



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**CENTRO DE ESTUDIOS AVANZADOS DE
CIENCIAS DE LA TIERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
AMBIENTAL Y DE LOS MATERIALES**

TESIS DOCTORAL

**INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE
NANOPARTÍCULAS DE SEPIOLITA EN LAS
PROPIEDADES DE MATERIALES
POLIMÉRICOS DE USO INDUSTRIAL Y EN
SU PROCESADO POR TECNOLOGÍA DE
SOLDADURA LÁSER**

**PRESENTADA POR:
FRANCISCO JAVIER NAVAS MARTOS**

**DIRIGIDA POR:
DRA. ÁFRICA YEBRA RODRÍGUEZ
DRA. M^a DOLORES LA RUBIA GARCÍA**

JAÉN, MAYO 2018

ISBN



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de la Tierra

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de la Tierra y del Medio Ambiente

INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE NANOPARTÍCULAS DE SEPIOLITA EN LAS PROPIEDADES DE MATERIALES POLIMÉRICOS DE USO INDUSTRIAL Y EN SU PROCESADO POR TECNOLOGÍA DE SOLDADURA LÁSER

Memoria de Tesis Doctoral presentada por el Licenciado en Química e Ingeniero Químico Francisco Javier Navas Martos para optar al grado de Doctor por la Universidad de Jaén.

Esta Tesis Doctoral ha sido dirigida por África Yebra Rodríguez (Departamento de Geología y Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de La Tierra de la Universidad de Jaén) y M^a Dolores La Rubia García (Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén).

Jaén, mayo de 2018

V^o B^o de las Directoras

África Yebra Rodríguez

M^a Dolores La Rubia García

El Doctorando

Francisco Javier Navas Martos

ÍNDICE

AGREDECIMIENTOS	11
1. RESUMEN	21
2. INTRODUCCIÓN	27
2.1 NANOCOMPOSITES POLIMERO-ARCILLA	29
2.1.1 Definición	29
2.1.2 Historia de los nanocomposites	33
2.1.3 Matrices	40
2.1.4 Arcillas como material de refuerzo	44
2.1.5 Organofilización de las arcillas	47
2.1.6 Métodos de obtención	48
2.1.7 Propiedades	50
2.2 SOLDADURA LÁSER DE TERMOPLÁSTICOS	55
2.2.1 Definición, fundamento y aplicaciones	55
2.2.2 Métodos tradicionales de soldadura y ventajas del láser	62
2.2.3 Equipos de soldadura láser	64
2.2.4 Propiedades de los materiales a soldar	72
2.2.5 Parámetros de soldadura	78
2.2.6 Soldadura de composites de matriz polimérica	83
3. OBJETIVOS	87
4. MATERIALES Y MÉTODOS	91

4.1	MATERIAS PRIMAS	93
4.1.1	Poliamida 6	93
4.1.2	Poliamida 66	98
4.1.3	Sepiolita	101
4.1.4	Ácido poliláctico	104
4.2	NANOCOMPOSITES	111
4.2.1	Fabricación de los nanocomposites	111
4.2.2	Fabricación de los diferentes tipos de probetas	121
4.2.3	Aditivos para soldadura láser	124
4.3	MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	127
4.3.1	Soldadura	128
4.3.2	Comportamiento mecánico	133
4.3.2.1	Ensayo de tracción	133
4.3.2.2	Ensayo de resistencia al impacto Charpy	138
4.3.2.3	Ensayo de resistencia a la cizalladura	141
4.3.2.4	Ensayo de despegado	146
4.3.3	Comportamiento térmico	148
4.3.3.1	Calorimetría diferencial de barrido	148
4.3.3.2	Determinación de la temperatura HDT	156
4.3.3.3	Determinación de la temperatura Vicat	160
4.3.4	Comportamiento reológico	161

4.3.5	Microscopía electrónica de barrido	165
4.3.6	Espectrometría FT-IR	173
4.3.7	Análisis cristalográfico	177
5.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS	181
5.1	INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y CRISTALOGRAFICAS DE LOS NANOCOMPOSITES PA6-SEPIOLITA	183
5.1.1	Comportamiento mecánico	183
5.1.1.1	Ensayo de tracción	183
5.1.1.2	Ensayo de resistencia al impacto Charpy	196
5.1.2	Microscopía electrónica de barrido	201
5.1.3	Comportamiento térmico	207
5.1.3.1	Ensayos HDT	207
5.1.3.2	Ensayos Vicat	212
5.1.3.3	Calorimetría diferencial de barrido	217
5.1.4	Difracción de rayos X bidimensional	222
5.2.	ESTUDIO DE MATERIALES PARA SOLDADURA Y PARÁMETROS DE SOLDADURA	229
5.2.1	Adecuación de los materiales al proceso de soldadura	229
5.2.2	Caracterización de los materiales a soldar	237
5.2.3	Determinación de las condiciones de soldadura	243

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLDADURAS DE LOS SISTEMAS PLA/PA6	251
5.3.1 Propiedades mecánicas	251
5.3.1.1 Ensayos de resistencia a la cizalladura	251
5.3.1.2 Ensayos de despegado	253
5.3.2 Microscopía electrónica de barrido	256
5.3.3 Espectrometría FT–IR	263
5.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLDADURAS DE LOS SISTEMAS PLA/PA66	267
5.4.1 Propiedades mecánicas	267
5.4.1.1 Ensayos de resistencia a la cizalladura	267
5.4.1.2 Ensayos de despegado	270
5.4.2 Microscopía electrónica de barrido	272
5.4.3 Espectrometría FT–IR	279
5.5. COMPARATIVA DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS PLA/PA6 Y LOS SISTEMAS PLA/PA66	283
6. CONCLUSIONES	287
7. PROYECCIONES FUTURAS	293
8. BIBLIOGRAFÍA	299
ANEXO	333

AGRADECIMIENTOS

A mis padres

Ahora, cuando ultimo los detalles de esta Tesis Doctoral y vuelvo la vista atrás, lo primero que se me viene a la cabeza son todas aquellas personas que de alguna u otra manera han contribuido también a mi éxito. Ha sido un camino duro, con muchas dificultades, pero a pesar de ello, he tenido la suerte de contar, en todo momento, con personas que han caminado conmigo haciendo el sendero mucho más llevadero y proporcionándome el aliento que, en muchas ocasiones, me faltaba para continuar. A todas y cada una de estas personas me gustaría decirles GRACIAS, gracias por animarme, por soportarme, por comprenderme, por entenderme, por creer en mí, incluso cuando yo no lo hacía y por tantas y tantas cosas. En realidad, este trabajo también es en parte vuestro porque verdaderamente sin vosotros su realización no hubiese sido posible y considero imprescindible dedicar este apartado a agradeceros todo lo que habéis hecho por mí.

En primer lugar, quisiera agradecer hoy y siempre a mis padres, Asunción y José Luis, por haberme inculcado su carácter perseverante y su respeto y amor por el trabajo. Sin la más mínima duda estas facultades han sido las que han determinado que haya podido superarme cada día para poder completar este trabajo. Nunca jamás podré agradeceros lo suficiente todos los sacrificios que habéis hecho para poner a mi disposición todo lo necesario para formarme académica, profesional y personalmente. MIL GRACIAS de corazón, todo lo que soy os lo debo a vosotros.

A Laura, por tu infinita paciencia, comprensión, generosidad, capacidad de darme aliento cuando más lo he necesitado y convertir mis dificultades en las tuyas, haciéndolas más llevaderas.

A mis hermanos, José Luis y Juan Carlos, porque siempre puedo contar con vosotros, y el resto de mi familia, porque sé cuanto confiáis en mí y lo mucho que me queréis.

A mis amigos, especialmente a Manu, por vuestro apoyo incondicional y haberme soportado en las circunstancias más difíciles.

A los departamentos de Geología y de Ingeniería Química Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén, gracias por acogerme, poner a mi disposición los medios necesarios y permitirme disfrutar de esta aventura que ha sido mi Tesis Doctoral.

Al personal del Centro de Investigación Científico Técnica y de la Escuela de Doctorado de la Universidad de Jaén y al personal del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

A Andaltec, por permitirme utilizar sus instalaciones, y a todos y cada uno de sus trabajadores, en especial a Gabriel Morales, Justo Mercado, José Ángel Moya, Jesús Castillo, Rami Boutassghount, David Requena y María Dolores Ramírez por convertir el ir a trabajar en todo un placer y no haber dudado en ofrecerme su ayuda en cualquier momento que la he necesitado.

Por supuesto, me gustaría hacer una mención especial a mis directoras, la Dra. África Yebra Rodríguez y la Dra. María Dolores La Rubia García, por su paciencia, su apoyo, su dedicación y cariño. Muchas gracias por todo lo que me habéis enseñado y os queda por enseñarme y brindarme la oportunidad de trabajar con vosotras. GRACIAS POR TODO.

Por último, agradezco la financiación de esta Tesis Doctoral a Andaltec y los Grupos de Investigación de la Junta de Andalucía "Procesos y Recursos Geológicos, RNM-325" y "Bioprocesos, TEP-138".

A todos los que me habéis acompañado en el camino, una vez más, GRACIAS. Espero que todos os sintáis parte del trabajo que a continuación se presenta.

Se apaga el carrusel, se apaga el carrusel.

Deséame suerte.

Soy lo que ves, solo el principio.

Guardo en la manga el as que encontré.

Días de miel, tardes que alumbran.

Tengo las riendas de un nuevo corcel.

VETUSTA MORLA

1. RESUMEN

Algunos sectores tan importantes como la automoción, la aeronáutica y el embalaje están empleando cada vez más nanocomposites poliméricos reforzados con fases inorgánicas (minerales de la arcilla, entre otros). Por ello, el desarrollo de nanocomposites de propiedades mejoradas basados en matrices poliméricas, viables y cuyos métodos de fabricación y transformación sean conocidos presenta un gran interés desde el punto de vista científico e industrial.

En el actual contexto del desarrollo de productos en el que se trabaja con volúmenes físicos cada vez más reducidos, surge la necesidad de nuevas tecnologías de unión que sean fiables. La soldadura láser de plásticos es una tecnología avanzada de unión de elementos fabricados a partir de material polimérico por medio de un haz enfocado de radiación láser. Esta tecnología ha emergido en los últimos años como consecuencia de una serie de ventajas especiales con respecto a los procesos de soldadura tradicionales, que han dado lugar a un crecimiento importante del número de aplicaciones industriales de la misma. Como consecuencia de la irrupción de los composites poliméricos estas tecnologías de fabricación de productos plásticos se están viendo obligadas a adaptarse a la implantación de estos nuevos materiales. La bibliografía relacionada con los procesos de soldadura de los composites poliméricos es en general muy reducida, concretamente en el caso de los nanocomposites poliméricos es todavía escasa.

Esta Tesis Doctoral se centra en los nanocomposites polímero–arcilla, constituidos principalmente por una matriz polimérica de poliamida (PA6 o PA66) y una fracción nanométrica de naturaleza arcillosa, sepiolita organofilizada. En la investigación realizada cabría diferenciar dos partes, la primera se ha centrado en la determinación de las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y cristalográficas de los nanocomposites PA6–sepiolita. Para ello, se han fabricado

los nanocomposites de PA6 con diferentes porcentajes de sepiolita (1, 3, 5, 7 y 9% en peso) por la tecnología de mezclado en fundido en extrusora de doble husillo co-rotante. También, se procesaron en la extrusora las PA6 pura para poder establecer comparativas más fiables. Posteriormente, cada uno de los materiales anteriores fueron procesados mediante la tecnología de moldeo por inyección para llevar a cabo la fabricación de los diferentes tipos de probetas necesarias para realizar la caracterización de los materiales.

El análisis de los resultados de la caracterización de los nanocomposites de base PA6 reveló que a medida que aumenta el porcentaje de sepiolita en la muestra el comportamiento del material va cambiando de dúctil a frágil, se incrementa significativamente la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad del material y la temperatura de deflexión bajo carga, disminuyendo, sin embargo la resistencia al impacto. Por otra parte, la cristalinidad y la temperatura de cristalización disminuyen ligeramente conforme el contenido de refuerzo es mayor. La adición de sepiolita como refuerzo, mejora la orientación de los cristales de la matriz polimérica de PA6 sin favorecer la nucleación de nuevos cristales. Los resultados obtenidos sugieren que las partículas fibrosas de sepiolita se disponen perpendicularmente entre las lamelas de PA6 sin afectar a las cadenas poliméricas, pero al mismo tiempo impiden su movimiento.

La segunda parte de la Tesis Doctoral se ha centrado en la utilización de la tecnología de soldadura láser para llevar a cabo la unión nanocomposites poliamida-sepiolita con otros plásticos. Se seleccionó el ácido poliláctico (PLA) por ser un polímero biodegradable (actualmente el biopolímero biodegradable más reconocido), compostable, sintetizable a partir de fuentes renovables y cada vez más demandado para multitud de aplicaciones de carácter duradero en numerosos sectores. Teniendo en cuenta, por una parte, el amplio rango de

potenciales aplicaciones del PLA y los nanocomposites PA–arcilla y, por otra parte, la escasa información disponible en bibliografía relacionada con la soldadura láser de ambos tipos de materiales, se consideró de gran interés estudiar la soldabilidad de los materiales, ajustar los parámetros del proceso, desarrollar la soldadura y caracterizarla desde el punto de vista mecánico, químico y morfológico.

Se realizaron las pruebas de soldadura, que confirmaron que la soldadura láser de PLA con los nanocomposites de PA reforzada no es posible llevarla a cabo sin añadir a la matriz de poliamida un porcentaje adecuado de un aditivo con buenas propiedades absorbentes de la radiación emitida por la fuente láser. Por este motivo, se realizó un abanico de pruebas con el objetivo de seleccionar el aditivo absorbente y el porcentaje del mismo. El análisis de sus propiedades ópticas reveló que la adición del aditivo absorbente aumenta radicalmente las propiedades de absorción de radiación de los materiales, hasta el punto de permitir la ejecución de la soldadura láser por el mecanismo de transmisión en todos los casos, y que el incremento del porcentaje de sepiolita disminuye ligeramente la eficiencia de la absorción de radiación como consecuencia de los fenómenos de “scattering”. Las pruebas de soldadura permitieron determinar los parámetros más adecuados para llevar a cabo la soldadura de, por una parte, el PLA y los nanocomposites de PA6–sepiolita, y por otro, el PLA y los nanocomposites de PA66–sepiolita.

Las uniones definitivas fueron caracterizadas en términos de propiedades mecánicas y morfología. Los resultados de las caracterizaciones mecánicas revelaron, para los dos sistemas estudiados (PLA/PA6–sepiolita y PLA/PA66–sepiolita), la existencia de efectos contrapuestos que definen la influencia del porcentaje de sepiolita en las soldaduras. Por una parte, como consecuencia del

incremento del porcentaje de sepiolita se produce la mejora de las propiedades mecánicas propias del nanocomposite, lo cual favorece directamente la resistencia de la unión. Por otra parte, el incremento del porcentaje de sepiolita provoca una disminución de la eficiencia de la absorción de radiación por el fenómeno de "scattering" y reduce la movilidad de las cadenas del polímero (puesto que las fibras se disponen perpendicularmente a las lamelas). Todo ello sin alterar de manera significativa la temperatura de fusión, conductividad térmica y capacidad calorífica del nanocomposite. Como resultado se obtiene una tendencia en la que las mejores propiedades de soldadura se observan en aquellas uniones donde los porcentajes de sepiolita implicados son los más elevados (9%) y los peores resultados se obtienen para porcentajes de sepiolita bajos (1%–3%). Las imágenes de SEM y los resultados de los análisis de FT–IR muestran, en los dos sistemas estudiados, que la soldadura entre los materiales se produce por interpenetración de un material en otro sin que exista una mezcla de los materiales en estado fundido.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 NANOCOMPOSITE POLÍMERO-ARCILLA

2.1.1 Definición

Los nanocomposites polímero–arcilla son un tipo concreto de material compuesto, constituido principalmente por una fracción polimérica y una fracción de naturaleza arcillosa que se organizan de una manera concreta para alcanzar el estatus de nanocomposite.

Un material compuesto puede ser definido como un sólido resultante de la combinación de dos o más materiales simples que son físicamente distintos, fácilmente distinguidos mediante microscopía, y que desarrollan una fase continua (polímero, metal, cerámica, etc.), y una fase dispersa (fibras de vidrio, partículas de carbono, polvo de sílice, arcillas minerales, etc.) diseminada de manera controlada para alcanzar unas propiedades óptimas que resultan ser esencialmente diferentes a las que presentan los componentes individuales.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada define un material compuesto como *"un material multicomponente que consta de múltiples fases diferentes (ninguna de ellas gaseosa) donde al menos un tipo de fase es una fase continua"*. Este mismo organismo también define un nanocomposite como *"un material compuesto en el cual al menos una de las fases tiene como mínimo una dimensión del orden de nanómetros"* (Chen *et al.*, 2007).

Los nanocomposites son usualmente clasificados en tres grupos (Figura 2.1–1) según el número de dimensiones en la escala nanométrica, concretamente entre 1 y 100 nm, que presentan las nanopartículas que constituyen la fase dispersa (Ke y Stroeve, 2005; Müller *et al.*, 2017):

- 1ND. Las nanopartículas presentan una única dimensión nanométrica y morfología fibrosa.
- 2ND. Las nanopartículas presentan dos dimensiones en la escala nanométrica y morfología laminar.
- 3ND. Las nanopartículas presentan las tres dimensiones en la escala nanométrica y morfología esférica.




Tamaño/dimensionalidad	Esquema	Ejemplos
$a, b, c: 1-100nm$ 3ND		Partículas de sílice Carbono Fullerenos Alófanos
$a, b: 1-100nm$ $c > 100nm$ 2ND		Esmectitas Caolinitas Hidróxidos de doble capa
$a: 1-100nm$ $b, c > 100nm$ 1ND		Nanocables (hilos metálicos) Nanofibras (sepiolita) Nanotubos (carbono)

Figura 2.1–1. Definición de dimensionalidad en partículas finas usadas como nanorrelleno en nanocomposites (modificada de Ruiz-Hitzky y Meerbeek, 2006).

Es importante destacar que no pueden ser considerados como nanocomposites aquellos casos de material compuesto en los que las nanopartículas se encuentran formando aglomerados de dimensiones del orden de micrómetros o superior en el interior de la matriz (de Paiva *et al.*, 2008). Como consecuencia de dicha disposición espacial, la interacción entre las fases deja de tener lugar a nivel molecular y se considera que éstas se encuentran separadas. Este hecho queda reflejado finalmente en las propiedades de estos materiales, denominados microcomposites, las cuales resultan ser muy diferentes de las propiedades de los nanocomposites (LeBaron *et al.*, 1999).

Los materiales compuestos polímero–arcilla basados en silicatos estratificados pueden ser clasificados dentro de tres tipos dependiendo de la extensión de la separación entre las láminas de silicato: materiales compuestos convencionales, nanocomposites intercalados y nanocomposites exfoliados (Figura 2.1–2).

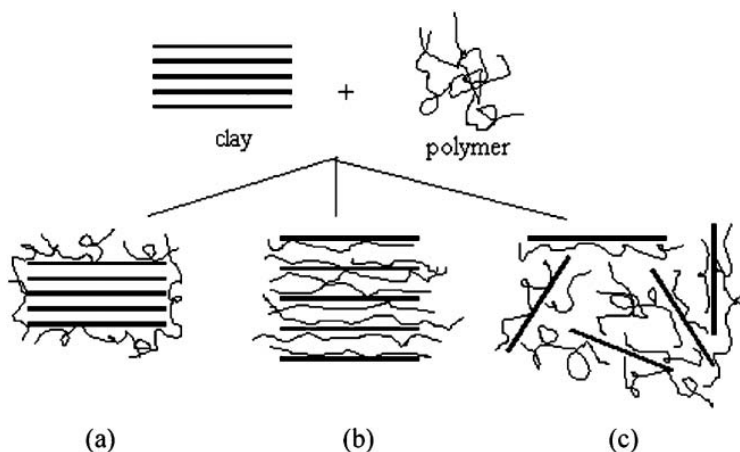


Figura 2.1–2. Diferentes tipos de materiales compuestos: (a) material compuesto convencional; (b) nanocomposite intercalado; y (c) nanocomposite exfoliado (Chen et al., 2007).

La distancia entre el plano de una lámina de silicato y el correspondiente plano de la siguiente lámina de silicato en el material compuesto polímero-arcilla está definida como espacio basal. Si el polímero utilizado en el material compuesto no se dispone entre dos láminas de silicato consecutivas, el material compuesto se considera “convencional”. Si una especie orgánica penetra dentro del espacio basal causando un incremento en dicho espacio pero manteniéndose las láminas de silicato apiladas, el material compuesto se considera “intercalado”. Si la especie orgánica penetra dentro del material y las laminas de arcilla son forzadas a mantenerse separadas para crear una matriz desordenada, el material compuesto se considera “exfoliado”. La interacción entre fases que se produce en

los materiales compuestos intercalados y los materiales compuestos exfoliados se traduce en la formación de una especie de sistema reticulado que presenta mejores propiedades mecánicas (de Paiva *et al.*, 2008; Yebra–Rodríguez *et al.*, 2009a; Alix *et al.*, 2012). En el caso concreto de los nanocomposites exfoliados, su distribución hace que el área superficial disponible para que se lleve a cabo la interacción entre las dos fases sea mucho mayor que en el caso de los nanocomposites intercalados, siendo más óptima la transferencia de esfuerzos desde la matriz al nanorelleno y dando lugar a propiedades mecánicas superiores.

La dispersión de un nanomaterial en una matriz suele caracterizarse principalmente a través del uso de la microscopía electrónica y la difracción de rayos X (Müller *et al.*, 2017). Sin embargo, es necesario tener en cuenta que el valor de la distancia interbasal es un indicativo de que la materia orgánica ha hinchado la arcilla, pero no es indicativo de la cantidad de materia intercalada o la extensión de la exfoliación parcial que podría haber acompañado este cambio. No obstante, para algunos autores (Pinnavaia *et al.*, 2000; Tolle *et al.*, 2002) un material compuesto cuyo espacio interbasal es superior a 10 nm, espacio que no puede ser determinado por un difractómetro de rayos X, es considerado como exfoliado. La microscopía electrónica suele mostrar que la mayoría de los nanocomposites son tanto intercalados como exfoliados, lo cual no es fácilmente deducible mediante difracción de rayos X. Este hecho pone de manifiesto que normalmente es difícil alcanzar una completa exfoliación y ello puede deberse a que el método de preparación no permita el suficiente tiempo de contacto para la completa penetración y absorción de las cadenas de polímero en los espacios interlaminares o que la dispersión de las nanopartículas haya sido insuficiente (Pinnavaia *et al.*, 2000).

2.1.2 Historia de los nanocomposites

El desarrollo de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos ha venido teniendo especial interés desde hace dos décadas. Esto está certificado por el crecimiento en el número de libros, simposios y revistas especializadas relacionados con este tema, lo cual ha ocurrido paralelamente a la intensiva actividad investigadora a escala nanométrica de especies orgánicas de diversas funcionalidad con sustancias inorgánicas, generalmente basadas en sílice o silicatos.

La aplicación de los conceptos de ingeniería molecular ha permitido la obtención de nuevos materiales con un amplio rango de propiedades predeterminadas (Ruiz-Hitzky, 1988). Dentro de la vasta colección de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos, los nanocomposites son un emergente grupo que recibe una gran atención debido principalmente a la aparición de nuevos nanomateriales y a las excepcionales propiedades alcanzadas mediante la adición de solo un bajo porcentaje de nanopartículas al polímero bruto (Ruiz-Hitzky, 2003, 2004; Hatzigrigoriou *et al.*, 2011; Hasanzadeh *et al.*, 2017; Mohd-Zaini *et al.*, 2017). Investigaciones realizadas anteriormente, han demostrado que las propiedades de los nanocomposites poliméricos mejoran a medida que la cantidad de nanorefuerzo aumenta hasta alcanzar el umbral del 10% en peso, por encima del cual se observa un cambio de tendencia en detrimento de las propiedades del material (Hatzigrigoriou *et al.*, 2011). Cuando los nanocomposites son adecuadamente fabricados las mejoras que se consiguen en el módulo de elasticidad del material por la adición de 3–4% en peso de nanopartículas son similares a las que se obtienen utilizando un 40% en peso de un relleno mineral estándar o un 10–15% en peso de fibra de vidrio y además de menor densidad (Njuguna *et al.*, 2015).

Dentro de la gran variedad de nanocomposites poliméricos, aquellos fabricados a partir de nanoarcilla como refuerzo se sitúan entre los más estudiados a nivel científico (Müller *et al.*, 2017). El primer caso exitoso de material híbrido polímero-arcilla fue la obtención de una PA6 reforzada con arcilla que presentaba unas láminas de aluminosilicatos exfoliadas de 1 nm de espesor. Su desarrollo fue llevado a cabo por los laboratorios centrales de investigación y desarrollo de la empresa automovilística Toyota en 1986 (Okada *et al.*, 1987; Kawasumi, 2003; Okada y Usuki, 2006) y supuso una auténtica revolución en la industria del automóvil. Los resultados de las investigaciones demostraron claramente una mejora significativa en una amplia gama de propiedades físico-mecánicas sobre el polímero de base, gracias a la introducción de nanoarcillas como refuerzo (Okada y Usuki, 1995; Yano *et al.*, 1991). Como consecuencia de ello, el equipo de investigación de Toyota estudió otros tipos de nanocomposites de arcilla basados en otros polímeros diferentes tales como poliestireno, acrílicos, poliimidias, resinas epoxi y elastómeros, utilizando un enfoque similar (Kurauchi *et al.*, 1991; Yano *et al.*, 1997; Gao, 2004; Edser, 2002; Cox *et al.*, 2004).

La primera aplicación comercial de estos materiales tuvo lugar en 1991, cuando se introdujo el nanocomposite PA6–arcilla como componente de las correas de distribución en el motor del modelo Toyota Camry. Poco tiempo después, otras compañías relacionadas con la automoción comenzaron a utilizar nanocomposites en los componentes necesarios para la fabricación de sus vehículos. Casi al mismo tiempo que Toyota, la compañía japonesa Unitika Co. introdujo nanocomposites de PA6 en la fabricación de las tapas de los motores Mitsubishi GDI3 por la tecnología de moldeo por inyección, alcanzando una reducción de peso del 20% y un excelente acabado superficial de la pieza.

En 2002, General Motors sacó al mercado, en colaboración con LyondellBasell Industries, un componente fabricado en poliolefina reforzada con un 3% de nanoarcillas para los motores de GM's Safari y Chevrolet Astro, y más adelante introdujo estos materiales en las puertas del vehículo Chevrolet Impalas. En general, la comercialización en el sector de la automoción de productos fabricados a partir de nanocomposites polímero–arcilla transcurrió según se muestra en el cronograma de la Figura 2.1–3.

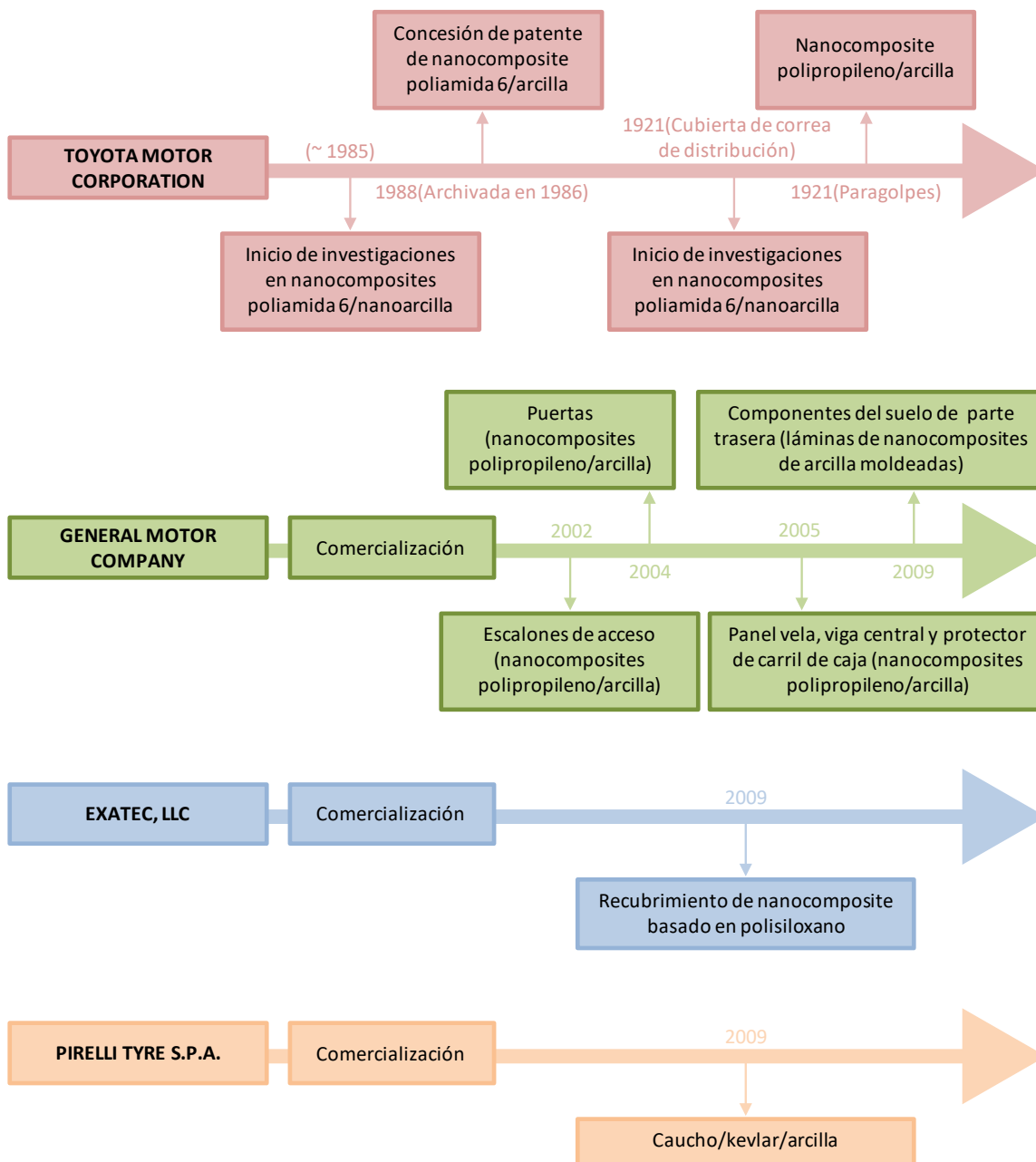


Figura 2.1–3. Evolución temporal de la comercialización de productos de automoción fabricados utilizando nanocompositos polímero–arcilla. Fuente: modificada de <http://nanowerk.com/>.

