesante también observar la investigación realizada sobre los tratamientos térmicos en polímeros, puesto que no suelen ser comunes en la industria. En la principal base de datos consultada se han encontrado un total de 48 resultados en los que se habla del efecto de tratamientos térmicos en polímeros. Como se puede observar en la Gráfico 4, se trata de una investigación con una tendencia creciente, pero de manera lineal.

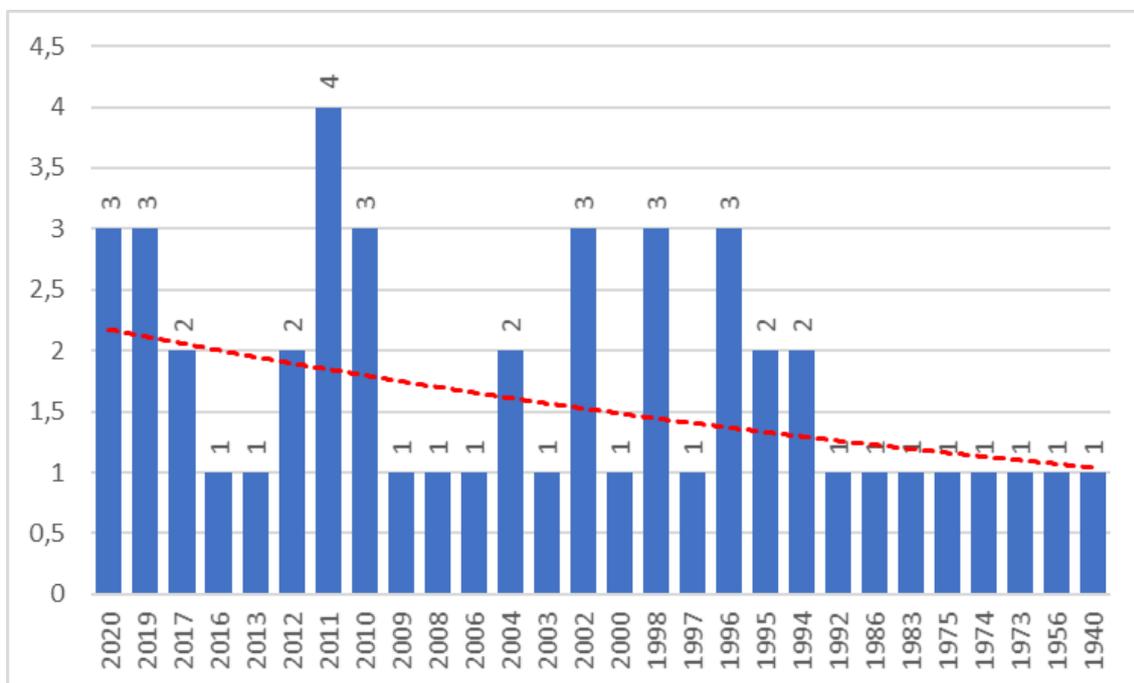


Gráfico 4. Evolución de las publicaciones sobre el efecto del tratamiento térmico en polímeros en relación al tiempo

Por último, se ha querido ver el número de publicaciones relacionadas con “blends” en los que se usa fibra de carbono y los resultados han sido numerosos. La tendencia que se observa en el Gráfico 5 es similar a la del caso de polímeros de altas prestaciones, es decir, creciente. Con un total de 8.755 publicaciones, a día de hoy se sigue progresando en la investigación con este tipo de material. Actualmente, el foco se encuentra sobre la síntesis de precursores de fibra de carbono con el objetivo de buscar alternativas más económicas al método tradicional mediante el que se obtiene este material mientras se mantienen sus propiedades mecánicas.

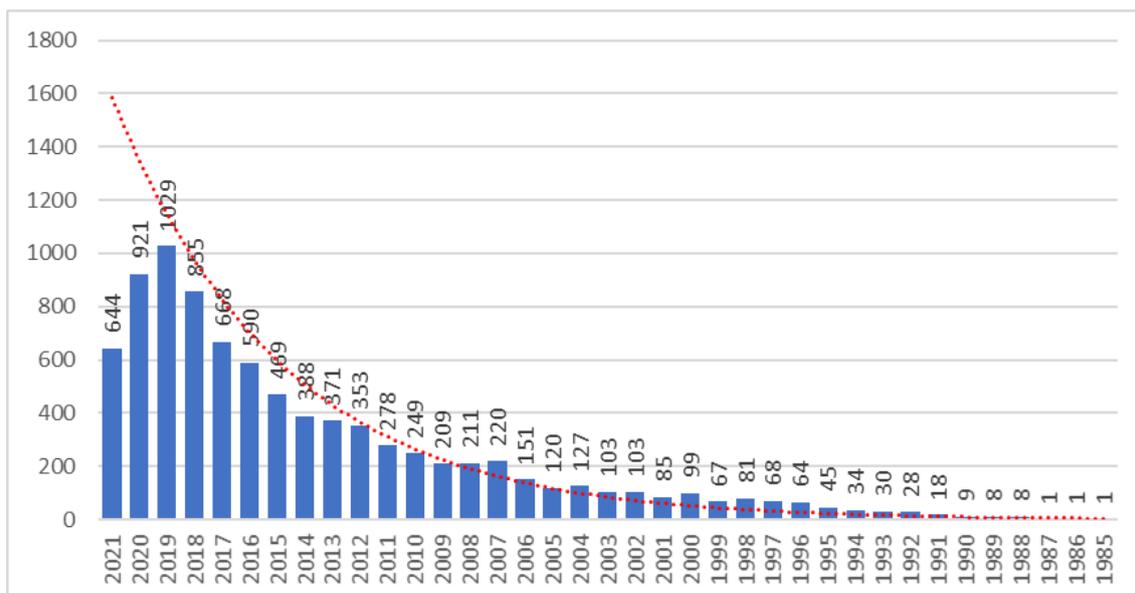


Gráfico 5. Evolución de publicaciones sobre los "blends" con fibra de carbono en relación al tiempo

Por tanto, en general, la tendencia es creciente en todos los temas buscados y relacionados con las características y descripción de la mezcla que se ha analizado en esta tesina. Este crecimiento es más evidente en investigaciones sobre el PPS y el PTFE. Como se ha mencionado anteriormente, son dos materiales útiles y con numerosas aplicaciones en la industria, pero difíciles de procesar y sintetizar y, por tanto, con un precio elevado. Por ello, se considera coherente este crecimiento en la búsqueda de soluciones que economicen los polímeros de altas prestaciones en general. También, el uso de fibra de carbono en "blends" es una aplicación de actualidad debido a las numerosas ventajas y funcionalidades que puede ofrecer este material; desde el simple aporte de rigidez y resistencia a una mezcla hasta aplicaciones relacionadas con el ámbito tecnológico.

Por otro lado, la aplicación de tratamientos térmicos en polímeros no es muy frecuente pero sí se han hecho algunas investigaciones. De ahí que la tendencia sobre este tema sea creciente pero lineal.

2.3 Estudios previos

Se han llevado a cabo estudios que demuestran que la incorporación de fibra de carbono en un "blend" de PPS/PTFE mejora sustancialmente la dureza, la resistencia a la tracción y el módulo de flexión. Además, se produce un decrecimiento del índice de desgaste y el coeficiente de fricción; siendo hasta un 88% y un 47% menores respectivamente, que en los casos donde no se ha añadido fibra de carbono[22]. Por esto y otras cualidades más como su fácil reciclaje, este tipo de mezclas se ha convertido en un atractivo para la industria, más concretamente en aplicaciones donde se requiere el uso de polímeros autolubricados para evitar el uso de lubricantes y aceites que resultan altamente contaminantes.

Este tipo de mezclas termoplásticas requiere de altas temperaturas para una buena homogeneización y procesado de la mezcla. Concretamente, el material utilizado en este estudio requiere de temperaturas máximas de procesado de 340°C y un molde calefactado a 150-180°C. Lo que se viene a plantear en esta tesina es la opción de depender del molde calefactado, que resulta muy costoso, y llevar a cabo un proceso de inyección común complementado con un posterior tratamiento térmico que permita la “relajación” del material, la mejora de la cristalización y, por ende, de las propiedades mecánicas.

El presente trabajo parte de un estudio previo en el que se han realizado varias pruebas de las que se ha elegido una de ellas para llevar a cabo los objetivos específicos.

Las diferentes pruebas han sido definidas por distintos parámetros del proceso de inyección: la temperatura del molde, la temperatura de inyección y la presión de compactación. En la Tabla 2 se resumen los parámetros utilizados en cada una de estas pruebas.

Tabla 2. Pruebas y parámetros de inyección

PRUEBA	Temperatura molde (°C)	Zonas de temperatura de inyección (°C)				Prm (bar)
		zona 4	zona 3	zona 2	zona 1	
P34	15	310	310	300	290	128
P40	15	340	340	330	320	95
P50	180	310	310	300	290	44
P56	180	340	340	330	320	75

Todas ellas han sido ensayadas mecánicamente (tracción e impacto) sin haber sido tratadas térmicamente y, posteriormente, se han ensayado tras la aplicación de un tratamiento térmico a 140°C durante 4h. Todo ello se ha realizado con la intención de observar cuál de todas las pruebas era la más prometedora en cuanto a la observación de mejoras claras de las propiedades al haber aplicado el tratamiento post-procesado mencionado anteriormente.

Las pruebas tratadas térmicamente han sido identificadas como P35, P41, P51 y P56. En el Gráfico 6 y Gráfico 7 se comparan todas las pruebas según la resistencia a la tracción y al impacto.

