

Envío: 21-03-2012

Aceptación: 06-04-2012

Publicación: 02-05-2012

MEJORA DE LA INERCIA TÉRMICA DE MEZCLAS DE SEBS MEDIANTE LA ADICIÓN DE MATERIALES CON CAMBIO DE FASE (PCMS) A 28 °C

IMPROVEMENT OF THERMAL INERTIA OF SEBS BLENDS BY ADDITION OF PHASE CHANGE MATERIALS (PCMS) AT 28°C

David Juárez Varón¹

Santiago Ferrándiz Bou²

Octavio Fenollar Gimeno³

Vicente Fombuena Borrás⁴

Rafael Balart Gimeno⁵

1. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
2. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
3. Ingeniero de Materiales. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
4. Ingeniero de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia.
5. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.

RESUMEN

Se han empleado en este trabajo materiales microencapsulados con cambio de fase (PCMs) con el objetivo de mejorar la inercia térmica en una matriz elastomérica de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). La cantidad de PCM ha variado entre los porcentajes en peso de 1-10% y estos materiales han sido procesados mediante moldeo por inyección convencional sin degradación del PCM. Se ha llevado a cabo una caracterización mecánica de los compuestos de SEBS-PCM y los resultados obtenidos muestran un buen mantenimiento de las propiedades resistentes y dúctiles para cantidades de PCM comprendidas en un rango entre el 1-5 % en peso. El análisis SEM ha puesto de manifiesto la buena interacción entre microcápsulas PCM y la matriz de SEBS, aspecto crítico para obtener un buen rendimiento mecánico. El efecto de la adición de PCM en la inercia térmica ha sido evaluada mediante termografía infrarroja activa, mostrando un efecto notable en la regulación térmica del SEBS en el intervalo de temperatura cercano al punto de fusión del PCM (28 °C). Este efecto de termorregulación es más preciso a medida que aumenta el contenido de PCM. Además, se han construido curvas de enfriamiento con el fin de cuantificar el efecto de inercia térmica en un proceso de enfriamiento.

ABSTRACT

In this work, microencapsulated phase change materials (PCMs) with a melting temperature of 28 °C have been used to improve thermal inertia phenomena on an elastomeric matrix of styrene-ethylene/butylenes-styrene (SEBS) material. The amount of PCMs has varied in the 1-10 wt. % and these materials have been processed by conventional injection molding without PCM degradation. Mechanical characterization of SEBS-PCM compounds has been carried out and the obtained results show good maintenance of both resistant and ductile properties for PCM amounts comprised in the 1-5 wt. % range. SEM analysis has revealed good interaction between PCM microcapsules and SEBS matrix which is a critical aspect to obtain good mechanical performance. The effect of PCM addition on thermal inertia has been evaluated by active infrared thermography, showing a remarkable effect on thermal regulation of SEBS in the temperature range close to the melting point of the PCM (28 °C). This thermoregulation effect is more accurate as the PCM content increases. Also, cooling curves have been constructed in order to quantify the thermal inertia effect in a cooling process.

PALABRAS CLAVE

SEBS, materiales con cambio de fase (PCM), termográfica infrarroja (TIR), inercia térmica.

KEYWORDS

SEBS, phase change materials (PCM), infrared thermography (TIR), thermal inertia.

INTRODUCCIÓN

Los plásticos basados en silicona se caracterizan por una alta inertidad química y estabilidad a altas temperaturas, por lo que encuentran una amplia variedad de aplicaciones a nivel industrial, tales como lubricantes, adhesivos, barrera química y en dispositivos médicos tales como los implantes mamarios o prótesis de válvulas cardíacas. La silicona líquida inyectada (SLR) muestra usos interesantes en aplicaciones caracterizadas por una alta resistencia a la exposición a la luz, resistencia química y excelente rendimiento fisiológico. Por lo tanto, es posible encontrar silicona líquida en usos técnicos tales como la industria del automóvil (caja de protección de las tapas de las bujías, sensores de lluvia, aislamiento de los faros, etc.) y electrónica (paneles de conexión, recubrimiento anódico, conectores eléctricos, etc.)^[1-3]. Debido a su alta inercia química, la silicona líquida se utiliza ampliamente en aplicaciones médicas de ingeniería, tales como catéter cardíaco, lentes de contacto, mascarillas para respiración, etc.^[4-6]. Sin embargo, el procesado de la silicona líquida inyectada requiere una mezcla previa de dos componentes reactivos en una unidad de mezcla para conseguir el entrecruzamiento^[7-9], además, se requiere el uso de máquinas específicas de moldeo por inyección y accesorios que no son aplicables en plásticos básicos.

Por este motivo es interesante evaluar nuevos materiales como potenciales sustitutos de silicona líquida en aplicaciones tales como calzado y artículos de puericultura. Estos potenciales materiales deben poseer propiedades similares a los plásticos de silicona y, además, podrían ser procesados mediante moldeo por inyección convencional. Además, como el reciclaje de la silicona es difícil debido a la estructura reticulada, es interesante que estos nuevos materiales muestren un fácil reciclaje y / o mejora.

Entre la amplia variedad de materiales termoplásticos que son útiles en muchas aplicaciones industriales, los elastómeros termoplásticos se caracterizan por un excelente equilibrio entre procesabilidad (típico de los plásticos) con excelentes propiedades físicas (típico de elastómeros vulcanizados) y también se utilizan en aplicaciones de automoción y médica como la silicona líquida.^[10-14] Los polímeros basados en el estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) derivan de polímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS). El SEBS se obtiene por hidrogenación de polímeros de SBS; este proceso permite la eliminación de insaturaciones típicas de los componentes de butadieno (los dobles enlaces carbono-carbono están saturados con hidrógeno) y esto tiene un efecto positivo sobre la resistencia a la radiación ambiental, térmica y ultravioleta, manteniendo un comportamiento termoplástico, por lo que el SEBS es útil en aplicaciones en las que el SBS está restringido, debido a su sensibilidad a la degradación.^[15,16] Los polímeros de SEBS combinan con éxito propiedades elastoméricas, con los bajos costos de procesamiento típicos de los plásticos básicos. La excelente resistencia al envejecimiento de los polímeros de SEBS es debido a la ausencia de enlaces dobles carbono-carbono. Al variar la proporción relativa de los componentes (estireno, etileno y butileno) en formulaciones de SEBS es posible obtener una gran variedad de valores de elasticidad y dureza, con diferentes aplicaciones en la industria. Los polímeros de SEBS están comercialmente disponibles en color blanco o incluso en grados de transparencia. Se puede procesar a temperaturas relativamente bajas y muestra una excelente resistencia a altas temperaturas.