En la Tabla 2.1-1, se muestran algunos ejemplos de nanocomposites comercialmente disponibles, sus características y aplicaciones en el sector de la automoción:

Tabla 2.1-1. Nanocomposites comercialmente disponibles y con aplicaciones en el sector de la automoción (Fuente: <http://nanowerk.com/>).

Producto Comercial	Característica destacable	Aplicación final	Empresa comercializadora
Nanocomposites de poliolefinas	Dos veces más barato que nanocomposites de nylon, no necesitan secado, mayor rigidez y resistencia, menor peso y fragilidad, mejora en la reciclabilidad, mayor retardancia de llama, mejora de la resistencia y rigidez a altas temperaturas, alta resistencia al impacto	Estribos, cuadros eléctricos pesados, marcos de puertas, asientos traseros, raíles, puente central, salpicadero, tapa del balancín, revestimiento lateral, rejillas, persianas, panel de instrumentos, paneles verticales y horizontales, panel de cierre, guardabarros	LyondellBasell, Ube Industries, Ltd.
Nanocomposites de nylon	Mejor resistencia mecánica, menor distorsión a altas temperaturas, mejora de propiedades barrera	Carcasa de correa de transmisión, cubierta motor, conducto de combustible, manguera y válvula de carburante, depósito de combustible	RTP Company, Ube Industries, Ltd., Unitika Ltd., Nylon Corporations of America (NYCOA, SABIC Innovation Plastics Pvt. Ltd.
Nanocomposites elastoméricos (EPDM / caucho natural /arcilla)	Mayor durabilidad, reducción de peso, reducida resistencia a la rodadura, fácil procesabilidad, recubrimiento con excelentes propiedades barrera	Neumáticos	Yokohama Tyre Corp., Pirelli S.p.A, The Goodyear Tire & Rubber Co., Continental AG, InMat Inc.

Aunque ciertamente el sector automovilístico ha sido clave para la evolución de los nanocomposites polímero–arcilla, su desarrollo no solo ha tenido lugar en este ámbito. También, se han llevado a cabo múltiples investigaciones centradas en el desarrollo e implementación de estos materiales en los procesos productivos de otros muchos sectores industriales, como por ejemplo, el sector

aeronáutico (Balakrishnan y Raghavan, 2003; Zeng *et al.*, 2005), ingeniería civil (Gao *et al.*, 2005; Hackman y Hollaway, 2006), electricidad y electrónica (Gilman *et al.*, 1997; Gilman, 1999; Hong *et al.*, 2005), envases y embalajes (Kojima *et al.*, 1993; Xiao *et al.*, 2004; Rhim *et al.*, 2013; Müller *et al.*, 2017) y textil (Joshi *et al.*, 2005).

Actualmente, existen un notable número de casas comerciales que suministran nanocomposites con aplicaciones en estos sectores anteriormente mencionados (Tabla 2.1-2) y que especifican claramente el fin último del material, puesto que en la mayor parte de estos casos se pretende abordar una aplicación en concreto (Kang *et al.*, 2007; Pavlidou y Papaspyrides, 2008).

A principios de 2012, las nanoarcillas se situaban como el aditivo comercial más utilizado para la preparación de nanocomposites, representando casi el 80% del volumen consumido. La mayor demanda de nanoarcilla es propiciada, principalmente, por la necesidad de satisfacer las expectativas de costos de los compradores, ya que las nanoarcillas resultaban más baratas (6\$/kg – 8\$/kg) frente a los nanotubos de carbono (20\$/kg) (fuente: <http://nanowerk.com/>). Actualmente, los nanotubos de carbono se utilizan cada vez más y van ganando terreno como consecuencia de los progresos realizados en la relación coste/rendimiento y a sus características de procesado.

Tabla 2.1–2. Selección de algunos nanocomposites polímero – arcilla comercializados actualmente (modificada de Pavlidou y Paspaspyrides, 2008).

Producto comercial	Característica destacable	Aplicación final	Empresa comercializadora
Nanocomposites de nylon	Mejora de resistencia mecánica y modulo de elasticidad, menor distorsión a altas temperatura; propiedades barrera	Automoción (cubierta de correa de transmisión, cubierta motor, manguera de combustible), embalajes y envases (cosméticos, comida, dispositivos médicos y electrónicos)	Bayer, Honeywell Polymer, RTP Company, Toyota Motors, Ube, Unitika
Nanocomposites de poliolefinas	Menor peso y fragilidad, mayor resistencia y rigidez, mayor retardancia de llama, mayor facilidad de reciclaje	Automoción, electricidad	Basell, Blackhawk Automotive Plastics, General Motors, Gitto Global Corporation, Southern Clay Products
M9TM	Excelentes propiedades barrera	Botellas de cerveza y zumo, contenedores de film multicapa	Mitsubishi Gas Chemical Company
Durethan KU2-2601 (nylon 6)	Duplicación en la rigidez, alto brillo y transparencia, menor velocidad de transmisión de oxígeno, mejora de las propiedades barrera	Film con propiedades barrera, revestimiento de papel	Bayer
Aegis™ NC (nylon 6/barrier nylon)	Duplicación en la rigidez, menor distorsión a altas temperatura; mejora de la transparencia	Films y botellas con ciertas propiedades barrera	Honeywell Polymer
Aegis™ OX	Menor velocidad de transmisión de oxígeno, mejora de la transparencia	Films y botellas con excelentes propiedades barrera	Honeywell Polymer
SETTM nanocomposite nylon 12	Mejora en la rigidez, permeabilidad, transparencia y reciclabilidad, mayor retardancia de llama	Ejes de catéter y catéteres de balón, tubos, films y barreras, artículos flexibles	Foster Corporation
Forte™ nanocomposite	Mejora de la resistencia a mayores temperaturas, mayor rigidez, alta resistencia al impacto	Automoción, mobiliario, electrodomésticos	Noble Polymer

2.1.3 Matrices

En general, casi la totalidad de los polímeros que existen actualmente en el mercado son seleccionables como matriz de un nanocomposite polímero-arcilla. Se exponen a continuación las matrices que han sido más estudiadas y utilizadas en los nanocomposites polímero-arcilla comerciales.

a) Poliamida (PA)

Se trata de la matriz pionera en la fabricación de los nanocomposites. Dentro del grupo de las poliamidas se han utilizado sobre todo la poliamida 6 (PA6) y la poliamida 66 (PA66), que por otra parte constituyen las matrices que se van a utilizar en esta Tesis Doctoral. Son polímeros que tradicionalmente se han utilizados para aplicaciones técnicas en el sector de la automoción y cada vez más en el aeronáutico, reforzados con fibra de vidrio corta y larga.

Las excelentes propiedades que ofrecen los nanocomposites polímero-arcilla convierten a estos materiales en una alternativa real a la poliamida reforzada tradicional (Kohan, 1973; Okada *et al.*, 1987). Algunas de las propiedades mejoradas que se consiguen son: una mayor resistencia mecánica y resistencia a altas temperaturas, propiedades barrera, reducción de peso y retardancia de llama, lo que permite además su aplicación en otros sectores como el de fabricación de dispositivos electrónicos y el envasado (Okada y Usuki, 2006).

b) Poliolefinas

Fundamentalmente son aquellas matrices constituidas por polietileno (PE) y polipropileno (PP). El polipropileno es un material ampliamente utilizado en automoción para la fabricación de elementos con menos prestaciones técnicas

(zócalos, manivelas, paragolpes,...). El polietileno se utiliza más comúnmente en aplicaciones donde los requerimientos técnicos son mucho menores que en la automoción, como por ejemplo agricultura (films, cubiertas, tuberías,...) y juguetería.

El principal problema que presenta la fabricación de estos nanocomposites es la dificultad de conseguir una correcta exfoliación, debido fundamentalmente al carácter hidrofóbico de ambas matrices. Ello origina que sea necesario un intermediario adicional que actúe como medio de unión o "binder" entre ambas fases (Hasegawa *et al.*, 1998).

c) Poliestireno (PS)

Se trata de una matriz considerada fisiológicamente inerte y sus usos incluyen mayoritariamente el embalaje, juguetes, menaje de cocina, utensilios médicos, etc. Al igual que en el caso de las poliolefinas presenta problemas de exfoliación que exigen la utilización de intermediarios. Se han obtenido mejoras notables en el módulo de elasticidad como consecuencia de la adición de nanoarcillas a estas matrices (Fu y Qutubuddin, 2000).

d) Poliimida (PI)

Este polímero se caracteriza por su excelente estabilidad termooxidativa. Esta característica, hace que el material sea excelente para aplicaciones en condiciones de alta temperatura, pero es la responsable de su difícil procesamiento. Diversos estudios indican que en los sistemas poliimida-arcilla, la exfoliación de las nanopartículas es relativamente sencilla de conseguir operando en las condiciones adecuadas (Okada y Usuki, 2006) y que se pueden conseguir materiales con excelentes propiedades barrera con aplicaciones en el sector del

envasado (Yano *et al.*, 1997).

e) Polimetilmetacrilato (PMMA)

Esta matriz es probablemente el polímero más interesante de la serie de los metacrilatos por su excelente combinación de propiedades ópticas, mecánicas y térmicas. Se han obtenido mejoras del módulo de elasticidad significativas pero también importantes dificultades para conseguir una correcta exfoliación de las nanopartículas (Okamoto *et al.*, 2000).

f) Ácido poliláctico (PLA)

Es un polímero biodegradable que se obtiene a partir de recursos renovables como por ejemplo el maíz, la remolacha y otras fuentes ricas en almidón. Presenta una serie de características que le permiten ofrecer unas prestaciones similares a las de los termoplásticos derivados del petróleo en muchas aplicaciones. Es uno de los bioplásticos con más presencia en el mercado, principalmente en el sector de los envases y la impresión 3D. La dispersión de las nanopartículas en esta matriz presenta ciertas dificultades aunque se han conseguido notables mejoras en las propiedades mecánicas y las propiedades barrera sin variaciones significativas en su transparencia (Fukushima *et al.*, 2012).

g) Otros termoplásticos

Muchos otros termoplásticos como por ejemplo el policloruro de vinilo (PVC), polietilentereftalato (PET) o policarbonato (PC), han sido también estudiados pero en menor medida, principalmente debido a que no se alcanzaban las propiedades esperadas o bien por la dificultad de su procesado (Huang *et al.*, 2000; Wan *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2003; Okada y Usuki,

2006).

h) Elastómeros

Con este tipo de matrices también se han llevado a cabo numerosos desarrollos que han dado lugar a productos que actualmente encuentran una gran aceptación en el mercado. Un claro ejemplo son los nanocomposites elastoméricos de etileno-polipropileno-dieno tipo M (EPDM) y arcilla, que han sido utilizados con éxito en la fabricación de neumáticos obteniéndose un producto final de mayor durabilidad, más ligero, reducida resistencia a la rodadura y más fácilmente procesable (Wu *et al.*, 2001). Algunas de las empresas de neumáticos que utilizan estos materiales son Yokohama Tyre Corp., Pirelli S.p.A, The Goodyear Tire & Rubber Co., Continental AG e InMat Inc.

i) Resinas fenólicas

Las resinas fenólicas son resinas sintéticas termoestables que se obtienen a partir de la reacción entre precursores de tipo fenólico y tipo aldehído. Las aplicaciones de las resinas fenólicas se encuentran principalmente en productos laminados y moldeados. La introducción de nanoarcillas en este tipo de matrices requiere la modificación química de la superficie de las primeras y de esta forma se mejora la estabilidad estructural del material (Choi *et al.*, 2000).

j) Resinas epoxi

Las resinas epoxi son otro tipo de resina sintética termoestable que se obtiene principalmente a partir de la reacción entre precursores de tipo epoxi y tipo dialcohol. Sus principales aplicaciones son como adhesivo y material de recubrimiento, siendo consideradas sus características como recubrimiento casi insuperables. Mediante la adición de nanoarcillas modificadas, se han conseguido

incrementos en la temperatura de flexión bajo carga (HDT) y la resistencia a la llama (Brown *et al.*, 2000).

k) Hidrogeles

Los hidrogeles son un tipo específico de gel que se caracterizan principalmente por su excelente capacidad para absorber agua. Estructuralmente están constituidos por una red polimérica tridimensional flexible que le permite admitir cambios de volumen y cambios de color con facilidad en función de las condiciones y estímulos del exterior (De Rossi *et al.*, 1991; Okada y Usuki, 2006). La adición de nanopartículas proporciona al material las propiedades necesarias para dar lugar al fenómeno de microexpansión conocido por su término en inglés “elongation–recovery”, muy interesante desde el punto de vista médico (Okada y Usuki, 2006).

l) Cristales líquidos

El cristal líquido es un tipo especial de estado de agregación de la materia que presenta propiedades tanto de la fase líquida como de la fase sólida. Esto se traduce en que, dependiendo de la clase de cristal líquido, las moléculas de una matriz de este tipo pueden tener libertad de desplazamiento en un plano pero no entre planos. El principal objetivo de la síntesis de nanocomposites de cristal líquido es obtener materiales con efecto memoria (Okada y Usuki, 2006).

2.1.4 Arcillas como material de refuerzo

El término arcilla define un material natural compuesto fundamentalmente por minerales de tamaño de grano fino (inferior a 2 μm), generalmente plástico, con un contenido de agua apropiado, y que se endurece sometido a secado o calor. Igualmente, el término “mineral de la arcilla” define todos aquellos

filosilicatos y minerales que otorgan plasticidad a una mezcla arcillosa (Guggenheim y Martin, 1995). Las propiedades de los minerales de la arcilla dependen de su tamaño de grano y de su estructura (Galán–Huertos, 1990a; Grim, 1968).

La estructura de las arcillas está basada en la disposición de los grupos $(\text{SiO})_4^{4-}$ que presenta una configuración espacial tetraédrica. Estos grupos se organizan en el espacio compartiendo tres de sus cuatro átomos de oxígeno con los tetraedros adyacentes generando una malla de hexaedros en el plano que finalmente forman una capa de formulación $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ y extensión infinita. Esta capa constituye la unidad fundamental de la estructura de los filosilicatos. El apilamiento de las capas para generar láminas puede darse de dos maneras diferentes y que da lugar a dos tipos de filosilicatos (Galán-Huertos, 1990a): bilaminares o T–O, capa tetraédrica más octaédrica; y trilaminares o T–O–T, una capa octaédrica y dos tetraédricas.

La clasificación de las arcillas industriales se puede establecer de la siguiente manera: arcillas comunes, también denominadas arcillas para la construcción por ser este sector su principal aplicación, y que se componen de dos o más minerales de la arcilla y de diferentes porcentajes de minerales adicionales que no son filosilicatos; arcillas especiales, que a diferencia del grupo anterior están constituidas por un solo tipo de arcilla principalmente.

Las arcillas especiales suponen alrededor del 70% de la facturación total de las arcillas comerciales (Grim, 1968; González–Pradas *et al.*, 1990) a pesar de que su volumen de producción es mucho menor. Se pueden clasificar en bentonitas, sepiolita, paligorskita y caolines y sólo los tres primeros tipos son los que se utilizan como agente reforzante de matrices poliméricas (Okada y Usuki, 2006).

a) Sepiolita y paligorskita

Se trata de arcillas con porcentajes de dichos minerales por encima del 50%. Tanto la sepiolita como la paligorskita presentan hábito fibroso con un área superficial enorme propiciada por el pequeño tamaño de partícula y su elevada porosidad (Galán-Huertos, 1990b). Su utilización como refuerzo de matrices poliméricas está menos desarrollado que para las bentonitas (de Paiva *et al.*, 2008).

b) Bentonitas

Presentan un estructura de tipo laminar y están constituidas principalmente por minerales del grupo de las esmectitas (Doval-Montoya, 1990). De entre todos los tipos de bentonitas, aquellas constituidas fundamentalmente por montmorillonita (mmt) y Na^+ o Ca^{2+} como catión de cambio (para formar Ca-mmt y Na-mmt , respectivamente) son las más empleadas como agente de refuerzo de polímeros, después de ser sometidas a un proceso de organofilización para modificar su estructura química superficial con el fin de hacerlas más compatibles con la matriz (Pavlidou y Papaspyrides, 2008).

Las nanoarcillas actualmente constituyen unas de las nanopartículas comerciales más demandadas por la industria del plástico (Hatzigrigoriou *et al.*, 2011; Hosseinabadi *et al.*, 2016). Más específicamente, la montmorillonita ha sido tradicionalmente considerada como la nanoarcilla comercial más utilizada para aplicaciones relacionadas con los polímeros (Hatzigrigoriou *et al.*, 2011; Mohd-Zaini *et al.*, 2017). Sin embargo, en los últimos años, el interés se ha desplazado a sepiolita debido a las mejores propiedades de sus nanocompuestos resultantes (Mohd-Zaini *et al.*, 2017).

2.1.5 Organofilización de las arcillas

Las arcillas son generalmente por sí mismas incompatibles con las matrices poliméricas debido al carácter hidrofílico de las primeras e hidrofóbico de las segundas. Por ello, se hace necesario modificar las características químicas de la superficie de las nanopartículas para favorecer las interacciones entre ambas fases y conseguir su integración en el polímero (de Paiva *et al.*, 2008; Pavlidou y Papaspyrides, 2008; Mohd-Zaini *et al.*, 2017). El tratamiento mediante el cual se consigue dicha modificación se denomina "organofilización" y consiste en la sustitución de los cationes inorgánicos que se localizan entre las láminas de silicato por cationes orgánicos de cadena larga, dotándolas de mayor afinidad por las cadenas poliméricas de la matriz (de Paiva *et al.*, 2008). Este proceso provoca el incremento del espacio basal haciendo más accesible al polímero el interior de la estructura de la arcilla. En la Figura 2.1–4 se puede ver claramente la modificación que se produce en la estructura de la arcilla como consecuencia del proceso de organofilización.

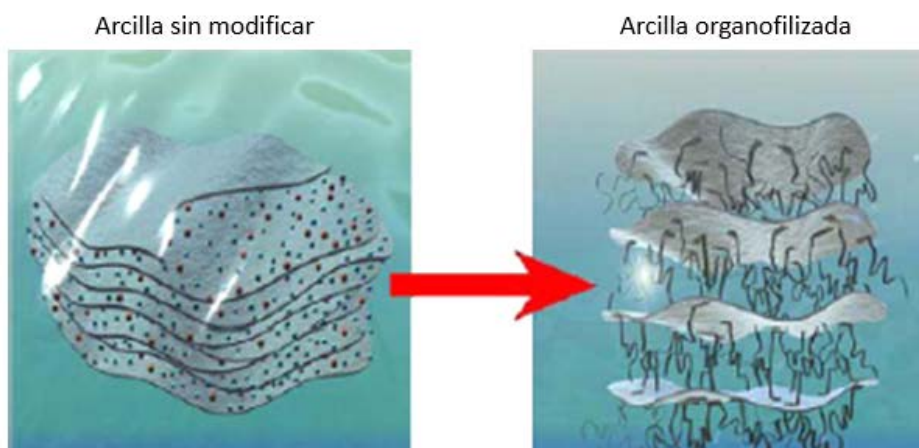


Figura 2.1 – 4. Modificación de la arcilla (Pavlidou y Papaspyrides, 2008).

La afinidad de la arcilla modificada por un polímero concreto dependerá de la molécula orgánica (organofilizador) utilizada para llevar a cabo el proceso. Los organofilizadores más utilizados son sales cuaternarias de amonio, surfactantes no iónicos y determinadas biomoléculas.

En la Tabla 2.1–3 se recogen algunos casos de éxito de arcillas especiales utilizadas como agente de refuerzo en sistemas polímero–arcilla y que actualmente se comercializan. . Además En la tabla se indican una selección de modificadores utilizados en sistemas polímero/arcilla (de Paiva *et al.*, 2008).

Tabla 2.1–3. Selección de arcillas especiales utilizadas para reforzar diferentes matrices poliméricas

Arcilla	Empresa productora	Modificador	Polímero	Referencias
Na-mmt	Kunimine industries	Cloruro de octadecilamonio	PP	Hasegawa <i>et al.</i> , 2000
Na-mmt	Southern Clay	Éteres corona	PS	Yao <i>et al.</i> , 2002
Montmorillonita K–10	Aldrich	Cloruro de dodecilamonio	Resina epoxi	Park <i>et al.</i> , 2002
Na-mmt	Nanocor	Cloruro de decadecilamonio	PET	Sánchez-Solís <i>et al.</i> , 2004
Ca-mmt (Nanjing Tangshan Clay)	Nanjing Tangshan Clay Factory	Cloruro de octadecilamonio	PA6	Shishan <i>et al.</i> , 2004
Na-mmt	Southern Clay	Sal de amonio	PP y PP	Zhang <i>et al.</i> , 2006
Sepiolita	Tolsa	Sal de amonio	PLA	Fukushima <i>et al.</i> , 2012

2.1.6 Métodos de obtención

El proceso de fabricación de los nanocomposites tiene una gran influencia en el grado de exfoliación de las partículas de arcilla y por tanto en las propiedades del material final. Existen principalmente tres métodos para la preparación de nanocomposites polímero-arcilla: polimerización “in situ”, método de preparación en disolución y método de preparación mediante procesamiento

en fundido (Mohd–Zaini *et al.*, 2017; Müller *et al.*, 2017).

En la polimerización “in situ” la arcilla en suspensión es añadida directamente a una disolución del monómero del polímero. A continuación, se aplica un calentamiento adecuado al mismo tiempo que se lleva a cabo la mezcla adecuada de los componentes favoreciendo la dispersión de la arcilla, todo ello generalmente en presencia de un iniciador que actúa como activador del monómero para que se inicie el proceso de polimerización. Mediante este proceso se han preparado de manera satisfactoria nanocomposites poliméricos reforzados con arcillas (Mohd–Zaini *et al.*, 2017).

En el método de preparación de nanocomposites en disolución, generalmente, la arcilla en suspensión es añadida a una disolución del polímero. A continuación, se lleva a cabo la dispersión de la arcilla en la mezcla aplicando calor si fuese necesario. Este método, es comúnmente utilizado en el caso de polímeros solubles en agua tales como el polióxido de etileno (PEO) y el polivinil alcohol (PVA), aunque también se ha utilizado con éxito otros disolventes como el tolueno y el cloroformo. Algunos autores (Aranda *et al.*, 1992), han demostrado que la naturaleza de los disolventes es un factor crucial en la facilidad de intercalación del polímero dentro de los espacios de la arcilla utilizando este método, siendo la polaridad uno de los factores más determinantes.

El método de preparación de nanocomposites mediante procesamiento en fundido consiste en la introducción de la arcilla de forma directa en la masa del polímero fundido. El uso de algunos disolventes en ambientes productivos incurre en elevados costes de producción dado que el uso de aquellos disolventes que son medioambientalmente benignos y fácilmente reutilizables no son siempre

viables. Por esta razón, ha sido necesario la búsqueda de métodos más viables industrialmente que no necesiten la utilización de disolventes. Vaia *et al.* (1993) desarrollaron un método simple basado en la intercalación directa de la arcilla en la masa de polímero fundido en una cámara a presión con temperatura controlada donde la mezcla se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero con el objetivo de que se complete la difusión de las macromoléculas dentro de los espacios de la arcilla. Para procesar cantidades notables de material mediante este método de preparación se debe utilizar un equipamiento de procesado adecuado como son los molinos twin-roll, extrusoras y mezcladores .

2.1.7 Propiedades

Las propiedades de un nanocomposite polimérico son significativamente dependientes de la matriz polimérica, la naturaleza de la nanopartícula, las modificaciones de la misma y la técnica utilizada para su preparación (Mohd-Zaini *et al.*, 2017). Precisamente, la mejora de las propiedades de los nanocomposites con respecto al polímero puro y los refuerzos convencionales es la razón que se encuentra detrás de la intensa actividad investigadora en este campo. Para conseguir una óptima mejora en dichas propiedades se requiere una completa exfoliación y una uniforme distribución de la arcilla en la matriz polimérica.

La dispersión de las partículas de arcilla en el polímero depende de las propiedades intrínsecas del polímero y de la arcilla. Influyen de manera importante aspectos como el radio de las partículas de arcilla, porcentaje en volumen de arcilla en el material compuesto, interacciones entre polímero y arcilla (o arcilla modificada si se presentan) y condiciones de proceso.

Generalmente, el nanocomposite polímero–arcilla completamente exfoliado se encuentra solamente en compuestos con un porcentaje en volumen de arcilla por debajo de un 3% debido al pequeño tamaño de las láminas de arcilla (Usuki *et al.*, 1993; Morgan y Gilman, 2003; Pinnavaia *et al.*, 2000).

El hábito cristalino y la estructura del mineral de arcilla son claves para controlar la disposición del nanocomposite y, por lo tanto, las propiedades técnicas resultantes (Bilotti *et al.*, 2009; Fukushima *et al.*, 2012). En silicatos con forma de plaquetas (como por ejemplo la montmorillonita) el proceso de organofilización previo a la fabricación de los nanocompuestos aumenta la distancia entre capas y debilita la atracción entre las plaquetas de las capas adyacentes. La intercalación del polímero desencadena la dispersión del silicato, incluso cuando existe un alto contenido de refuerzo, y la alineación de los cristales de nanoarcilla con las cadenas de poliamida a través de mecanismos pseudo-epitaxiales (Yebra-Rodríguez *et al.*, 2009b). Los silicatos de hábito fibroso como la sepiolita se disponen en la estructura de los nanocomposites de PA66/sepiolita interrumpiendo la superestructura laminar del polímero y haciendo que la distancia entre las cadenas de poliamida dentro de una lamela sea más homogénea gracias a una disposición semicristalina reticulada del nanocomposite final (Fernández–Barranco *et al.*, 2015 y 2018) en la que la sepiolita está unida al matriz polimérica a través de enlaces de hidrógeno fuertes entre los grupos Si-OH localizados en el borde de cristales fibrosos y los grupos amida de la matriz polimérica. Los mecanismos epitaxiales explican la nucleación de la fase de cristal y menos estable termodinámicamente en los nanocompuestos reforzados con montmorillonita (Yebra-Rodríguez *et al.*, 2009a; Da Paz *et al.*, 2016 y las referencias en él), que ocurre en menor medida en los nanocompuestos reforzados con sepiolita.

En ocasiones, en la estructura de los nanocomposites, pueden aparecer aglomeraciones de nanopartículas que se denominan “clústeres”. Es conveniente optimizar el proceso de fabricación de los nanocomposites para minimizar este fenómeno lo máximo posible. El hecho de que un nanocomposite disponga en su estructura de un alto porcentaje de clústeres puede dar lugar a un material ineficaz. Estas aglomeraciones concentran tensiones internas que influyen directamente en las propiedades finales del material compuesto (Bhattacharya *et al.*, 2008).

Si se consigue una buena exfoliación, las excelentes propiedades mecánicas de las láminas de arcilla individuales pueden desempeñar su función uniformemente al mismo tiempo que el número de elementos reforzantes se incrementa drásticamente puesto que cada partícula de arcilla contiene cientos o miles de láminas. Como consecuencia, un amplio rango de propiedades con interés en ingeniería pueden ser significativamente mejoradas utilizando bajos porcentajes de nanocarga, normalmente menos de un 5% en peso, mostrando valores de dureza y propiedades barrera mucho más altos que los que se consiguen con los clásicos materiales compuestos, que contienen más de un 20% en volumen de refuerzo. Con tan bajos porcentajes de nanocarga, la poliamida 6 muestra mejoras en las propiedades mecánicas, la temperatura de flexión bajo carga (HDT), las propiedades como retardante de llama, propiedades barrera y propiedades eléctricas (Gao, 2004; Chen *et al.*, 2007; Müller *et al.*, 2017). Otra ventaja añadida de los nanocomposites polímero–arcilla es que las propiedades ópticas no se ven afectadas de manera significativa dado que el espesor de las láminas individuales de arcilla es mucho menor que la longitud de onda de la luz visible (Yebra-Rodríguez *et al.*, 2011).

La adición de una mínima cantidad de nanoarcilla (4,2%) a la PA6 provoca un incremento de la resistencia a la tensión del polímero que va desde 69 MPa hasta 107 MPa y se llega a multiplicar por dos el valor del módulo de elasticidad, manteniéndose los niveles de resistencia al impacto. Por otra parte, la temperatura HDT se consigue incrementar hasta en 87 °C. Estas significativas mejoras se considera que tienen su origen en la existencia de una elevada superficie interfacial y a la formación de enlaces iónicos y puentes de hidrógeno entre el polímero orgánico y el silicato inorgánico (Maiti y Okamoto, 2003; Okada *et al.*, 2006). También, se consiguen incrementos en la dureza que son atribuidos a los cambios estructurales y morfológicos inducidos por las partículas de arcilla, incluyendo la transición de α -esferulitas a fibras delgadas como las β -cristalitas que se reorientan en la dirección en la misma dirección de la aplicación del esfuerzo. Para el caso de la PA66, se han obtenido incrementos de un 29% en la resistencia a la tracción y de más de un 83% en el módulo de elasticidad como consecuencia de la adición de un 9% de sepiolita (Fernández-Barranco *et al.*, 2015).

Para un mismo porcentaje de carga de arcilla, un nanocomposite exfoliado presenta unos valores más altos del módulo de elasticidad y resistencia a la tracción debido a la elevada dureza de las láminas de arcilla y la buena dispersión (Pinnavaia y Beall, 2000; Chen *et al.*, 2007; García-López *et al.*, 2010; García-López *et al.*, 2013; Fernández-Barranco *et al.*, 2015; Müller *et al.*, 2017).

Las propiedades barrera son también significativamente mejoradas por la dispersión de la arcilla (Müller *et al.*, 2017). La velocidad de transferencia de las moléculas a través un medio constituido por un nanocomposite de poliamida sufre un descenso del 40% comparado con la PA sin carga (Pinnavaia y Beall,

2000; Tolle *et al.*, 2002) manteniendo el material su transparencia óptica. Este descenso en la permeabilidad es atribuido a que las láminas de arcilla exfoliada pueden constituir una barrera para las moléculas de gas, por el contrario, la arcilla intercalada no influye de forma significativa en las propiedades barrera (Osman *et al.*, 2004).

Las nanopartículas de arcillas también contribuyen a incrementar la resistencia a la degradación por la luz y los disolventes. La protección frente a daños estructurales causados por la exposición a disolventes puede representar uno de los beneficios más importantes de los refuerzos de arcillas (LeBaron y Pinnavaia, 2001).

Las propiedades como retardante de llama se ven generalmente mejoradas en los nanocomposites polímero–arcilla (Pinnavaia *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2001; Müller *et al.*, 2017). Este fenómeno está asociado con la formación de restos carbonizados de las láminas de arcilla y el efecto barrera de éstos sobre la difusión de los productos volátiles formados en el proceso de degradación térmica.

Las propiedades eléctricas de los polímeros también se ven afectadas por la introducción de las nanopartículas de arcilla, debido a que los cationes situados en el espacio interlaminar de la arcilla proporcionan conductividad iónica al nanocomposite (Pinnavaia y Beall, 2000).