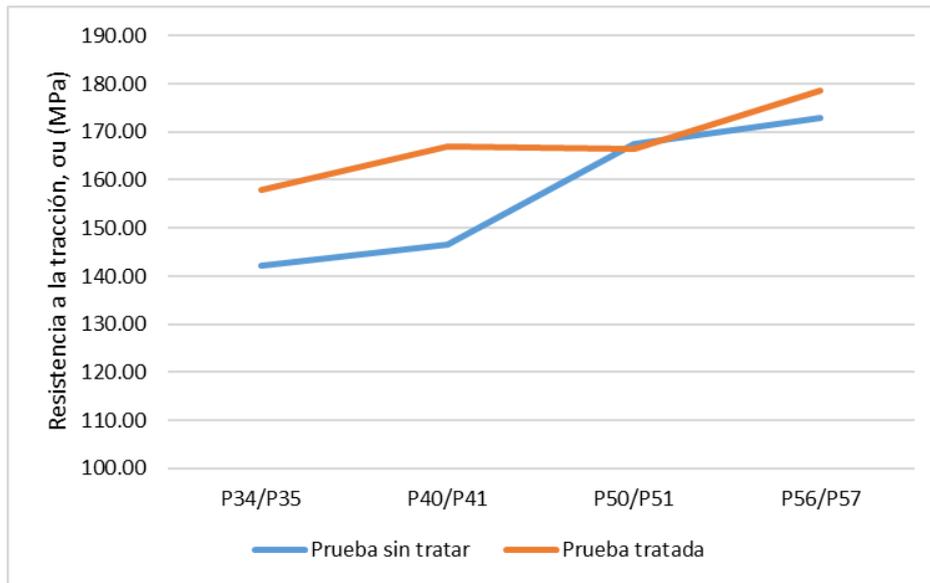


Gráfico 6. Comparativa de las pruebas previas según la Resistencia a la tracción

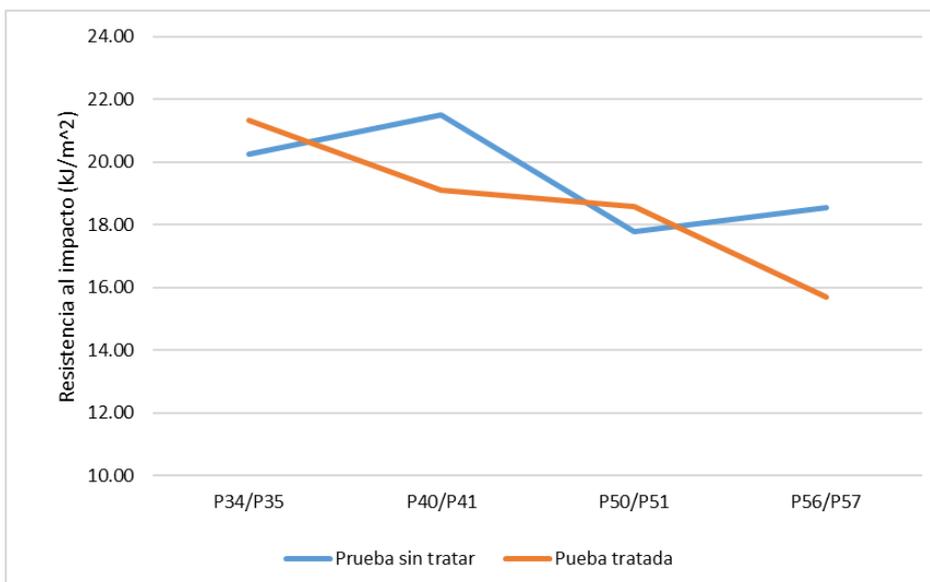


Gráfico 7. Comparativa de resultados de las pruebas previas según la Resistencia al impacto

Haciendo una comparativa entre las pruebas tratadas térmicamente y sus respectivas sin tratar, se observa que el mayor aumento de resistencia a la tracción se da entre los casos P40 y P41; además, la desviación estándar resulta ser de las más bajas, por lo que la fiabilidad de los resultados obtenidos aumenta.

En el caso del Gráfico 7 se produce un descenso de la resistencia al impacto, como era de esperar. Aunque esto refleja que, claramente, se ha producido un aumento de la cristalinidad al haber aplicado el tratamiento de post-procesado, por lo que el material se ha fragilizado.

Por tanto, tras analizar los resultados que se han obtenido en los estudios previos, la prueba candidata a seguir siendo estudiada ha sido la P40. Esta prueba demuestra que quizá no es necesario utilizar un molde calefactado para procesar el material, sino que

con el hecho de aplicar un tratamiento térmico se puede conseguir un comportamiento óptimo del mismo.

Desde este punto de partida se desarrolla el presente proyecto del que se describen los objetivos en el apartado 3.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos Generales

Partiendo de estudios previos que demuestran que un tratamiento térmico post-procesado puede mejorar las propiedades del polímero, el objetivo principal de este proyecto es investigar cuáles son los parámetros de tratamiento adecuados y más efectivos para la mejora de las propiedades mecánicas de un “*blend*” comercial de PPS/PTFE/CF. Así, se pretende proponer alternativas que mejoren el procesado de este material cuyas condiciones de transformación son específicas y complejas y pueden resultar costosas.

3.2 Objetivos Específicos

Esta tesina se desarrolla mediante la consecución de una serie de objetivos parciales enumerados a continuación:

1. Desarrollo de una breve introducción sobre polímeros en general.
2. Exposición de los antecedentes para comprender el punto desde el que se comienza a desarrollar el proyecto.
3. Procesado del material a estudiar.
4. Aplicación de un mismo tratamiento térmico utilizando distintas condiciones.
5. Caracterización de los diferentes grupos de muestras clasificadas en función de los parámetros del tratamiento previo.
6. Análisis y conclusión de los resultados obtenidos.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

En este estudio se ha utilizado un único material comercial que se compone de PPS, PTFE y fibra de carbono. Ha sido suministrado en forma de gránulos por la empresa Policomplex S.L. En la Tabla 3 se indican las propiedades más relevantes del material de estudio.

Tabla 3. Propiedades del material de estudio

Propiedad	Resultados
Densidad (g/cm ³)	1,54
Índice de fluidez (g/min)	10
Resistencia a la tracción (MPa)	180
Módulo de Young (GPa)	25
Elongación (%)	1
Resistencia a la flexión (MPa)	270
Módulo de flexión (GPa)	22
Resistencia al impacto Charpy (kJ/m ²) Sin entalla	25
Propiedades eléctricas: resistencia superficial (Ω)	<10 ²
Coefficiente de fricción	0,13

4.2 Preparación del material

En primer lugar, como indica la ficha técnica del producto (TDS), se ha procedido al secado de la granza en una estufa ARGO Lab TCN115 plus, que se puede observar en la Figura 11. El proceso de secado se ha llevado a cabo a 100°C durante 2h.



Figura 11. Estufa ARGO Lab TCN115 plus

Tras el secado, la granza ha quedado preparada para poder ser inyectada, ya que, al ser una mezcla ya preparada, no ha sido necesario realizar más pasos previos. Simplemente se ha seguido la TDS y las recomendaciones del vendedor.

4.3 Procesado del material

Tras acondicionar el material para ser procesado, se ha procedido a la inyección del mismo. Este proceso se ha llevado a cabo con una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé, como se muestra en la Figura 12. Esta máquina consta de 4 zonas calefactadas que se han configurado a 320°C en la zona 1, correspondiente a la zona de la tolva; a 330°C y 340°C en las zonas intermedias 2 y 3; y a 340°C en la zona 4 donde se encuentra la boquilla. Al mismo tiempo, la temperatura del molde se ha mantenido a 15°C. Por otro lado, se ha utilizado un tiempo de inyección de 0,4s y un tiempo de compactación de 10s. En cuanto a la presión de compactación se ha considerado la máxima permisible evitando la apertura del molde; en este caso ha resultado ser de 95 bares.

Para este estudio se han inyectado probetas de tracción del tipo 1A definidas en la normativa UNE-EN ISO 527-2:2020 *Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2*. En cuanto al ensayo de impacto, se han inyectado probetas cuyas dimensiones han sido definidas en la normativa UNE-EN ISO 179-1:2011 *Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1*.



Figura 12. Máquina de inyección

4.4 Diseño de experimentos y post-procesado de muestras

Tras la inyección, se ha llevado a cabo la aplicación de los distintos tratamientos térmicos, que han dependido de dos parámetros: la temperatura, a la cual se han sometido las probetas, y el tiempo. Previamente se ha elaborado un diseño de experimentos que puede verse resumido en la Tabla 4.

Cada serie ha sido codificada de la siguiente manera: xxx_yyy_z.

Donde:

- xxx: corresponde a la temperatura del tramo isotérmico.
- yyy: corresponde al tiempo de duración del tramo isotérmico.
- z: corresponde al número de muestra de la serie.

En la Figura 14 se pueden ver las muestras codificadas de la serie 150_120.

Para la aplicación del tratamiento se ha utilizado una estufa de secado de convección forzada VENTI-Line 56 Prime de VWR International Eurolab.



Figura 13. Estufa de secado VENTI-Line 56 Prime



Figura 14. Muestras preparadas para ser tratadas térmicamente

Por tanto, el plan de trabajo ha constado de 9 tratamientos térmicos usando 3 temperaturas diferentes y 3 tiempos distintos de tratamiento.