Muchos trabajos de investigación se han centrado en las mezclas de SEBS y su uso potencial como compatibilizador para mezclas de poliolefinas y derivados de estireno. Algunos estudios muestran los efectos de la formulación de SEBS en las propiedades químicas, propiedades térmicas y la estabilización ^[17,18] y otros se han centrado en el uso de aditivos para mejorar las propiedades mecánicas. Como es posible moldearlo por inyección, algunos trabajos se han centrado en el estudio de las propiedades reológicas de la grana de SEBS y la relajación mecánica en las frecuencias de flujo bajo. ^[19] Algunos estudios han demostrado el excelente comportamiento contra el envejecimiento y la utilidad de emplear estabilizadores para evitar la foto-oxidación. ^[20,21] A pesar de que algunos trabajos de investigación se han centrado en polímeros de SEBS a nivel individual, muchos trabajos se han centrado en las mezclas con plásticos básicos y de ingeniería (PP, PS, PA6,...) ^[22-25]. Algunos aspectos como la compatibilidad, la morfología, el comportamiento mecánico, la influencia de partículas de relleno (incluyendo nanopartículas) y aditivos, etc. han sido ampliamente estudiados en la literatura. ^[26-29] Incluso, el uso potencial de la SEBS como matriz para materiales compuestos se ha estudiado. ^[30-32] Como compatibilizador el SEBS muestra propiedades interesantes debido a la naturaleza de su estructura, con restos polares (estireno) y restos no polares (etileno / butileno) y esto permite compatibilizar una amplia variedad de plásticos. ^[33-35] Recientemente, los fenómenos de almacenamiento de energía han atraído una mayor atención. El uso de materiales de cambio de fase (PCM) ha crecido de manera notable en los últimos años para que encontrar aplicaciones como almacenamiento de energía térmica en aplicaciones de construcción. ^[36-38] Los PCM son materiales con un punto de fusión bien definido y un nivel relativamente alto de calor de fusión. Estos materiales absorben energía para fundir, y liberan calor al cristalizar, de manera que pueden ser utilizados como materiales de almacenamiento de energía. Los PCM pueden ser materiales orgánicos (ceras, parafina, ácidos grasos,...), compuestos inorgánicos o mezclas de bajo punto de fusión (eutécticos). ^[39-41] Además, los PCM se puede utilizar en una gama de macro-escala o en un rango de micro-escala. En cualquier caso, la encapsulación se necesita para mantener el calor absorbido. Esta encapsulación puede obtenerse mediante la dispersión del polvo de PCM en una matriz de polímero y el recubrimiento posterior de la pieza acabada. ^[42,43] Por otro lado, la encapsulación puede llevarse a cabo en un rango de micro-escala. En este caso, las micropartículas de PCM están cubiertas con un revestimiento protector que se caracteriza por una alta estabilidad térmica, lo que permite un gran número de ciclos de de fusión-cristalización. El uso de PCMs puede ser útil para optimizar la inercia térmica que se puede definir como la capacidad de un material para conservar la energía térmica con una liberación lenta y progresiva de la misma. Depende de la masa, densidad y calor específico. La optimización de la inercia térmica conduce a dos fenómenos diferentes: Por un lado, permite una buena eficacia de amortiguación térmica y por otro lado permite un retardo de la temperatura con respecto al medio ambiente, lo que es de gran importancia en aplicaciones de construcción ^[44,45].

En este trabajo se han utilizado materiales de cambio de fase microencapsulados (PCMs) con un punto de fusión de 28 ° C para optimizar la inercia térmica de las piezas hechas de polímeros estireno-etileno/butileno-estireno para usos en productos de puericultura ligera y ortopedia del pie. Los compuestos de SEBS-PCM con diferentes ratios de PCM y SEBS se han preparado mediante moldeo por inyección convencional y sus propiedades mecánicas han sido determinadas. La dispersión de las microcápsulas de PCM ha sido estudiada mediante análisis SEM; la caracterización térmica de los compuestos de SEBS-PCM se ha llevado a cabo para determinar la influencia del PCM en el comportamiento calorimétrico y termogravimétrico de los compuestos de SEBS-PCM. Además, la inercia térmica de los compuestos de SEBS-PCM ha sido estudiada mediante las curvas de enfriamiento obtenidas a través de termografía infrarroja (TIR).

EXPERIMENTAL

MATERIALES

Dos grados comerciales diferentes de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) con diferente dureza y valores de alargamiento se utilizaron para obtener material similar a la silicona. Un grado muy blando (dureza Shore A = 5) de Megol TA 5 ® neutro y un elastómero relativamente rígido (dureza Shore A = 90) de Megol TA 90 ® neutro, suministrado por Applicazioni Plastiche Industriali (Api SpA, Vicenza, Italia) se mezclaron en una relación de peso 70/30 respectivamente, para obtener propiedades similares al caucho de silicona utilizado en productos de puericultura ligera y de ortopedia del pie. La Tabla 1 resume las principales propiedades de la línea comercial de MEGOL TA ®.

Shore hardness range	5-90 A
Compatibility	PP-PE-EVA
Ageing resistance Ozone (72h - 40°C - 200ppcm) Tension = 20 %	Excellent
Weathering	Excellent
Density (g/cm ³)	0,88-0,89
Tear strength w.n. (KN/m)	22-44
Tensile modulus 100% elongation (MPa)	1,1-4,2
Tensile modulus 300% elongation (MPa)	1,9-5
Tensile strength (MPa)	6-7,2
Elongation at break (%)	700-550

Tabla 1. Principales rangos característicos para las diferentes propiedades del SEBS comercial Megol TA®. Fuente: Elaboración propia.

Las microcápsulas de materiales con cambio de fase de (micro PCM) con un punto de fusión de 28 °C, MPCM 28-D fueron suministradas por los Laboratorios Microtek (Microtek Laboratories Inc., Dayton, EE.UU.). Estas microcápsulas están compuestas de un núcleo mezcla de parafina (85-90 % en peso) y una carcasa de polímero (10-15 % en peso) estable hasta 250 °C, permitiendo el procesamiento mediante moldeo por inyección convencional a temperaturas intermedias. Las microcápsulas se suministran en forma de polvo con un diámetro medio de 17-20 micras.

PROCESADO DE LOS COMPUESTOS DE SEBS-PCM

En una primera fase, las microcápsulas MPCM 28-D fueron mezcladas mecánicamente con el SEBS de manera similar a la utilizada a escala industrial para colorantes. El porcentaje en peso de microcápsulas MPCM 28-D añadido a la matriz de SEBS fueron 1, 2, 5 y 10%. Con un porcentaje superior al 10% en peso de microcápsulas se forman agregados y no se dispersa homogéneamente en la matriz de SEBS. Una vez preparadas estas mezclas, se obtuvieron probetas normalizadas para tracción en una máquina de moldeo por inyección modelo Meteor 270/75 (Mateu & Solé, Barcelona, España). La temperatura de inyección se fijó a 180 °C y los parámetros de inyección de moldeo principales se resumen en la Tabla 2.