2.2 SOLDADURA LÁSER DE TERMOPLÁSTICOS

2.2.1 Definición, fundamento y aplicaciones

La soldadura láser es un tipo de unión, entre materiales del mismo tipo o diferentes, que se basa en la aplicación localizada de energía a través de radiación láser. Este modelo de soldadura se aplicó por primera vez para desarrollar uniones entre materiales termoplásticos en la década de los setenta, y desde finales de los noventa se ha venido utilizando en las cadenas de producción de piezas termoplásticas (Steen y Mazumder, 2010). Los láseres resultan una herramienta especialmente adecuada para suministrar cantidades controladas de energía en una localización específica gracias a la posibilidad de controlar el tamaño del haz incidente (10 μm – 100 mm de ancho) y a los numerosos métodos disponibles para conseguir movimientos y posicionamientos precisos de dicho haz.

Existen principalmente dos formas de soldadura láser: la soldadura láser directa, donde la radiación incide directamente sobre material absorbente, y la soldadura láser por transmisión, donde la radiación debe atravesar un espesor determinado de material transparente antes de llegar a la zona de soldadura (Troughton, 2008).

Cuando el láser incide sobre la superficie de un material termoplástico pueden interactuar de tal forma que una parte de la energía radiante puede ser absorbida por el material, otra parte reflejada y el resto transmitida. En general, en el proceso de soldadura láser es muy importante que la radiación sea absorbida por el material en la localización correcta y de manera muy eficiente. El tipo de interacción entre el haz y el material depende principalmente de los siguientes factores (Troughton, 2008):

- Longitud de onda (λ) de la radiación láser incidente.
- Tipo de material y su contenido en aditivos, incluyendo el efecto de los revestimientos superficiales.
- Intensidad del láser. Este factor depende, a su vez, de la potencia, tamaño y forma de la proyección del haz sobre la superficie a soldar cuando el haz y la superficie se disponen perpendicularmente y que habitualmente recibe el nombre de "spot" y de la calidad del haz.
- Velocidad de movimiento del haz sobre la superficie a soldar.

La energía que finalmente es absorbida por un medio de naturaleza polimérica puede afectar de dos maneras al material dependiendo de la longitud de onda de la radiación incidente. Longitudes de onda cortas, aquellas longitudes de onda (λ) incluidas dentro del rango de la radiación ultravioleta (UV) y menores de 350 nm, dan lugar a procesos fotolíticos en los que la energía del fotón es lo suficientemente alta como para romper directamente los enlaces químicos. Esto a veces se describe como "procesamiento en frío" y se puede utilizar para la ablación, el curado químico y provocar otros cambios en el material, como la marcación a través de un cambio de color. La radiación de longitud de onda larga, de λ superiores a 350 nm y que se extienden en la región del infrarrojo (IR), da lugar a procesos pirolíticos que implican un calentamiento que puede utilizarse para la fusión y, por lo tanto, para la soldadura o incluso, si se aplica mayor intensidad, para la vaporización o degradación térmica, como ocurre por ejemplo en el corte con láser (Troughton, 2008).

La radiación dispersada es particularmente relevante en el caso de los polímeros semicristalinos donde las esferulitas presentan a menudo un tamaño adecuado para dispersar radiación ultravioleta, visible o infrarroja. La radiación

transmitida es un fenómeno muy importante para llevar a cabo el mecanismo de soldadura láser por transmisión. En la Figura 2.2–1, se muestra el espectro de absorción de radiación de longitud de onda larga de un policarbonato típico. Se puede apreciar claramente que hay una banda entre los 400 nm–1600 nm donde la absorción es muy baja, es decir, que existe alta transmisión de la radiación a través del material. Los láseres de diodo, fibra y de estado sólido que posee óxido de itrio y aluminio cristalino dopado con neodimio Nd:YAG (acrónimo inglés de “neodymium-doped yttrium aluminium garnet”), cuyas longitudes de onda se sitúan dentro este rango, se transmiten fácilmente a través de este polímero y resultarán muy adecuados para llevar a cabo la unión de este material con otro, por el mecanismo de soldadura por transmisión. Sin embargo, los láseres de CO₂ son absorbidos rápidamente en la superficie del polímero y se pueden utilizar para cortar o soldar por el mecanismo de calentamiento directo (Troughton, 2008).

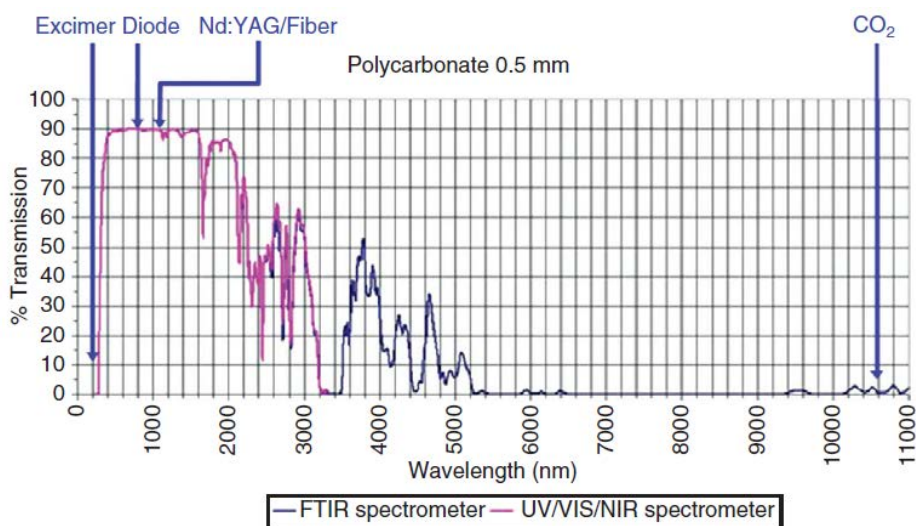


Figura 2.2–1. Espectro de transmisión de una lámina de policarbonato y longitudes de onda de los principales tipo de láseres (Fuente: TWI Ltd).

La variación en el espesor del material y la introducción de aditivos tienen una gran influencia en las propiedades de absorción de los polímeros. En general, los polímeros semicristalinos tales como el PA, PE y el PP muestran una clara tendencia a disminuir su capacidad de transmisión conforme aumenta su espesor y, en general, una pequeña adición de pigmento de negro de carbono reduce la transmisión a cero en cualquier tipo de material.

En la **soldadura láser directa** (Figura 2.2–2) al menos uno de los materiales a soldar se calienta directamente desde la superficie exterior hasta una profundidad de unos pocos milímetros. Se utilizan típicamente fuentes de láser de entre 2,0 μm –10,6 μm de longitud de onda. La radiación de longitud de onda de 10,6 μm (láser CO_2) es fuertemente absorbida por las superficies del material plástico, permitiendo uniones rápidas entre películas finas. Para longitudes de onda de 2,0 μm , donde la absorción de energía es mucho menos eficiente, se puede utilizar un láser de fibra o de láser de estado sólido que posee óxido de itrio y aluminio cristalino dopado con holmio, Ho:YAG, (acrónimo inglés “Holmium-doped yttrium aluminium garnet”, para llevar a cabo soldaduras de láminas de unos pocos milímetros de espesor. Actualmente, la soldadura directa por láser no es masivamente utilizada para unir plásticos, pero tienen un gran potencial para un amplio abanico de aplicaciones (Jones *et al.*, 1994; Herfurth *et al.*, 1999; Kurosaki *et al.*, 2003).

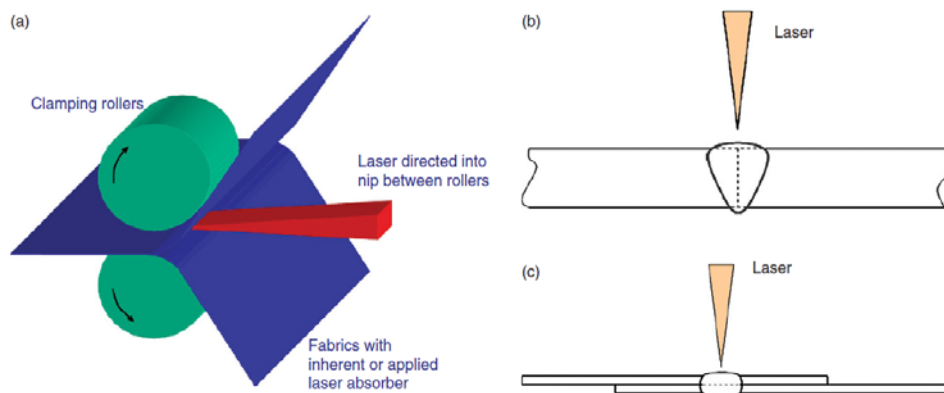


Figura 2.2–2. Soldadura láser directa: a) estrechamiento entre rodillos, b) soldadura a tope y c) capas de film superpuestas (Fuente: TWI Ltd).

La **soldadura láser por transmisión** (Figura 2.2–3) es en la actualidad ampliamente utilizada en la industria para unir elementos termoplásticos mediante la utilización de fuentes láser de longitudes de onda comprendidas entre $0,8\ \mu\text{m}$ – $1,1\ \mu\text{m}$ como por ejemplo las fuentes de láser de diodos, Nd:YAG y láseres de fibra. Puesto que, en general, la radiación con estas longitudes de onda es absorbida con mayor dificultad por los materiales poliméricos, se hace necesario introducir estratégicamente aditivos absorbentes siguiendo una de estas dos vías:

- El aditivo absorbente se dispone en el interior del material que constituye la pieza posicionada en la parte inferior (color azul claro en la Figura 2.2–3).
- El aditivo absorbente se dispone en la interfase entre las dos piezas (de color verde en la Figura 2.2–3), a modo de recubrimiento superficial delgado.

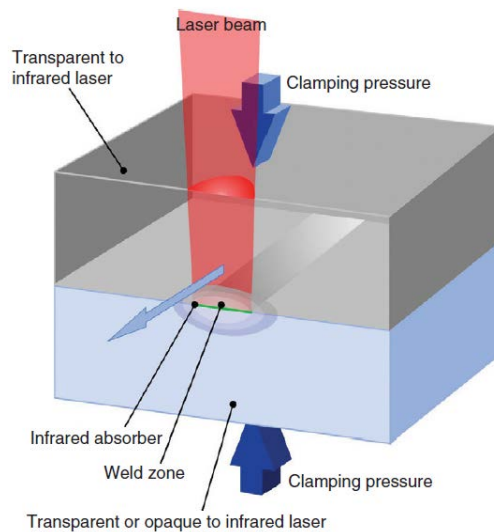


Figura 2.2–3. Esquema del proceso de soldadura láser por transmisión (Fuente: TWI Ltd).

Las partes que se pretenden unir se deben colocar inicialmente de tal manera que en la zona donde se quiere llevar a cabo la soldadura las superficies de las dos piezas estén en perfecto contacto durante todo el proceso. Para ello, se suele utilizar un útil de posicionamiento que facilita el contacto entre las partes y las mantiene fijas en todo momento durante el proceso.

A continuación, se hace incidir el láser sobre la superficie de la pieza situada en la zona superior del sistema, fabricada en un polímero transparente a la radiación. El haz atraviesa todo el espesor del material transparente hasta alcanzar un medio con propiedades absorbentes (pieza inferior o interfaz) donde la energía del láser se transmite mediante el mecanismo de radiación específicamente a las partículas que presentan dichas propiedades absorbentes y éstas, a su vez, transmiten la energía mediante el mecanismo de conducción a las partículas poliméricas colindantes, provocando la fusión de los materiales (tanto en la pieza superior como en la inferior) en la zona de unión. A

continuación, si se aplica la presión adecuada se puede conseguir una mezcla íntima de los materiales fundidos para dar lugar a un cordón de soldadura de elevada resistencia mecánica (cuando los materiales solidifican al disminuir la temperatura). Al tratarse de una gran cantidad de energía concentrada en un punto, el proceso de fundición y enfriamiento se produce de una manera muy rápida y localizada.

La soldadura láser por transmisión permite soldar piezas más gruesas que las que se pueden unir mediante el mecanismo de soldadura láser directo. Además, en este caso, la zona afectada por el calor está confinada en la zona de la unión y no se produce ninguna marca o daño en las superficies externas (Jones *et al.*, 2000). El espesor máximo permitido para el material transparente está determinado por sus propiedades de transmisión. En general, la soldadura láser por transmisión sólo es posible si más del 10% de la energía de la radiación incidente se transmite a la interfaz de la unión.

Los sistemas de soldadura láser son más eficientes en aquellas aplicaciones en las que los componentes soldados requieren una manipulación cuidadosa (componentes electrónicos) o condiciones estériles (dispositivos médicos, envases alimentarios). La alta velocidad del proceso de soldadura láser hace que este método sea especialmente interesante en los procesos productivos que implican la unión de componentes de naturaleza polimérica (industria textil y automoción). Además, la soldadura por láser también se puede usar para unir componentes con geometría complicada que son difíciles o imposibles de soldar mediante otros métodos (Coelho *et al.*, 2000; Moskvitin *et al.*, 2013). En la Figura 2.2–4 se muestran algunos ejemplos.



Figura 2.2–4. Ejemplos de productos fabricados aplicando la tecnología de soldadura láser a los termoplásticos (a) Dispositivo médico fabricado en PMMA; (b) camiseta de poliéster con las costuras fabricadas mediante soldadura láser ; (c) piloto trasero de un vehículo (Fuente: TWI Ltd y www.laserplasticwelding.com).

En general, el proceso de soldadura láser de materiales termoplásticos puedes considerarse aún un proceso tecnológico muy “joven” pero en el que, gracias al trabajo de los tecnólogos y los rápidos avances en la tecnología láser, se está mejorando constantemente para abarcar un mayor número de aplicaciones (Moskvitin *et al.*, 2013).

2.2.2 Métodos tradicionales de soldadura y ventajas del láser

Existen varias tecnologías tradicionales de soldadura de materiales termoplásticos (Das *et al.*, 2011; Visco *et al.*, 2014) que se pueden clasificar principalmente en dos tipos:

- Aquellas que requieren de la utilización de fuentes de calor secundarias para aportar la energía térmica necesaria para la consecución de la soldadura, como es el caso de la soldadura mediante el uso de gas como medio de transmisión de calor, material de relleno calentado y platos calientes.

- Aquellas en los que el calor necesario para fundir el material plástico se genera gracias a la conversión de diferentes tipos de energía en energía térmica, como es el caso de la soldadura por fricción, la soldadura por corriente de alta frecuencia y la soldadura por ultrasonidos, entre otros.

No obstante, la tecnología de soldadura láser ha emergido en los últimos años como consecuencia de una serie de ventajas especiales con respecto a los procesos de soldadura tradicionales que han dado lugar a un crecimiento importante del número de aplicaciones industriales de esta tecnología desde los años noventa (Reinhold, 2004; Grigoryants *et al.*, 2006; Troughton, 2008; Visco *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014). A continuación, se enumeran algunas de las ventajas más importantes:

- Automatización y robotización sencilla del proceso, lo que implica una alta reproducibilidad y unos costes de mano de obra muy reducidos.
- Permite excelentes procedimientos de monitorización y control que aseguran la calidad de la soldadura.
- Mayor adaptabilidad a diseños complejos y difíciles de abordar por otros tipos de tecnologías de soldadura. Esto permite la eliminación de remaches, reduciendo el peso del producto, en aplicaciones donde la soldadura era inviable.
- Ausencia de contacto entre los componentes a soldar y útiles del equipo de soldadura a alta temperatura.
- Posibilidad de sellados herméticos de alta calidad y alta cadencia con un reducido nivel de estrés residual en el cordón de soldadura.

- Soldadura de alta calidad con ausencia de vibraciones.
- Proceso limpio, sin generación de partículas y que no requiere de la utilización de disolventes.
- Alta precisión en posicionamiento de la línea de soldadura ($\leq 50 \mu\text{m}$).
- Posibilidad de soldar elementos flexibles de poco espesor y materiales de diferente color y composición.
- Permite un uso más eficiente de la energía y de los materiales de relleno (absorbentes).
- Ausencia de daños superficiales en el caso de la soldadura láser por transmisión.
- No se requiere del tratamiento previo de las superficies a soldar.
- Baja carga mecánica implicada y bien localizada.
- Entrada de energía en un área estrecha y localizada.
- Ausencia de masa fundida eyectada.

2.2.3 Equipos de soldadura láser

Un equipo de soldadura láser está constituido por una serie de elementos implementados: fuente de alimentación (puede incluir un sistema de refrigeración en las fuentes láser de mayor potencia), fuente de radiación láser, sistema óptico de suministro del haz (lente, espejo o basado en fibra), sistema óptico de enfoque o conformación del haz (incluido máscaras, cuando éstas son necesarias), sistema óptico para manipulación del haz (tales como espejos

controlados por galvanómetro), soportes y utillaje para el anclaje de las piezas que se pretenden soldar, utillaje de manipulación de piezas, sistema de aplicación de absorbente y sistema de monitorización.

Obviamente, no todos los equipos de soldadura láser tienen los mismos elementos, ni presentan las mismas prestaciones y tampoco están diseñados para las mismas aplicaciones. En general, las características que diferencian un equipo de soldadura láser son principalmente las que se especifican a continuación:

a) Fuente de radiación láser

Los principales tipos de láser utilizados para la soldadura láser por transmisión son los láseres de diodo, Nd: YAG y los láseres de fibra en el rango de longitud de onda de 0,8 μm –1,1 μm . Por otra parte, el láser de CO₂ y otros láseres con una longitud de onda en torno a 2,0 μm se pueden utilizar para llevar a cabo la soldadura láser directa (Troughton, 2008; Moskvitin *et al.*, 2013) En la Tabla 2.2–1, se recogen los principales láseres comparando su eficiencia, su coste y la calidad del haz.

Tabla 2.2–1. Tipos de láseres utilizados para soldar plásticos (Troughton, 2008)

	Nd:YAG	Diodo	Fibra	CO ₂	Ho:YAG o Tm:YAG
λ (nm)	1064	780 – 980	1000 – 2100	10600	2000
Eficiencia (%)*	3	30	20	10	3
Coste aproximado de un sistema de 100W (USK\$)	80	20	60	20	200
Calidad del haz**	Alta	Baja	Alta	Alta	Alta

* Porcentaje de energía emitida por el haz de láser en relación a la energía eléctrica consumida.

** Capacidad de enfocar el haz en un "spot laser" de pequeño diámetro y alta densidad de energía.

Los **láseres de Nd:YAG** son ampliamente utilizados en la industria para el procesamiento de materiales. Los sistemas de alta potencia son muy voluminosos pero los sistemas de menor potencia son relativamente compactos. Por lo general, son poco eficientes y requieren de sistemas de refrigeración por agua. El haz es transmitido desde la fuente láser a la pieza a través de una fibra óptica. Es factible combinar el haz de más de una fuente láser para alcanzar mayores potencias si es necesario. La alta calidad del haz permite que se generen "spot laser" relativamente pequeños.

Los **láseres de diodo** producen radiación a una longitud de onda de entre 780 nm–980 nm. Por lo general, también requieren de un sistema de refrigeración por agua. La calidad del haz es relativamente baja en este caso, lo que significa que no pueden ser utilizados para aquellas aplicaciones donde es necesario un "spot laser" tan pequeño como el de los láseres de Nd:YAG o un láser de fibra. Sin embargo, esta característica no resulta un problema en la soldadura de termoplásticos y de hecho, han despertado un gran interés debido, principalmente, a que sus costes de amortización y funcionamiento son relativamente bajos. El haz puede ser suministrado por una fibra óptica, pero si el diodo es lo suficientemente pequeño y ligero, también es factible utilizar un sistema directo en el que el diodo se implementa con un sistema de lentes en una sola unidad (ocupan un volumen de 150 mm x 150 mm x 300 mm). Además, esta unidad completa se puede acoplar fácilmente en un sistema de pórtico o un brazo robótico para permitir la manipulación del haz.

Los **láseres de fibra** dopada con tierra rara suelen suministrar una radiación de longitud de onda en el rango de 1000 nm–2100 nm. Su aplicación se ha centrado sobre todo dentro del campo del procesamiento de materiales y como alternativa a los láseres Nd:YAG, ya que proporcionan una calidad de haz

equivalente pero con mayor eficiencia. Son sistemas relativamente compactos y pueden ser refrigerados por aire. En el campo de la soldadura de termoplásticos el uso de láser de fibra ha sido aceptado para una gran gama de aplicaciones donde se incluye soldadura de precisión, de films, textiles y piezas moldeadas de gran tamaño.

Los **láseres de CO₂** son ampliamente utilizados en la industria para el corte de materiales plásticos. Producen una radiación de longitud de onda 10,6 μm . Los sistemas de alta potencia son voluminosos porque llevan sistemas de flujo de gas incorporados. Otro inconveniente de este tipo de fuentes es su baja eficiencia (baja potencia de radiación en relación a la energía eléctrica consumida), lo que da lugar a costes de producción más elevados. Además, la radiación de CO₂ es más difícil de focalizar y es por ello que suelen utilizarse principalmente para la soldadura de films. El láser, es transmitido desde la fuente láser a la pieza a través de espejos. Se dispone de modelos con tamaños de "spot laser" igual o menor de 200 μm .

Los **láseres de longitud de onda de 2,0 μm** se pueden considerar por separado. Están disponibles los láseres de YAG y de fibra que emiten a longitudes de onda de éste orden. Son más caros y menos utilizados que las otras fuentes. El haz puede ser suministrado por fibra óptica, tienen por lo general una buena calidad de haz y además pueden proporcionar pequeños diámetros de "spot laser".

b) Métodos de soldadura láser

El haz y el equipo de manipulación de la piezas a soldar adopta típicamente alguna de las configuraciones ilustradas en la Figura 2.2–5, o una combinación de una o más de éstas (Russek *et al.*, 2003; Troughton, 2008).

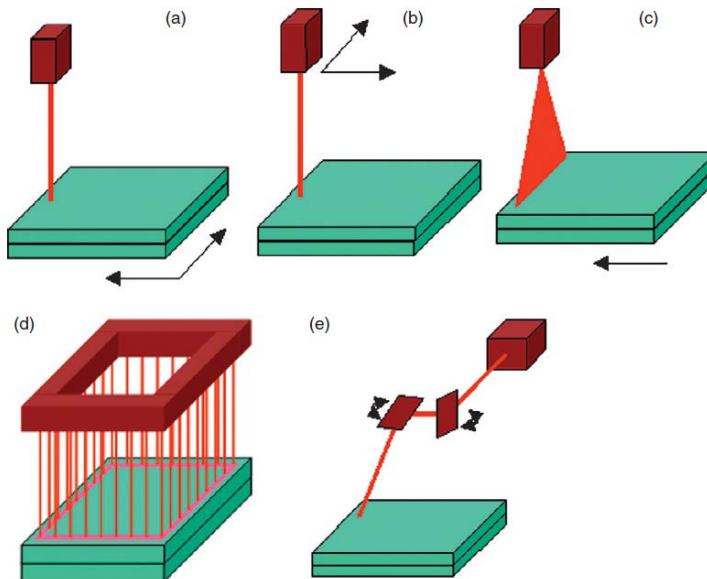


Figura 2.2–5. Métodos de soldadura láser: (a) pieza móvil, (b) láser móvil, (c) láser de cortina, (d) soldadura simultánea y (e) láser de escáner (Troughton, 2008).

En el **método de pieza móvil** la pieza es manipulada, manteniendo el láser fijo, para permitir la generación de una soldadura continua. El movimiento puede lograrse con rodillos o una mesa móvil de uno o dos ejes. Son sistemas relativamente sencillos de configurar y programar, pero no se utilizan normalmente cuando se requieren soldaduras tridimensionales (3D).

El **método del láser móvil** se caracteriza porque una fuente de láser de fibra o el cabezal de láser de diodo se implementa en un sistema robótico que permite el desplazamiento del haz. Estos sistemas van desde simples sistemas de pórtico de dos ejes hasta brazos robóticos de múltiples ejes. El láser se mueve alrededor de la pieza a soldar, lo que permite el desarrollo de soldaduras 3D complejas. Para facilitar la fabricación automática, es factible combinar un láser móvil con una pieza móvil.

En el **láser de cortina** la energía suministrada por el láser se extiende a lo largo de una línea y luego incide sobre el componente, ya sea debido al movimiento del láser o al movimiento de la pieza. Normalmente se usa una máscara para asegurar que sólo las áreas relevantes de la pieza estarán expuestas a la radiación. Este método es especialmente adecuado para componentes pequeños con una soldadura de geometría compleja. Se utiliza usualmente para producir únicamente soldaduras bidimensionales (2D). Las soldaduras pueden ser completadas muy rápidamente con un solo barrido de una línea de radiación.

La **soldadura simultánea** se utiliza cuando se requieren un gran número de soldaduras similares. Una serie de láseres de diodo es dispuesta en la forma en que se quiere producir la soldadura y se utiliza para irradiar toda la unión simultáneamente al mismo tiempo (tiempo de ciclo entre 1 s–3 s). Este enfoque es muy adecuado para el ensamblaje automatizado. Se pueden producir soldaduras 2D y 3D.

En **láser de escáner** la radiación láser es manipulada mediante una serie de espejos giratorios ortogonales abarcando un área de trabajo que puede variar desde 50 mm x 50 mm hasta aproximadamente 1000 mm x 1000 mm. En general, un área de trabajo más grande implica una distancia de trabajo más larga y un tamaño de haz mayor. Si existe la necesidad, es posible coordinar una serie de sistemas de escaneo para poder abarcar un área de trabajo superior. En general, sólo se pueden producir soldaduras bidimensionales. La irradiación repetida del láser a alta velocidad sobre la misma trayectoria puede utilizarse para conseguir una soldadura cuasi-simultánea, permitiendo más colapso del material en la unión y tolerancias más amplias.

c) Sistema de anclaje

Existe un amplio abanico de sistemas de sujeción para la soldadura por láser de transmisión. Son en su mayoría variantes de los dos sistemas representados en la Figura 2.2–6.

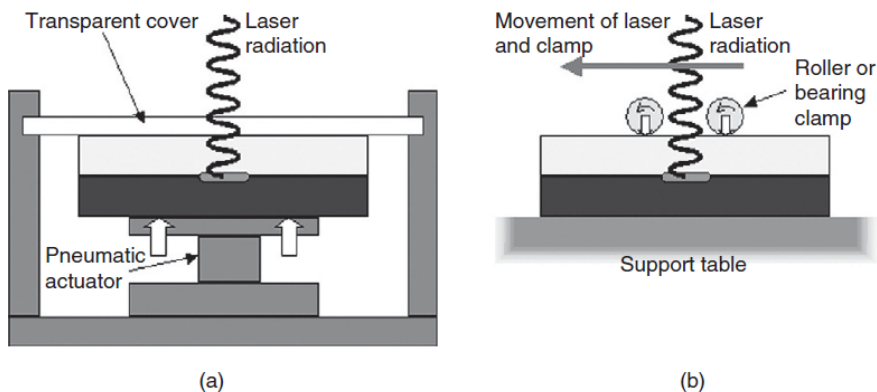


Figura 2.2–6. Métodos de anclaje para soldadura láser: (a) sujeción fija y (b) láser móvil (Troughton, 2008)

Las variantes del útil de fijación incluyen sistemas que utilizan fijaciones mecánicas, en lugar de un actuador, para aplicar una carga. En la variante más simple, si el diseño de la pieza lo permite, se puede pasar un perno a través de la pieza de trabajo para aplicar la carga. La cubierta transparente debe ser lo suficientemente rígida como para proporcionar la presión de sujeción. Puede usarse acrílico grueso o vidrio plano. El vidrio de borosilicato es menos vulnerable a los choques térmicos durante la soldadura, pero más caro. Para la soldadura de polímeros de alta temperatura se puede utilizar vidrio de cuarzo. En todos los casos es importante asegurarse de que se toman las precauciones de seguridad adecuadas para evitar el riesgo de lesiones si la cubierta transparente se rompe mientras está bajo carga.

La parte móvil de la sujeción puede utilizar cojinetes, rodillos, o una simple zapata deslizante para aplicar una carga de sujeción. Las cargas de sujeción pueden ser mucho más bajas cuando se usa un sistema de sujeción móvil debido a que la carga se aplica sólo en el punto donde se irradia la zona de unión. Por lo tanto, existe un menor riesgo de distorsión de la pieza, y el equipo puede ser menos voluminoso. Esto es, particularmente, ventajoso para componentes grandes, en los que la aplicación de una presión de sujeción adecuada a una sección grande puede requerir de la aplicación de grandes cargas.

d) Monitorización

La soldadura por láser es única en cuanto a la precisión con la que se puede controlar la ubicación y la cantidad de energía aplicada. Para aprovechar este potencial, se requiere métodos de monitorización rápidos y precisos. La monitorización es aplicada tanto para confirmar que se han producido las diferentes etapas del proceso como para evaluar la calidad de la soldadura: confirmación de que el absorbedor de IR se aplica correctamente a las piezas antes de la soldadura, indicación de que las piezas están en contacto durante el proceso, indicación de que se está realizando el calentamiento de la zona de unión y control de la temperatura de esta zona, indicación de que las piezas están en contacto después de su terminación, indicación de que la soldadura ha sido alcanzada después de su terminación e indicación de que la calidad y la resistencia de la soldadura son satisfactorias.

Los métodos de monitorización pueden dar información para la mayoría de los puntos anteriores con diferentes grados de confianza. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la calidad y la seguridad de la resistencia de soldadura sólo puede lograrse con pruebas destructivas. La monitorización de otros

métodos de unión de polímeros se lleva a cabo generalmente monitorizando parámetros del proceso, tales como energía utilizada, desplazamiento, etc. Éstos se pueden aplicar a la soldadura láser y además también son adecuados otros métodos ópticos como la termografía por infrarrojos (Jones y Rudlin, 2006).

2.2.4 Propiedades de los materiales a soldar

Cuando se pretende plantear una estrategia para soldar dos materiales mediante la tecnología de soldadura láser, es muy necesario conocer previamente las propiedades de los materiales a soldar. En el caso específico de una soldadura entre termoplásticos se deben tener en cuenta principalmente las siguientes propiedades:

a) Propiedades ópticas

La radiación interacciona de una forma u otra con un material termoplástico dependiendo del polímero utilizado, la morfología del mismo, longitud de onda de la radiación incidente, tecnología de procesado utilizada para fabricar la pieza y de la naturaleza, cantidad, tamaño y grado de dispersión de las partículas utilizadas como refuerzo, carga o pigmentos. Desde el punto de vista óptico, los parámetros que son más determinantes para predecir el comportamiento de los materiales durante el proceso de soldadura son: la transmitancia (T), la absorbancia (A) y la reflectancia (R). Dichos parámetros se determinan para cada material mediante un espectrómetro de esfera integradora (Figura 2.2–7) y se relacionan a través de la expresión " $A + R + T = 1$ " para dar lugar a un espectro similar al de la Figura 2.2–1 (Chen, 2009).