Tabla 4. Diseño de experimentos

Serie	Nº de muestras	Temperatura inicial (°C)	Temperatura del tramo isotérmico (°C)	Duración del tramo isotérmico (min)	Tiempo de enfriamiento (min)
150_30	5	50	150	30	50
150_60	5	50	150	60	50
150_120	5	50	150	120	50
190_30	5	50	190	30	50
190_60	5	50	190	60	50
190_120	5	50	190	120	50
230_30	5	50	230	30	50
230_60	5	50	230	60	50
230_120	5	50	230	120	50

5. TÉCNICAS DE ENSAYO Y CARACTERIZACIÓN

5.1 Caracterización térmica

Las técnicas de análisis térmico permiten estudiar ciertos fenómenos relacionados con la estructura del polímero: transiciones térmicas, propiedades mecánicas, etc. También, son una herramienta útil en la identificación de materiales plásticos cuando no se tiene información sobre la muestra analizada.

5.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica del DSC es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de energía en forma de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es calentada o enfriada a una velocidad constante en un intervalo de temperaturas. Por tanto, permite conocer la estabilidad térmica de un material, así como la caracterización completa de sus transiciones. En este caso en concreto, se ha podido observar el cambio de cristalinidad de la muestra, debido al tratamiento térmico aplicado, tras el análisis de las distintas transiciones del material.

Para la realización de este ensayo se ha utilizado un calorímetro DSC 214 Polyma de Netzsch; y el análisis de las curvas se ha hecho mediante el software Proteus® 7.0 de la propia compañía.



Figura 15. DSC 214 Polyma de Netzsch

Para la preparación de las muestras se han utilizado crisoles y tapas de aluminio de pureza 99,5% NGB810405 y NGB810406, respectivamente; ambos provistos por Netzsch. La cantidad de muestra depositada ha sido de entre 7 y 11 mg.

El ciclo de ensayo ha constado de 3 tramos que se describen a continuación:

- 1r tramo:
 - Temperatura de inicio: 30°C
 - Temperatura final: 380°C
 - Velocidad de calentamiento 5°C min⁻¹

- 2do tramo
 - Temperatura de inicio: 380°C
 - Temperatura final: 50°C
 - Velocidad de enfriamiento 5°C min⁻¹

- 3er tramo
 - Temperatura de inicio: 50°C.
 - Temperatura final: 380°C
 - Velocidad de calentamiento 5°C min⁻¹.

Se han realizado en total 10 pruebas, una por serie; todas ellas bajo atmósfera de nitrógeno.

Esta técnica aporta parte de la información necesaria para calcular el grado de cristalinidad (χ_c), que determina en gran medida las propiedades mecánicas de un polímero, de cada uno de los materiales que componen la mezcla. Este se determina aplicando la siguiente ecuación:

$$\chi_c(\%) = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0} \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100$$

Donde ΔH_m (J/g) representa la entalpía de fusión de la muestra, ΔH_{m0} (J/g) va a representar la entalpía de fusión teórica del PTFE y el PPS teóricamente cristalinos; es decir, 80 J/g en el caso del PPS 100% cristalino [23] y 40,56 J/g en el caso del PTFE casi 100% cristalino [24]-[25]. Por último, w corresponde a la fracción en peso de cada uno de los componentes de la mezcla.

5.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica del TGA se utiliza para el estudio de procesos de degradación de materiales poliméricos. En ocasiones, sobre todo en copolímeros, existe gran dificultad para distinguir los distintos procesos de degradación asociados a cada uno de los componentes poliméricos debido a que se producen en un rango estrecho de temperaturas. Esta técnica, a veces, permite saber la fracción de los componentes de una mezcla. En general, los polímeros poseen temperaturas típicas de inicio y final de degradación, lo que permite diferenciar el porcentaje de cada uno de los compuestos. En este caso, debido a la presencia de fibra de carbono, altamente reactiva a la temperatura y el oxígeno, se ha procedido a la realización del análisis en atmósfera de gas inerte; más concretamente nitrógeno (N₂).

El ensayo ha sido llevado a cabo por un laboratorio externo por lo que se desconoce el equipo utilizado y sus características.

5.2 Caracterización química

5.2.1 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Con el equipo de microscopía electrónica se ha llevado a cabo la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). Esta técnica permite la caracterización química en el análisis de los materiales mediante la energía disipada de una muestra previamente excitada por el haz de electrones del SEM. La medición se realiza con una sonda acoplada al microscopio electrónico que recorre la muestra emitiendo y midiendo los rayos X.

En esta ocasión se ha utilizado un microscopio electrónico de la marca Zeiss, modelo Ultra 55 que se puede observar en la Figura 16, fabricado por Oxford Instruments.



Figura 16. FESEM Ultra 55 de Zeiss

Como resultado, se obtiene un espectro que revela la composición de la zona analizada, donde los picos mostrados identifican el elemento y la intensidad de la señal corresponde a la concentración de este. Esta técnica no suele utilizarse en polímeros puesto que la gran mayoría están formados por carbono e hidrógeno. Por tanto, resulta complicado diferenciar entre un PE, un PP o un PS, por ejemplo. En este caso, se trata de un material con elementos químicos tales como el azufre en el caso del PPS o el flúor en el PTFE; por lo que resulta una técnica efectiva para detectar y diferenciar estos elementos.

Se han analizado un total de 5 muestras y, mediante el tratamiento de las imágenes obtenidas y el análisis de los espectros, se han podido obtener las fracciones en peso de cada uno de los componentes del “blend” para después calcular el porcentaje de cristalinidad de las muestras tratadas térmicamente.

5.3 Caracterización mecánica

Las técnicas de ensayo de caracterización mecánica permiten conocer el comportamiento del material ante fenómenos de impacto, tracción, compresión, etc.

En esta ocasión ha sido interesante analizar la resistencia a la tracción y al impacto como se describe a continuación.

5.3.1 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción aporta información útil sobre el comportamiento mecánico de un material. Tras llevarlo a cabo se ha obtenido el módulo de Young (E), la resistencia a la tracción (σ_m), la tensión de rotura (σ_b) y el porcentaje de deformación en la rotura (ϵ_b).

Para la realización de este ensayo se ha utilizado una máquina universal de ensayos de Zwick and Roell de la serie ProLine, modelo Z010TH que se muestra en Figura 17. También se ha utilizado una célula de carga de 10 kN y una velocidad de tracción de 5 mm/min. En total, se han realizado 5 ensayos por cada serie.



Figura 17. Máquina Universal de ensayos Z010TH de Zwick and Roell



Figura 18. Mordazas y extensómetros de la máquina universal de ensayos

5.3.2 Ensayo de impacto (Péndulo Izod)

El ensayo de impacto es un ensayo destructivo dinámico que permite conocer la energía que absorbe el material por metro cuadrado al romper como consecuencia de un impacto. El resultado se obtiene en kJ/m^2 .

Esta técnica se ha llevado a cabo mediante el método de ensayo Izod, utilizando un péndulo Izod de Zwick and Roell modelo HIT5.5P con un martillo de 2,75J y a

temperatura ambiente. Se han realizado 5 pruebas por serie, en las que las probetas no han sido entalladas debido a la fragilidad del material.

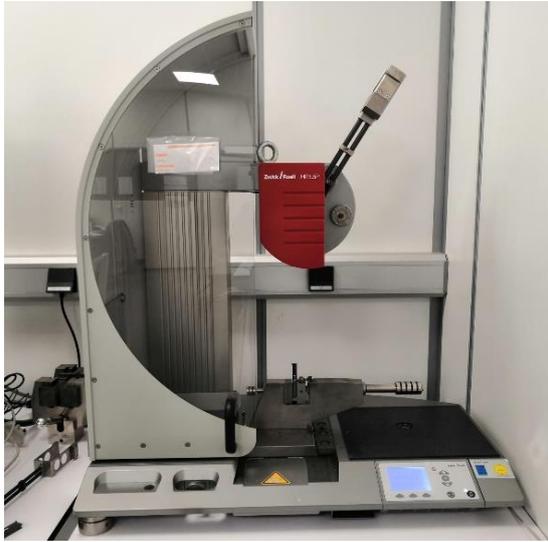


Figura 19. Péndulo Izod HIT5.5P de Zwick and Roell



Figura 20. Posicionamiento de la probeta según el método Izod

5.4 Caracterización morfológica

5.4.1 Microscopía electrónica de barrido (FESEM)

Se trata de una técnica de caracterización morfológica que, mediante la emisión de un haz de electrones, permite obtener imágenes en alta resolución de una superficie de escala nanométrica. Estos resultados gráficos permiten observar con detalle la morfología de la mezcla y la interacción física entre los componentes de la misma.

Para llevar a cabo esta técnica se ha utilizado el mismo equipo que para la técnica de EDS.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Propiedades térmicas

6.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de DSC ha sido llevada a cabo como se describe en el apartado 5.1.1 en cada una de las series estudiadas en esta tesina. En este apartado se muestran y comentan los termogramas obtenidos. Se hace necesario reflejar que el pico que aparece alrededor de los 250°C en todas las gráficas está relacionado con un defecto de medida del equipo.

Como referencia de la comparativa, se ha escogido el termograma de la serie 0_0 que se observa en la Figura 21. En el primer calentamiento (Figura 22) se puede observar la transición vítrea (T_g) a 82°C y un fenómeno exotérmico a 113°C debido a una cristalización en frío correspondiente a la cristalización del porcentaje amorfo del PPS contenido en esta mezcla.