Injection rate	35 %
Injection distance	294 dmm
Injection shot	150 dmm
Filling	144 dmm
Holding pressure	15%
Holding time	10 s
Charge distance	294 dmm
Suction distance	0 dmm
Mold temperature	40 °C
Cooling time	11 s
Clamp pressure	54 Tm

Tabla 2. Principales parámetros del proceso de inyección para compuestos de SEBS-PCM a 180°C. Fuente: Elaboración propia.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS COMPUESTOS DE SEBS-PCM

Las propiedades mecánicas de los compuestos de SEBS-PCM con diferente contenido de PCM se obtuvieron con una máquina universal de ensayos de tracción Elib 30 (SAE Ibertest, Madrid, España), siguiendo las directrices de la norma ISO 527. Todas las muestras se ensayaron a temperatura ambiente usando una velocidad de 50 mm min⁻¹ con una célula de carga de 100 N. Se ensayaron un mínimo de diez muestras y se calcularon los valores medios de alargamiento a la rotura (propiedad mecánica dúctil) y resistencia a la tracción (resistencia mecánica propiedad).

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPUESTOS DE SEBS-PCM

El análisis morfológico de microcápsulas PCM y compuestos SEBS PCM se llevó a cabo mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300 (JEOL EE.UU., Peabody) empleado a un voltaje de 15 kV. Antes de la observación, las muestras se cubrieron con una capa de 5-7 nm de plata (Au) en condiciones de vacío.

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS COMPUESTOS DE SEBS-PCM

Las propiedades térmicas de las microcápsulas de PCM se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido, empleando un equipo Mettler-Toledo 821 (Mettler Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza). La prueba se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno (40 ml min⁻¹) y el programa de temperatura fue el siguiente: un primer calentamiento de -30 °C a 100 °C a 10 °C min⁻¹, seguido por un enfriamiento de 100 °C a -30 °C a -10 °C min⁻¹ y, por último, un segundo calentamiento desde -30 °C hasta 350 °C a 10 °C min⁻¹, para evaluar la degradación térmica a altas temperaturas. El punto de cambio de fase se determinó como el mínimo del pico y el calor de fusión se calculó mediante la integración del pico y normalizándolo al tamaño de la muestra.

CARACTERIZACIÓN DE LA INERCIA TÉRMICA DE LOS COMPUESTOS DE SEBS-PCM

La inercia térmica de los compuestos de SEBS-PCM fue estudiada mediante termografía infrarroja por etapa de calentamiento. Una cámara infrarroja modelo Cantronic IR980-600 (Cantronic Systems Inc., Coquitlam, Canadá) se empleó para la captura de la imagen térmica. Esta cámara de infrarrojos está equipada con una matriz de plano focal (FPA) con una resolución de 320 x 240 píxeles, un rango espectral de 8 a 14 micras y una constante de tiempo térmica de 4 ms. El rango de temperatura para las mediciones es -20 a 600 °C.

Las muestras fueron sometidas a un proceso de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 38 °C para. Una vez alcanzada esta temperatura todas las muestras, se colocaron a temperatura ambiente para medir la evolución de las temperaturas durante el proceso de enfriamiento. La emisividad de los compuestos de SEBS-PCM se estableció a 0,98, como otros cauchos y se tomaron capturas automáticas a intervalos de 10 s. Después de eso, las imágenes infrarrojas se evaluaron con el software CMView SE Reporter 1.0, suministrado con la cámara.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPUESTOS DE SEBS-PCM

La figura 1 muestra una micrografía SEM de microcápsulas de MPCM 28-D. La adición de microcápsulas de PCM puede conducir a un cambio en la respuesta mecánica. La resistencia a tracción es muy sensible a la presencia de aditivos, principalmente en cantidades altas. La interacción deficiente entre partículas de aditivo y la matriz de polímero produce un efecto de concentración de esfuerzos que lleva a la fractura temprana. Por otro lado, si existe una buena interacción entre las partículas y la matriz de polímero, es posible lograr un aumento en las propiedades mecánicas.

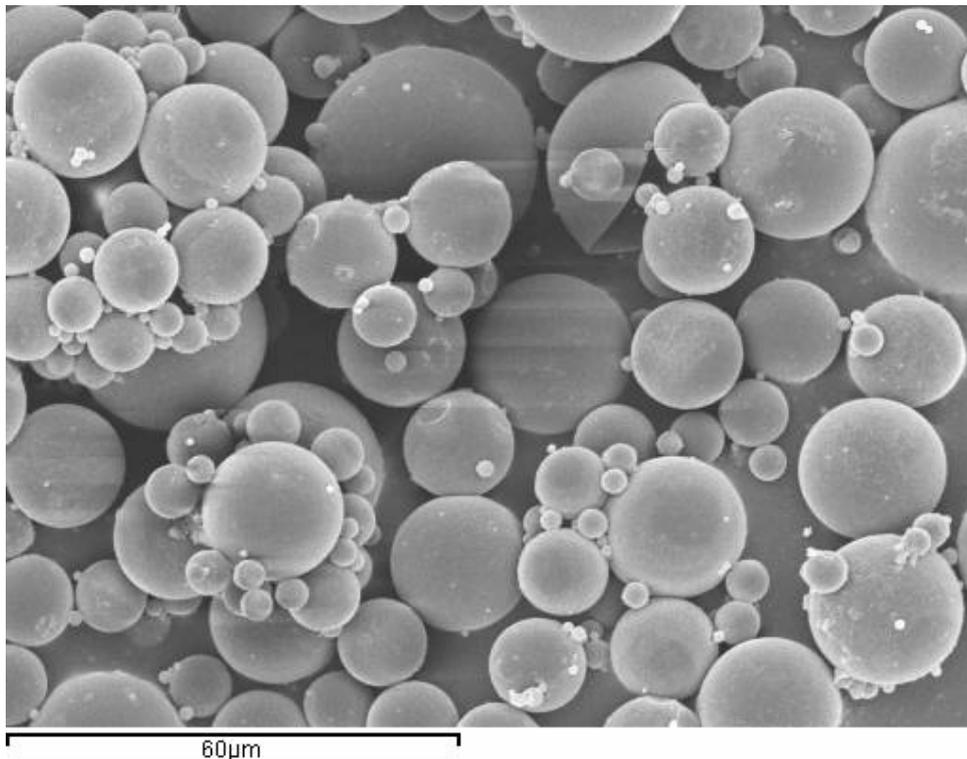


Figura 1. Microscopía SEM de las microcápsulas de materiales con cambio de fase MPCM 28-D con un punto de fusión de 28 °C (x1000). Fuente: Elaboración propia.

En el caso de los compuestos de SEBS-PCM, podemos ver un aumento de la resistencia a la tracción con la presencia de microcápsulas de PCM (Figura 2). Para un 1% en peso de PCM, la resistencia a tracción cambia de 1,25 MPa (SEBS sin aditivar) hasta valores de aproximadamente 1,45 MPa (que representa un incremento porcentual de aproximadamente el 16%). Por tanto, podríamos pensar que existe una buena interacción entre las micropartículas de PCM y la matriz de SEBS, mediante el mezclado en la máquina de moldeo por inyección. En estas condiciones, las micropartículas de PCM actúan como puntos de bloqueo que restringen el movimiento de la cadena de polímero. A medida que aumenta el contenido de PCM, la resistencia a tracción disminuye de manera ligera pero todavía se mantiene en valores similares a material de partida. Para el 10 % en peso, la resistencia a la tracción disminuye ligeramente, como consecuencia de la alta cantidad de microcápsulas que puede formar agregados.