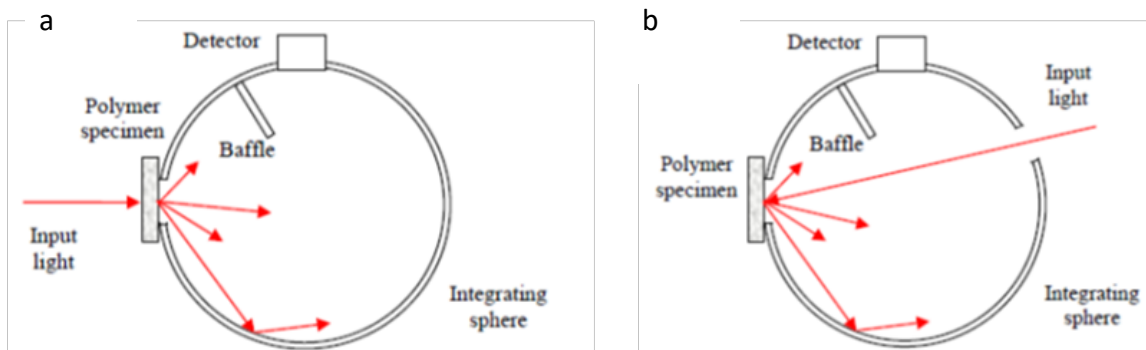


Figura 2.2-7. Esquema de proceso de medida de (a) transmitancia total y (b) reflectancia total en esfera integradora (Chen, 2009).

La absorbanza de radiación es el fenómeno que permite el aumento necesario de la temperatura para conseguir la fusión del material en la zona de soldadura. Para incrementar la absorbanza de los termoplásticos se pueden introducir partículas absorbentes en la matriz polimérica (Chen, 2009). En estos casos, el incremento de la capacidad absorbente del composite se debe principalmente al efecto de dichas partículas (por ejemplo las partículas de negro de carbono, pigmentos y absorbedores de radiación IR) que posteriormente ceden por conducción la energía absorbida a las partículas colindantes provocando la fusión del polímero (Russek *et al.*, 2003).

La transmitancia es clave en la soldadura láser por transmisión, ya que cuanto más alto sea T mayor cantidad de radiación alcanzará la región de soldadura y más rápidamente se producirá la fusión del material. Este parámetro también se puede medir de manera adecuada en un espectrómetro que no sea de esfera integradora.

La reflectancia es un parámetro importante porque da una idea de las pérdidas de energía que tienen lugar como consecuencia de la interacción del láser con el material. Su determinación resulta especialmente importante si en la

soldadura está implicado un material transparente reforzado (fibra de vidrio, fibra de carbono, nanoarcilla,...) puesto que el refuerzo influye notablemente en la cantidad de radiación que llega a la interfase (llega menos), la distribución de la misma (ensanchamiento del spot), intensidad de la radiación en la interfase (descenso), anchura del cordón de soldadura (ensanchamiento), mayor absorción de energía en el material transparente como consecuencia del fenómeno de “scattering” (Figura 2.2–8) y, por tanto, en la calidad de la soldadura (Chen *et al.*, 2011). El fenómeno de scattering consiste en la modificación de la distribución original de la intensidad del láser como consecuencia de la interacción del haz con las partículas de relleno, lo que da lugar a un cambio en la dirección de propagación de la radiación y resulta finalmente en un incremento de A, en general, no deseado.

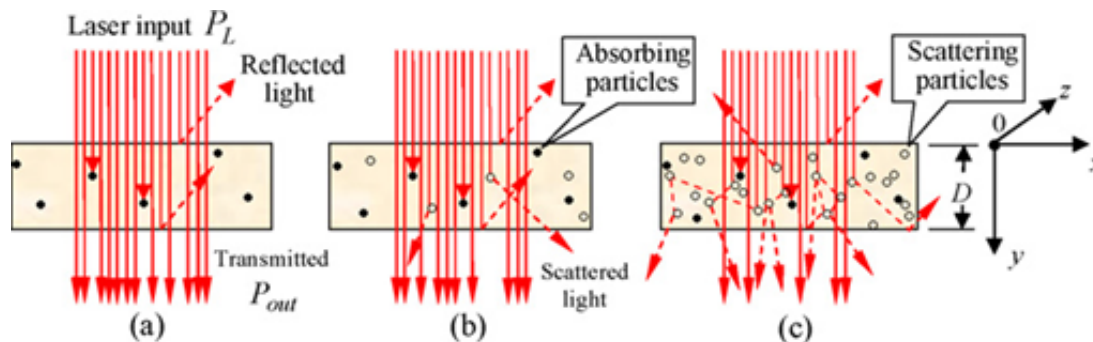


Figura 2.2–8. Esquema del proceso de transmisión de radiación láser: (a) radiación absorbida pero no dispersada por el polímero; (b) polímero con capacidad absorbente y de dispersión simple; (c) polímero con capacidad absorbente y de dispersión múltiple (Chen *et al.*, 2011).

b) Temperaturas de fusión y de descomposición

Estos datos nos permiten determinar el rango máximo de temperatura en el que es necesario trabajar para llevar a cabo un proceso de soldadura adecuado. Una temperatura superior a la temperatura de descomposición de

alguno de los materiales a soldar provocaría su degradación, pérdida de sus propiedades y finalmente una unión débil. Por otra parte, una temperatura muy inferior a la temperatura de fusión de alguno de los materiales implicados, no permitiría que tuviese lugar cambio de estado ni conseguir la mezcla íntima de los materiales necesaria. Se recomienda utilizar combinaciones de materiales que presenten temperaturas de fusión similares.

c) Conductividad térmica

Este parámetro determina la velocidad con la que se transmite por conducción la energía a través material con el objetivo de ir provocando la fusión del mismo. En general, puesto que la conductividad térmica de los polímeros es baja (en el orden de $0,1-1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) y el tiempo de irradiación es corto, el perfil de temperatura no va a afectar más allá de la capa de penetración óptica. En el caso de materiales reforzados con fibra de carbono, se observa que existe una variación bastante relevante de la conductividad térmica, lo cual influirá en el proceso de soldadura (Jaeschke *et al.*, 2010). Las nanopartículas de arcilla, debido a las propiedades intrínsecas de las arcillas, no tienen una influencia importante en la conductividad térmica de los nanocomposites polímero–arcilla.

d) Expansión térmica

Los termoplásticos presentan generalmente un elevado coeficiente de expansión térmica, lo cual favorece al mezclado de las fases fundidas durante el proceso de soldadura. Al mismo tiempo, este hecho da lugar a las contracciones que se producen durante el enfriamiento del material (una vez deja de incidir radiación sobre él) y que pueden generar tensiones internas que debiliten la soldadura. Por este motivo, y dada la viscosidad de los termoplásticos, mucho menos fluidos que los metales durante sus procesos de soldadura, es necesario

aplicar una presión exterior sobre el sistema durante el proceso para conseguir una unión óptima.

e) Compatibilidad

Cuando se pretenden unir dos piezas de materiales termoplásticos diferentes, la compatibilidad entre ellos debe de ser tenida muy en cuenta. La compatibilidad de los diferentes polímeros depende principalmente de las interacciones moleculares (Russek *et al.*, 2003). A medida que han ido avanzando las investigaciones en esta área se han generado tablas de compatibilidades entre los distintos materiales, como la que se observa en la Figura 2.2–9.

transmissive/ absorbing	ABS	ABS/ PA	ASA	COC	MABS	PA 12	PA 612	PA 6	PA 6-3-T	PA	PACM12	PA 66	PBT	PBT/ASA	PC	PE-HD	PE-LD	PEEK	PES	PMMA	POM	PP	PPS	PPSU	PS	PSU	PTFE	SAN	TPE
ABS	++	++	++	x	++	++	++	x	x	x	x	x	++	++	++	x	x	++	+	++	+	x	x	x	x	x	++	++	
ABS/PA	++	++	++	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
ASA	++	++	++	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
COC	x	x	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
MABS	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PA 12	++	++	++	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PA 612	++	++	++	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PA 6	++	++	++	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PA 6-3-T	++	++	++	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PA PACM12	++	++	++	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PA 66	++	++	++	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PBT	++	++	++	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PBT/ASA	+	++	++	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PC	++	++	++	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PE-HD	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
PE-LD	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
PEEK	+	+	+	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PES	+	++	++	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PMMA	++	++	++	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
POM	+	+	+	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PP	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
PPS	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
PPSU	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
PS	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
PSU	+	+	+	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PTFE	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SAN	++	++	++	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
TPE	++	++	++	x	x	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++

++ Excellent weld
+ Good weld
- Poor weld
x No weld
 No research available

Figura 2.2-9. Tabla de compatibilidad de termoplásticos para unión por soldadura láser (Fuente: LPKF, 2012).

2.2.5 Parámetros de soldadura

En lo que se refiere al proceso de soldadura en sí mismo, existen una serie de parámetros que deben controlarse para que la unión pueda llevarse a cabo de manera óptima y repetitiva. Entre ellos, los de mayor importancia son los que se describen a continuación:

a) Potencia

Es la potencia de irradiación de la fuente de radiación láser y una medida de la energía asociada al haz que incide sobre el sistema a soldar. La potencia debe ser la suficiente como para aportar la energía necesaria para conseguir la fusión de los materiales y su adecuada difusión en la interfase pero sin exceder los valores límite de temperatura que podrían provocar la degradación de los elementos a soldar. Para el caso de la soldadura entre materiales termoplásticos mediante un láser de diodos se suele trabajar con potencias comprendidas entre 20 W–120 W.

b) Tiempo

En los procesos fijos (en los que el láser no se desplaza respecto del sistema a soldar), el material requiere de un cierto tiempo de irradiación para que la fusión tenga lugar y luego de un cierto tiempo para su adecuado enfriamiento. Es importante también tener en cuenta que el coeficiente de expansión lineal de los materiales plásticos es varias veces mayor que el de los metales y, por lo tanto, un calentamiento y enfriamiento excesivamente rápido durante el proceso de soldadura puede dar lugar a la generación de tensiones residuales en el cordón de soldadura que disminuyen la calidad de la unión (Volkov y Chernyak, 1987).

c) Velocidad

En los procesos en los que el láser se mueve respecto del sistema a soldar, es la velocidad (mm/s) a la que se desplaza el "spot laser" a través de la superficie a soldar para conseguir el cordón de soldadura. En general, los valores de velocidad se ajustan a la potencia de la radiación incidente para que el proceso se lleve a cabo de forma adecuada y lo más rápido posible. Para el caso de materiales termoplásticos y una fuente de láser de diodos se suele trabajar con velocidades entre 1 mm/s y 100 mm/s.

d) Densidad de energía

La densidad de energía (DE) es un parámetro que combina los parámetros de proceso temperatura y tiempo. Se determina a partir de la potencia del láser (P), el tamaño del spot láser y el tiempo de irradiación (para procesos fijos) o la velocidad de soldadura (v) (para los procesos en los que la pieza se mueve con respecto al láser o viceversa). La densidad de energía (J/mm²) se calcula mediante las siguientes expresiones respectivamente:

$$DE\left(\frac{J}{mm^2}\right) = \frac{P(W) \cdot tiempo(s)}{\text{área del spot } (mm^2)} \quad [2.1]$$

$$DE\left(\frac{J}{mm^2}\right) = \frac{P(W)}{\text{diámetro del spot } (mm^2) \cdot v(mm/s)} \quad [2.2]$$

Cuando la densidad de energía es demasiado baja se produce un calentamiento insuficiente y el material en la unión no se mantiene a la temperatura requerida durante el tiempo suficiente para generar una soldadura óptima. Por otro lado, si la densidad de energía es demasiado alta, el exceso de calentamiento puede degradar el polímero en la unión, dando como resultado la

aparición de poros y, en casos extremos, la combustión o carbonización del polímero. Cualquiera de los dos casos da lugar a una soldadura de menor resistencia que la óptima.

En la práctica, normalmente se puede encontrar una ventana de proceso relativamente amplia dentro de la cual se pueden llevar a cabo soldaduras satisfactorias. Normalmente, las aplicaciones de soldadura láser utilizan una densidad de energía dentro del rango de $0,12 \text{ J/mm}^2 - 2 \text{ J/mm}^2$ (Troughton, 2008). Aunque la densidad de energía se puede utilizar para caracterizar el proceso de soldadura, debe ser tratado con precaución, ya que, por ejemplo, con un diámetro de spot constante, el hecho de duplicar la potencia permitirá que la velocidad sea más del doble, conservando la misma calidad de la soldadura.

e) Línea de energía

La línea de energía es el parámetro comparativo más utilizado para describir el proceso de soldadura láser, especialmente cuando se trata de estudiar la soldadura láser por transmisión. Este parámetro se determina a partir de la relación:

$$E = P/v \quad [2.3]$$

Donde:

E es la línea de energía (J/mm),

P es la potencia del láser (W),

v es la velocidad de desplazamiento del spot láser (mm/s) a lo largo de la línea de soldadura.

Es un parámetro muy adecuado para comparar procesos de soldadura puesto que la energía que llega a la interfase depende tanto de la potencia como del tiempo de incidencia del haz láser sobre el material. Sin embargo, la línea de energía no es un parámetro de proceso integral, ya que no tiene en cuenta todos los aspectos que influyen en la soldadura láser tales como la geometría del haz o la distribución de la intensidad de la radiación incidente. De acuerdo con esto, la comparación entre procesos es en cierto modo limitada y, de hecho, actualmente existe la necesidad de consensuar un parámetro de comparación mejorado que considere la influencia del material (propiedades físicas y químicas), el rendimiento del proceso (el tiempo de interacción, la velocidad de alimentación del láser), el láser (la potencia, la intensidad o distribución de intensidades) y el producto final (forma del cordón de soldadura y partes a soldar). A pesar de no ser un parámetro de proceso totalmente óptimo, el resultado de la soldadura muestra una clara dependencia de la línea de energía, como se ve en la Figura 2.2–10.

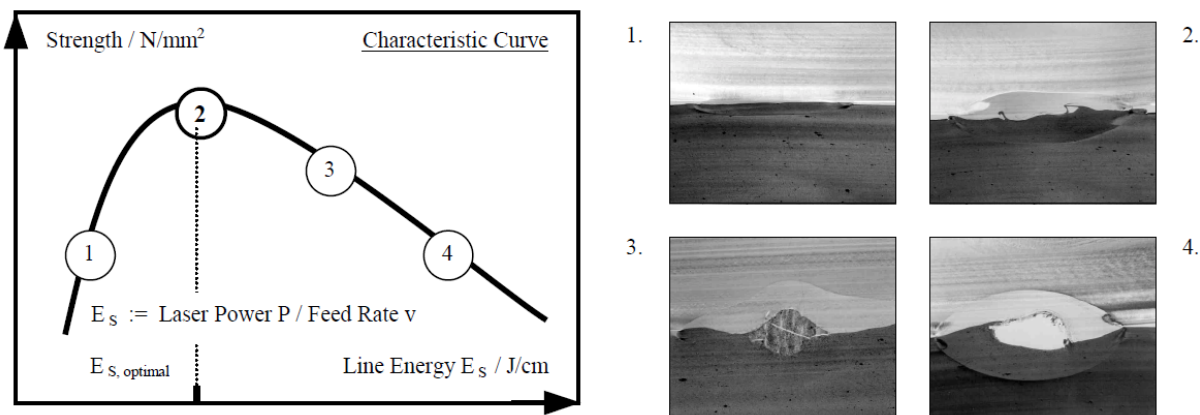


Figura 2.2–10. Curva característica de resistencia de la soldadura vs. línea de energía (Russek et al., 2003).

En la Figura 2.2–10, se identifican los diferentes estados de la soldadura en función de la línea de energía: (1) adhesión sin soldadura, (2) ajuste óptimo de la soldadura, (3) mala soldadura y (4) descomposición del material. Las imágenes de la derecha son cortes con micrótopo analizadas en un TEM de los diferentes estados de la soldadura indicados en la gráfica para un caso real de muestras de PP soldadas (Russek *et al.*, 2003).

f) Presión

Se refiere específicamente a la presión que se ejerce sobre el sistema a soldar mientras se está llevando a cabo el proceso de soldadura. Esta presión es necesaria para generar un cordón de soldadura adecuado libre de las tensiones internas que se pueden generar como consecuencia de la expansión térmica. El valor de la presión depende de la potencia del láser, la absorción del material, la fluencia del material fundido, el coeficiente de expansión y la geometría de las piezas a soldar.

Para el caso de soldadura láser de placas planas de termoplástico por el mecanismo de transmisión, presiones entre 200 mbar – 400 mbar son generalmente suficientes (si se trabaja con valores de potencia y velocidad adecuados) para obtener una soldadura aceptable.

Por otra parte, es también importante destacar que en muchos casos los útiles de posicionamiento, gracias a su diseño y a los anclajes que implementan, también ejercen presión sobre las placas con el objetivo de fijarlas. Esta presión no se puede ajustar y debe ser la suficiente para que las probetas no se desplacen durante el proceso de soldadura. Normalmente, la presión que se ejerce por medio de los anclajes se sitúa en el rango de $0,1 \text{ N/mm}^2$ – $1,0 \text{ N/mm}^2$ en la mayoría de los casos (Moskvitin *et al.*, 2003).

g) Capacidad de evitar aparición de huecos

El contacto entre las fases es de vital importancia porque la aparición de huecos tiene una gran influencia en el proceso de soldadura y en la calidad de la unión. Los huecos impiden el adecuado contacto entre las partes y, por lo tanto, la correcta transmisión del calor por conducción, lo que puede originar el sobrecalentamiento de los materiales y su degradación, debilitando la soldadura. Concretamente, en el caso de la soldadura por contorno, la aparición de huecos es especialmente problemática debido a que toda la superficie a soldar no se calienta ni se enfría al mismo tiempo sino por tramos, lo que favorece la aparición de huecos. Este problema se intenta reducir mediante la utilización de una roldana que ejerce presión de forma localizada justo en el momento del calentamiento favoreciéndose así el contacto, la difusión y dificultando la aparición de huecos en la interfase. Los huecos también pueden ser causados por el alabeo, la mala fijación y defectos en la superficie de las piezas, por lo que es conveniente controlar su proceso de fabricación y asegurar la fijación y el buen contacto entre las partes (Chen *et al.*, 2011).

2.2.6 Soldadura de composites de matriz polimérica

Como consecuencia de la irrupción de los composites poliméricos las tecnologías de fabricación de productos plásticos se están viendo obligadas a adaptarse a la implantación de estos nuevos materiales. En el caso de los procesos de soldadura de los composites poliméricos existen ya algunos trabajos realizados que se resumen a continuación.

Junior *et al.* (2014), investigan la posibilidad de llevar a cabo la unión entre PMMA puro y un nanocomposite PMMA/SiO₂ mediante la tecnología de soldadura por fricción. La resistencia de la unión a esfuerzos cortantes es

satisfactoria pero los valores son menores que los de la misma soldadura llevada a cabo entre dos especímenes de PMMA puro, de lo que se deduce que la introducción de nanopartículas disminuye la resistencia de la misma.

Gonçalves *et al.* (2015), han desarrollado una metodología de soldadura puntual por fricción entre láminas de PA66 reforzada con fibra de carbono continua. Mediante dicha metodología se consigue un buen acabado superficial, no se aprecian defectos volumétricos y se obtienen buenos valores de resistencia frente a esfuerzos cortantes.

Lin *et al.* (2015), analizan la influencia de la adición de nanopartículas de TiO_2 en la resistencia de una soldadura a tope entre dos especímenes poliméricos llevada a cabo por la tecnología de vibración. Se observa que el proceso de soldadura produce una alineación de las nanopartículas en el plano de soldadura perpendicular a la dirección en la que actúa la carga de tracción. Esta orientación de las nanopartículas debilita la resistencia de la soldadura. Además, la elevada velocidad de cizallamiento provocada por el movimiento vibratorio genera interacciones interfaciales débiles entre las nanopartículas y la matriz polimérica. La introducción de nanopartículas afecta a la morfología de la zona soldada, especialmente a altas presiones, y reduce el espesor de la capa fundida en el proceso (hasta un 30% con la incorporación de 1% de TiO_2).

Jafrey *et al.* (2016), investigan la influencia de las condiciones de proceso en la resistencia de la soldadura a tope llevada a cabo por la tecnología de vibración entre dos especímenes de nanocomposite PP–arcilla.

Considerando el caso específico de los procesos de unión desarrollados a partir de la tecnología de la soldadura láser se pueden enumerar los siguientes trabajos:

Nakhaei *et al.* (2013) estudian la influencia del contenido de arcilla (entre 0-6%) en la resistencia de la unión a tope realizada entre dos especímenes de un nanocomposite PP/arcilla. En este caso, la adición de arcilla reduce la resistencia a la tracción de la unión y el autor atribuye este hecho a la disminución de la superficie disponible para la difusión de PP en la interfaz de soldadura.

Visco *et al.* (2014) estudian la influencia del porcentaje de nanopartículas de carbono en la resistencia de la soldadura láser entre una lámina de PE dopada y otra de PE virgen transparente. Los resultados indican que las partículas de carbón favorecen la absorción de radiación y por tanto favorecen la calidad de la unión.

Liu *et al.* (2016) desarrollan una metodología para llevar a cabo la soldadura láser entre PC y PA66 reforzada con fibra de vidrio discontinua a través de la deposición de una capa de Al en forma de aerosol sobre la superficie de la PA66.

Singh *et al.* (2016) estudian el comportamiento de la unión por fricción entre dos plásticos diferentes, específicamente acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y PA, ambos reforzados con hasta un 40% de polvo de Fe o de Al. Los resultados demuestran que la adición de polvo metálico favorece proceso de soldadura y mejora la resistencia de la unión.

Wippo *et al.* (2016) estudian la factibilidad de llevar a cabo la soldadura láser de transmisión entre polieterimida (PEI) reforzada con fibra de carbono continua y PEI reforzada con fibra de carbono continua.

En general, la bibliografía relacionada con la soldadura de composites poliméricos es muy reducida (Lin *et al.*, 2015) y específicamente en el caso de

los nanocomposites poliméricos es todavía más escasa.

Teniendo en cuenta, por una parte, el amplio rango de potenciales aplicaciones del PLA y los nanocomposites PA/nanoarcilla y, por otra parte, la escasa información disponible en bibliografía relacionada con la soldadura láser de ambos materiales, esta Tesis Doctoral estudia el comportamiento de las uniones "PLA/PA6–sepiolita" y "PLA/PA66–sepiolita" y la influencia del porcentaje de nanoarcilla en el rendimiento de la misma.

3. *OBJETIVOS*

Los objetivos generales de esta Tesis Doctoral son determinar la influencia del porcentaje de sepiolita utilizada como refuerzo en la fabricación de nanocomposites de matriz poliamida 6, así como comprobar la viabilidad de la soldadura láser de nanocomposites PA–sepiolita con PLA.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar con el desarrollo de esta Tesis Doctoral son los que se especifican a continuación:

- Estudiar la influencia de la adición de diferentes porcentajes de sepiolita en las propiedades mecánicas, térmicas y estructurales de la PA6.
- Analizar la viabilidad de utilización de los nanocomposites PA6–sepiolita y PA66–sepiolita como material no transparente en los procesos de unión PA/PLA por la tecnología de soldadura láser mediante el mecanismo de transmisión.
- Determinar las condiciones de proceso más adecuadas para llevar a cabo las soldaduras entre los nanocomposites PA6–sepiolita y el PLA, y las soldaduras entre los nanocomposites PA66–sepiolita y el PLA.
- Analizar la calidad de la soldadura láser en términos de propiedades mecánicas, así como la influencia del porcentaje de sepiolita utilizada como refuerzo.
- Determinar la influencia del porcentaje de sepiolita en las propiedades de las soldaduras (tanto en los sistemas de PA6 como de PA66) desde el punto de vista químico y morfológico.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MATERIAS PRIMAS

4.1.1 Poliamida 6

La poliamida es un polímero termoplástico semicristalino que tienen en su estructura molecular enlaces tipo amida. Presentan una dureza elevada y son resistentes al desgaste, al rozamiento y la acción de agentes químicos (excepto fenoles, ácido fórmico y cresoles). Desde el punto de vista de sus usos industriales se pueden clasificar en (a) poliamidas fibrosas, óptima para la industria textil por su excelente capacidad para la fabricación de hilo y (b) poliamidas rígidas, que se utilizan para la fabricación de piezas de automoción, tornillos, elementos de maquinaria, etc.

Las poliamidas son un grupo muy amplio de polímeros que se obtienen principalmente a partir de dos grupos de monómeros que reaccionan de manera diferente. El primer grupo está constituido por monómeros que reaccionan por el mecanismo de condensación entre grupos funcionales, y el segundo grupo, por monómeros de estructura cíclica que reaccionan por el mecanismo de apertura de anillo. Generalizando, se puede decir que el primer caso (condensación) se da cuando los monómeros están unidos por grupos amida sintetizados a partir de grupos dicarboxílicos y diaminas (generando la estructura de la Figura 4.1-1a), y el segundo caso (apertura de anillo), cuando se produce la apertura de un anillo de lactama (dando lugar a la estructura de Figura 4.1-1b).

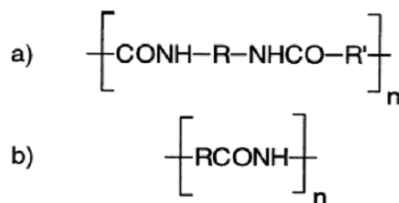


Figura 4.1-1. Unidades estructurales de las poliamidas.

Si R y R' son alifáticas, alicíclicas o aromáticas y además se disponen de manera que menos del 85% de los grupos amida se encuentren unidos a dos ciclos aromáticos se les conocen genéricamente como "nylon". Las poliamidas tipo nylon tienen una estructura principalmente alifática, es decir, entre los grupos amida hay principalmente metilenos. Los dígitos que acompañan a la palabra nylon indican el número de átomos de carbono que hay entre dos átomos de nitrógeno consecutivos de la cadena. Si el nylon procede de una lactama aparecerá un solo dígito debido a que existe un único monómero que solo puede dar lugar a la misma secuencia entre nitrógenos (Horta, 1991).

Para la obtención de nylon destacan cuatro tipos de mecanismos principales:

- a) Reacción entre diamina y diácido carboxílico.
- b) Polimerización por apertura de ciclo de amidas cíclicas.
- c) Deshidratación seguida de condensación de un aminoácido.
- d) Reacción entre un cloruro de diácido y una diamina.

La PA6 o nylon 6 se obtiene por medio del mecanismo de polimerización por apertura del anillo de ϵ -caprolactama que se resume en la Figura 4.1-2.

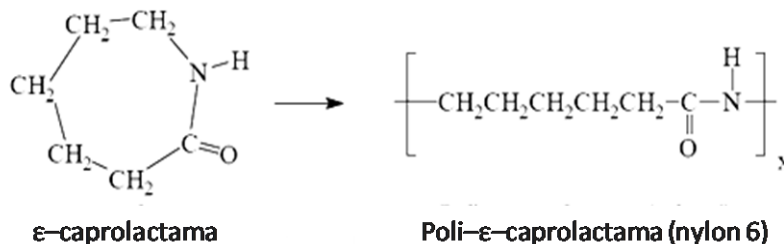


Figura 4.1-2. Apertura del anillo de la ϵ -caprolactama.

La apertura de ϵ -caprolactama se produce porque el centro aniónico de un anillo puede ser atacado por el carbono del grupo carbonilo de otro anillo en un proceso lento tal y como se describe en la Figura 4.1-3. Para ello, es necesario la intervención de una base fuerte (suele ser un hidruros metálico, un metal alcalino o una amida metálica) que reemplaza el hidrógeno que acompaña al nitrógeno por un catión.

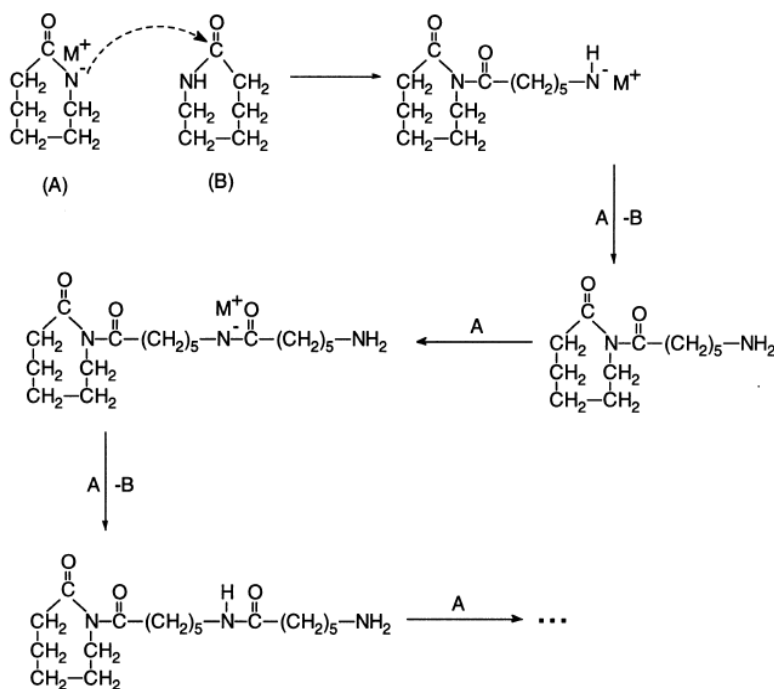


Figura 4.1-3. Esquema de polimerización por apertura de ciclo en ϵ -caprolactama.

La poliamida 6, es un polímero semicristalino que cristaliza en tres posibles tipos de estructuras: α , γ y β , siendo la última estructura considerada como un estado intermedio entre las dos primeras (Bunn *et al.*, 1947). La principal característica de la estructura de la PA6 es la organización de las cadenas, que interaccionan mediante puentes de hidrógeno formando láminas bidimensionales que se mantienen unidas mediante interacciones de van der Waals en un

entramado tridimensional (Murthy, 2006). Los puentes de hidrógeno (Figura 4.1-4), tienen una gran influencia en las propiedades térmicas del material ya que las zonas cristalinas y el orden interno dependen de la formación de estos enlaces.

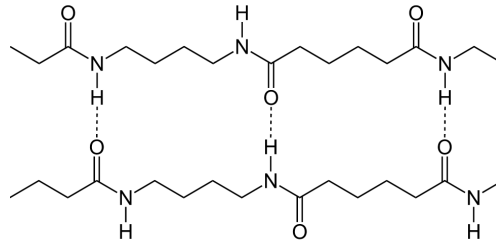


Figura 4.1-4. Interacciones entre las cadenas de la PA6 mediante puentes de hidrógeno.