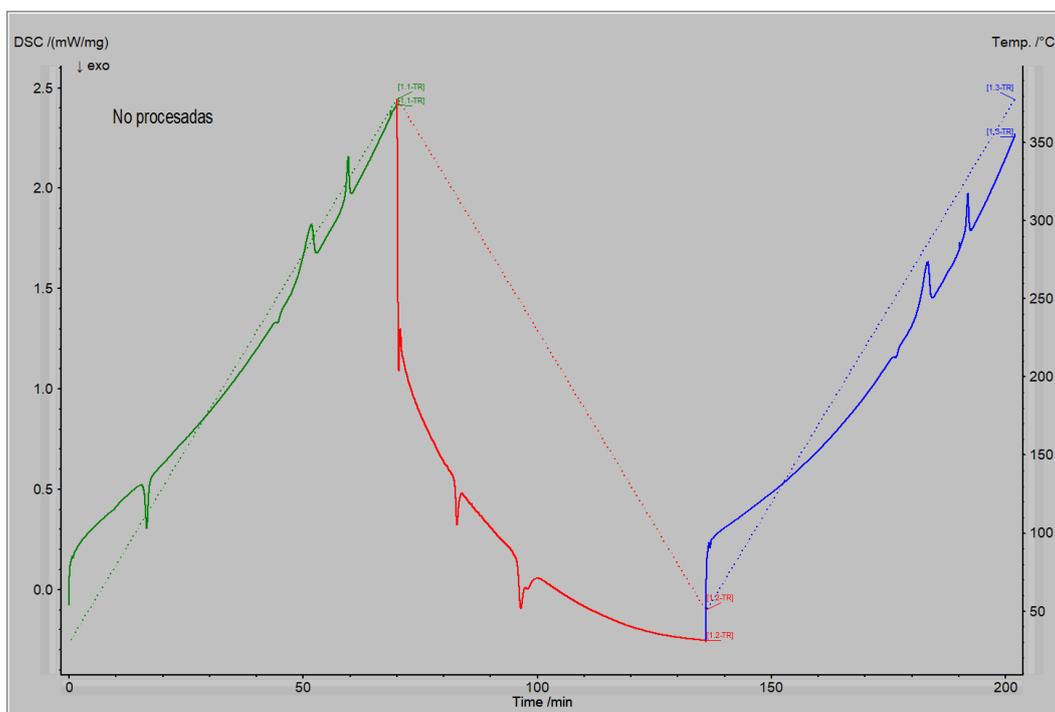


Figura 21. Termograma de la serie 0_0

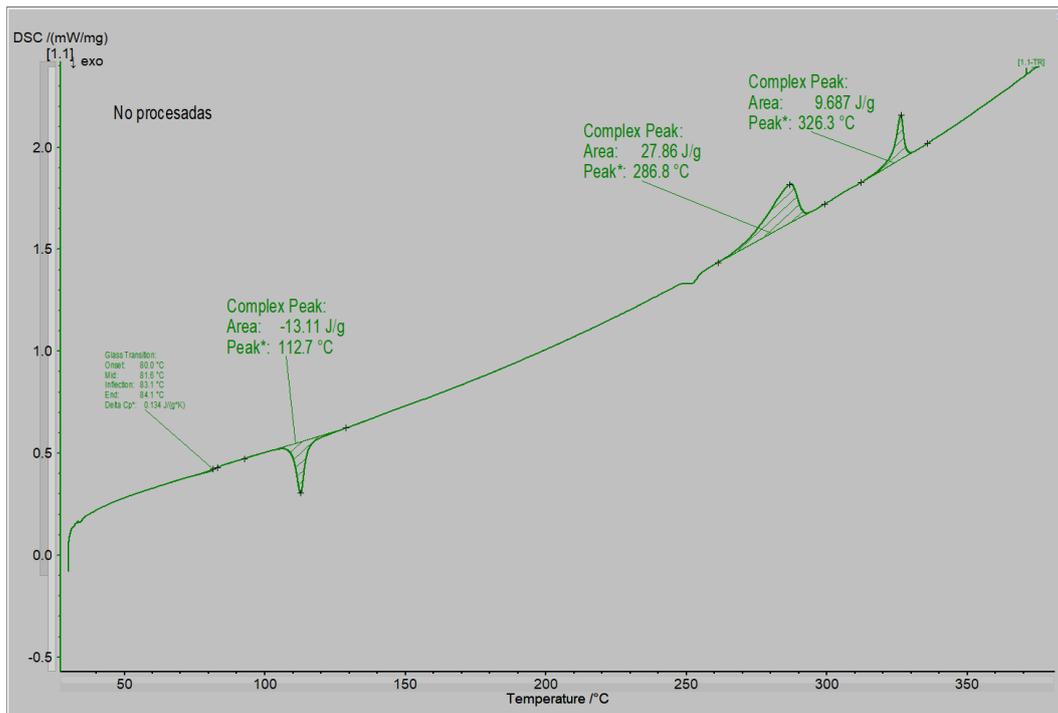


Figura 22. Primera fase de calentamiento de la serie 0_0

Este ensayo ha sido útil para observar de qué manera el tratado térmico de las probetas ha sido capaz de darle al material el tiempo y la temperatura necesarias para la adecuada cristalización del material, haciendo desaparecer así tanto la Tg como la cristalización en frío en el primer tramo de calentamiento. Así se puede observar en la Figura 23. Primer calentamiento Serie 0_0 VS Serie 150, donde se compara la serie 0_0 con las series 150_30; 150_60 y 150_120.

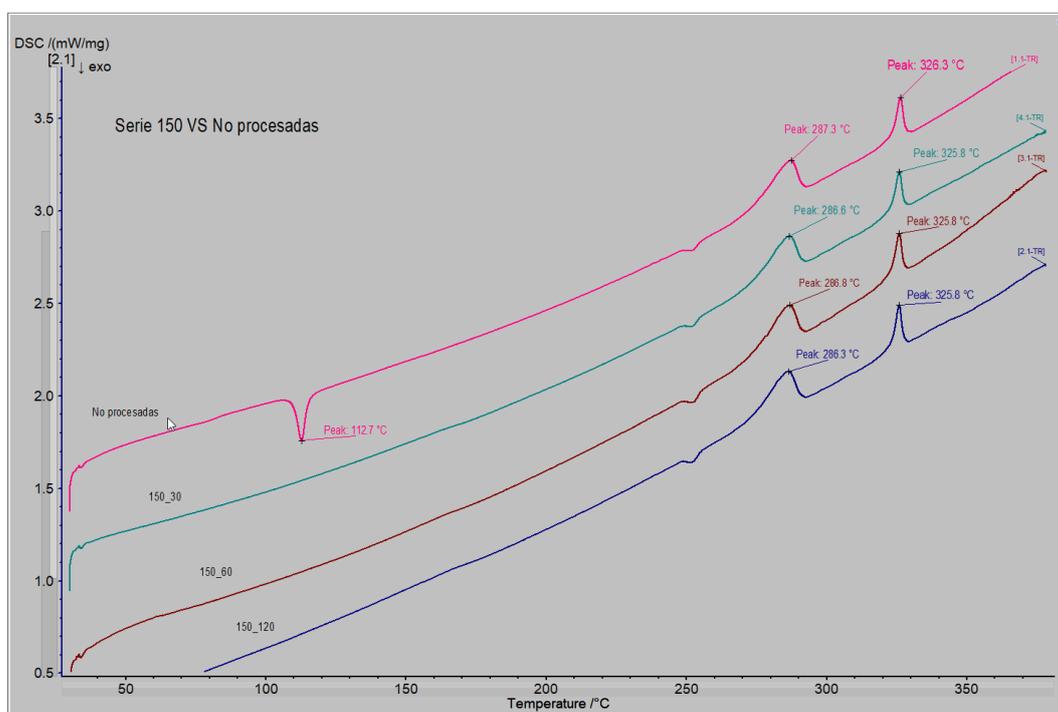


Figura 23. Primer calentamiento Serie 0_0 VS Serie 150

Con los resultados obtenidos de los ensayos de calorimetría se ha elaborado una tabla que refleja los valores más importantes extraídos del análisis del segundo calentamiento, como se aprecia a continuación.

Tabla 5. Resultados DSC

Serie	T _m PTFE (°C)	ΔH PTFE (J/g)	T _m PPS (°C)	ΔH PPS (J/g)
0_0	328,20	9,96	285,30	24,39
150_30	327,80	9,42	283,20	22,42
150_60	327,70	9,15	283,70	23,05
150_120	327,70	9,82	282,80	23,25
190_30	327,60	10,15	284,40	24,65
190_60	328,40	10,08	283,50	22,53
190_120	326,70	12,26	282,20	28,21
230_30	327,80	9,29	282,50	21,08
230_60	327,70	9,89	282,20	20,73
230_120	327,50	12,15	282,00	24,56

Lo interesante a observar en la Tabla 5 son las columnas 3 y 5, que corresponden a las entalpías de fusión de cada uno de los componentes poliméricos de la mezcla. Este dato corresponde a la fusión de la parte cristalina de cada uno de los compuestos, por lo que cuanto mayor sea este, más porcentaje de cristalinidad se ha conseguido con el tratamiento térmico.

En las tres series postprocesadas se observa una notoria diferencia de cristalinidad entre los tratamientos de duración 30 y 60 minutos y el tratamiento de 120 minutos en el que el resultado es claramente mayor; como en el caso de la subserie 190_120 donde se ha obtenido el mayor grado de cristalinidad. Sin embargo, en la serie 150 esta diferencia es casi inapreciable, habiéndose obtenido resultados muy similares con independencia del tiempo de duración del tratamiento.