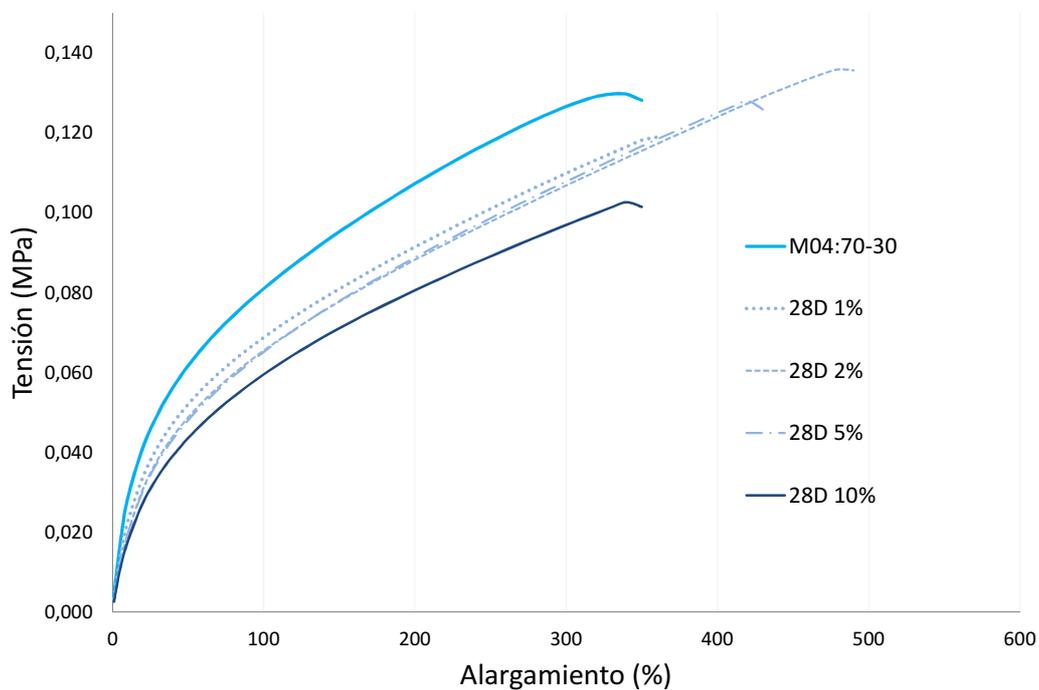


Figura 2. Curva tensión-alargamiento para mezclas aditivadas de SEBS con microcápsulas de PCM28D en diferentes porcentajes de peso. Fuente: Elaboración propia.

Junto con la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura es muy sensible a la presencia de concentradores de esfuerzos. Si las partículas agregadas no interactúan con la matriz polimérica, se espera un efecto de concentración de tensiones, lo que conduce a una reducción tanto en resistencia a la tracción como en el alargamiento a la rotura. Por el contrario, si hay buena interacción entre las micropartículas y la matriz, es posible mantener el alargamiento a la rotura en niveles altos, similar al material sin aditivar (o un ligero descenso). La figura 3 muestra la evolución del alargamiento a la rotura en términos de % en peso de PCM añadido a la matriz de mezcla de SEBS. El alargamiento a la rotura inicial del material sin llenar es de aproximadamente el 458 %. Como se puede observar, para los contenidos de PCM en peso en el rango de 1-5 %, el alargamiento a la rotura se mantiene en valores altos (superiores a 425 %), obteniendo para la mayor cantidad de PCM (10 % en peso) valores de 450 %.

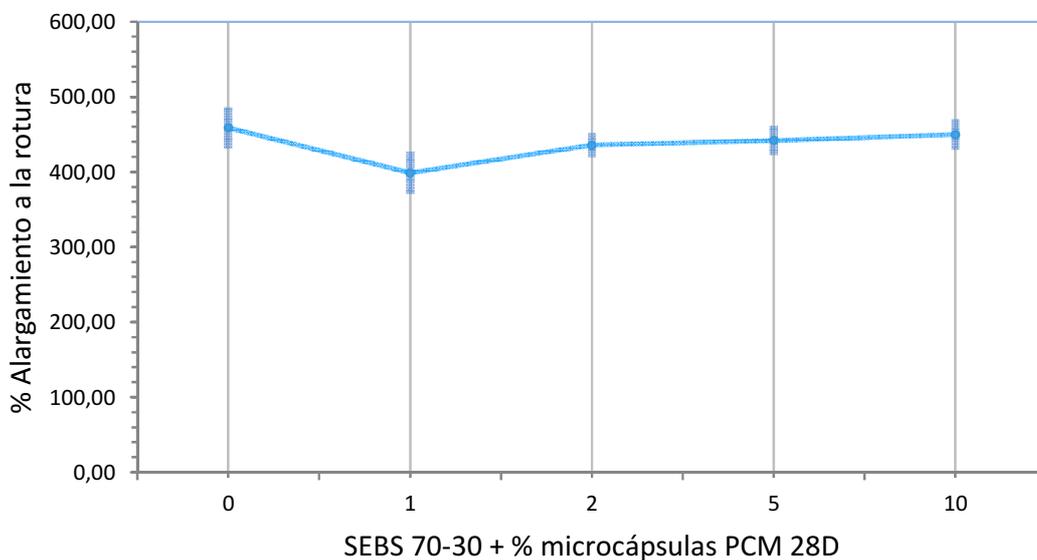


Figura 3. Variación del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas de PCM con punto de fusión 28 °C (PCM28D). Fuente: Elaboración Propia.

El análisis SEM de las superficies fracturadas por tracción (Figura 4) muestra claramente la presencia de algunas microcápsulas PCM en la región de la fractura. A medida que aumenta el contenido de PCM, mayor presencia de microcápsulas de PCM puede ser detectada en la región de la fractura. No obstante, es importante señalar que incluso para los porcentajes en peso altos de PCM, pocas microcápsulas pueden ser observadas. Esto podría estar relacionado con el hecho de que muchas microcápsulas de PCM están ocultas o incrustadas en la matriz de SEBS, de modo que no toman parte en el proceso de fractura como concentradores de esfuerzos. Por ello, es posible esperar una buena interacción entre las micropartículas de PCM y la matriz de SEBS, como sugiere la caracterización mecánica.