La aparición de la estructura cristalina α o la estructura cristalina γ depende principalmente del empaquetamiento de las cadenas durante la cristalización y de la longitud de los puentes de hidrógeno. La estructura α es monoclinica, con las moléculas dispuestas en una conformación en zig-zag completamente extendida y agrupadas en láminas planas enlazadas mediante puentes de hidrógeno. La estructura γ es también monoclinica, con el grupo amida inclinado con respecto al eje de la cadena. Presenta menor densidad de empaquetamiento y puentes de hidrógeno de mayor longitud con respecto a la estructura α . Como consecuencia, las estructuras α y γ presentan diferentes propiedades, tales como un mayor módulo de Young en la estructura α derivado de la más extendida organización de las moléculas y una mayor ductilidad en la estructura γ debido a la mayor distancia entre los grupos amida (Yebra-Rodríguez et al. y referencias en el interior, 2009a).

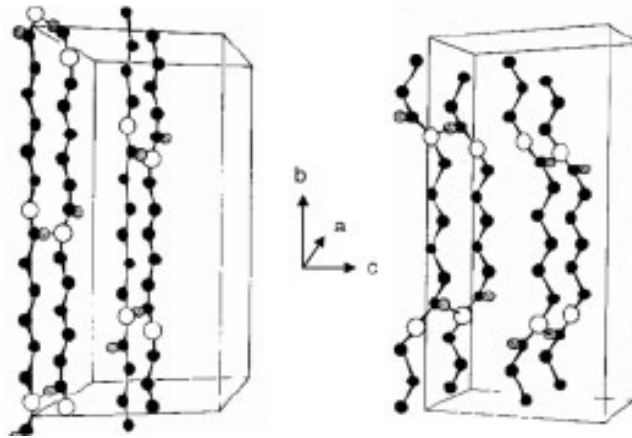


Figura 4.1-5. Estructura cristalina de la PA6 en la forma α , a la izquierda, y en la forma γ , a la derecha (Murthy, 2006).

La PA6 rígida presenta elevada resistencia mecánica, dureza, tenacidad y resistencia a la abrasión y gran estabilidad dimensional frente a los cambios de temperatura. También presenta óptima fluidez, bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste. Estas propiedades mecánicas se mantienen en un intervalo óptimo de uso que puede alcanzar los 125 °C, manteniendo su tenacidad y flexibilidad aún a temperaturas bajas. Su punto de fusión es elevado (225 °C) y su estabilidad frente a disolventes a temperatura ambiente es excelente (a excepción de los fenoles, cresoles y el ácido fórmico). Es sensible a la oxidación con aire caliente provocando un amarilleo superficial, sobre todo a temperaturas superiores a los 100 °C. Estas propiedades dependen de la microestructura final del material: cristalinidad, distribución de zonas cristalinas y amorfas, orientación, etc.

El nylon 6 comenzó teniendo gran importancia como fibra y actualmente se utilizan cada día más, también en la industria, como plástico técnico o de ingeniería en el sector de la automoción debido a su excelente relación entre rendimiento y el coste del componente final (Njuguna *et al.*, 2015). Piezas como

ventiladores, filtro de aceite, filtro de gasolina, carcasas de motores, cajas, engranajes, rejilla radiadores y tapas de motor están fabricadas de este material. También tiene numerosas aplicaciones en el sector eléctrico con componentes ignífugos y como material para fabricación por impresión 3D.



Figura 4.1-6. Tapa de motor de un modelo de automóvil de Citroën (Fuente: DSM Engineering Plastics).

Para la realización de este estudio se ha utilizado concretamente PA6 pura comercial Dinalon® B3S25-0013 del Grupo Repol S.L. (Castellón, España).

4.1.2 Poliamida 66

La PA66 se obtiene mediante un mecanismo de síntesis que implica la condensación de hexametileno diamina y ácido adípico (Figura 4.1-7). Al igual que en el caso de la PA6, su nombre alude a las localizaciones de los grupos amida en la cadena polimérica.

El desarrollo de la producción de PA66 fue llevado a cabo por Dupont en 1935 mucho antes de que se hubiese desarrollado la producción de PA6 que se produjo en 1952. Las propiedades de la PA66 son muy similares a las de la PA6 sólo que con un punto de fusión más alto (265 °C), siendo también algo más

dura y rígida. Sufre procesos de decoloración cuando se encuentran en contacto con el aire a 130 °C y a temperaturas superiores experimenta reacciones de hidrólisis (Gómez–Antón y Gil–Bercero, 1997).

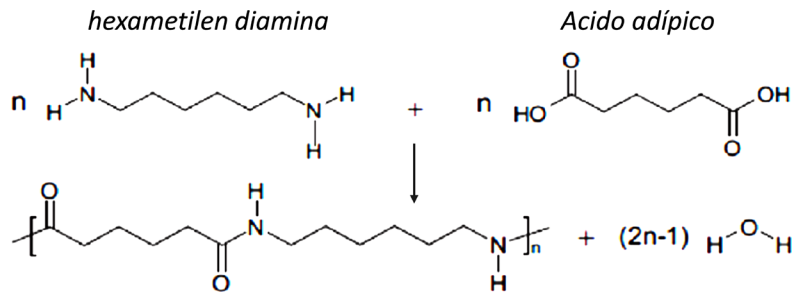


Figura 4.1–7. Esquema de síntesis de la PA66.

Como en la PA6, su carácter semicristalino se debe a la disposición espacial que adquieren las cadenas y lamelas del polímero como consecuencia de los puentes de hidrógeno que se forman entre las cadenas (Vasanthan, 2012), que se disponen tal como se representa en la Figura 4.1–8.

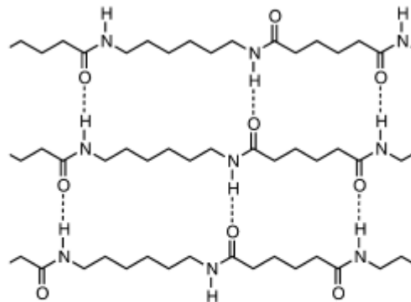


Figura 4.1–8. Interacciones entre las cadenas de la PA66 mediante puentes de hidrógeno (Modificada de Vasanthan, 2012).

La PA66 puede cristalizar en dos tipos de estructuras cristalográficas que dependen en gran medida de las condiciones de procesamiento del material. Por un lado, se encuentra la estructura α triclinica y por otro, la estructura β monoclinica (pseudohexagonal) (Kohan, 1995; Kang *et al.*, 2005). En la estructura α las

cadenas adoptan una conformación en zig-zag y una distribución centrosimétrica muy estable. En estado sólido normal, las cadenas de PA66 se organizan según la estructura α triclínica debido a su estabilidad (Murthy, 2006), pero estos dominios cristalinos coexisten a menudo con un tercer tipo de estructura denominada β , también triclínica. El polimorfo γ aparece cuando la temperatura del polímero es superior a su T_g . En esta transición existe un desplazamiento de las lamelas de forma que la disposición espacial deja de ser triclínica para ser pseudo-hexagonal (Vasanthan *et al.*, 1998; Feldman *et al.*, 2006). En la fase α existen tres planos característicos denominados (100), (010) y (110). El plano (010) es el más rígido y está formado por los puentes de hidrógeno existentes entre los grupos amida y viene determinado por la posición de las lamelas en el espacio. La disposición existente entre las cadenas del polímero constituye los planos (010) y (110). Al producirse la transición que da lugar a fase γ se igualan los espaciados correspondientes a los tres planos y pasan a ser un solo plano característico. Por este motivo, en los patrones de difracción aparecen dos picos característicos para la fase α , (010) y (010/110), y uno para la fase γ (Vasanthan *et al.*, 1998; Murthy, 2006).

Las principales aplicaciones de la PA66 son en neumáticos, sogas, correas y como sustituto de metales en engranajes, transmisiones, cojinetes y piezas técnicas en general (Figura 4.1-9). También se emplea como recubrimiento de cables eléctricos para proporcionarles una cubierta externa dura y resistente a la abrasión.

Para la realización de este estudio se ha utilizado concretamente PA66 pura comercial Dinalon® A3S25-0042 del Grupo Repol S.L. (Castellón, España).



Figura 4.1–9. Bandeja de aceite del motor de un vehículo Volkswagen Passat fabricada en PA66. (Fuente: Lanxess).

Si se realiza una comparativa entre la PA6 y la PA66 se puede decir que aunque en general son bastante similares hay ciertos aspectos que las diferencian. La PA66 presenta mejor resistencia térmica frente a exposiciones cortas, mejor resistencia al desgaste, mayor módulo de elasticidad, es ligeramente menos expansiva y absorbe menos humedad. Por otra parte, la PA6 presenta mayor tenacidad, mejor resistencia térmica frente a largos periodos de exposición, mejor resistencia al impacto a bajas temperaturas, mejor acabado superficial, mejor resistencia a la radiación UV y menor coste.

4.1.3 Sepiolita

La sepiolita es un mineral de la arcilla, de fórmula química general $Mg_8(OH)_4Si_{12}O_{30} \cdot nH_2O$, si bien pueden darse pequeñas sustituciones isomórficas. Se encuentra incluida dentro del grupo de los filosilicatos fibrosos y su estructura está constituida por capas T–O–T (tetraedro–octaedro–tetraedro) que presentan la particularidad de que los tetraedros de silicio invierten su posición cada seis unidades, lo que define la estructura cristalina que se muestra en la Figura 4.1–10. Sus parámetros de red son $a=0,528$ nm, $b=2,695$ nm y $c=1,337$ nm (Jones y Galán, 1998). Esta particular disposición de los tetraedros crea en la estructura

unos canales de dimensiones $3,7 \times 10,6 \text{ \AA}^2$, llamados "canales zeolíticos", que contienen moléculas de agua y cationes intercambiables y que les confieren a estas arcillas sus particulares propiedades físicas.

La sepiolita presenta principalmente tres tipos de sitios activos: (a) los oxígenos de la capa tetraédrica, (b) una pequeña cantidad de cationes de cambio y (c) los grupos Si-OH a lo largo de su estructura. Ni las moléculas de gran tamaño, ni las de baja polaridad pueden penetrar en los canales zeolíticos de la estructura de la sepiolita original, aunque sí pueden ser adsorbidas en la superficie externa (González-Pradas *et al.*, 1990; Galán, 1996). Por lo tanto, para permitir la penetración de las moléculas poliméricas en la estructura de la sepiolita es necesario organofilizarla previamente mediante tratamiento con modificadores orgánicos específicos.

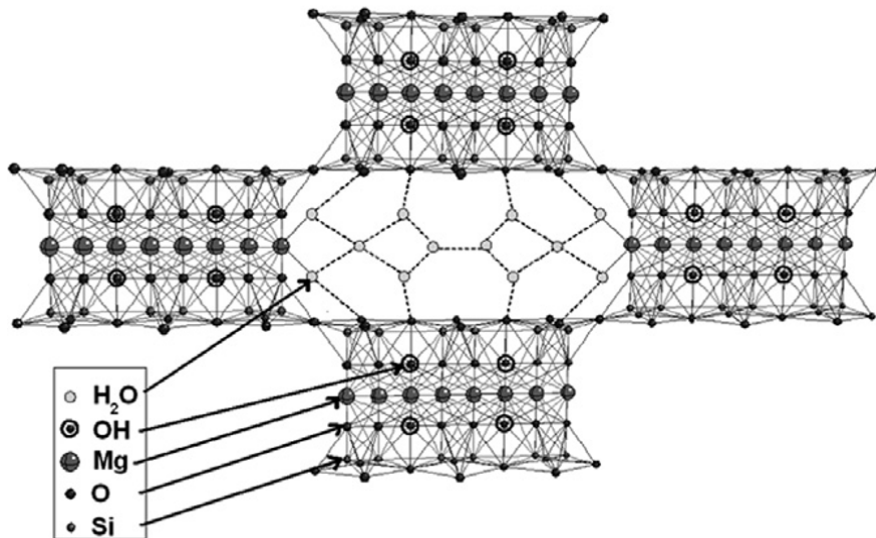


Figura 4.1-10. Estructura de la sepiolita (Tartaglione *et al.*, 2008).

La sepiolita presenta hábito fibroso (Figura 4.1-11) y una gran área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como a su porosidad estructural. Su superficie específica teórica es alrededor de los 900 m²/g, aunque la superficie realmente accesible es muy inferior (Lazarević *et al.*, 2009). El tamaño de las fibras es muy variado, aunque se podría considerar un valor medio de 800 × 25 × 4 nm³ (Jones y Galán, 1988; Lazarević *et al.*, 2009), lo que resulta en un sólido con una superficie externa del mismo orden de magnitud que el área de microporos. La organización de la sepiolita a diferentes escalas se caracteriza por la agrupación de fibras sueltas para formar "laths", que al agregarse se acumulan dando lugar a "rods". A su vez, la unión de estos "rods" genera agregados de tamaño mayor denominados "bundles" (García-Romero y Suárez-Barrios, 2012).

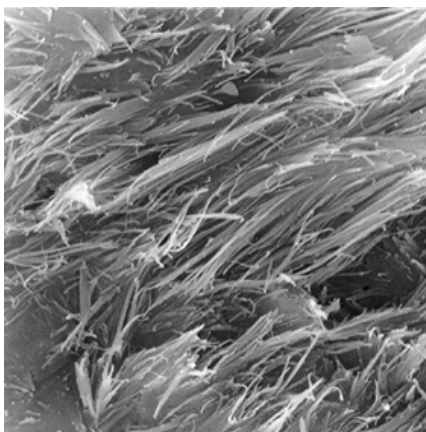


Figura 4.1-11. Fibras de sepiolita (Yebra-Rodríguez, 2000).

Las arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita) han tenido desde hace años un amplio rango de usos industriales (Álvarez, 1985; Galán, 1996), derivados fundamentalmente de su excelente capacidad de absorción y adsorción. La sepiolita también ha sido utilizada en los últimos años como agente reforzante en polímeros. Su disponibilidad, atoxicidad, bajo coste y propiedades barrera la

convierten en un agente de refuerzo muy interesante para termoplásticos. Para ello, es necesario que exista una buena adhesión interfacial entre ambos componentes inorgánico-orgánico que sólo se consigue con una previa organofilización de la arcilla, dado que la matriz polimérica (hidrofílica) no es compatible con los silicatos (hidrofóbicos) que constituyen la estructura de la sepiolita (Bilotti *et al.*, 2009; Mert y Yilmazer, 2008). No obstante, las propiedades del nanocomposite final dependerán de las características de la arcilla utilizada, tales como tamaño, molécula orgánica utilizada para llevar a cabo la organofilización, distancia interlaminar, presencia de agregados, etc.

Para la realización de este estudio se ha utilizado concretamente sepiolita organofilizada con dimetil di (hidratado) amonio, suministrada por Tolsa Group S.A. (Madrid, España).

4.1.4 Ácido poliláctico

El ácido poliláctico fue descubierto por Wallace Carothers para DuPont en 1932. Es un polímero termoplástico perteneciente a la familia de los poliésteres alifáticos que se obtiene a partir de fuentes renovables y presenta naturaleza biodegradable y compostable (Lunt *et al.*, 2000; Garlotta, 2001; Barletta *et al.*, 2016; Nagarajan *et al.*, 2016). Se produce mediante la polimerización controlada del monómero de ácido láctico, el cual a su vez se genera por la fermentación anaerobia de substratos como la almidón y la glucosa (también son importante otras fuentes como la lactosa y las melazas), presentes en materias primas como el maíz y la caña de azúcar, con microorganismos, bacterias y ciertos hongos (Cabedo *et al.*, 2006).

El ácido láctico presenta un carbono asimétrico en su estructura y por lo tanto son posibles dos configuraciones espaciales del mismo, el L-ácido láctico y

el D-ácido láctico. La relación "L-ácido láctico/D-ácido láctico" entre los dos estereoisómeros en la muestra influye notablemente en las propiedades del material, ya que el L-ácido láctico favorece la generación de dominios semicristalinos y el D-ácido láctico favorece la generación de dominios amorfos (Cabedo *et al.*, 2006; Siracusa *et al.*, 2008).

Las rutas sintéticas para obtener PLA (homo y copolímero) son principalmente de dos tipos: (a) polimerización por medio de la condensación directa del ácido libre o (b) polimerización por medio de la apertura del anillo que forman los ésteres del ácido láctico (Figuras 4.1-12 y 4.1-13).

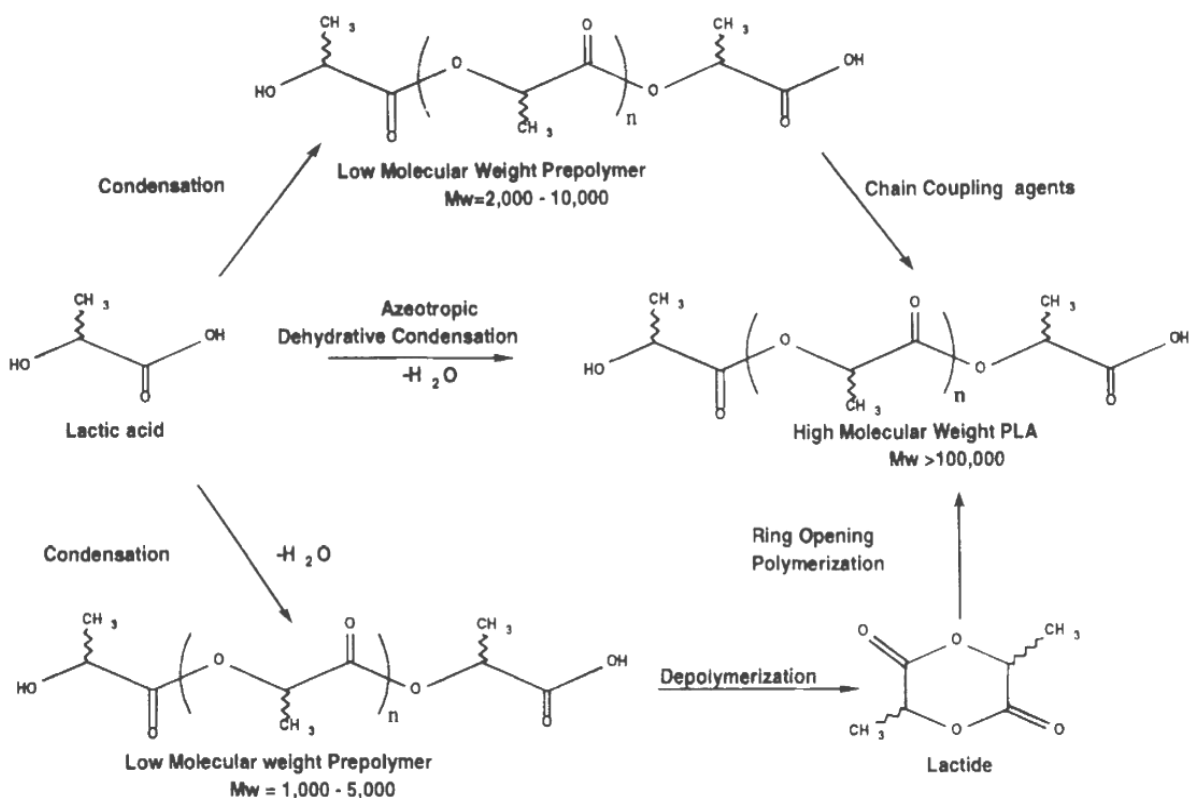


Figura 4.1-12. Esquema de polimerización de PLA (Lunt, 1998).

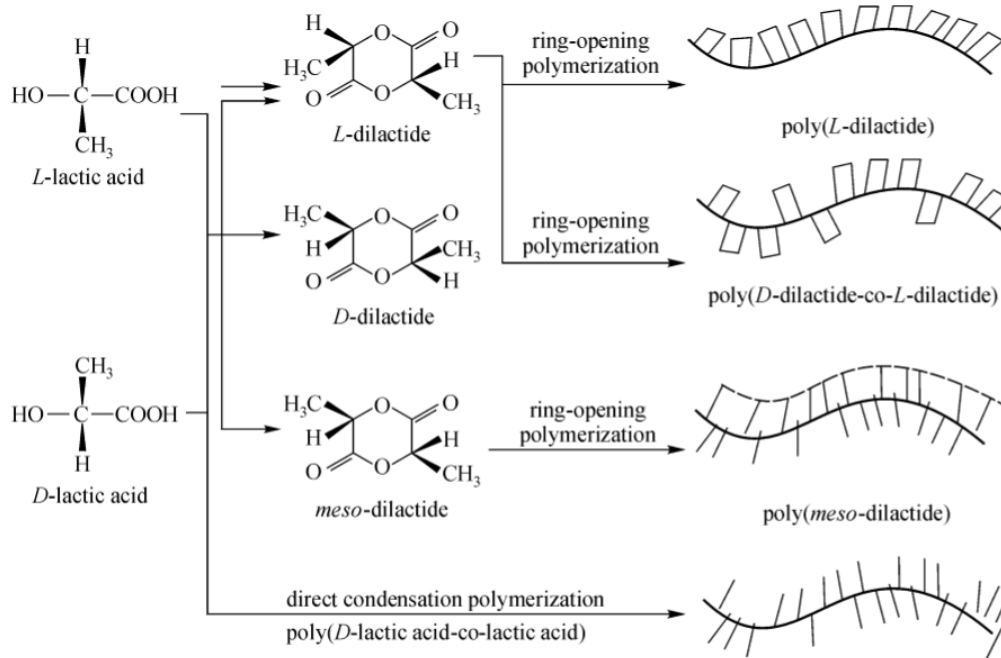


Figura 4.1–13. Polimerización de PLA copolímero a partir de D-ácido láctico y L-ácido láctico (Cheng *et al.*, 2009).

Considerando el consumo de energía necesario para su producción, las emisiones de CO₂ y las opciones de revalorización al final de su vida útil, el PLA es superior a muchos polímeros basados en el petróleo (Drumright *et al.*, 2000). Actualmente, constituye una alternativa a algunos de ellos en aplicaciones comerciales y está disponible en el mercado a un precio similar al de los plásticos comunes como el polipropileno (Nagarajan *et al.*, 2016). Presenta una alta rigidez, baja tenacidad, baja resistencia al calor (generalmente indicado por la temperatura de deformación bajo carga, conocida como HDT), una temperatura de transición vítrea (T_g) baja (55 °C–67 °C), temperatura de fusión (T_m) de entre 160°C –180 °C, una temperatura de descomposición entre 200 °C–220 °C, alta transparencia y buen acabado final (Lunt y Shafer, 2000; Pang *et al.*, 2010; Nagarajan *et al.*, 2016).

En general, sus propiedades son muy parecidas a las del PET y, de hecho, se le atribuye un gran potencial para llegar a convertirse en una alternativa ecológica al mismo en muchas aplicaciones, especialmente en aquellas que implican contacto del material con alimentos (Barletta *et al.*, 2016). Además, puede ser procesado por las mismas tecnologías y con el mismo equipamiento que se utiliza para el procesamiento de la mayoría de los materiales termoplásticos (moldeo por inyección, extrusión, termoconformado,...) sin necesidad de llevar a cabo inversiones adicionales en las instalaciones.

A pesar de que a día de hoy todavía presenta ciertas limitaciones para su utilización en muchas aplicaciones industriales, el interés de la comunidad científica y técnica en el PLA ha venido creciendo continuamente en los últimos años y actualmente constituye el biopolímero biodegradable más reconocido (Figura 4.1-14). Para hacer frente a dichas limitaciones las investigaciones se centran en la obtención de mezclas (blends) y composites de PLA formulados para obtener las propiedades deseadas del material (Barletta *et al.*, 2016; Nagarajan *et al.*, 2016). Los bioplásticos como el PLA son actualmente muy demandados para multitud de aplicaciones “de larga duración” en automoción, electrónica y otras industrias, pero para poder dar respuesta a esta demanda la adaptación de sus propiedades para lograr un equilibrio tenacidad-rigidez adecuado y una resistencia al calor aceptable (propiedades muy influenciadas por la morfología y la cristalinidad del material) es un requisito necesario (Nagarajan *et al.*, 2016).

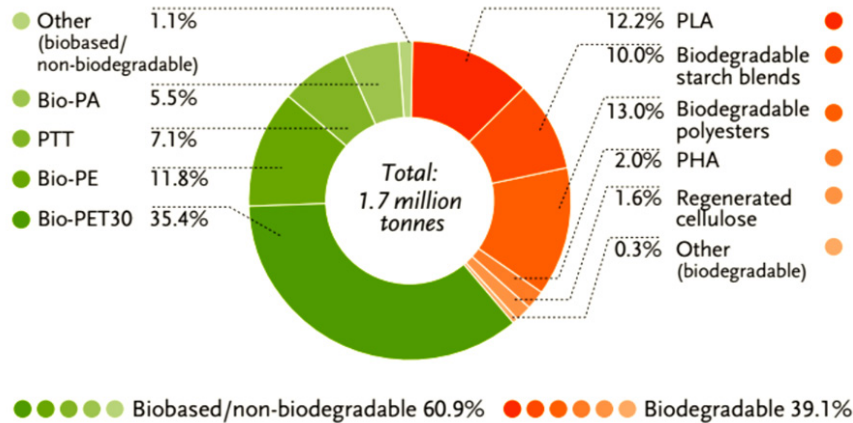


Figura 4.1–14. Producción mundial de bioplásticos en 2014 (Fuente: www.european-bioplastics.org).

La demanda del mercado de PLA ha crecido drásticamente durante la última década y gran parte de este incremento se ha debido a la industria de envases (Auras *et al.*, 2004). El PLA fue inicialmente promovido para la fabricación de envases de un solo uso, dado el beneficio que supone el hecho de que el envase pueda tener un ciclo de vida corto y la naturaleza compostable del PLA, pero actualmente las áreas de aplicación del PLA se están extendiendo a la fabricación de piezas estructurales duraderas que presentan una alta demanda (Nagarajan *et al.*, 2016). Otro mercado en el que el PLA tiene cada día más aplicación es el sector de la fabricación aditiva, ya que sus propiedades lo convierten en un material especialmente interesante para ser utilizado en las tecnologías de impresión 3D (Esposito *et al.*, 2016). Según la asociación comercial europea para la industria de los bioplásticos, se prevé que la producción mundial de bioplásticos duraderos aumentará en un 535% entre 2014 y 2019 (Nagarajan *et al.*, 2016). En la Figura 4.1–15, se muestran envases comerciales fabricados de PLA y filamento para impresión 3D, una aplicación ampliamente extendida.



Figura 4.1-15. Envases comerciales fabricados en PLA (Fuente: SKS Bottle & Packaging, Inc) y filamento de PLA para impresión 3D (Fuente: BQ).

Para la realización de este estudio se ha utilizado PLA puro comercial HM1011 de Hycail Oy (Turku, Finlandia).

4.2 NANOCOMPOSITES

4.2.1 Fabricación de los nanocomposites

Para el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo la fabricación de diferentes tipos de nanocomposites poliméricos en dos fases bien diferenciadas del proceso de investigación.

En la primera fase fue necesario llevar a cabo la fabricación de varios tipos de composites poliméricos basados utilizando dos matrices poliméricas diferentes, concretamente PA6 comercial (Dinalon® B3S25-0013 PA6, grupo Repol S.L., España) y PA66 comercial (Dinalon® A3S25-0042, grupo Repol S.L., España), y sepiolita organofilizada mediante dimetil di hidratado de amonio, comercializada por la empresa Tolsa S.A. A cada una de las matrices poliméricas se le adicionaron los mismos porcentajes en peso de sepiolita organofilizada (0%, 1%, 3%, 5%, 7% y 9%) obteniendo los composites que se recogen en la Tabla 4.2-1.

Los materiales de matriz polimérica PA6 se prepararon con el objetivo de determinar la influencia de la sepiolita en las propiedades del material y en la soldadura PLA/PA6, mientras que los materiales de matriz polimérica PA66, se prepararon únicamente para el estudio de las propiedades de la soldadura PLA/PA66 puesto que la influencia de la sepiolita ya ha sido estudiada en investigaciones anteriores (Fernández-Barranco *et al.*, 2015).

Tabla 4.2-1. Nanocomposites polímero/arcilla fabricados para la realización de la tesis

Referencia nanocomposite	Matriz polimérica	Porcentaje en peso de sepiolita (%)
PA6-S-0	PA6	0
PA6-S-1		1
PA6-S-3		3
PA6-S-5		5
PA6-S-7		7
PA6-S-9		9
PA66-S-0	PA66	0
PA66-S-1		1
PA66-S-3		3
PA66-S-5		5
PA66-S-7		7
PA66-S-9		9

Los porcentajes de nanorelleno seleccionados para este trabajo presentan en todos los casos valores inferiores al 10% debido a que para este tipo de nanocomposites se consiguen propiedades óptimas precisamente dentro de este rango (Rao y Pochan, 2007; Choudalakis y Gotsis, 2009; García-López *et al.*, 2010 y 2013).

Las muestras de los diferentes materiales se obtuvieron en todos los casos mediante un proceso de mezclado en fundido en una línea de extrusión-granceado SHJ-20 (Siepla S.L, España) (Figura 4.2-1). Este tipo de instalación se emplea para la producción de materiales compuestos de base polimérica en forma de granza. Consta de un sistema de extrusión de doble husillo co-rotantes de 20 mm de diámetro con capacidad para procesar hasta 10 kg/h a temperaturas de hasta 400 °C. Además, consta de un alimentador principal y lateral de doble husillo, degasificador con bomba de vacío, cabezal de hilos con transductor de presión, bañera de enfriamiento de 1,2 m de longitud, granceadora y cuadro eléctrico de potencia y control.



Figura 4.2-1. Línea de extrusión-granceado SHJ-20.

Las condiciones de proceso que se utilizaron en la línea de extrusión-granceado SHJ-20 para la fabricación de los nanocomposites en forma de granza (Figura 4.2-2) se especifican en la Tabla 4.2-2.

Tabla 4.2-2. Condiciones de fabricación de los nanocomposites polímero/arcilla

Referencia nanocomposite	Perfil de temperatura (°C)	Velocidad del husillo (rpm)
PA6-S-0	150 - 230 - 235 - 235 - 235 - 240 - 240	250
PA6-S-1		
PA6-S-3		
PA6-S-5		
PA6-S-7		
PA6-S-9	170 - 245 - 250 - 255 - 260 - 260 - 260	250
PA66-S-0		
PA66-S-1		
PA66-S-3		
PA66-S-5		
PA66-S-7		
PA66-S-9		

Es importante remarcar que las muestras de PA6 pura (PA6-S-0) y PA66 pura (PA66-S-0) también fueron sometidas al proceso de extrusión con el

objetivo de garantizar las mismas condiciones de procesado en todo el conjunto de muestras fabricadas a partir de una misma base polimérica y asegurar una posterior comparativa correcta entre materiales.

Tanto la PA6 como la PA66, presentan inicialmente un color blanco natural pero al ir incrementando el porcentaje de sepiolita, el nanocomposite resultante va adquiriendo una tonalidad marrón cada vez más intensa como puede observarse en la Figura 4.2–2.