6.1.2 Análisis de termogravimetría (TGA)

La técnica del TGA se ha llevado a cabo con la finalidad de determinar la fracción de cada componente contenida en la mezcla.

En la Figura 24 se puede observar el porcentaje de pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura. Sin embargo, Los resultados obtenidos no permiten diferenciar las fracciones de PPS y PTFE debido al solapamiento de las reacciones de descomposición de ambos[26]-[27].

Por otro lado, el gráfico obtenido muestra un contenido en fibra de alrededor del 60%, aunque dicho porcentaje no puede ser atribuido completamente a la CF. El proceso de degradación del PPS genera un alto porcentaje de material carbonizado[28], por lo que los resultados obtenidos con esta técnica se consideran no concluyentes y ha sido necesario un análisis más profundo mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

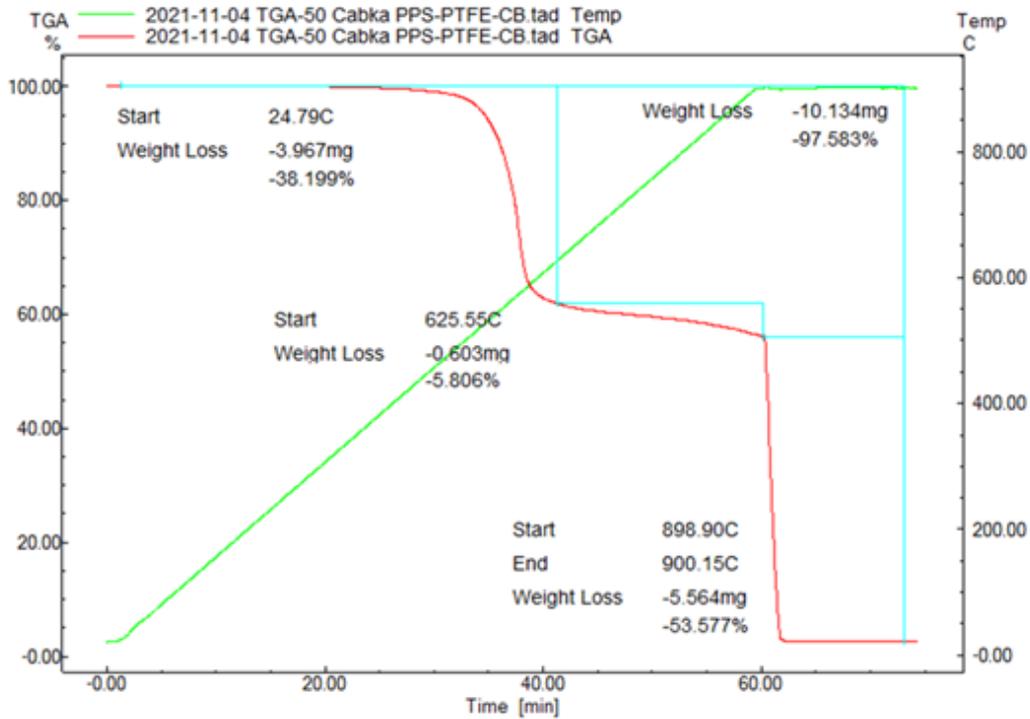


Figura 24. Termograma convencional obtenido mediante TGA

6.2 Características químicas

Las fracciones en peso de cada uno de los componentes de la mezcla puede obtenerse de manera relativamente sencilla mediante técnicas de caracterización térmica como el TGA. Sin embargo, cuando dos o más componentes poseen una ventana de descomposición relativamente iguales o más de un componente genera residuos al ser carbonizado, es difícil obtener alguna conclusión mediante termogravimetría.

Tras haber declarado no concluyentes los resultados obtenidos con TGA ha sido necesario el uso de técnicas más complejas como la EDS para poder obtener la fracción de los materiales que componen la mezcla y así calcular los porcentajes de cristalinidad obtenidos en las muestras tras el tratamiento térmico.

Como se menciona en el apartado 5.2.1, el azufre del PPS y el flúor del PTFE han podido ser distinguidos por la sonda térmica aportando información determinante para la obtención de los cálculos. A continuación, se muestran algunas de las imágenes obtenidas donde se observa la presencia del azufre, del flúor y del carbono en una muestra.

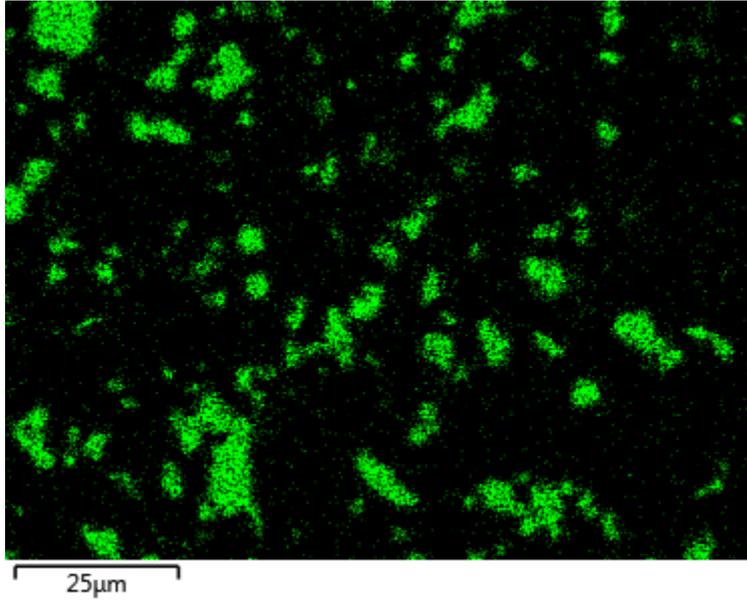


Figura 25. Presencia de flúor (F) en color verde en la muestra

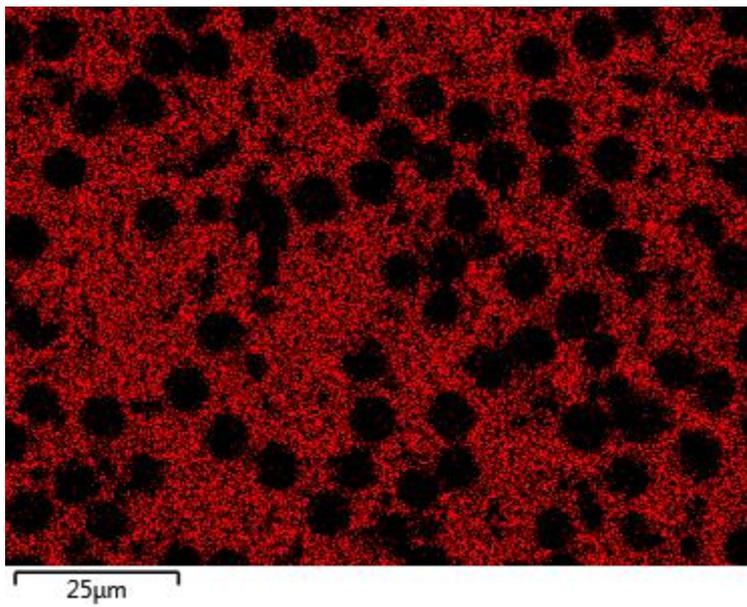


Figura 26. Presencia de azufre (S) en color rojo en la muestra

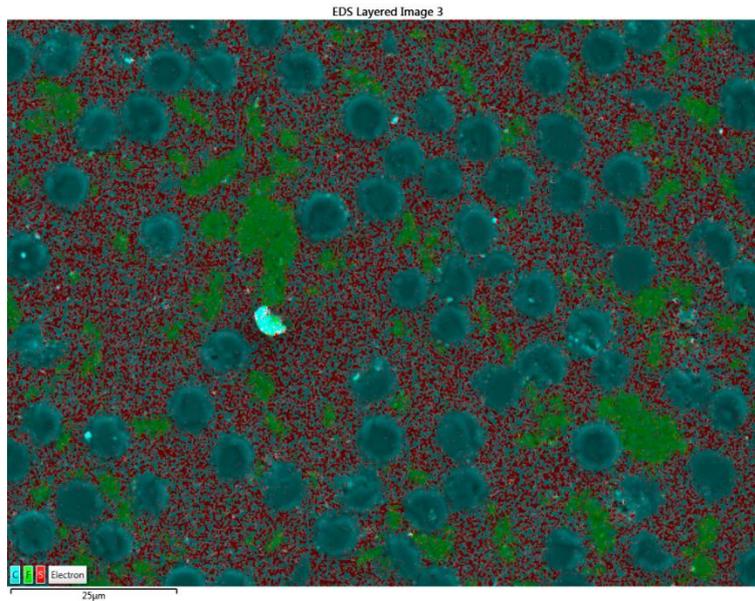


Figura 27. Imagen tratada de la superficie de la muestra

Color verde: F, flúor; color rojo: S, azufre; color azul: C, carbono

A través del análisis de las imágenes de las 5 muestras analizadas, se han podido determinar las fracciones de cada uno de los compuestos. La Tabla 6 recoge los valores obtenidos en las diversas muestras.