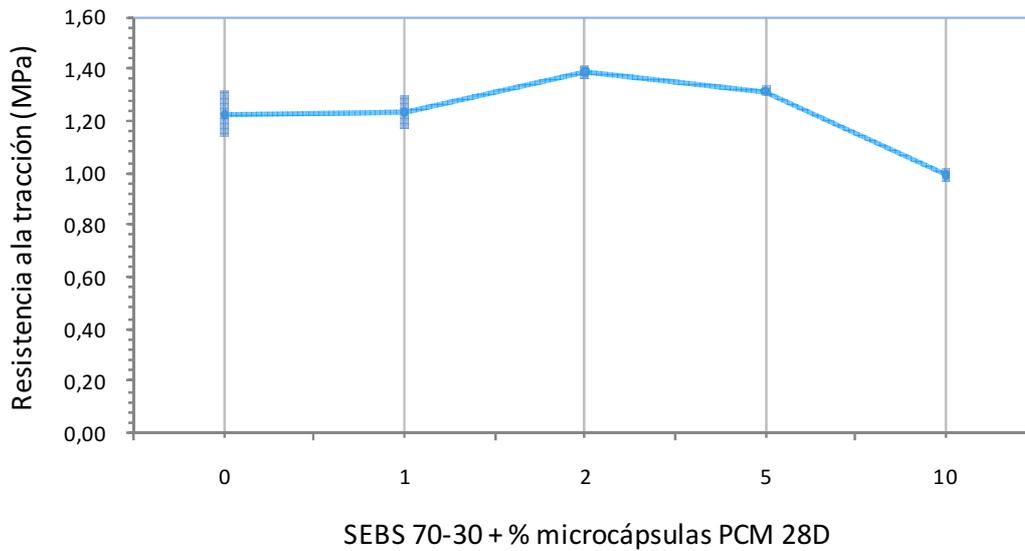


Figura 4. Variación de la resistencia a tracción de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 28 °C (PCM28D). Fuente: Elaboración propia.

Esta interacción se puede ver claramente si observamos las imágenes detalladas de la superficie de fractura de las probetas de tracción (Figura 5). La falta de interacción entre el componente disperso (relleno o aditivo) y las cadenas de polímero puede ser detectada mediante SEM por un pequeño espacio entre la entrecara partícula-matriz. Como puede observarse en la figura 5, esta diferencia no está presente. De hecho, se observa claramente una correcta incrustación de las microcápsulas de PMC sobre la matriz de SEBS. Todo esto es indicativo de un buen mojado de las microcápsulas de PCM por la mezcla de SEBS. Esta buena interacción / adhesión de la entrecara evita fenómenos de concentración de esfuerzos y por lo tanto conducen a la formación de puntos de bloqueo que restringen el movimiento de la cadena polimérica y esto tiene un efecto positivo tanto en resistencia a la tracción como en alargamiento a la rotura, como se ha descrito anteriormente.

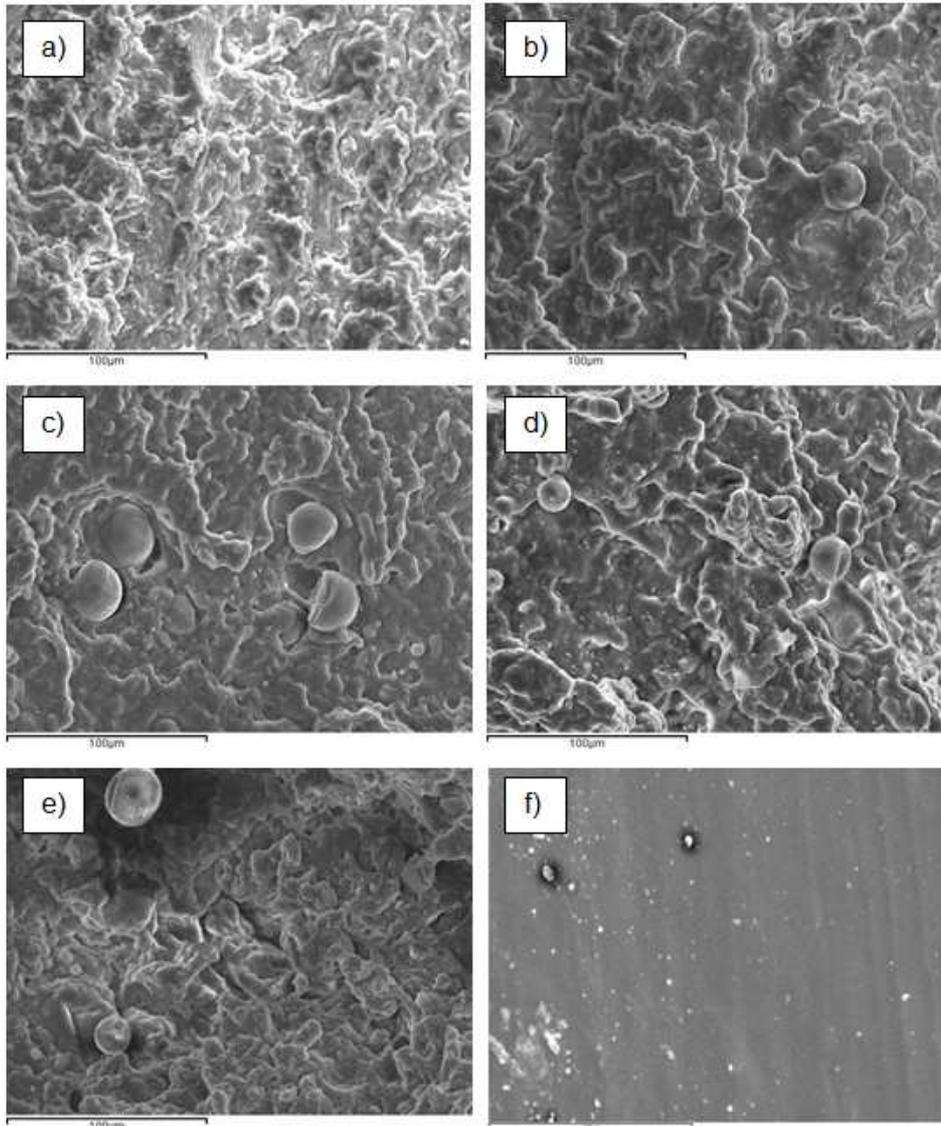


Figura 5. [a-e] Microscopía SEM de las superficies de fractura de probetas de ensayo de microcápsulas de SEBS-PCM (500x); a) 0 %, b) 1 %, d) 2 %, d) 5 % y e) 10 % en peso. f) Microscopía SEM de la superficie de una probeta inyectada. Fuente: Elaboración propia.

Si tenemos en cuenta que este material es ampliamente utilizado en aplicaciones con alta flexibilidad, la dureza es ampliamente utilizada para caracterizar el rendimiento mecánico de estos materiales. La Tabla 3 muestra la variación de los valores de dureza Shore A de compuestos de SEBS-PCM en términos de % en peso de PCM. La dureza Shore A inicial del material sin aditivar es de aproximadamente 37 y ésta se mantiene con valores en el intervalo de 33-40 para todas las composiciones estudiadas, de modo que, podemos concluir que no hay cambios significativos en la dureza mediante la adición PCM, por lo que se pueden lograr las mismas aplicaciones finales con compuestos SEBS-PCM.