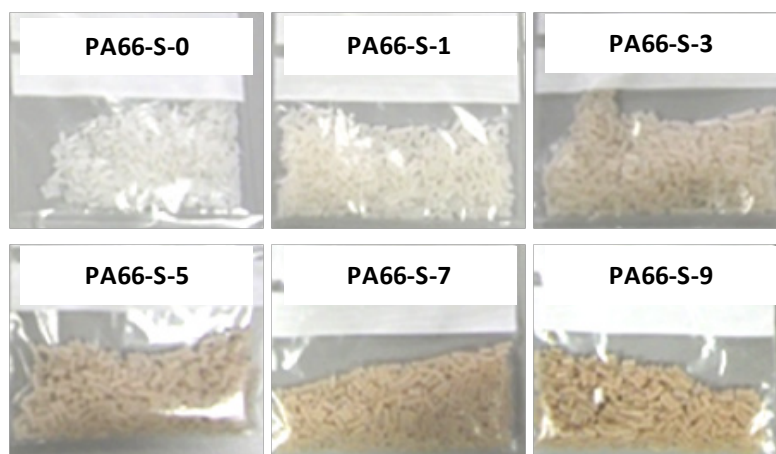


Figura 4.2–2. Granza de los diferentes materiales obtenidos en la extrusión-granceado SHJ-20.

En la segunda fase de preparación de nanocomposites, se han producido nuevos nanocomposites poliméricos partiendo de los materiales fabricados en la primera fase, añadiéndoles un porcentaje en peso de aditivo con propiedades de alta absorción en el rango del espectro infrarrojo, con el objetivo de mejorar su capacidad de absorción de energía y optimizar el proceso de soldadura. La fabricación de estos materiales también se ha llevado a cabo mediante un procedimiento de mezclado en fundido pero en este caso utilizando un sistema Internal mixer Rehoscam (Scamex, Francia). Las principales razones para la

utilización de este equipamiento han sido reducir el consumo de material y optimizar al máximo la materia prima disponible, dado el elevado consumo de materia prima que se requiere para poner a punto el proceso de extrusión de los composites de base poliamida, y la imposibilidad de conseguir una distribución homogénea del aditivo mediante la inyección directa del polvo aditivo con la granza de composite (Figura 4.2-3).

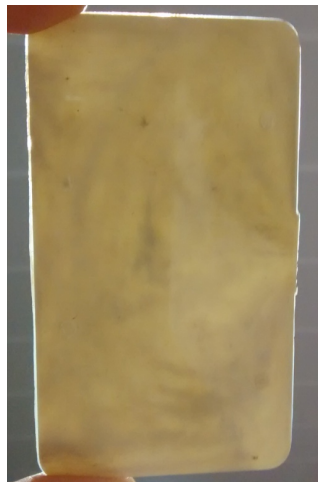


Figura 4.2-3. Nanocomposite polímero/arcilla/aditivo inyectado directamente.

El sistema Rehoscam (Figura 4.2-4) es un equipo que permite el procesamiento a pequeña escala de materiales poliméricos. Se trata de un equipo modular, fácil de limpiar y especialmente diseñado para llevar a cabo tareas de investigación y desarrollo. El módulo principal consiste en un bastidor que soporta el motor del equipo, los componentes eléctricos y el panel frontal con pantalla táctil. El módulo secundario, acoplado al módulo principal, consta de una estructura metálica modular con una cavidad de acero inoxidable nitrurado que está constituida por tres partes, para su fácil desmontaje, y que puede albergar en su interior un juego de dos husillos de acero inoxidable nitrurado. El juego de husillos puede ser sustituido por otros con diferentes configuraciones en

función del material que se vaya a procesar. La cavidad tiene un volumen que oscila alrededor de 300 cm³, dependiendo de la geometría de los husillos que albergue en su interior. Un cilindro neumático permite presurizar el material en el interior del tanque, con una presión ajustable de 0 a 5 bar. Este dispositivo es especialmente adecuado para realizar el mezclado en fundido de materiales poliméricos cuando se dispone de una pequeña cantidad de material (sólo permite procesar hasta un máximo de 200 g en cada lote).

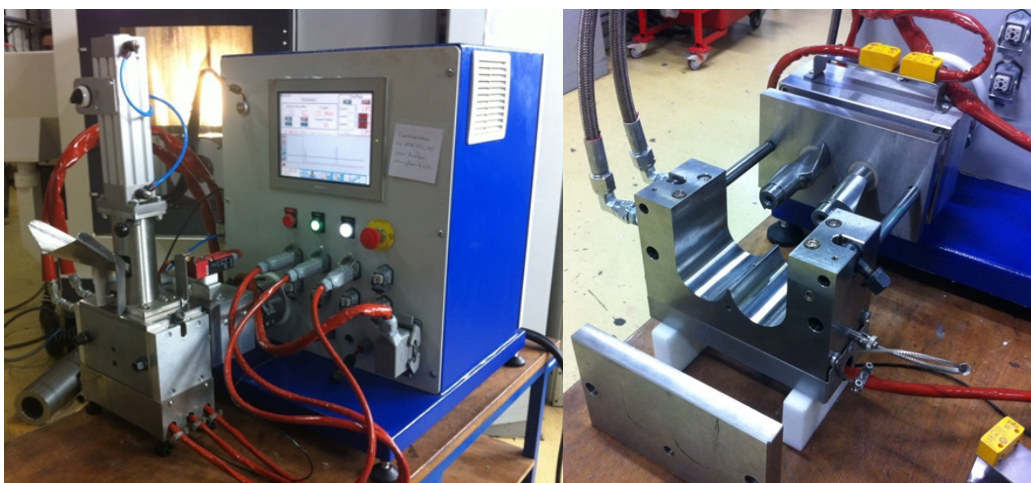


Figura 4.2-4. Sistema Rehoscam con *internal mixer* acoplado (izquierda). *Internal mixer* desmontado (derecha).

Debido a que las condiciones de procesado son limitadas para las poliamidas, llegar a definir unos parámetros de proceso adecuados que garantizase el correcto mezclado de los materiales sin degradar el polímero, requirió de la realización de una amplia batería de pruebas, definida en base a los resultados publicados en la bibliografía científica por otros autores (Konishi *et al.*, 2006; Leboeuf *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009; Mohammadian-Gezaz *et al.*, 2009; Ahmadi *et al.*, 2010; Cheng *et al.*, 2010; Leboeuf *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2013). El resultado de dicha batería de pruebas fue la determinación de los

parámetros de proceso más adecuados para el procesamiento de la PA6 y la PA66 en el internal mixer. La Tabla 4.2-3, recoge los parámetros optimizados para el procesamiento de los nanocomposites.

Tabla 4.2-3. Parámetros del proceso de mezclado (en internal mixer Rehoscam) de los nanocomposites polímero-arcilla-aditivo absorbente

Parámetros principales	Nanocomposites base PA6	Nanocomposites base PA66
Masa de mezcla (g)	30 - 35	30 - 35
Temperatura (°C)	228	261
Velocidad de giro (rpm)	70	172
Tiempo de proceso (s)	185	210

Las muestras PA6-S-0 y PA66-S-0 también fueron procesadas del mismo modo, con el objetivo de que todas las muestras analizadas hubiesen sido sometidas a las mismas condiciones y así poder hacer una correcta comparativa de los nanocomposites aditivados con partículas absorbentes.

El resultado del mezclado fue una masa homogénea maciza (Figura 4.2-5) que se reprocesó en un molino de cuchillas para obtener el material en forma de granza (Figura 4.2-6). El equipo específico utilizado para el picado ha sido el molino WSGM-250 (J Purchades, España) que consiste en un molino de cuchillas de acero inoxidable diseñado para el picado de materiales plásticos con el objetivo de obtener el material en un formato final con un tamaño de partícula adecuado que permita su transformación posterior en una máquina de inyección. El equipo consta de un juego de cribas para controlar el tamaño máximo de los pellets de material que salen del equipo. Presenta una tolva de 250 mm x 200 mm, 2 cuchillas fijas, 12 cuchillas móviles y un diámetro mínimo de criba de 8 mm.

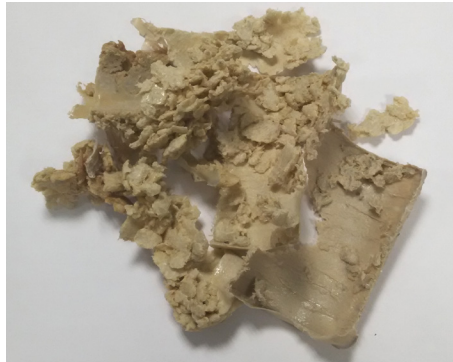


Figura 4.2-5. PA6-S-0+A tras ser procesada mediante el proceso de mezclado mediante internal mixer Rehoscam.



Figura 4.2-6. Molino WSGM-250.

Finalmente, se hizo pasar el material picado por una tamizadora BA 200N de CISA (España) (Figura 4.2-7) con el objetivo de seleccionar aquellas partículas con un tamaño superior a los 2 mm (Figura 4.2-8). Un tamaño de granza demasiado pequeño no es adecuado para el proceso de inyección porque

se puede producir la degradación del material como consecuencia del rápido calentamiento que se produce al ser la partícula tan pequeña. Este hecho lleva a la aparición de material degradado en la probeta final inyectada que actuará como un concentrador de tensiones y por tanto debilitará la pieza.

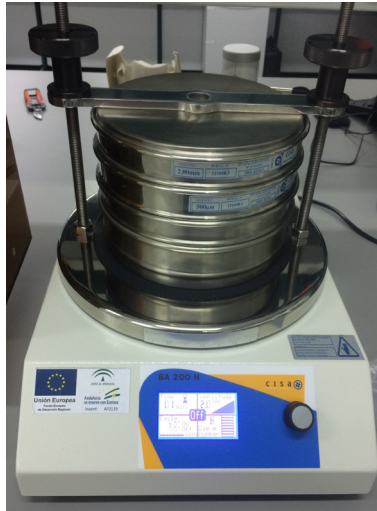


Figura 4.2-7. Tamizadora BA 200N de CISA.



Figura 4.2-8. A la izquierda, granza de PA6 - S - 5+A después del proceso de picado. A la derecha, granza final de PA6-S-5+A después del proceso de tamizado.

Es importante destacar que antes de llevar a cabo las operaciones de mezclado en fundido (tanto en la línea de extrusión-granceado como en el internal mixer) se procedió a la eliminación de humedad contenida en la granza de material polimérico con el objetivo de facilitar el procesado de la poliamida. La deshumidificación se llevó a cabo en un deshumidificador industrial KKT 75 (KOCH, Alemania) manteniendo el material a 80 °C durante las 6 horas previas al procesado de cada una de las muestras. La Figura 4.2-9, muestra el equipo utilizado.



Figura 4.2-9. Deshumidificador industrial KKT 75 de KOCH.

La deshumidificación es un proceso muy importante antes de extrusionar la PA ya que es un material muy higroscópico que libera vapor de agua en el interior de la extrusora dificultando la fabricación de un hilo estable a la salida del cabezal.

4.2.2 Fabricación de los diferentes tipos de probetas

Además de los materiales indicados en el apartado anterior (Tabla 4.2–2 y Tabla 4.2–3) para el presente trabajo de investigación, se ha utilizado también PLA puro HM1011 suministrado por la empresa HYCAIL (Finlandia). Todas las muestras de los diferentes materiales fueron sometidas a moldeo por inyección con el objetivo de obtener las probetas necesarias para llevar a cabo los ensayos de laboratorio. Previamente al proceso de inyección, se procedió a la eliminación de humedad en la granza de todas las muestras, ya que tanto la PA como el PLA son materiales muy higroscópicos. La deshumidificación se llevó a cabo en un deshumidificador industrial KKT 75 de KOCH (Figura 4.2–9) a 80 °C durante las 6 horas previas a la inyección para el caso de los materiales de matriz polimérica PA6 y PA66, y a 50 °C durante las 4 horas previas a la inyección para el caso del PLA.

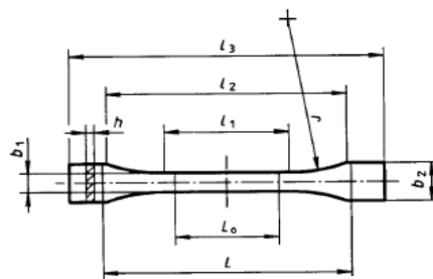
La inyección de la granza se realizó en un equipo BABYPLAST 6/10P de CRONOPLAST (España) (Figura 4.2–10), utilizando para cada tipo de probeta (según el ensayo al que estaba destinada) un molde de acero con la cavidad adecuada. Se trata de una máquina inyectora de materiales termoplásticos utilizada para la fabricación de piezas pequeñas dimensiones. El equipo consta de una tolva de alimentación donde se introduce el material a procesar. Desde la tolva, el termoplástico pasa a una cámara de plastificación donde se calienta el material y atraviesa un recorrido donde una serie de bolas de acero favorecen el proceso de plastificación. La inyección se produce mediante el accionamiento de un pistón que empuja al termoplástico proveniente de la cámara de plastificación hasta el molde a través de una boquilla con una presión de hasta 134 MPa. Presenta una fuerza de cierre de molde de hasta 62 kN y una fuerza de apertura de molde de hasta 4 kN.



Figura 4.2–10. Equipo de inyección BABYPLAST 6/10P.

Las probetas fabricadas, cuyas dimensiones se ajustan a la normativa y requerimientos de los ensayos realizados, han sido:

- Probetas de tracción tipo 1BA según la norma UNE-EN ISO 527-2 (Figura 4.2–11).



Medidas en milímetros

Tipo de probeta	1BA	1BB
l_3 Longitud total	≥ 75	≥ 30
l_1 Longitud de la zona paralela estrecha	$30 \pm 0,5$	$12 \pm 0,5$
r Radio	≥ 30	≥ 12
l_2 Distancia entre zonas paralelas anchas	58 ± 2	23 ± 2
b_2 Anchura en los extremos	$10 \pm 0,5$	$4 \pm 0,2$
b_1 Anchura en la zona estrecha	$5 \pm 0,5$	$2 \pm 0,2$
h Espesor	≥ 2	≥ 2
L_0 Distancia entre marcas	$25 \pm 0,5$	$10 \pm 0,2$
L Distancia inicial entre mordazas	$l_2 + 2_0$	$l_2 + 1_0$

Figura 4.2–11. Probetas tipo 1BA para ensayos de tracción según la norma UNE-EN ISO 527-2. Modificada de UNE-EN ISO 527-2.

- Probetas con las dimensiones de 80 mm x 10mm x 4 mm para los ensayos de resistencia al impacto Charpy, determinación de la temperatura de flexión bajo carga HDT (heat deflection temperature) y determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat.
- Probetas con las dimensiones de 80 mm x 50 mm x 1 mm para someterlas a las pruebas de soldadura y, una vez soldadas, realizar los ensayos de resistencia mecánica de la soldadura.

Para llevar a cabo la fabricación de todos estos tipos de probetas de material plástico, previamente fue necesario llevar a cabo el diseño y la fabricación de tres moldes de acero diferentes (Figura 4.2-12), uno por cada tipo de probeta, perfectamente compatibles con el equipo de inyección.

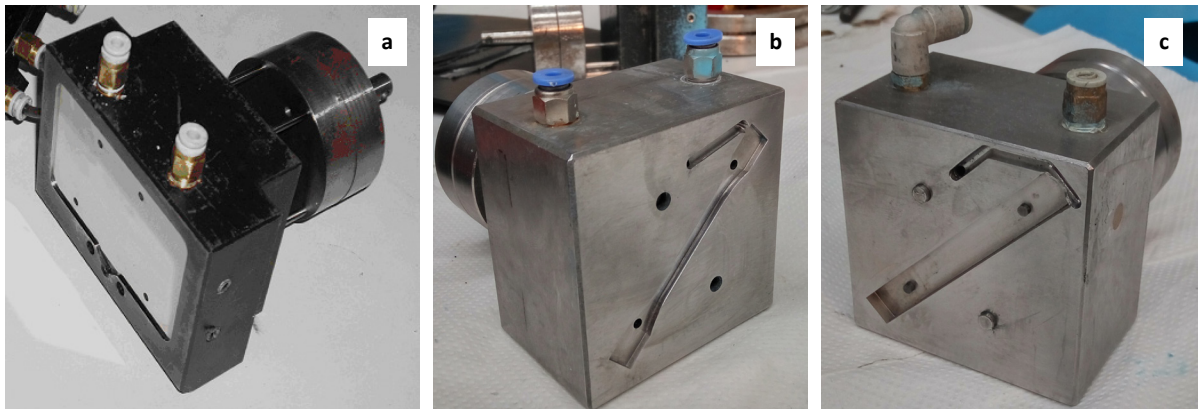


Figura 4.2-12. Imágenes de los moldes de inyección utilizados: (a) molde de placas planas, (b) molde de probeta de tracción y (c) molde de probeta de impacto.

En todos los casos, las probetas resultantes quedaron exentas de torsión y presentaban superficies paralelas recíprocamente perpendiculares. Las superficies y los bordes estaban exentos de rayas, oquedades, rechupados y rebabas. El cumplimiento de estos requisitos se controló mediante observación visual de la rectitud de los bordes, de la perpendicularidad y de la lisura así como

por la medida con calibres micrométricos. Las probetas que presentaban cualquier defecto, observable o medible, de uno o varios de estos requisitos, se eliminaron. Todas las superficies de las probetas seleccionadas se encontraban libres de defectos visibles, rayas u otras imperfecciones (Figura 4.2-13).

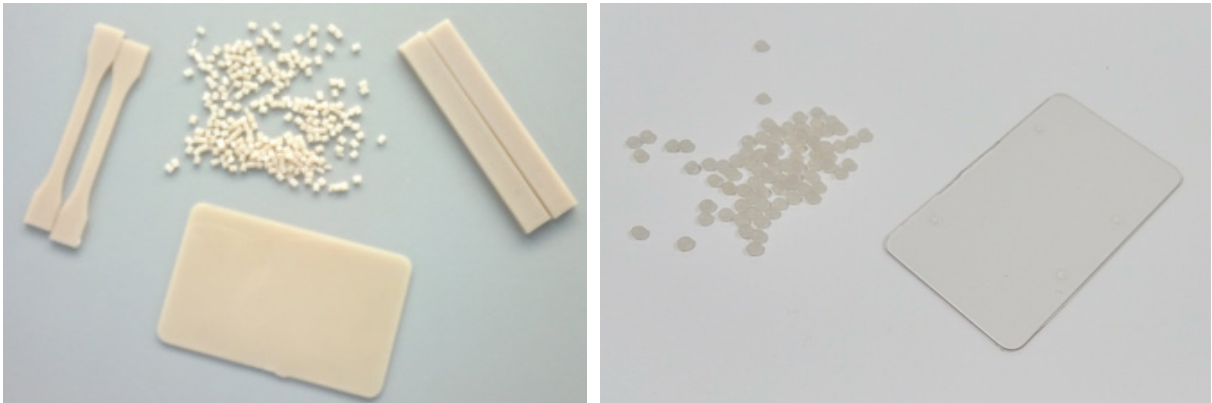


Figura 4.2-13. Ejemplo de acabado de las probetas. A la izquierda, granza y probetas de PA66-S-3. A la derecha, granza y placa inyectada de PLA.

La normativa indica que antes de realizar el ensayo de resistencia al impacto Charpy se puede llevar a cabo el mecanizado de la probeta para producir en la probeta una entalla. En el caso de los ensayos de resistencia al impacto Charpy de esta Tesis Doctoral, no se realizó ninguna entalla en las probetas inyectadas antes de ser sometidas al ensayo puesto que los valores de resistencia de las probetas sin entalla de los materiales objeto de estudio se encontraban dentro del rango de medición del equipo utilizado y no fue necesario debilitarla.

4.2.3 Aditivos para soldadura láser

Se planteó la utilización un aditivo absorbente para aumentar la capacidad de absorción del sistema y permitir la soldadura láser por el mecanismo de transmisión. Se seleccionaron tres tipos de aditivos atendiendo a las propiedades

absorbentes del mismo: procesabilidad, formato de comercialización y su facilidad de integración en el sistema a soldar:

a) Aditivo Clearweld

El aditivo Clearweld de TechnoScriptum (Alemania) es un coating que contiene disueltos materiales con capacidad de absorber la radiación infrarroja en el rango de longitud de onda entre 940 – 1100 nm. Se comercializan en forma de disolución que se suministra contenida en un dispensador con forma de bolígrafo de manera que se puede disponer el producto de forma manual sobre la superficie de la PA (en la zona de soldadura) de la misma forma que se dispone la tinta de un bolígrafo sobre el papel, quedando la solución dispuesta entre la placa de PA y la de PLA. Se han utilizado dos variedades diferentes de aditivo Clearweld: LD920C, basado en acetona como disolvente y LD940F, basado en etanol como disolvente.

b) Aditivo Fabulase 350

El aditivo Fabulase 350 de Budenheim (Alemania) es un aditivo especial con una gran capacidad absorbente a las longitudes de onda del espectro IR, especialmente en el rango de longitudes de onda en las que emite el láser que se ha utilizado en este trabajo. El aditivo Fabulase 350, se dispersa fácilmente en la mayoría de los polímeros vía mezclado en fundido. Los niveles de dosificación dependen del sistema polimérico, del nivel de energía y de la velocidad del láser necesaria para lograr el resultado deseado. El porcentaje en peso de aditivo en el material compuesto final debe estar entre 0,2% – 3 % según las recomendaciones del fabricante. Se comercializa en forma de polvo fino (3,5 µm) blanco con un ligero tono verde claro que no se transmite a la pieza final.

c) Negro de carbono

Se trata del pigmento negro basado en carbono más utilizado. Algunos autores lo han utilizado como aditivo absorbente por su capacidad de absorber la radiación IR (Chen *et al.*, 2011) en porcentajes en peso dentro del rango de 0,5% - 1,5%. Concretamente se ha utilizado el negro de carbono 5012 de Petroquimac PFC, que se comercializa en forma de polvo fino (del orden de 45 μm) de color negro. El color se transmite de manera intensa a la pieza final, lo que lo hace especialmente interesante para soluciones estándar negro–negro y transparente–negro soldables.

4.3 MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La metodología que se ha llevado a cabo para la realización de este trabajo es la que se describe en el esquema de la Figura 4.3-1:

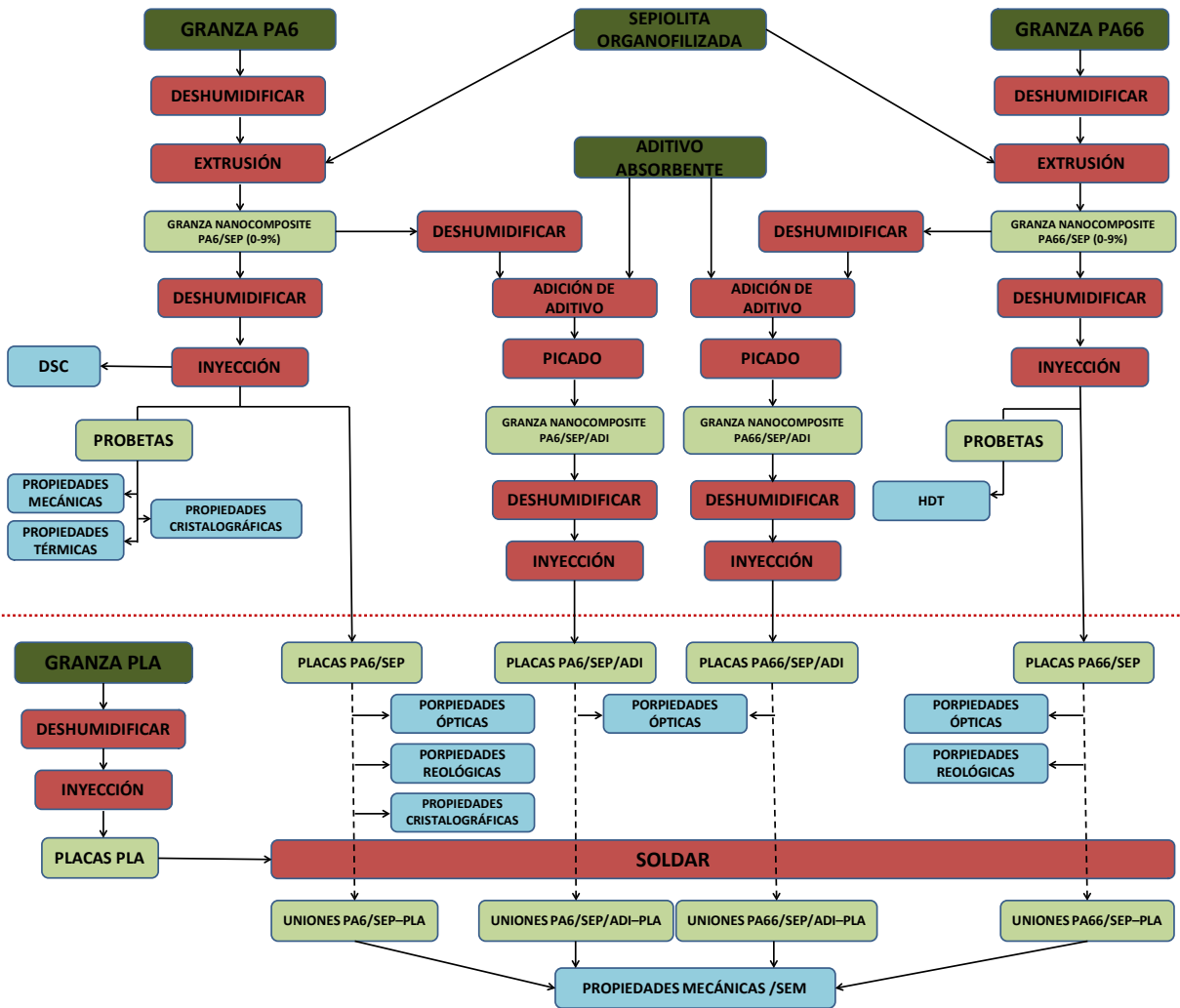


Figura 4.3-1. Esquema del trabajo realizado.

Se detallan a continuación los principios de cada uno de los métodos y técnicas experimentales utilizadas para caracterizar los materiales y las uniones desarrolladas en esta Tesis Doctoral.

4.3.1 Soldadura

Para llevar a cabo el proceso de soldadura se utilizó un sistema de soldadura láser de LPKF (Alemania) montado a modo de cabezal sobre un brazo robótico de ABB (Suiza) que consta de 6 ejes, lo que le permite realizar soldadura de superficies con geometrías complejas. El cabezal emite radiación concentrada a la longitud de onda de 980 nm y una potencia máxima de 105 W.

Desde el punto de vista óptico, el interior del cabezal presenta una serie de componentes entre los que destacan la entrada de la fibra, el colimador, las lentes y el espejo (Figura 4.3-2). Dependiendo de la configuración de la óptica del cabezal, la cual viene determinada principalmente por el valor de las distancias focales de la lente 1 (f_1) y la lente 2 (f_2), se pueden conseguir cordones de soldadura de entre 0–1 cm de anchura. La radiación llega al cabezal a través de la fibra óptica transmisora e inmediatamente entra al colimador donde se homogenizan las trayectorias de los rayos y se transforman en paralelos. A continuación, los rayos pasan por un sistema de lentes y espejos con el objetivo de conseguir una focalización óptima de la energía en una dentro de un área (spot laser) extremadamente localizada (entre 0 – 1 cm de diámetro). Se recomienda disponer la superficie objetivo de irradiación a una ligera distancia antes de la distancia focal de la lente 2 con el objeto de evitar aberraciones ópticas.

Para determinar el diámetro del “spot laser” se ajustó el colimador mientras se mantuvo fijo el resto de parámetros y se llevó a cabo una irradiación

en modo manual de 20 W durante 2 s sobre la superficie de papel fotográfico. Se consideró como diámetro del spot laser real, el diámetro del agujero creado en el papel fotográfico (Figura 4.3-3).

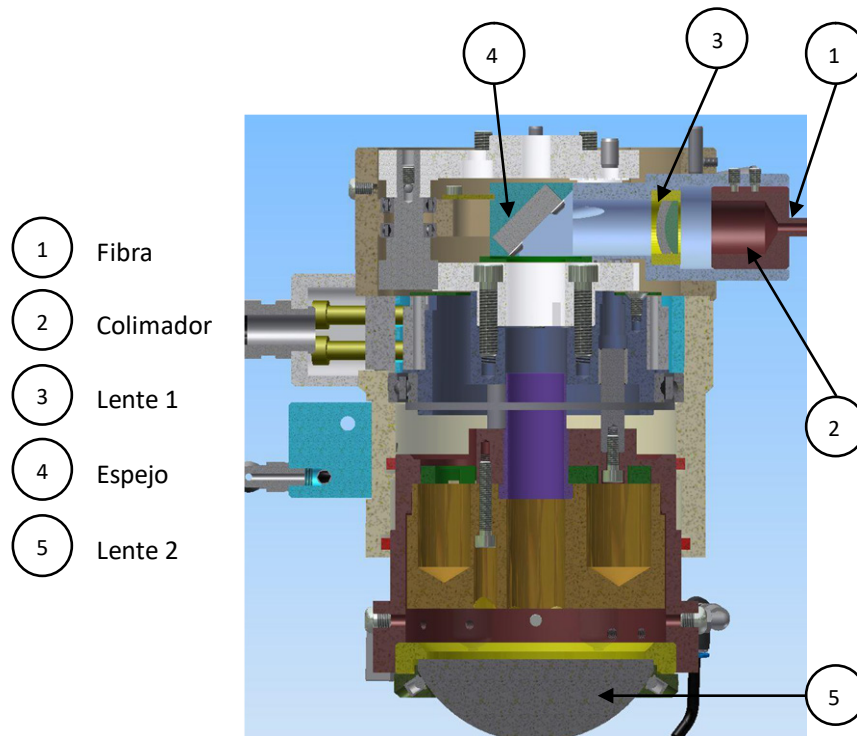


Figura 4.3-2. Configuración óptica del sistema (Fuente: modificada de LPKF).

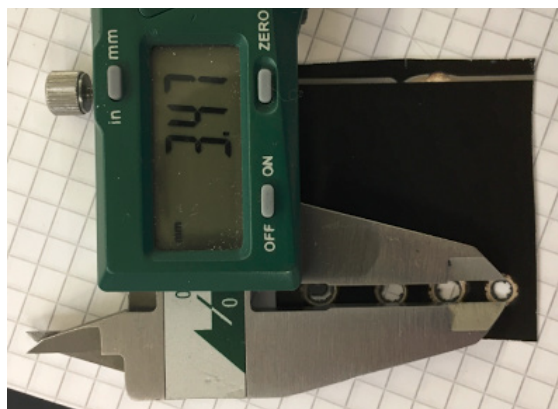


Figura 4.3-3. Determinación del diámetro del spot laser real.

El cabezal se desplaza de tal forma que permite unas velocidades de soldadura entre 1 mm/s – 150 mm/s y presenta un utillaje auxiliar específico que acaba en una roldana que se mueve solidariamente con el haz láser para asegurar que se ejerce una presión localizada efectiva sobre la zona de soldadura al mismo tiempo que funde el material (Figura 4.3–4).