Tabla 6. Porcentajes de los componentes en la superficie de la muestra

Muestra	% en superficie, S	% en superficie, F	% en superficie, fibra de carbono
1	61,10	15,80	23,10
2	73,60	8,90	17,50
3	67,30	12,30	20,30
4	69,40	13,60	17,00
5	68,40	14,60	16,00
\bar{x}	$67,96 \pm 4,52$	$13,04 \pm 2,65$	$18,78 \pm 2,89$

Dado que este valor porcentual se ha obtenido en su fracción de superficie, extrapolable a volumen, es necesario aplicar la densidad de cada uno de los elementos para la obtención de la fracción en peso que conforma la mezcla:

Tabla 7. Densidades

Densidad, ρ (g/cm³)	
PPS	1,38
PTFE	2,20
CF	1,75

Sabiendo el porcentaje de cada elemento (S, F, C) en la superficie, se ha multiplicado por la densidad correspondiente para averiguar la fracción en peso que ocupa en la muestra; es decir:

$$\text{Fracción peso}_{PPS} = \frac{\%S}{100} \times \rho_{PPS}$$

$$\text{Fracción peso}_{PTFE} = \frac{\%F}{100} \times \rho_{PTFE}$$

$$\text{Fracción peso}_{CF} = \frac{\%C}{100} \times \rho_{CF}$$

Así, se ha podido obtener el peso total de cada una de las muestras como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 8. Fracción en peso de cada componente

Muestra	Fracción en peso PPS	Fracción en peso PTFE	Fracción en peso CF	Peso total de la muestra
1	0,84	0,35	0,40	1,59
2	1,02	0,20	0,31	1,53
3	0,93	0,27	0,36	1,56
4	0,96	0,30	0,30	1,56
5	0,94	0,32	0,30	1,56

Seguidamente, a partir de las fracciones obtenidas y del peso total de cada muestra, se ha podido calcular el tanto por ciento de cada componente en la mezcla. La Tabla 9 recoge los resultados.

Tabla 9. Porcentajes de los componentes en la mezcla

Muestra	% PPS	% PTFE	%CF
1	52,83	22,00	25,15
2	66,67	13,07	20,26
3	59,62	17,31	23,08
4	61,54	19,23	19,23
5	60,26	20,51	19,23
\bar{x}	60,18 ± 4,96	18,42 ± 3,45	21,39 ± 2,63

A partir de la ecuación detallada en el apartado 5.1.1, junto con las entalpías de fusión cogidas de la Tabla 5. Resultados DSC y los porcentajes promedio recogidos en la tabla anterior, se ha podido calcular el grado de cristalinidad en cada una de las muestras tratadas térmicamente. Estos resultados se recogen en la Tabla 10. Resultados de cristalinidad.

Tabla 10. Resultados de cristalinidad

Serie	ΔH PTFE (J/g)	χ_c(%) PTFE	ΔH PPS (J/g)	χ_c(%) PPS
0_0	9,96	20,03	24,39	11,65
150_30	9,42	18,95	22,42	11,16
150_60	9,15	18,40	23,05	11,47
150_120	9,82	19,75	23,25	11,57
190_30	10,15	20,42	24,65	12,27
190_60	10,08	20,24	22,53	11,21
190_120	12,26	24,62	28,21	14,04
230_30	9,29	18,66	21,08	10,49
230_60	9,89	19,86	20,73	10,32
230_120	12,15	24,10	24,56	12,22

En la tabla anterior se puede confirmar lo que en los resultados de calorimetría ya se observaba. Los componentes de la mezcla estudiada alcanzan un grado de cristalinidad superior cuanto mayor es el tiempo al que se somete a la muestra a determinada temperatura.

En el caso del PTFE se ha alcanzado un grado de cristalinidad entre 20 y 23 puntos por encima del grado de la serie 0_0 en los casos más satisfactorios. En el resto de los casos el grado de cristalinidad es igual o hasta un 10% menor.

En el caso del PPS, en la serie 190_120, se ha obtenido un grado de cristalinidad de un 20% superior al valor inicial representado por la serie 0_0, mientras que, en el resto de series, se mantiene el grado de referencia o es menor, como ocurre con el PTFE.

6.3 Propiedades mecánicas

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos mecánicos obtenidos de cada una de las muestras que componen las 4 series del estudio descritas anteriormente. Para la correcta interpretación de los resultados, se han tomado de referencia las propiedades mecánicas de la TDS del material, mostradas en la Tabla 11, tras ser procesado según se ha indicado en el apartado 2.3 Estudios previos.

6.3.1 Propiedades mecánicas a tracción

El ensayo de tracción permite obtener gran información sobre las propiedades mecánicas de cualquier material. En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 11. Resultados del ensayo de tracción

Serie	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Deformación en la rotura (%)
0_0	22,51 ± 1,13	159,87 ± 3,92	0,99 ± 0,11
150_30	24,50 ± 0,96	171,30 ± 5,80	0,91 ± 0,11
150_60	24,57 ± 0,46	172,22 ± 7,14	0,90 ± 0,07
150_120	23,41 ± 0,66	162,14 ± 11,57	0,84 ± 0,09
190_30	24,83 ± 0,58	172,26 ± 11,97	0,88 ± 0,11
190_60	24,45 ± 0,31	155,05 ± 20,38	0,73 ± 0,13
190_120	24,58 ± 0,13	160,91 ± 8,13	0,77 ± 0,07
230_30	24,14 ± 0,52	155,58 ± 17,77	0,75 ± 0,12
230_60	25,09 ± 0,59	166,53 ± 11,03	0,84 ± 0,10
230_120	24,07 ± 1,03	174,09 ± 10,41	0,92 ± 0,10

Como se preveía, los resultados a tracción de la serie 0_0 están por debajo de los resultados óptimos marcados por la TDS, puesto que el material no se ha procesado de acuerdo a las indicaciones del fabricante ni se ha tratado térmicamente. Comparando estos primeros resultados con el resto, se observa un incremento tanto en el Módulo de Young (E) como en la resistencia a la tracción (σ_m) tras haber aplicado el tratamiento térmico correspondiente en cada caso. Sin embargo, para escoger el resultado óptimo se necesitaría un estudio más profundo, desde una perspectiva más económica, puesto que en cuanto a resultados la diferencia entre las series postprocesadas es mínima.

6.3.2 Propiedades mecánicas a impacto (IZOD)

En el ensayo de impacto se ha calculado la cantidad de energía absorbida por unidad de superficie. Uno de los más conocidos es el ensayo de Charpy, pero existen otros como el ensayo de Izod, igualmente válido y recogido en la normativa ISO 180:2019. *Plásticos, determinación de la resistencia al impacto Izod.*

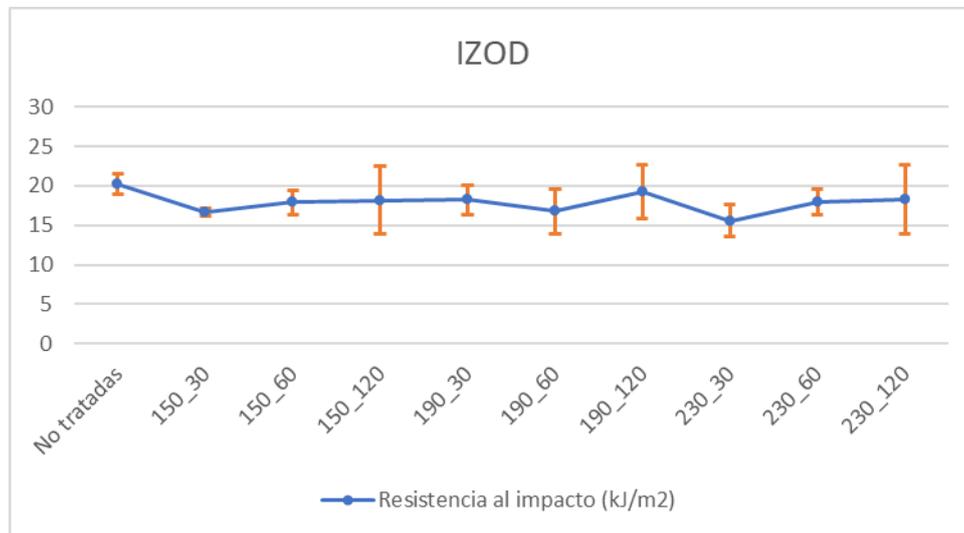


Gráfico 8. Resultados impacto Izod

Tabla 12. Resultados del ensayo de impacto

Serie	Resistencia al impacto (kJ/m²)
0_0	20,22 ± 1,24
150_30	16,68 ± 0,48
150_60	17,92 ± 1,54
150_120	18,18 ± 4,25
190_30	18,20 ± 1,79
190_60	16,76 ± 2,79
190_120	19,23 ± 3,41
230_30	15,53 ± 2,02
230_60	17,91 ± 1,62
230_120	18,32 ± 4,37

Los resultados muestran un ligero descenso en la resistencia al impacto una vez que se post procesan las probetas. Esto tiene sentido teniendo en cuenta que la aplicación de un proceso térmico en polímeros supone una relajación del mismo y un cambio en la cristalización del material, aumentando la rigidez y la fragilidad. Aun así, los resultados en general son similares. También resulta interesante observar cómo la desviación de los resultados es mayor cuanto mayor resulta la resistencia al impacto, como se observa en la Tabla 12 y el Gráfico 8.

En esta ocasión resulta más compleja la comparativa con el resultado reflejado en la TDS, puesto que se ha utilizado un método de ensayo distinto al de referencia. Aun así, como se ha dicho, se aprecia un cambio estructural en el material gracias al postprocesado.

6.4 Características morfológicas

En este apartado se muestran imágenes detalladas de la morfología superficial de unas muestras pertenecientes a la serie 0_0. Para la obtención de las imágenes se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido descrito en el apartado 5.4.1.

En la Figura 28 se observa la superficie de rotura a una escala de 100µm y 50 aumentos. Se aprecia una rotura con desgarro, más pronunciado hacia la parte externa de la muestra. También se observa una matriz polimérica claramente diferenciada pero no permite ver con claridad la fibra de carbono que contiene.