Weight % PCM	Hardness Shore A
0	37
1	39
2	33
5	40
10	39

Tabla 3. Variación de la dureza Shore A de compuestos de SEBS-PCM en términos de % en peso de microcápsulas PMC28D. Fuente: Elaboración propia.

INERCIA TÉRMICA DE COMPUESTOS DE SEBS-PCM

El calor de fusión del PCM es de aproximadamente $143,04 \text{ J g}^{-1}$, calculado mediante el DSC, que está en total concordancia con los datos técnicos suministrados por el proveedor. La utilidad de los aditivos de PCM en matrices poliméricas se basa en los efectos de regulación térmica que puede proporcionar. Por lo tanto, en el proceso de calentamiento, las microcápsulas de PCM absorberán calor para fundir y esto tendrá un efecto retardador en la temperatura del material, estabilizando la temperatura en un rango cercano al punto de fusión del PCM. Por otro lado, en un proceso de enfriamiento, las microcápsulas PCM liberan calor con el fin de cristalizar y esto también retrasa el proceso de enfriamiento. Por ello, los PCM son útiles para regular la temperatura en procesos de calentamiento y enfriamiento en un rango de temperatura cerca de la temperatura de fusión / cristalización de mismo (en este caso, alrededor de $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Las técnicas de termografía infrarroja (IRT) podrían ser útiles para evaluar la mejora de los fenómenos de inercia térmica obtenidos mediante la adición de PCM a una matriz de SEBS. La figura 6 muestra las imágenes IRT tomadas en diferentes momentos del proceso de enfriamiento de $37,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a la temperatura ambiente de las muestras con diferentes contenidos de PCM ($28 \text{ }^{\circ}\text{C}$). A altas temperaturas, lejos de cambio de fase del PCM ($28 \text{ }^{\circ}\text{C}$), la temperatura de la superficie de todas las muestras es prácticamente idéntico (misma coloración en la Figura 6 [a]). Como podemos ver la temperatura de la superficie es prácticamente idéntica e independiente del % de PCM en peso. Una vez que el punto de cambio de fase ($28 \text{ }^{\circ}\text{C}$) se ha alcanzado, podemos observar una ligera diferencia en la temperatura superficial de las diferentes muestras de SEBS-PCM. Obviamente, a medida que aumenta el % en peso de PCM, el efecto retardador es más evidente. La figura 6 [b] muestra el perfil térmico para un punto intermedio en el proceso de enfriamiento y claramente se detectan diferencias graduales en la temperatura superficial a medida que aumenta el % de PCM. En este caso se observa una diferencia de temperatura de aproximadamente $3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ entre el SEBS sin aditivo y el compuesto SEBS-PCM, con un 10 % en peso de PCM. Si tenemos en cuenta un punto por debajo de la temperatura de cambio de fase en la que la diferencia de temperatura es máxima (después de 2516 s tiempo de enfriamiento), podemos ver de forma cualitativa (Figura 6 [c]) que la diferencia de temperatura ha aumentado considerablemente.

Si observamos el perfil de temperatura de la línea marcada que atraviesa todas las muestras, la diferencia de temperatura es de unos 4 °C. En esta región se observa claramente el efecto termo regulador de los PCM, ya que permiten un proceso de enfriamiento suave y por lo tanto mantener la temperatura conforme el PCM desprende calor en el cambio de fase. Como los PCM se dispersan en la matriz polimérica, que se caracteriza por una baja conductividad térmica, el fenómeno de inercia térmica es más pronunciado. Conforme el proceso de enfriamiento continúa, la diferencia de temperatura tiende a disminuir a medida que la temperatura está alcanzando valores muy lejos del punto de cambio de fase situado a 28 °C, lo que indica que a medida que se alejan del punto de cambio de fase, los efectos de la PCM son menos pronunciados.

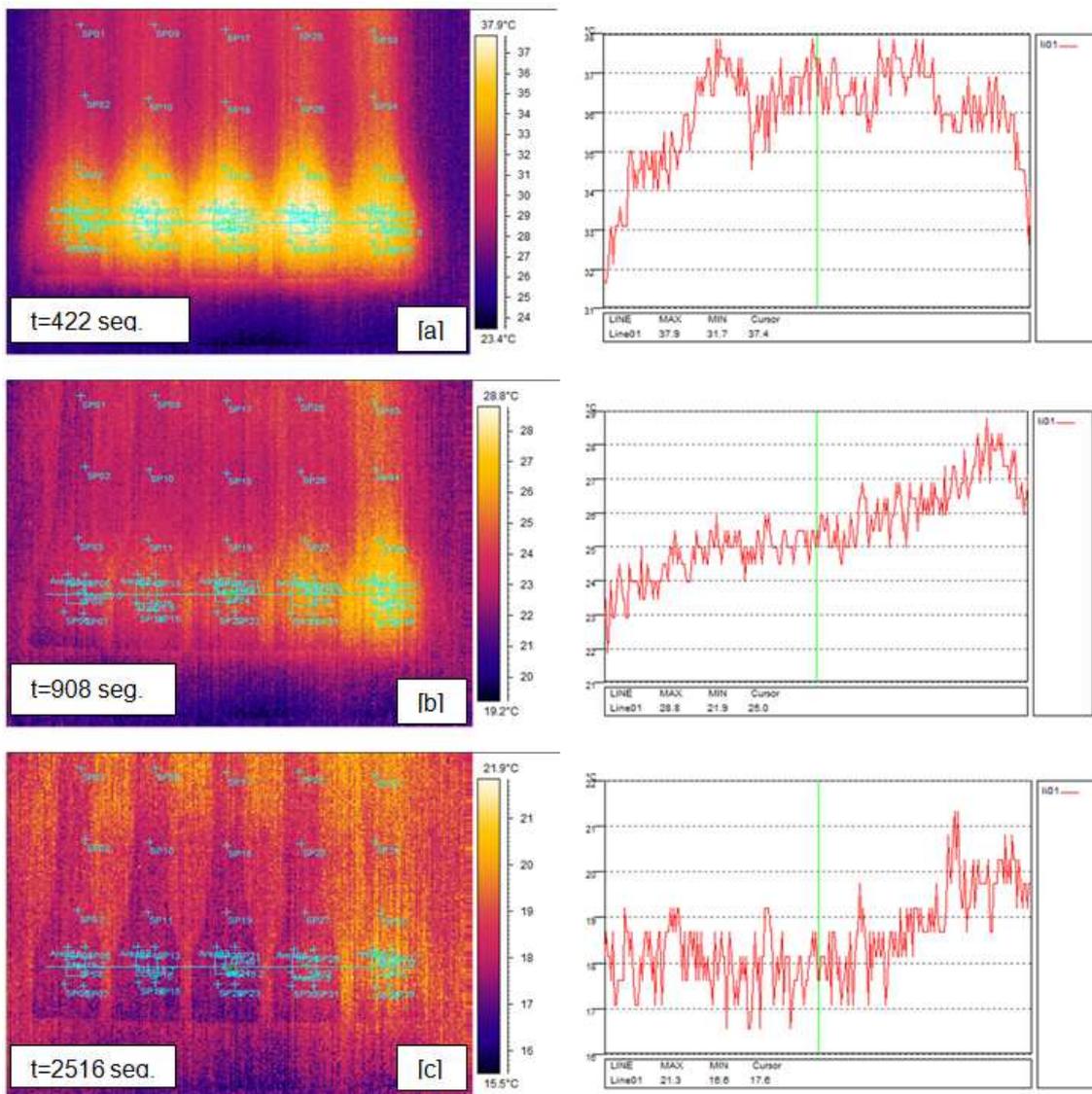


Figura 6. Imagen IRT de muestras de SEBS aditivadas con MPCM28D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies. Fuente: Elaboración propia.