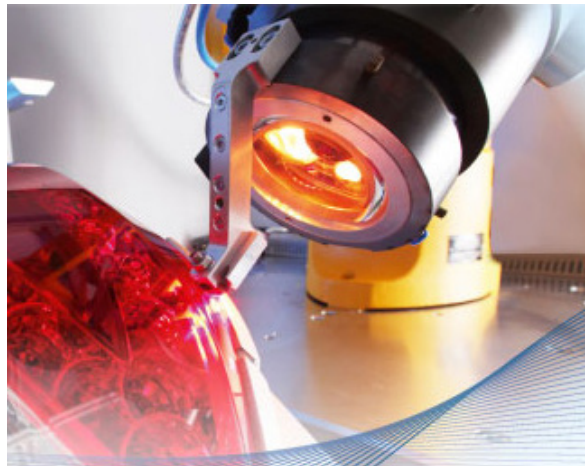


Figura 4.3–4. Acción de la roldana sobre los elementos a soldar (Fuente: modificada de LPKF).

Este sistema también utiliza radiación IR auxiliar dispersa (además de la concentrada) para amortiguar el cambio brusco de temperatura que sufre el material en el proceso de soldadura, de manera que antes de que la radiación concentrada actúe sobre la zona a soldar, ésta es previamente atemperada mediante la acción de la radiación auxiliar tal y como se indica en la Figura 4.3–5. En la Figura 4.3–6, se muestra como están ensamblados los diferentes componentes que constituyen el sistema de soldadura láser de LPKF y cómo éste se encuentra ensamblado al robot ABB.

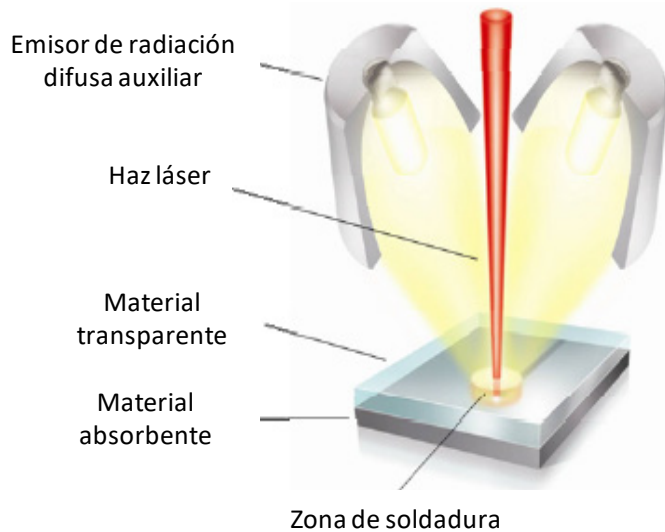


Figura 4.3-5. Sistema de irradiación de radiación concentrada y difusa en paralelo (Fuente: modificada de LPKF).

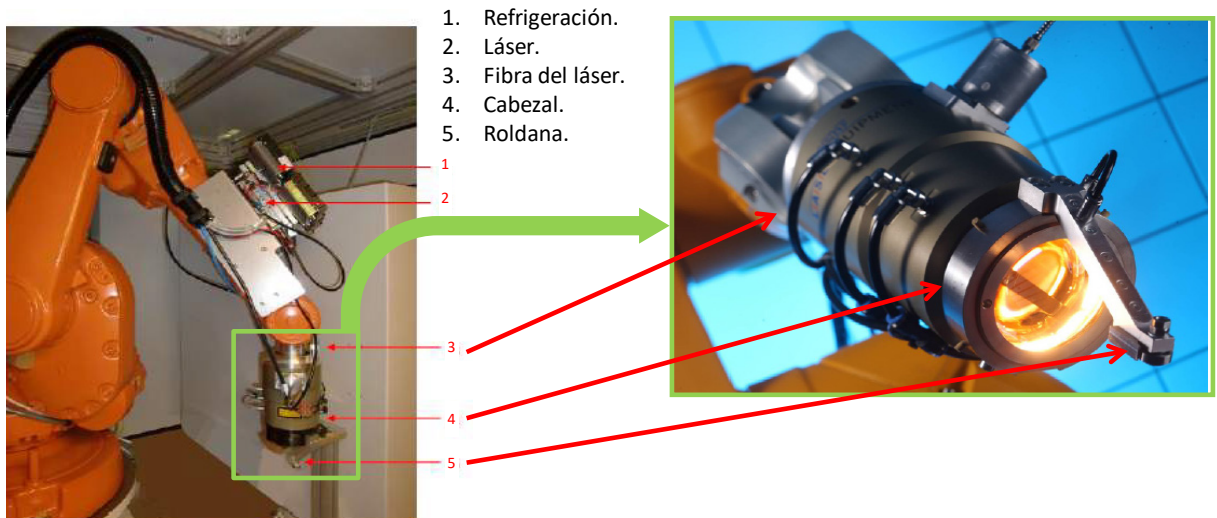


Figura 4.3-6. Detalle de los componentes del sistema láser utilizado.

Para garantizar el correcto posicionamiento de los elementos a soldar se ha utilizado un complejo utillaje específico de posicionamiento y fijación (Figura 4.3-7). Este dispositivo cumple las siguientes funciones:

- Posicionar las placas a soldar solapadas de manera adecuada y generando un sistema estable.
- Fijar los elementos a soldar para evitar su desplazamiento durante el proceso de soldadura.
- Adaptarse a la geometría de las probetas y a la sección de solape seleccionada para conseguir una buena fijación y posicionamiento de las placas. Realizar las funciones anteriores sin que ello suponga ningún obstáculo en el avance del cordón de soldadura ni ningún riesgo de colapso entre los elementos del útil y el cabeza.

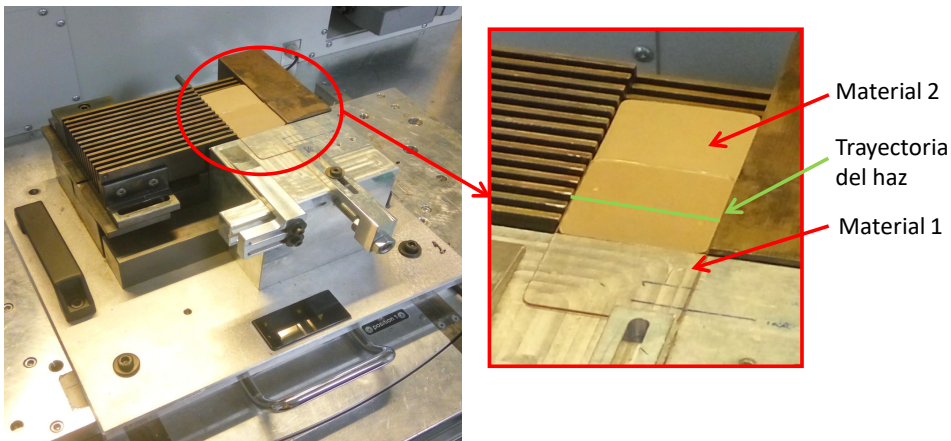


Figura 4.3-7. Detalle del utillaje de posicionamiento y fijación de los elementos a soldar.

Se han llevado a cabo dos tipos de configuraciones de soldaduras diferentes para obtener dos tipos de probetas soldadas, cada uno adaptado a un tipo de ensayo mecánico concreto. Más específicamente, se ha realizado una soldadura con un solape entre placas de 20 mm y otra con un solape entre placas de 40 mm, a partir de las cuales se han llevado a cabo los ensayos de resistencia a la cizalladura por tracción y resistencia al despegado respectivamente.

4.3.2 Comportamiento mecánico

Para determinar las propiedades mecánicas de los nanocomposites PA6-sepiolita se han realizado ensayos de tracción y ensayos de resistencia al impacto Charpy.

La determinación de las propiedades mecánicas de las soldaduras obtenidas ha consistido en la realización de los ensayos de resistencia a la cizalladura por tracción (shear test) y de resistencia al despegado (peeling test).

4.3.2.1 Ensayo de tracción

La medida de las propiedades mecánicas de tracción de los nanocomposites PA6-sepiolita se ha llevado a cabo mediante la realización de ensayos de tracción según las normas UNE-EN ISO 527-1 y UNE-EN ISO 527-2.

El ensayo consiste en alargar una probeta en la dirección de su eje principal, a velocidad constante, hasta rotura o hasta que el esfuerzo o la deformación hayan alcanzado un valor determinado previamente. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta. Los parámetros a tener en cuenta son los siguientes:

- Longitud de referencia, L_0 : Distancia inicial entre las marcas en la parte central de la probeta; véase la Figura 4.2-11. Dicha distancia se expresa en milímetros (mm).
- Velocidad de ensayo, v : Velocidad de separación de las mordazas de la máquina de ensayo durante el ensayo. Se expresa en milímetros por minuto (mm/min).

- Esfuerzo en tracción, σ : Fuerza de tracción por unidad de superficie de la sección transversal inicial de la longitud de referencia, soportada por la probeta en cada instante del ensayo. Se expresa en megapascales (MPa).
- Esfuerzo en el punto de fluencia; esfuerzo de fluencia, σ_y : Primer esfuerzo para el cual tiene lugar un aumento de la deformación sin aumentar el esfuerzo. Se expresa en megapascales (MPa). Puede ser inferior al valor máximo del esfuerzo alcanzado.
- Resistencia a la tracción en el punto de rotura, σ_B : Esfuerzo en tracción soportado en el momento de la rotura de la probeta. Se expresa en megapascales (MPa).
- Resistencia a la tracción, σ_M : Esfuerzo máximo en tracción soportado por la probeta durante el ensayo de tracción. Se expresa en megapascales (MPa).
- Esfuerzo de tracción a x% de deformación σ_x : Esfuerzo para el que la deformación alcanza el valor especificado x expresado en porcentaje. Se expresa en megapascales (MPa). Se puede medir, por ejemplo, si la curva esfuerzo/deformación no presenta punto de fluencia. En este caso, el valor de x debe ser el indicado por la norma de producto correspondiente o el acordado por las partes interesadas. Sin embargo, el valor de x debe ser, en todos los casos, inferior a la deformación correspondiente a la resistencia a la tracción.
- Deformación, ϵ : Incremento de la longitud por unidad de longitud inicial de la longitud de referencia. Se expresa como una relación sin

dimensiones, o en porcentaje (%). Se utiliza para deformaciones hasta el punto de fluencia.

- Deformación por tracción en el punto de fluencia, ϵ_y : Deformación por tracción que corresponde al esfuerzo de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).
- Deformación en el punto de rotura por tracción, ϵ_B : Deformación por tracción que corresponde al valor del esfuerzo de tracción en el punto de rotura, cuando hay rotura sin alcanzar el punto de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones o como porcentaje (%).
- Deformación en la resistencia a la tracción, ϵ_M : Deformación por tracción que corresponde al valor de la resistencia a la tracción si esto se produce sin alcanzar el punto de fluencia o en el punto de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).
- Deformación nominal en tracción, ϵ_t : Incremento de la longitud inicial, por unidad de longitud, de la distancia entre las mordazas (separación de las mordazas). Se expresa como una relación sin dimensiones o como porcentaje (%). Se utiliza para deformaciones más allá del punto de fluencia. Representa el alargamiento relativo total que se produce en la longitud libre de la probeta.
- Deformación nominal en el punto de rotura por tracción, ϵ_{tB} : Deformación nominal por tracción que corresponde al esfuerzo de tracción en el punto de rotura, cuando la rotura de la probeta se

produce después del punto de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

- Deformación nominal en la resistencia a la tracción, ϵ_{tM} : Deformación nominal por tracción que corresponde a la resistencia a la tracción, si esto se produce después del punto de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).
- Módulo de elasticidad en tracción; E_t : Relación entre la diferencia de esfuerzos, σ_2 menos σ_1 , y la diferencia de los valores de deformación correspondientes, $\epsilon_2 = 0,0025$ menos $\epsilon_1 = 0,0005$. Se expresa en megapascales (MPa). Esta definición no se aplica ni a películas ni a cauchos. Con un equipo asistido por ordenador, la determinación del módulo E_t , utilizando dos puntos de esfuerzo/deformación distintos, se puede sustituir por un método de regresión lineal aplicada a la parte de la curva situada entre estos puntos mencionados.

Se calcularon todos los valores de esfuerzos definidos anteriormente, sobre la base del área de la sección transversal inicial de la probeta:

$$\sigma = F/A \quad [4.1]$$

donde σ , es el valor del esfuerzo en tracción correspondiente, expresado en megapascales; F , es la fuerza medida correspondiente, en newton; A , es el área de la sección transversal inicial de la probeta, en milímetros cuadrados.

La deformación se calculó sobre la base de la longitud de referencia de la probeta:

$$\epsilon = \Delta L_0/L_0 \quad [4.2]$$

$$\varepsilon(\%) = (\Delta L_0/L_0) \cdot 100 \quad [4.3]$$

donde ε es el valor de deformación correspondiente, expresado como una relación sin dimensiones, o en porcentaje; L_0 es la longitud de referencia de la probeta, en milímetros; ΔL_0 es el incremento de la longitud de la probeta entre las marcas de referencia, en milímetros.

Los valores de la deformación nominal en tracción se hallaron sobre la base de la distancia inicial entre mordazas:

$$\varepsilon_t = \Delta L/L \quad [4.4]$$

$$\varepsilon_t(\%) = (\Delta L/L) \cdot 100 \quad [4.5]$$

donde ε_t es la deformación nominal en tracción, expresada como una relación sin dimensiones, o en porcentaje; L es la distancia inicial entre mordazas, en milímetros; ΔL es el incremento de la distancia entre mordazas, en milímetros.

El módulo de elasticidad en tracción se calculó sobre la base de dos valores de deformación especificados anteriormente:

$$E_t = (\sigma_2 - \sigma_1)/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \quad [4.6]$$

donde E_t es el módulo de elasticidad en tracción, expresado en megapascales; σ_1 es el esfuerzo, en megapascales, medido al valor de deformación $\varepsilon_1 = 0,0005$; σ_2 es el esfuerzo, en megapascales, medido al valor de deformación $\varepsilon_2 = 0,0025$.

Igualmente, se calcularon las medias aritméticas de los resultados de los ensayos realizados a cada uno de los materiales.

El equipo utilizado para la realización de los ensayos fue una Máquina Universal de Ensayos MTS Insight™ (U.S.A.) de 5 kN de capacidad de carga, con el software para el tratamiento de datos Testworks4 (Figura 4.3-8).



Figura 4.3-8. Equipo de tracción MTS Insight™.

4.3.2.2 Ensayo de resistencia al impacto Charpy

Para determinar las propiedades mecánicas de resistencia al impacto de los nanocomposites PA6-sepiolita se han ensayos de resistencia al impacto Charpy según la norma UNE-EN ISO 179-1.

En el ensayo de resistencia al impacto Charpy la probeta del material a caracterizar es colocada horizontalmente entre dos apoyos, se golpea mediante una sola oscilación de un percutor, estando situada la línea de impacto equidistante de los apoyos, y se curva a una velocidad elevada y nominalmente constante, tal y como muestra el esquema de la Figura 4.3-9.

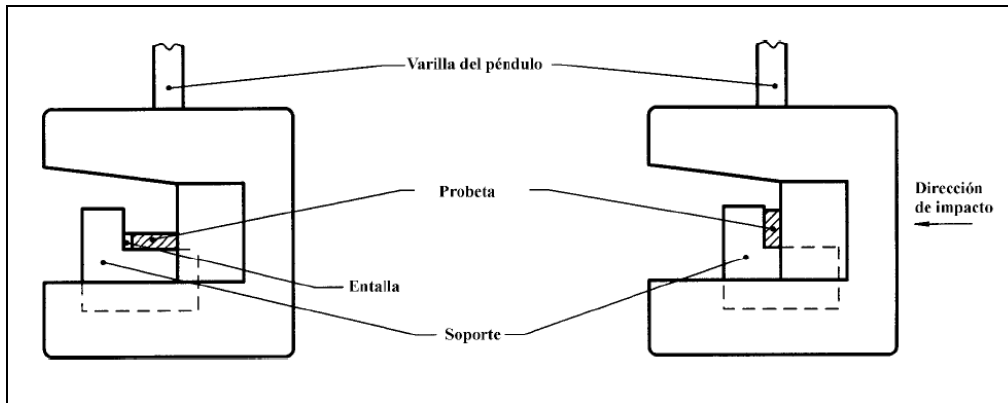


Figura 4.3-9. Percutor y soportes para probetas en el momento del impacto (Fuente: UNE-EN ISO 179-1).

La resistencia al impacto Charpy de probetas no entalladas, a_{cU} se define como la energía de impacto absorbida en la rotura de una probeta no entallada, referida a la superficie inicial de la sección transversal de la probeta. Se expresa en kilojulios por metro cuadrado (kJ/m^2). En este trabajo de investigación se ha ensayado el impacto en la cara estrecha de la probeta, definido como la dirección del impacto paralela a la dimensión b , con impacto sobre la superficie longitudinal estrecha $h \times l$ de la probeta.

Pueden producirse cuatro tipos distintos de roturas que se codifican con las letras siguientes:

- C: Rotura completa; rotura en la cual la probeta se separa en dos o más piezas.
- H: Rotura en bisagra; rotura incompleta, de forma que las dos partes de la probeta están unidas solamente por una fina lámina periférica en forma de bisagra sin rigidez residual.

- P: Rotura parcial; rotura incompleta que no corresponde a la definición de rotura en bisagra.
- N: Sin rotura; no aparece rotura y la probeta está solamente torcida y deformada en los soportes, con posibilidad de zonas o líneas blanquecinas debidas a la tensión del golpe.

La resistencia al impacto Charpy de probetas sin entalla, a_{cU} , expresada en kilojulios por metro cuadrado, se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$a_{cU} = (E_c / (h \cdot b)) \cdot 10^3 \quad [4.7]$$

donde E_c es la energía absorbida en la rotura de la probeta corregida, en julios; h es el espesor de la probeta, en milímetros; y b es la anchura de la probeta, en milímetros.

Los resultados de los ensayos individuales se presentan de la siguiente forma:

- a) Grupo de resultados de acuerdo con los tres tipos básicos de rotura:
 - C: Rotura completa, incluyendo la rotura en bisagra H.
 - P: rotura parcial.
 - N: Sin rotura.
- b) Se selecciona el tipo más frecuente y se anota del valor medio, x , de la resistencia al impacto para este tipo de fallo, seguido de la letra C o P en función del tipo de fallo.
- c) Si la rotura más frecuente es del tipo N, se anota únicamente la letra N.

- d) Se añade (entre paréntesis) la letra C, P o N para el siguiente tipo de rotura más frecuente, pero únicamente si la frecuencia es superior a 1/3 (si no es importante se introduce un asterisco).

El equipo utilizado para el ensayo de resistencia al impacto Charpy ha sido el impactómetro Charpy-Izod IMPats 15 de Metrotec (España) (Figura 4.3-10).



Figura 4.3-10. Impactómetro Charpy-Izod IMPats 15.

4.3.2.3 Ensayo de resistencia a la cizalladura

El objetivo de este ensayo es la determinación de la resistencia del cordón de soldadura frente a esfuerzos cortantes. Para someter el sistema a este tipo de esfuerzos se aplican mediante un sistema de garras dos fuerzas de igual valor, sentido opuesto y en las direcciones axiales de cada una de las placas que constituyen la el sistema soldado. En general, el procedimiento es similar al de un ensayo de tracción con la diferencia de que al tratarse de una pieza constituida por dos placas soldadas las direcciones de las dos fuerzas aplicadas no coinciden, aunque si son paralelas.

Para determinar las propiedades mecánicas de resistencia a la cizalladura por tracción de las soldaduras obtenidas se ha utilizado una maquina Universal

de Ensayos Tinius Olsen H10KS (Figura 4.3–11) que permite acoplar una célula de carga (de 10 kN o de 100 N dependiendo del rango de esfuerzos en el que queramos trabajar), presenta 1100 mm de distancia máxima de desplazamiento entre utillajes, un rango de muestra de la fuerza de 200 Hz (nominal) y una resolución de la lectura de extensión de 0,001 mm. Para la realización de estos ensayos al equipo se le ha incorporado un sistema de garras (Figura 4.3–12) y se ha seguido un procedimiento propio basado en normas de ensayos similares y relacionados debido a que no existe ninguna norma específica de caracterización de soldadura láser para polímeros.



Figura 4.3–11. Máquina Universal de Ensayos Tinius Olsen H10KS.



Figura 4.3-12. Sistema de garras con desplazamiento relativo del plano de sujeción.

Para alcanzar la configuración necesaria las garras están desplazadas entre ellas adecuadamente para garantizar su correcto alineamiento con las placas, tal y como se indica en la Figura 4.3-13.



Figura 4.3-13. Esquema de ensayo de resistencia a la cizalladura.

Actualmente no existe ninguna norma específica para realizar este ensayo con el objetivo de caracterizar soldadura láser de materiales poliméricos. La mayor parte de los autores realizan una adaptación de la norma "ISO 1465. Adhesivos. Determinación de la resistencia a la cizalladura por tracción de juntas pegadas de sustratos rígidos" que es específica para adhesivos y no para uniones sin adición de material basadas en láser. Para este tipo de ensayos diversos autores consideran un rango de velocidades de desplazamiento de las garras entre 0,5 mm/s y 5 mm/s (Chen, 2009; Binetruy *et al.*, 2011; Acherjee *et al.*, 2011). En el marco de esta Tesis Doctoral, estos ensayos se han llevado a cabo utilizando una velocidad de desplazamiento de la garra de 2 mm/s.

El ajuste de los planos de sujeción de las garras es muy importante para conseguir un esfuerzo cortante concentrado en el plano del cordón de soldadura. Para conseguir un ajuste adecuado, la garra inferior dispone de un mecanismo de ajuste de su plano de sujeción de la probeta (Figura 4.3–14) que le permite desplazarla (en función de los espesores de las placas soldadas) y, como consecuencia, desplazar este plano respecto al plano de sujeción de la garra superior para conseguir que el plano de la soldadura coincida con el plano en el que se producen los esfuerzos. Cada una de las garras ejerce una fuerza de igual valor, pero en sentido contrario, sobre cada una de las placas que constituyen la probeta soldada, de manera que se genera un esfuerzo cortante en el plano de unión. En este caso, a diferencia del ensayo de tracción, solo se determina un único parámetro, la fuerza cortante máxima soportada por la soldadura ($F_{\text{cizalladura}}^{\text{MAX}}$) durante el ensayo.

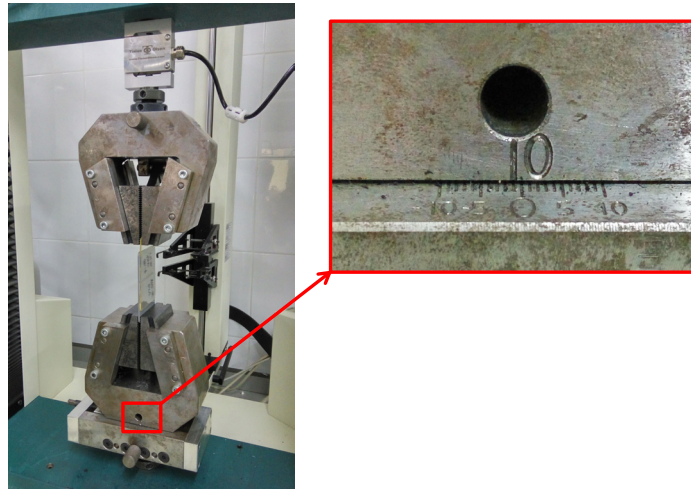


Figura 4.3–14. Unión soldada posicionada para la realización del ensayo y detalle de regla de control de desplazamiento.

Otros autores (Chen *et al.*, 2011), utilizan una forma alternativa de realizar el ensayo en la cual el cordón de soldadura se coloca de forma que quede en una dirección paralela a la dirección de desplazamiento de las garras que amarran las probetas durante el ensayo (a diferencia del ensayo convencional, donde la dirección del cordón de soldadura es siempre perpendicular al eje de desplazamiento de las garras) (Figura 4.3–15). Este autor justifica la manera de realizar el ensayo indicando que cuando hay presente huecos en el cordón de soldadura y éste es perpendicular a la dirección de desplazamiento de las garras, la unión presenta más flexión haciendo que el campo de tensiones se desvíe del esfuerzo cortante puro. A pesar de ello en el marco de esta Tesis Doctoral trabajo se ha ejecutado el ensayo de la forma convencional, con el cordón de soldadura dispuesto perpendicularmente a la dirección de los esfuerzos, para seguir la tendencia mayoritaria.

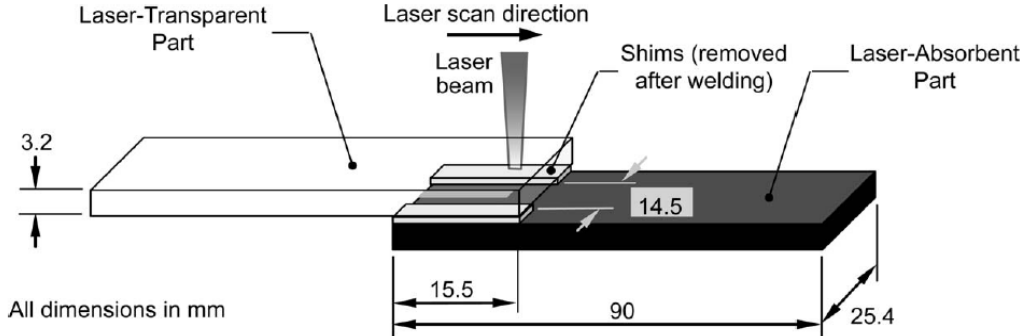


Figura 4.3–15. Esquema de dirección de soldadura propuesta por Chen et al. (2011).

4.3.2.4 Ensayo de despegado

El objetivo de este ensayo es determinar la resistencia de la soldadura frente a esfuerzos perpendiculares a la superficie soldada que actúan intentando producir el pelado o despegado de las placas soldadas. Al igual que en el caso del ensayo de cizalladura, no existe ninguna norma específica para realizar este ensayo en el caso de uniones llevadas a cabo sin adición de material mediante la tecnología de soldadura láser, por lo que ha sido necesario utilizar un procedimiento propio basado en las diferentes normas de ensayos de pelado o despegado que existen (ISO 10447, ISO-15107, ISO-8510 y ISO-4578) y adaptándolas al tipo de soldadura y los materiales del sistema estudiado.

Para determinar las propiedades mecánicas de resistencia al despegado de las soldaduras obtenidas se ha utilizado también la maquina Universal de Ensayos Tinius Olsen H10KS (Figura 4.3–10) descrita anteriormente. En este caso para la realización de los ensayos al equipo se le ha incorporado un utillaje de sujeción horizontal adecuado (Figura 4.3–16) para realizar los ensayos de despegado y se ha seguido un procedimiento propio basado en normas de ensayos similares y relacionados debido a que no existe ninguna norma específica de caracterización de soldadura láser para polímeros.



Figura 4.3-16. Utillaje para la realización del ensayo de despegado.

Las tensiones en la zona de soldadura se consiguen mediante la aplicación de un momento de fuerza respecto del cordón de soldadura (Figura 4.3-17). A su vez dicho momento se consigue ajustando una de las placas (placa inferior azul) sobre una base rígida para que quede bloqueada mientras que la otra placa (placa superior gris) se desplaza respecto de la anterior.

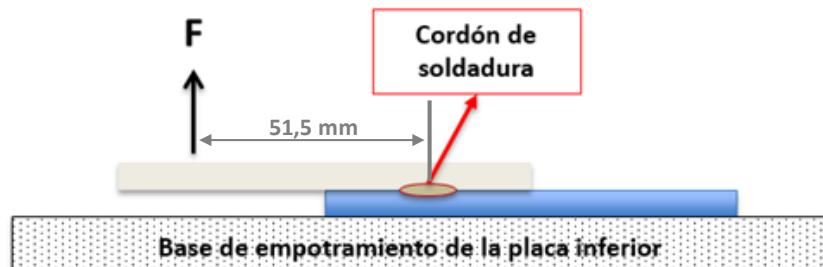


Figura 4.3-17. Esquema de ensayo de despegado.

Tanto la fijación como el desplazamiento de las respectivas placas que conforman el sistema se consiguen gracias a la configuración que se especifica en la Figura 4.3-18 y que solo es posible por la utilización de un utillaje

adecuado como el de la Figura 4.3–16, diseñado especialmente para este ensayo. El utillaje consta de dos elementos bien diferenciados, por una parte, un elemento estático que realiza la fijación del material 1, y por otra, un elemento dinámico que se mueve con velocidad constante (en este caso 2 mm/s) en la dirección vertical por la acción de la fuerza F y provocando los esfuerzos que intentan deshacer la unión en la zona soldada.

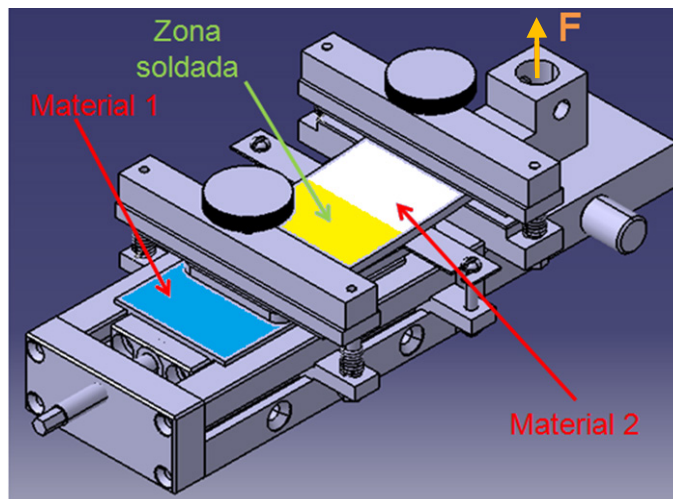


Figura 4.3–18. Esquema de funcionamiento útil para ensayo de despegado.

En el ensayo de despegado también se determinó un único parámetro, concretamente el momento máximo soportado por la soldadura ($M_{\text{despegadoMAX}}$), aplicando el momento de fuerza de la forma que se indica en el esquema de la Figura 4.3–18, durante el ensayo de despegado.

4.3.3 Comportamiento térmico

4.3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido o DSC (Differential Scanning Calorimetry) es un tipo de análisis térmico que se basa en la determinación del

flujo calórico diferencial necesario para mantener una muestra de un material y una muestra que sirve de referencia inerte a la misma temperatura. El DSC permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En general, el DSC puede trabajar en un rango de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta los 600 °C. Por esta razón, esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo de temperatura es la de los polímeros, por lo que el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de éstos mediante la determinación de transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

El equipo DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente. Se programa la velocidad de calentamiento o enfriamiento y las temperaturas de la muestra y de referencia se mantienen al mismo nivel variando la energía suministrada. En la Figura 4.3-19 se muestra un esquema de un aparato de DSC. Ambas células que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor para la medida de la temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas células a una temperatura programada T_p . Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_M y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p . El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada

resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura programada, es decir:

$$E_M = W_M \cdot (T_M - T_p) \quad [4.8]$$

$$E_R = W_R \cdot (T_R - T_p) \quad [4.9]$$

donde E_M y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_M y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía, $\Delta E = E_M - E_R$, requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_M, T_p ó T_R) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se les denomina termogramas.