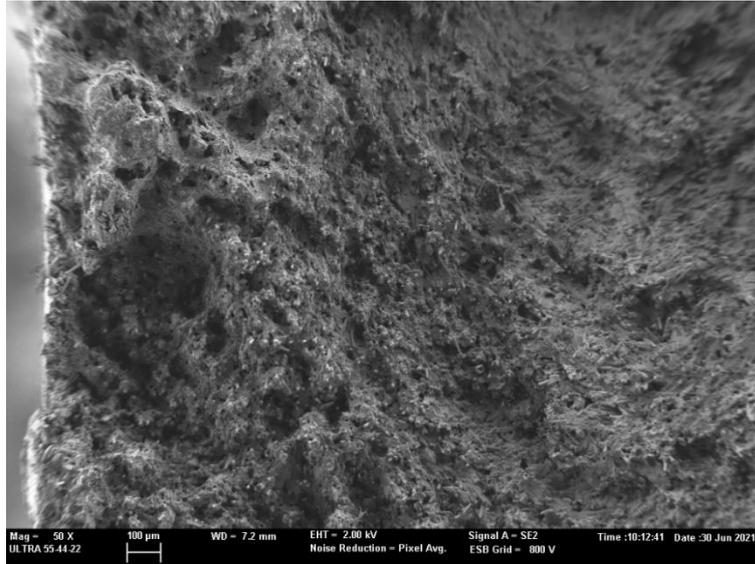


Figura 28. Morfología de la superficie de rotura a escala 100μm y 50 aumentos

En la Figura 29, a 100 aumentos, se ha conseguido observar con mayor definición las fibras y cómo la superficie presenta numerosas cavidades como resultado de un arranque de las fibras. Este fenómeno se ve acentuado en la parte periférica de la muestra, como se puede ver en la Figura 30. Al mismo tiempo, resulta interesante observar la superficie de diámetro de la fibra en la Figura 31, donde se pueden ver una especie de “telarañas”.

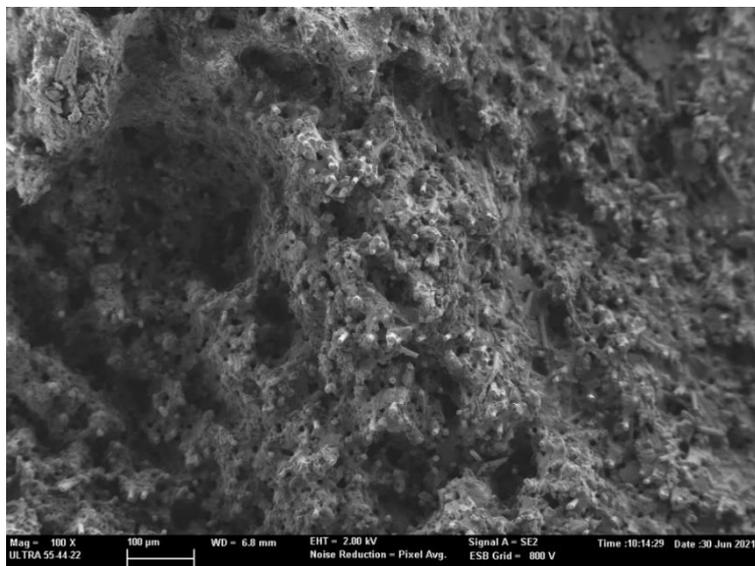


Figura 29. Periferia de la superficie de rotura a escala 100μm y 100 aumentos

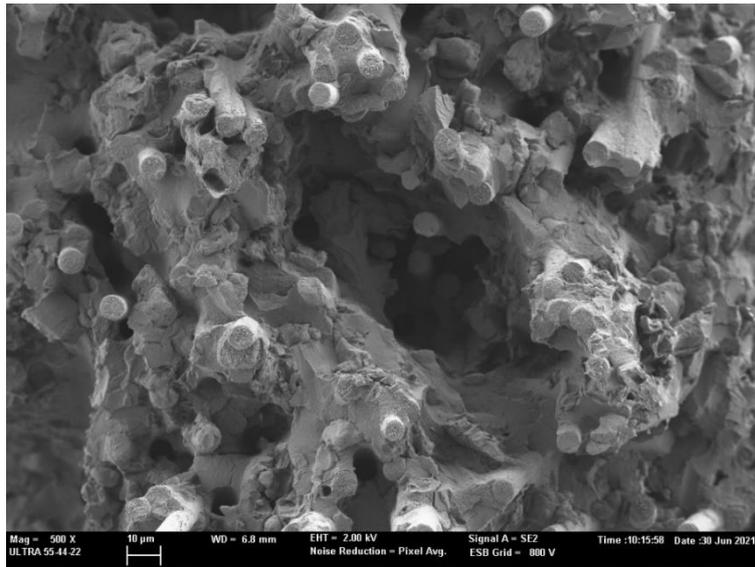


Figura 30. Periferia de la superficie de rotura a escala 100μm y 500 aumentos

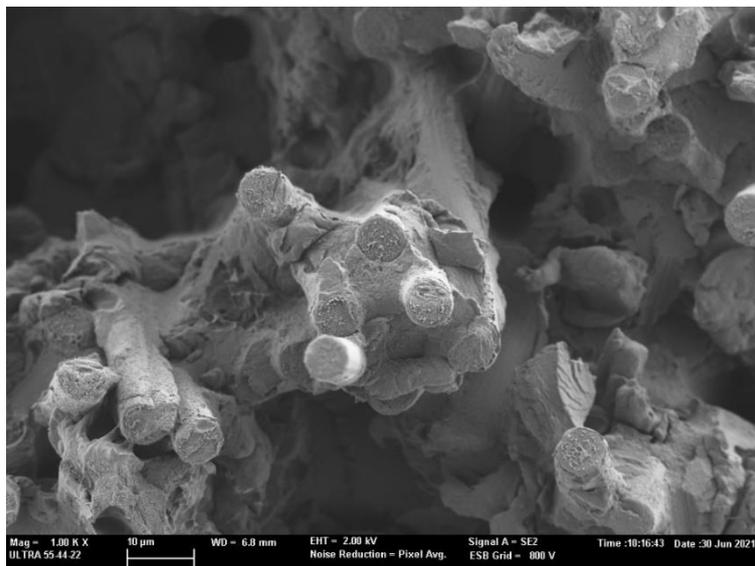


Figura 31. Periferia de la superficie de rotura a escala 10μm y 1000 aumentos

En lo referente al núcleo de la muestra, la rotura es más limpia y menos abrupta que en el caso de la periferia, como se puede observar en Figura 32. Esta imagen muestra una superficie menos sombría y, por lo tanto, más uniforme; las cavidades observadas en la periferia se han visto reducidas notablemente.

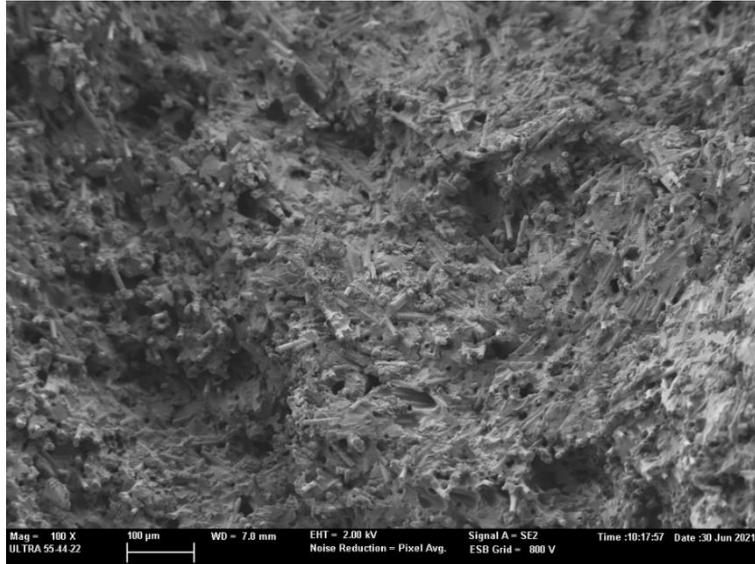


Figura 32. Estructura del núcleo a escala 100µm y 100 aumentos

En las imágenes anteriores se observaban dos componentes claramente diferenciados: una matriz y las fibras. Sin embargo, el “blend” estaba compuesto por tres componentes que se pueden ver diferenciados en la Figura 33 y Figura 34 . Se puede observar una matriz que envuelve las fibras y, en esta ocasión, unos componentes medianamente esféricos diferenciados entre las fibras y alojados en la matriz.

Por otro lado, se observa una rotura más frágil, sobre todo en la matriz, donde la superficie resultante se muestra más lisa que en el caso anterior donde se observaba mayor deformación.