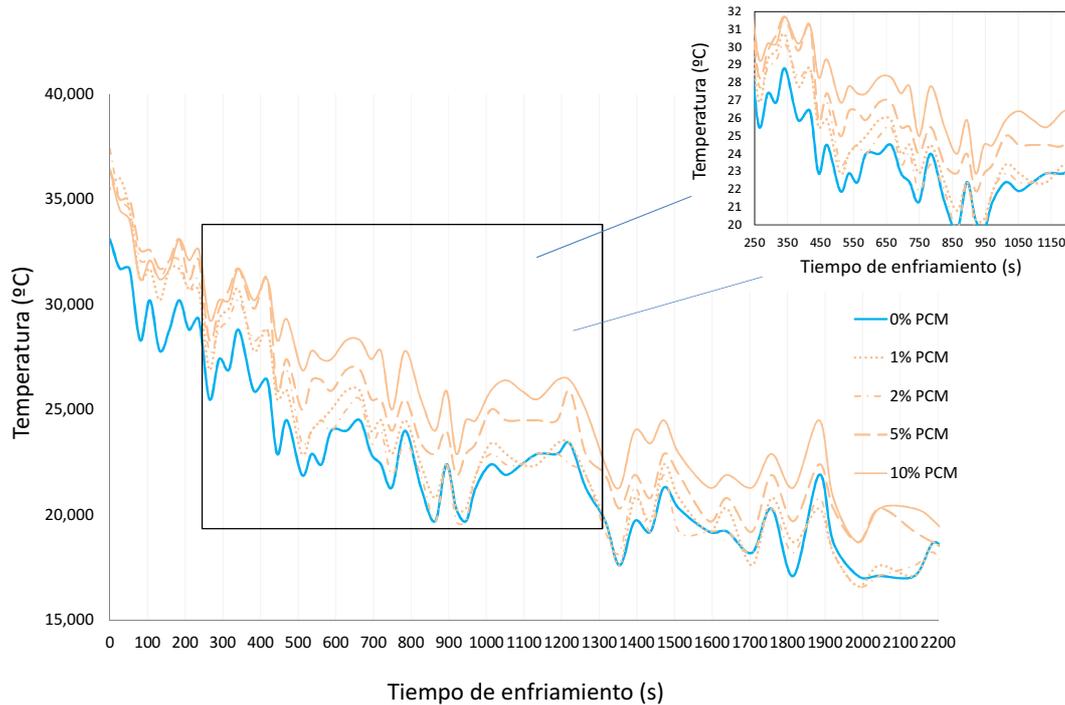


Figura 7. Curva de enfriamiento de la mezcla aditivada de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso, en términos de tiempo de enfriamiento. Fuente: Elaboración propia.

Además de las imágenes IRT, es posible observar el efecto regulador térmico (inercia térmica) mediante la representación de la curva de enfriamiento para un punto de la superficie en términos del tiempo de enfriamiento. La figura 7 muestra la curva de enfriamiento que corresponde al punto central situado en la base de la muestra. Al comienzo del proceso de enfriamiento, alrededor de 37 °C, podemos ver que las temperaturas similares se obtienen para todas las muestras independientemente de la cantidad de PCM. Cuando la temperatura de la superficie disminuye por debajo de 28 °C, el cambio de fase se produce y el calor liberado por las microcápsulas de PCM que es retenido en la matriz polimérica teniendo así un efecto regulador térmico (tendencia a mantener la temperatura invariable), de manera que la disminución de la temperatura de la superficie es menos pronunciada conforme la cantidad de PCM aumenta. Además, como la matriz de SEBS se caracteriza por una baja conductividad térmica, también contribuye a mantener la temperatura a niveles altos, de manera que, el efecto de regulación térmica se puede observar en una amplia gama de temperaturas por debajo del cambio de fase situado a 28 °C. A medida que varía mucho la temperatura respecto al punto de cambio de fase (bajas temperaturas), el efecto de regulación térmica es menos pronunciado, observando una disminución en la diferencia de temperatura entre la matriz de SEBS sin aditivar y los compuestos de SEBS-PCM (para todos los % de PCM). En la región ampliada de la figura 7, podemos ver que las curvas de enfriamiento se desplazan a altas temperaturas conforme el contenido PCM en los compuestos de SEBS-PCM aumenta.

CONCLUSIONES

El uso de materiales encapsulados con cambio de fase (PCM) es un método eficiente para obtener los efectos térmicos de regulación en los sistemas de calentamiento y enfriamiento en matrices de polímeros basados en estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). La adición del 2-5 % en peso de PCM (con un punto de cambio de fase situado a 28 °C) conduce a un buen equilibrio de propiedades mecánicas y efectos de inercia térmica. Por estas composiciones, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se mantiene en valores similares a los de la matriz sin aditivar de SEBS. La microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra de forma clara la buena interacción entre las microcápsulas de PCM y la matriz del polímero, y esto tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas en general. Por encima del 10 % en peso de PCM, el proceso de mezcla es difícil y se forman gran cantidad agregados, lo que podría conducir a efectos de concentración de esfuerzos. Las composiciones con un 1 % en peso de PCM son interesantes desde el punto de vista mecánico, pero el efecto de regulación térmica es muy bajo. Por otro lado, las muestras con 10 % en peso de PCM muestran un gran efecto termo regulador pero las propiedades mecánicas generales se reducen como consecuencia de los efectos de concentración de esfuerzos de los agregados. Así pues, podemos concluir que las composiciones con un 2-5 % en peso de PCM son interesantes para la industria ya que ofrecen un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas y los fenómenos inercia térmica.

AGRADECIMIENTOS

Authors thank “Ministerio de Ciencia y Tecnología”, Ref: DPI2007-66849-C02-02 and Generalitat Valenciana FPA/2010/027 for financial support.