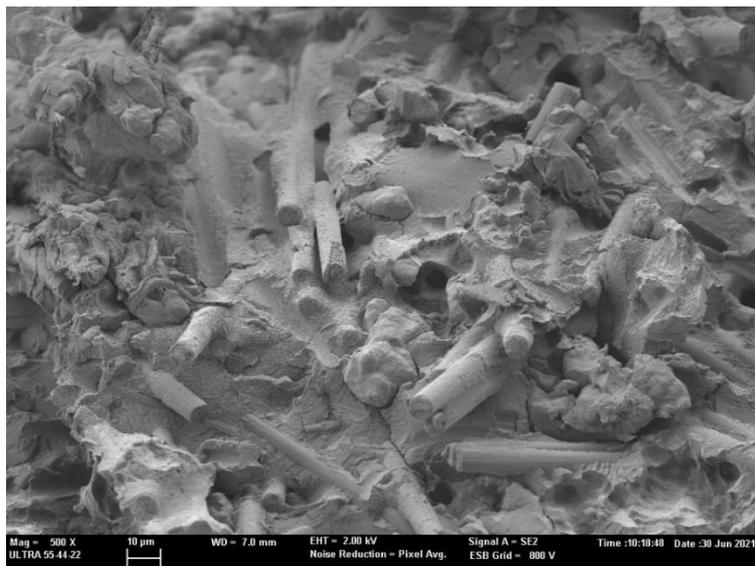


Figura 33. Núcleo de la muestra a escala 10µm y 500 aumentos

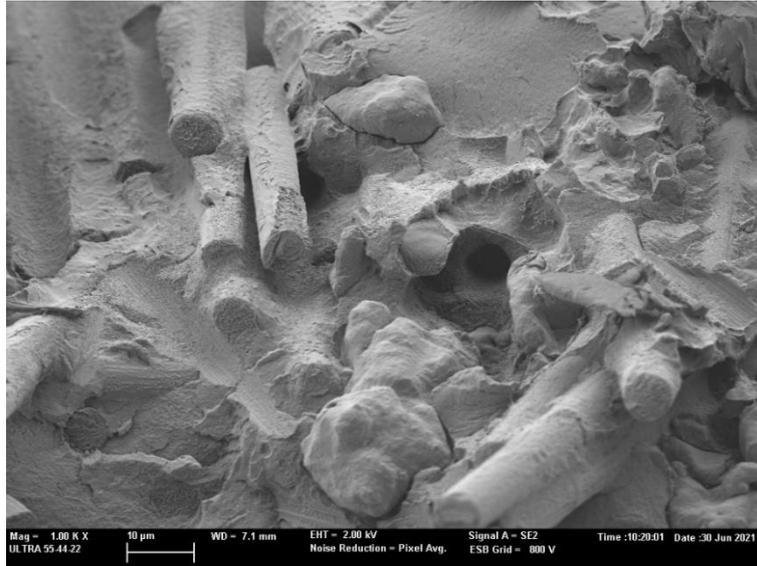


Figura 34. Núcleo de la muestra a escala 10 µm y 1000 aumentos

7. CONCLUSIONES

Tras este estudio se han podido extraer las siguientes conclusiones:

La aplicación de un tratamiento térmico mejora el grado de cristalinidad de las muestras como se puede observar en la Tabla 10. Se ha podido observar un incremento en la cristalinidad de hasta un 24%, aunque ha resultado muy determinante el factor tiempo más que la temperatura, puesto que los resultados más exitosos se han dado en los tratamientos de mayor de duración.

A nivel de propiedades mecánicas, y en concordancia con el aumento de la cristalinidad, se ha observado una mayor fragilidad en las probetas tratadas frente a la serie 0_0 sin tratar.

En las imágenes obtenidas con FESEM se observa una rotura con mayor desgarro en la zona periférica, con más cantidad de recovecos y agujeros que se corresponden con el arranque de las fibras y muestran poca adhesión de estas a la matriz de la mezcla. Muestra de esta falta de adhesión también son los restos o “telarañas” de matriz que se observan en la superficie transversal de algunas de las fibras. La parte central de la muestra se presenta menos abrupta, reflejando una mejor compactación entre los componentes en el núcleo de la muestra.

Por otro lado, ha resultado enriquecedor conocer nuevas técnicas como la EDS como alternativa al TGA para obtener los porcentajes que componen el “blend” que han permitido llegar a conclusiones con mayor fundamento.

Por tanto, a través de este estudio se demuestra que la aplicación de un tratamiento térmico después del procesado resulta efectivo. Para su aplicación a nivel industrial sería necesario llevar a cabo otros estudios para determinar la viabilidad y la rentabilidad frente al procesado de este material con un molde calefactado.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “Polímeros cristalinos y amorfos | Textos Científicos.” <https://www.textoscientificos.com/polimeros/estructura> (accessed May 30, 2021).
- [2] “Fabricación de Piezas en plásticos técnicos e ingeniería.” <http://platensa.com.pe/asesoria-tecnica/introduccion-a-los-plasticos-tecnicos/> (accessed May 30, 2021).
- [3] “Plásticos de ingeniería.” <https://www.ensingerplastics.com/es-es/semielaborados/plasticos-de-ingenieria>.
- [4] P. M. Hergenrother, “The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: An overview,” *High Perform. Polym.*, vol. 15, no. 1, pp. 3–45, 2003, doi: 10.1177/095400830301500101.
- [5] S. Mehdipour-Ataei and Z. Tabatabaei-Yazdi, *Heat Resistant Polymers*, no. February 2019. 2015.
- [6] “PEEK, PEK y PTFE, ¿en qué se diferencian? | Greene Tweed.” <https://es.gtweed.com/materials/peek-vs-pek-vs-ptfe/> (accessed Jan. 25, 2022).
- [7] “Material Teflón | Tecnimacor.” <https://www.tecnimacor.es/material-teflon/> (accessed Oct. 11, 2021).
- [8] A. A. Aly, “Heat Treatment of Polymers: A Review,” 2015. Accessed: Mar. 07, 2021. [Online]. Available: <http://www.aiscience.org/journal/ijmcphttp://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>.
- [9] “Polyphenylene Sulfide (PPS) Plastic: Properties & Applications.” <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyphenylene-sulfide-pps-plastic-guide> (accessed Oct. 11, 2021).
- [10] A. S. Rahate, K. R. Nemade, and S. A. Waghuley, “Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 6, pp. 471–489, Dec. 2013, doi: 10.1515/REVCE-2012-0021.
- [11] “PPS sin aditivos - TECATRON natural | Ensinger.” <https://www.ensingerplastics.com/es-es/semielaborados/plastico/tecatron-natural#/product-technical-detail-collapse-item-2-lvl-1> (accessed Sep. 18, 2021).
- [12] “PPS | Tipos de polímeros - Resinex.” <https://www.resinex.es/tipos-de-polimeros/pps.html> (accessed Sep. 18, 2021).
- [13] J. A. Manson and L. H. Sperling, *Polymer Blends and Composites*. Boston, MA: Springer US, 1976.
- [14] J. G. Drobny, *Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers*. 2014.
- [15] O. Bayer, C. Sl, G. Tire, and R. Co, “9 Thermoplastic Polyurethane Elastomers,” pp. 233–253, 2014, doi: 10.1016/B978-0-323-22136-8.00009-0.
- [16] M. A. J. Ibrahim Khan and Mazumder, *Polymer Blends*, vol. 1, no. August. 2018.
- [17] M. Beltrán, “Tema 2. Tipos De Plasticos, Aditivación Y Mezclado,” *Rua.Ua.Es*. p. 20, 2011, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10045/16893>.

- [18] Colaboradores de Wikipedia, “Fibra de carbono - Wikipedia, la enciclopedia libre.” 2020, Accessed: Sep. 14, 2021. [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Fibra_de_carbono.
- [19] “Plásticos reforzados con fibra de carbono | Ensinger.” <https://www.ensingerplastics.com/es-es/semielaborados/plasticos-modificados/reforzados-con-fibra-de-carbono> (accessed Sep. 14, 2021).
- [20] “3m Corporation - an overview | ScienceDirect Topics.” <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/3m-corporation> (accessed Jun. 28, 2021).
- [21] “Artículos de consumo hechos con Kevlar® | Fibra Kevlar® | DuPont.” <https://www.dupont.es/fabrics-fibers-and-nonwovens/consumer-products-kevlar.html> (accessed Jun. 28, 2021).
- [22] W. Luo, Q. Liu, Y. Li, S. Zhou, H. Zou, and M. Liang, “Enhanced mechanical and tribological properties in polyphenylene sulfide/polytetrafluoroethylene composites reinforced by short carbon fiber,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 91, pp. 579–588, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.01.036.
- [23] N. Lona Batista, P. Olivier, G. Bernhart, M. Cerqueira Rezende, E. Cocchieri Botelho, and E. Cocchieri Botelho, “Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates,” vol. 19, no. 1, pp. 195–201, 2016, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0453i.
- [24] V. F. Sciuti, C. C. Melo, L. B. Canto, and R. B. Canto, “Influence of surface crystalline structures on DSC analysis of PTFE,” *Mater. Res.*, vol. 20, no. 5, pp. 1350–1359, 2017, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0326.
- [25] J. Blumm, A. Lindemann, M. Meyer, and C. Strasser, “CHARACTERIZATION OF PTFE USING ADVANCED THERMAL ANALYSIS TECHNIQUES,” Accessed: Jan. 30, 2022. [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/PTFE>.
- [26] R. M. Joyce, B. W. E. Hanford, and R. M. Joyce, “Polytetrafluoroethylene,” 1945.
- [27] H. W. Hill and D. G. Brady, “Properties, environmental stability, and molding characteristics of polyphenylene sulfide,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 16, no. 12, pp. 831–835, 1976, doi: 10.1002/pen.760161211.
- [28] M. R. Huang, X. G. Li, H. Bai, and Y. L. Yang, “High-resolution thermogravimetry of polyphenylene sulfide film under four atmospheres,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 10, pp. 2053–2059, 2002, doi: 10.1002/app.10011.
- [29] “Microespectroscopía fototérmica - es.wikihowthis.com.” <https://es.wikihowthis.com/660786-photothermal-microspectroscopy-EQAVBD> (accessed Feb. 10, 2022).