REFERENCIAS

- [1] **P. Jerschow, Kautsch.** Gummi Kunstst., 51, 410 (1998).
- [2] **D. Xiao, Y.Y. Mo and M.M.F. Choi, Meas. Sci. Technol.,** 14, 862 (2003).
- [3] **O. Franssen, S. Bosshammer, G. Riley and M. Toub, KGK-Kautsch.** Gummi Kunstst., 61, 642 (2008).
- [4] **J.L. Sagripanti and A. Bonifacino, Am. J. Infect. Control,** 24, 364 (1996).
- [5] **A. Mahomed, D.W.L. Hukins and S.N. Kukureka, Med. Eng. Phys.,** 32, 298 (2010).
- [6] **E.G. Kim, J. Oh and B. Choi, Sens. Actuator A-Phys.,** 128, 43 (2006).
- [7] **M. Barbaroux, G. Stalet, G. Regnier and J.P. Trotignon, Int. Polym. Process.,** 12, 174 (1997).
- [8] **M. Barbaroux, G. Regnier and J. Verdu, Plast. Rubber Compos.,** 29, 229 (2000).
- [9] **L.M. Lopez, A.B. Cosgrove, J.P. Hernandez-Ortiz and T.A. Osswald, Polym. Eng. Sci.,** 47, 675 (2007).
- [10] **Z. Ahmad, K.D. Kumar, M. Saroop, N. Preschilla, A. Biswas, J.R. Bellare and A.K. Bhowmick, Polym. Eng. Sci.,** 50, 331 (2010).
- [11] **A. Barbe, K. Bokamp, C. Kummerlowe, H. Sollmann, N. Vennemann and S. Vinzelberg, Polym. Eng. Sci.,** 45, 1498 (2005).
- [12] **M. Masoomi, A.A. Katbab and H. Nazockdast, Appl. Compos. Mater.,** 13, 305 (2006).
- [13] **J.E. Puskas, E.A. Foreman-Orlowski, G.T. Lim, S.E. Porosky, M.M. Evancho-Chapman, S.P. Schmidt, M. El Fray, M. Piatek, P. Prowans and K. Lovejoy, Biomaterials,** 31, 2477 (2010).
- [14] **S. Reddy, E. Arzt and A. del Campo, Adv. Mater.,** 19, 3833 (2007).
- [15] **Y.T. Li, L.F. Li, Y. Zhang, S.F. Zhao, L.D. Xie and S.D. Yao, J. Appl. Polym. Sci.,** 116, 754 (2010).
- [16] **J.B. Xu, A.M. Zhang, T. Zhou, X.J. Cao and Z.N. Me, Polym. Degrad. Stabil.,** 92, 1682 (2007).
- [17] **T. Wright, A.S. Jones and H.J. Harwood, J. Appl. Polym. Sci.,** 86, 1203 (2002).
- [18] **B.K. Hong and W.H. Jo, Polymer,** 41, 2069 (2000).

- [19] **A. Arevalillo, M.E. Munoz, A. Santamaria, L. Fraga and J.A. Barrio**, *Eur. Polym. J.*, 44, 3213 (2008).
- [20] **N.S. Allen, M. Edge, D. Mourelatou, A. Wilkinson, C.M. Liauw, M.D. Parellada, J.A. Barrio and V.R.S. Quiteria**, *Polym. Degrad. Stabil.*, 79, 297 (2003).
- [21] **N.S. Allen, C. Luengo, M. Edge, A. Wilkinson, M.D. Parellada, J.A. Barrio and V.R. Santa Quiteria, J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 162, 41 (2004).**
- [22] **Kusmono, Z.A.M. Ishak, W.S. Chow, T. Takeichi and Rochmadi**, *Eur. Polym. J.*, 44, 1023 (2008).
- [23] **L.G. Yin, J.H. Yin, D.A. Shi and S.F. Luan**, *Eur. Polym. J.*, 45, 1554 (2009).
- [24] **V. Rek, T.H. Grguric and Z. Jelcic**. 2nd International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, Budapest, Hungary, 2002 2003, pp 143.
- [25] **M. Sugimoto, K. Sakai, Y. Aoki, T. Taniguchi, K. Koyama and T. Ueda**, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, 47, 955 (2009).
- [26] **S. Zulfiqar, Z. Ahmad, M. Ishaq, S. Saeed and M.I. Sarwar**, *J. Mater. Sci.*, 42, 93 (2007).
- [27] **X.D. Wang, W. Feng, H.Q. Li and E. Ruckenstein**, *Polymer*, 43, 37 (2002).
- [28] **A. Ganguly, A.K. Bhowmick and Y.J. Li**, *Macromolecules*, 41, 6246 (2008).
- [29] **K.A. Kibble and W.D. Xiao**, *Polym. Compos.*, 16, 423 (2008).
- [30] **C.J. Hung, J.F. Kuan and J.M. Huang**. 58th Annual Technical Conference of the Society-of-Plastics-Engineers, Orlando, Fl, May 07-11 2000, pp 3831.
- [31] **K. Oksman, H. Lindberg and A. Holmgren**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 201 (1998).
- [32] **H. Shi, B. Li, C. Chen and Y.L. Jia**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 3161 (2007).
- [33] **M. Heino, J. Kirjava, P. Hietaoja and J. Seppala**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 241 (1997).
- [34] **G.J. Nam, K.Y. Kim and J.W. Lee**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 905 (2005).
- [35] **G.J. Jiang, H. Wu and S.Y. Guo**, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.*, 46, 533 (2007).
- [36] **Y.B. Cai, Q.F. Wei, F.L. Huang, S.L. Lin, F. Chen and W.D. Gao**, *Renew. Energy*, 34, 2117 (2009).
- [37] **C.Z. Chen, L.G. Wang and Y. Huang**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92, 1382 (2008).
- [38] **J.L. Li, P. Xue, W.Y. Ding, J.M. Han and G.L. Sun**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 1761 (2009).

- [39] **L. Bayes-Garcia, L. Ventola, R. Cordobilla, R. Benages, T. Calvet and M.A. Cuevas-Diarte**, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94, 1235 (2010).
- [40] **S. Raoux, C. Cabral, L. Krusin-Elbaum, J.L. Jordan-Sweet, K. Virwani, M. Hitzbleck, M. Salinga, A. Madan and T.L. Pinto**, J. Appl. Phys., 105, (2009).
- [41] **F. Salaun, E. Devaux, S. Bourbigot and P. Rumeau**, Carbohydr. Polym., 79, 964 (2010).
- [42] **L. Sanchez-Silva, J.F. Rodriguez, A. Romero, A.M. Borreguero, M. Carmona and P. Sanchez**, Chem. Eng. J., 157, 216 (2010).
- [43] **X.L. Shan, J.P. Wang, X.X. Zhang and X.C. Wang**, Thermochim. Acta, 494, 104 (2009).
- [44] **R. Baetens, B.P. Jelle and A. Gustavsen**, Energy Build., 42, 1361 (2010).
- [45] **L.F. Cabeza, C. Castellon, M. Nogues, M. Medrano, R. Leppers and O. Zubillaga**, Energy Build., 39, 113 (2007).