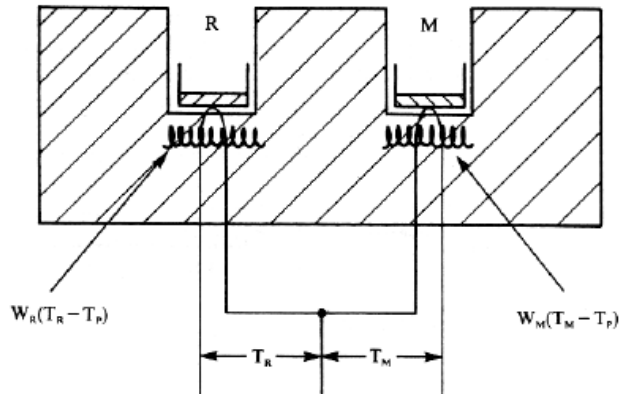


Figura 4.3-19. Esquema de aparato de DSC (Albella et al., 1993).

Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra dependerá de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones.

Las transiciones que se producen en los polímeros se pueden ver claramente en la Figura 4.3–20 y son las siguientes:

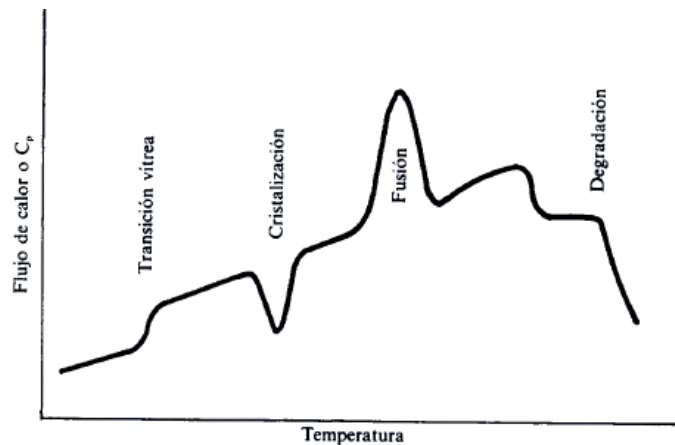


Figura 4.3–20. Termograma típico de un polímero semicristalino (Llorente y Horta, 1991).

a) Transición Vítrea

A temperaturas bajas, el polímero se encuentra en estado vítreo, en el que los movimientos moleculares (saltos conformacionales) están “congelados”. La

variación de la capacidad calorífica con la temperatura es de forma lineal. Al llegar a la transición vítrea comienzan ya a tener lugar movimientos de segmentos de las cadenas del polímero, aumenta el volumen libre, haciéndose el material más blando. La capacidad calorífica de este estado es diferente de la correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en c_p a la temperatura de transición vítrea, T_g . Desde un punto de vista termodinámico, la transición vítrea, puede considerarse como una transición de segundo orden, ya que es la segunda derivada de la función característica termodinámica, la energía libre de Gibbs, G . Por tanto, la transición vítrea no lleva asociado ningún cambio de fase (transición isofásica). El factor más importante que determina el valor de la temperatura de transición vítrea, es la flexibilidad de la cadena polimérica considerada aisladamente y de las interacciones entre tales cadenas. La flexibilidad de la cadena viene determinada, pues, por la estructura química. Las cadenas formadas por enlaces C-C y C-O, son notablemente flexibles y así las poliolefinas tienen un valor de la T_g relativamente baja. La rotación alrededor del enlace C-C viene limitada por la sustitución por grupos alquilo y, así, las poliolefinas ramificadas tienen una T_g más alta. Estructuras poliméricas mucho más rígidas presentan también T_g altas. El fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético. Este hecho se manifiesta en las medidas de DSC, donde la T_g que se obtiene depende de la historia térmica de la muestra, particularmente de la velocidad de enfriamiento que es la que determina el estado inicial vítreo del polímero que se va a estudiar, así como la de la posterior velocidad de calentamiento del aparato durante la obtención del termograma. En la Figura 4.3–21 se muestran unas curvas típicas de enfriamiento y posterior calentamiento, en un aparato DSC.

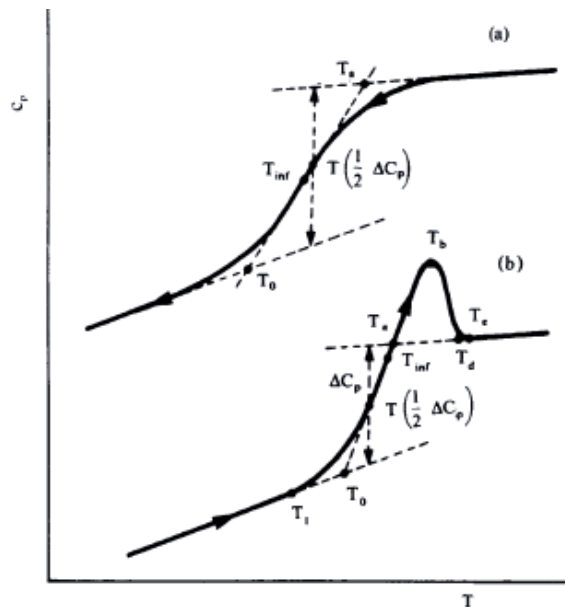


Figura 4.3-21. Curvas de DSC durante la transición vítrea: a) enfriamiento, b) calentamiento (Llorente y Horta, 1991).

Durante el enfriamiento, siempre se obtiene una curva simple (Figura 4.3-21a), mientras que durante el posterior calentamiento pueden obtenerse picos (como el de la Figura 4.3-21b), si el estado amorfo se ve perturbado por algunos factores como cristalinidad, diluyente, o en el caso de mezclas de polímeros. Es posible definir la temperatura de transición vítrea de varias formas; las más comunes son: T_0 , punto de corte de la línea extrapolada desde la zona vítrea con la bisectriz de la transición trazada por su punto medio; $T(1/2 \Delta C_p)$, temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición y T_{inf} , la temperatura del punto de inflexión del termograma. Puesto que ambas curvas de la Figura 4.3-21 se refieren al mismo estado vítreo, deberían dar los mismos valores para la temperatura de transición vítrea sin embargo, este no es el caso, pudiéndose obtener valores muy diferentes, dependiendo de las condiciones de medida.

b) Cristalización

Al seguir calentando la muestra por encima de la temperatura de transición vítrea (ver Figura 4.3–20) puede que el polímero cristalice. Al enfriar rápidamente el polímero, quedan impedidos los movimientos moleculares y no es posible que tenga lugar la cristalización. Al calentar lentamente el polímero por encima de su T_g , las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar a temperaturas por debajo de su punto de fusión. El proceso de cristalización es un proceso exotérmico, manifestándose en el termograma mediante un pico. Si la entalpía de fusión de una muestra de un polímero semicristalino es ΔH_m , la fracción de cristalinidad del mismo, X_c , puede expresarse mediante:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_{m0} \quad [4.10]$$

donde ΔH_{m0} es la entalpía de fusión de una muestra del mismo polímero totalmente cristalina.

c) Fusión

El proceso de fusión que ocurre al seguir aumentando la temperatura da lugar a un pico endotérmico a la temperatura T_m . Al igual que la cristalización, la fusión es una transición termodinámica de primer orden, ya que es la primera derivada de la función característica termodinámica la que sufre un salto durante el proceso. Los factores que determinan la temperatura de fusión de un polímero cristalino o parcialmente cristalino son dos: a) las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía cohesiva o la energía necesaria para separar una molécula del agregado sólido o líquido; y b) la rigidez o flexibilidad de cadena, dependiendo ésta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de

la cadena. Por tanto, un polímero será tanto más cristalino cuanto más rígidas sean sus cadenas y cuanto más fuerte sean las interacciones existentes entre ellas. El fenómeno de la fusión de un polímero cristalino es un proceso termodinámico similar al que tiene lugar en sustancias de bajo peso molecular. Sin embargo, para la mayoría de los polímeros cristalinos, este hecho no es tan obvio debido a que experimentalmente se obtienen amplios intervalos de fusión y temperaturas aparentemente de no equilibrio. La temperatura de fusión, T_m , se puede definir como la correspondiente al máximo del pico de fusión, mientras que el incremento de entalpía del proceso puede calcularse del área del mismo.

d) Degradación

Finalmente, a temperaturas muy altas tiene lugar la degradación del polímero.

Para determinar las transiciones térmicas y la cristalinidad de los nanocomposites polímero-arcilla base PA6 se han realizado ensayos de calorimetría diferencial de barrido al material inyectado. El equipo utilizado es un DSC 822e Mettler Toledo (U.S.A.) (Figura 4.3-22) y se han empleado aproximadamente 10 mg de muestra en cada caso, usando como referencia una muestra completamente cristalina (Metha, 1999), bajo unas condiciones experimentales definidas. Concretamente, se han realizado los ensayos de calorimetría diferencial de barrido tanto en modo heating como en modo cooling, calentando las muestras desde 30 °C hasta 300 °C, temperatura a la cual se mantuvo durante tres horas para borrar la historia térmica del material, y después enfriando hasta los 30 °C. Tanto el proceso de calentamiento como el de enfriamiento se han realizado aplicando una rampa de temperatura de 5 °C/min y una corriente de aire de 50 ml/min. Las muestras a las cuales se le han

realizado la calorimetría diferencial de barrido han sido probetas inyectadas del mismo tipo que las utilizadas en los ensayos de tracción (Figura 4.2-11), de 2 mm de espesor.



Figura 4.3-22. Equipo DSC 822e Mettler Toledo

4.3.3.2 Determinación de la temperatura HDT

Para determinar la temperatura de la temperatura HDT de los nanocomposites polímero-arcilla base PA6 se han realizado ensayos de determinación de la temperatura de flexión bajo carga según las normas UNE-EN ISO 75-1 y UNE-EN ISO 75-2.

Una probeta normalizada se somete a una fuerza en tres puntos bajo una carga constante en la posición plana (preferente) o de canto, para producir un esfuerzo de flexión. La temperatura se aumenta a una velocidad uniforme y se mide la temperatura a la cual se produce la flecha normalizada que corresponde al incremento de la deformación en flexión especificado. El requisito para la velocidad de calentamiento se puede considerar satisfecho si, para cada intervalo de 6 min durante el ensayo, el cambio de temperatura es de 12 ± 1 °C. La diferencia en la temperatura del líquido en el baño de calentamiento entre los extremos y el centro de la probeta no debe exceder de ± 1 °C.

El aparato para la realización de este método se encuentra esquematizado en la Figura 4.3-23.

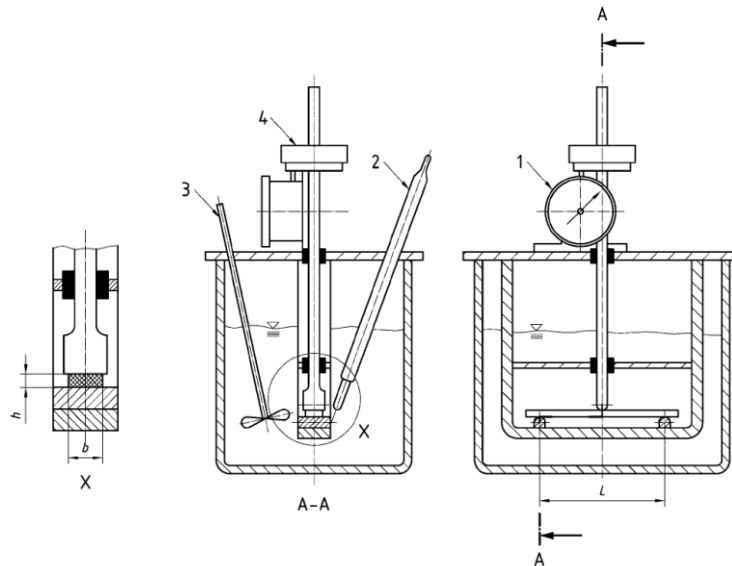


Figura 4.3-23. Aparato típico para la determinación de la temperatura de flexión bajo carga (Fuente: UNE-EN ISO 179-1).

La deformación en flexión, ε_f se define como la fracción nominal del cambio en longitud de un elemento situado en el centro de la superficie exterior de la probeta. Se expresa como una relación adimensional o un porcentaje (%).

El incremento de deformación en flexión, $\Delta\varepsilon_f$, es el incremento específico de la deformación en flexión que tiene lugar durante el calentamiento. Se expresa como un porcentaje (%). Se introduce este término para destacar el hecho de que no se mide la flecha inicial causada por la aplicación de la carga de ensayo y por tanto el criterio para el final del ensayo no constituye un valor de deformación absoluto. Sólo se controla el incremento de deformación.

La flecha, s , es el recorrido, a partir de la posición inicial, de la desviación del punto central entre apoyos de las superficies superior o inferior de la probeta durante la flexión. Se expresa en milímetros (mm).

La flecha normalizada, Δs , es el incremento de la flecha que corresponde al incremento de deformación en flexión $\Delta \varepsilon_f$ en la superficie de la probeta, el cual se especifica en la parte correspondiente de esta norma internacional. Se expresa en milímetros (mm). La flecha normalizada depende de las dimensiones y posición de la probeta, así como de la separación entre soportes.

El esfuerzo en flexión, σ_f , es el esfuerzo nominal en la superficie exterior de la probeta en el punto central entre apoyos. Se expresa en megapascales (MPa).

La carga F es la fuerza que se aplica en el punto central entre apoyos de la probeta y origina un esfuerzo en flexión definido. Se expresa en newtons (N).

La temperatura de flexión bajo carga es la temperatura a la que la flexión de la probeta alcanza la flecha normalizada, mientras se incrementa la temperatura. Se expresa en grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$).

En el método de carga en tres puntos empleado según la norma internacional UNE-EN ISO 75-1, la fuerza aplicada a la probeta, en Newton, está dada como una función del esfuerzo en flexión, por la siguiente ecuación para la posición preferente (plana):

$$F = (2\sigma_f \cdot b \cdot h^2) / 3 \cdot L \quad [4.11]$$

donde F es la carga, en Newton; σ_f es el esfuerzo en flexión, en megapascales, en la superficie de la probeta; b es la anchura, en milímetros, de la probeta; h es

el espesor, en milímetros, de la probeta; L es la separación, en milímetros, entre los soportes.

Las dimensiones b y h se miden redondeándolas al 0,1 mm más próximo, y la dimensión L redondeando al 0,5 mm más próximo.

Todas las ecuaciones referidas a propiedades de flexión sólo mantienen su precisión para un comportamiento de esfuerzo/deformación lineal; por tanto, para muchos plásticos sólo son exactas para flechas pequeñas. No obstante, las ecuaciones que se indican pueden utilizarse para fines de comparación.

La flecha normalizada está en función de la altura (h o b, dependiendo de la orientación de la probeta), la separación empleada y el aumento de la deformación en flexión dado en la parte correspondiente de esta norma internacional, y se calcula como sigue para la posición preferente (plana):

$$\Delta s = (L^2 \cdot \Delta \epsilon_f) / (600 \cdot h) \quad [4.12]$$

donde Δs es la flecha normalizada, en milímetros; L es la separación, en milímetros, entre las líneas de contacto de las probetas y los soportes de las probetas; $\Delta \epsilon_f$ es el aumento de la deformación en flexión, en porcentaje; h es el espesor, en milímetros, de la probeta; b es la anchura, en milímetros, de la probeta.

El equipo utilizado ha sido un equipo de ensayos de propiedades térmicas HDT/VICAT Plus de Davenport (Reino Unido) (Figura 4.3-24) y software para toma de datos NEXYGEN. El equipo, que dispone de sistema de un baño de calefacción que permite controlar velocidades de calentamiento de 50 °C/h \pm 5 °C o 120 °C/h \pm 10 °C, consta de seis estaciones dotadas con micrómetros de $\pm 0,01$ mm de precisión y penetradores de acero endurecido con una longitud de

entre 1,5 mm – 3 mm de sección transversal circular, y con área de 1,000 mm² ± 0,015 mm². El método empleado en todos los casos para la realización del ensayo fue el método A de la norma UNE-EN ISO 75-1, aplicando un esfuerzo en flexión de 1,80 MPa y una velocidad de incremento de la temperatura de 120 °C/h.



Figura 4.3-24. Equipo de ensayos HDT/VICAT Plus de Davenport

4.3.3.3 Determinación de la temperatura Vicat

Para determinar la temperatura Vicat de los nanocomposites polímero-arcilla base PA6 se han realizado ensayos de determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat según la norma UNE-EN ISO 306.

El intervalo de temperatura de reblandecimiento no es una propiedad termodinámica bien definida, pero resulta un dato muy útil porque informa acerca del comportamiento y posibles usos del polímero en todo lo que se relacione con flexibilidad, dureza, resistencia, etc. También, orienta acerca de las temperaturas que son adecuadas para el procesado en caliente y acerca de la estabilidad del producto ya formado.

El ensayo normalizado para determinar esta temperatura es el llamado ensayo Vicat y determina la temperatura a la cual un penetrador normalizado con una carga se introduce 1 mm en la superficie de una probeta de plástico. El penetrador ejerce una fuerza perpendicular específica a la probeta mientras que la probeta se calienta a una velocidad específica y uniforme.

La temperatura, en grados Celsius, de la probeta, medida lo más cerca posible del área de penetración de 1 mm, se denomina VST (Vicat Softening Temperature). Se expresa la VST del material a ensayar como la media aritmética de las VSTs de las probetas ensayadas, a menos que el intervalo de los resultados individuales no difieran en más de 2 °C. Si el intervalo es mayor de 2 °C, se anota el resultado individual y se repite el ensayo una segunda vez empleando otro juego de como mínimo dos probetas. En los casos de repetición de ensayo, se anotan los valores individuales tanto del primer como del segundo ensayo.

El equipo utilizado para la determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat ha sido el equipo de ensayos de propiedades térmicas HDT/VICAT Plus de Davenport (Reino Unido) (Figura 4.3–23) y software para toma de datos NEXYGEN descritos anteriormente. El método empleado en todos los casos para la determinación de la temperatura Vicat ha sido el método B120 de la norma UNE–EN ISO 306, aplicando una fuerza de 50 N y una velocidad de calentamiento de 120 °C/h.

4.3.4 Comportamiento reológico

Con el objetivo de determinar la influencia de la sepiolita en las propiedades reológicas de los materiales nanocomposites a soldar con el PLA se llevó a cabo la determinación de su índice de fluidez en masa (MRF).

El ensayo de fluidez tiene por objeto la determinación del índice de fluidez en masa en condiciones específicas de temperatura y carga. Es especialmente útil cuando se comparan materiales termoplásticos de diferente contenido de carga y materiales termoplásticos cargados con materiales termoplásticos sin carga. Este ensayo es aplicable a cualquier material termoplástico cuyo comportamiento reológico no sea sensible al histórico de tiempo-temperatura, y por tanto, que no se degrade durante el ensayo.

La muestra a ensayar debe tener un tamaño adecuado de partícula para su adecuada inserción en el cilindro (4 – 5 mm máximo), ya sea en forma de granza o recortada a partir de la muestra. Si se trata de algún material que absorbe humedad, la muestra debe secarse previamente para evitar la aparición de burbujas durante el ensayo. El método se basa en la extrusión de material fundido en un cilindro medidor de índice de fluidez a través de una matriz de longitud y diámetros específicos bajo condiciones predefinidas de temperatura y carga. Para su ejecución se necesita: (a) un plastómetro de extrusión, provisto de una serie de accesorios perfectamente limpios (cilindro, pistón, pesas, herramientas de limpieza, etc.); (b) discos o paños de algodón, para limpieza del interior del cilindro tras cada ensayo; y (c) herramientas de corte para reducir la muestra al tamaño adecuado (molinillo, tijeras, tenazas, etc). El intervalo de tiempo de corte puede variar en función de la muestra en función de lo fluida que sea ésta en las condiciones seleccionadas, se recomienda probar con tiempos lo más pequeño posible que permitan obtener cordones de una longitud adecuada (mínimo de 4 – 5 cm). Como resultado del proceso, se obtienen segmentos del material extruido a intervalos de tiempo conocidos y que finalmente se pesan para calcular el caudal másico de extrusión, en gramos por 10 min.

Un plastómetro de extrusión (Figura 4.3–25) consta fundamentalmente un cilindro y un pistón. En el interior del cilindro, el cual se encuentra a una temperatura fijada y contralada, se dispone inicialmente el material picado ayudado por el pistón. Tras 5 min de tiempo de atemperado del material se dispone sobre el extremo del pistón una pesa (de entre las posibles opciones de peso normalizadas que se indican en la norma UNE–EN ISO 1133–1:2011) para forzar al material compactado a fluir. Todos los elementos que componen el plastómetro deben de cumplir con los requisitos de dimensiones, tolerancias y exactitud que se indican en la norma UNE–EN ISO 1133–1:2011. En nuestro caso se comprobó que efectivamente todos los componentes del equipo MP600 de Tinius Olsen (Noruega) cumplían con los requerimientos de la norma.

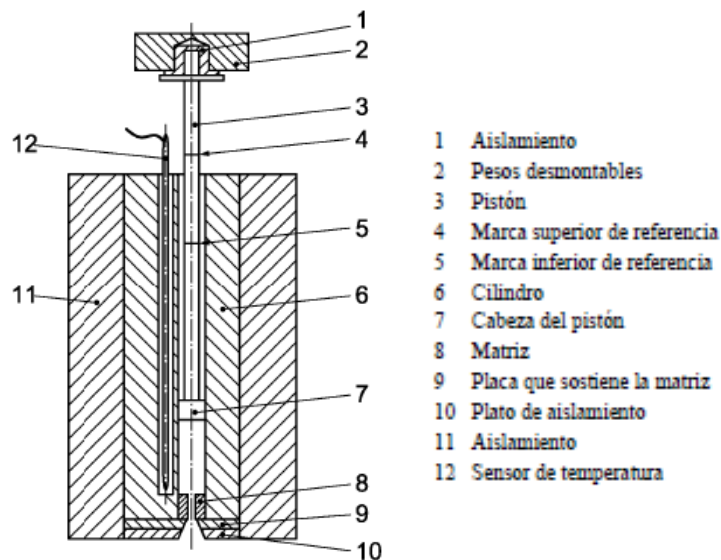


Figura 4.3–25. Esquema de un plastómetro de extrusión.

El índice de fluidez en masa MFR, expresado en gramos por 10 min, viene dado por la expresión:

$$\text{MRF}(T, m_{\text{nom}}) = 600 \cdot m/t \quad [4.13]$$

donde “T” es la temperatura del ensayo (en °C), “m_{nom}” es la masa (en kg) que ejerce la carga nominal (pesa más pistón), “m” es la masa media de los cortes de material extruido obtenidos (en g) y “t” es el intervalo entre cortes (en s).

La fluidez del material a soldar tiene una gran importancia en el proceso de soldadura, ya que, dependiendo de la mayor o menor fluidez del material fundido bajo la presión ejercida por el utillaje de soldadura la facilidad de mezcla entre las fases a soldar será mucho más o menos eficiente debido a la mayor o menor libertad de movimiento de las cadenas de los polímeros implicados. Por este motivo, en esta Tesis Doctoral se ha considerado interesante determinar el MFR de los materiales a soldar.

El equipo utilizado ha sido un plastómetro de extrusión MP600 (Tinius Olsen, Noruega) (Figura 4.3–26) según la norma UNE–EN ISO 1133–1:2011.



Figura 4.3–26. Plastómetro de extrusión MP600 (Tinius Olsen, Noruega).

Para llevar a cabo los ensayos se picaron en un molino WSGM-250 (J Purchades, España) (Figura 4.2-6) las suficientes placas inyectadas de nanocomposite con aditivo (preparadas en las mismas condiciones que las utilizadas para el proceso de soldadura) de cada uno de los materiales a soldar. Antes de realizar el ensayo todas las muestras fueron secadas en un deshumidificador industrial KKT 75 (KOCH, Alemania) (Figura 4.2-9) manteniendo el material a 80 °C durante las 6 horas previamente al ensayo para eliminar la humedad de las muestras y después mantenidas en un desecador con el objetivo de mantenerlas secas. Finalmente, se introdujeron en el plastómetro en torno a 5 g de cada material picado para la determinación del MFR en unas condiciones de carga de 1,2 kg (el mínimo debido a la elevada fluidez del material), 265 °C de temperatura del interior del cilindro y 10 s de intervalo de tiempo entre cortes.

4.3.5 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido, más conocido por sus siglas inglesas SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una gran variedad de señales que se derivan de las interacciones electrón-muestra en la superficie de esta última. El tratamiento de estas señales genera, como resultado de una microscopía electrónica de barrido, una imagen bidimensional de la superficie de la muestra bombardeada con electrones. La correcta interpretación de estas imágenes permite obtener información muy útil acerca de las zonas concretas de la muestra analizada como por ejemplo: estructura cristalina, orientación de las fases, morfología de las fases presentes y composición química. La magnificación de las imágenes obtenidas mediante esta técnica varía en un rango que comprende desde 20 x

hasta aproximadamente 30.000 kx, con una resolución de hasta 50 nm, y puede ser controlada por el operador ajustando el haz de electrones incidente.

Un equipo SEM está constituido esencialmente (Figura 4.3–27) por una (a) fuente de electrones (pistola termoiónica), (b) conjunto de lentes electromagnéticas y/o electrostáticas, (c) ánodo acelerador, (d) detectores para las señales de interés (electrones secundarios, retrodispersados, etc), (e) dispositivos de visualización, (f) dispositivos de salida de datos, (g) sistema de vacío, (h) sistema de refrigeración, (i) cámara libre de alteraciones por campos magnéticos y eléctricos, (j) soporte para las muestras y (k) fuente de alimentación.

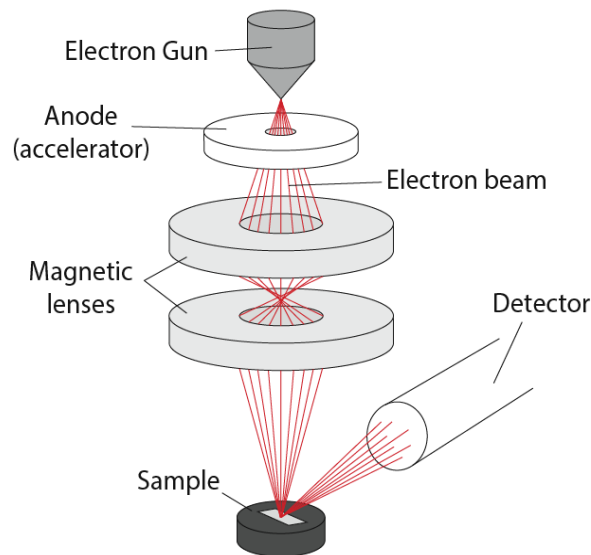


Figura 4.3–27. Esquema de equipo SEM (Fuente: Universidad de Cambridge).

El cañón de electrones genera un haz de electrones que avanzan (con energía de hasta 40 kV) por una columna hacia la muestra gracias a la acción de un ánodo acelerador y una serie de lentes electromagnéticas condensadoras. Las lentes no son parte del sistema de generación de la imagen, sino que se utilizan

para ampliar y enfocar el haz sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener un rango de ampliación mayor y una mejor profundidad de campo en la imagen. Cuando los electrones salen de la columna e inciden sobre la muestra llevan consigo asociada una determinada cantidad de energía cinética que será disipada en forma de un amplio abanico de señales generadas como consecuencia de la interacción electrón-muestra. Las señales que pueden generarse son electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones difractados, fotones, luz visible y calor.

De entre todas estas señales, la más importante es la emisión por parte de la muestra de electrones secundarios con energías del orden de decenas de eV que se registran en un detector (número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie) seguida por la emisión de electrones retrodispersados (con energías mayores que los anteriores). El hecho de que se haya catalogado a las anteriores como las señales más importantes se debe a que son éstas las que el equipo utiliza para generar las imágenes resultado. Los electrones secundarios son especialmente importantes para reproducir la morfología y topografía de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados pueden generar los contrastes necesarios para estudiar las muestras multifase (Díaz *et al.*, 2003; Reichelt, 2007; Postek *et al.*, 2008). Por otra parte, los electrones retrodispersados permiten obtener imágenes con un contraste muy acentuado que son útiles para determinar si existen diferentes materiales en una muestra, lo cual es especialmente interesante en esta investigación, ya que permitirá determinar de forma cualitativa si existe un remanente significativo de PLA en la placa de nanocomposite después de los ensayos mecánicos para la caracterización de la unión.

La preparación de la muestra es un aspecto crítico de la técnica y depende principalmente de la naturaleza de la misma y de los datos que se pretendan obtener. Las dimensiones verticales de la muestra no deben ser superiores a 40 mm, siendo ésta una de las limitaciones del método. Otra limitación importante es que se necesita que la muestra tenga elementos con número atómico igual o superior a 11. Por otra parte, aquellas muestras que son eléctricamente aislantes (como es el caso de los polímeros) deben ser revestidas con una capa fina de material conductor (carbono, oro, metal o aleación). La elección del material conductor depende de los datos que se pretenden recoger: si se necesita un análisis elemental es más aconsejable usar carbono y si por el contrario se requieren imágenes electrónicas de alta resolución, el revestimiento debe ser con oro u otro metal. En ocasiones estas muestras pueden ser analizadas sin necesidad de revestimiento conductor en condiciones de bajo vacío (Díaz *et al.*, 2003; Reichelt, 2007; Postek y Vladár, 2008).

Además de las indicadas en el párrafo anterior, otra de las limitaciones principales que presenta el método es que no permite realizar el análisis de muestras saturadas con hidrocarburos, muestras húmedas, compuestos orgánicos o arcillas hinchables utilizando detectores convencionales. Sin embargo, sí que pueden analizarse este tipo de muestras en SEM de bajo vacío.

Uno de los puntos fuertes de la técnica es que la adquisición de datos es bastante rápida y son solo necesarios menos de 5 minutos para la obtención de cada imagen de análisis. Se trata de una de las técnicas con mayor amplitud de aplicaciones en el estudio de materiales sólidos. Dentro de sus aplicaciones se encuentran: análisis químico de puntos, discriminación de fases basadas en el número atómico medio, mapa de composición basado en diferencias en elementos traza, identificación de fases basadas en el análisis químico cualitativo

o estructura cristalina, información topográfica y morfológica, detección y análisis de fracturas superficiales, examen de contaminantes superficiales, examen de la orientación cristalográfica en materiales e inspección de semiconductores.

La microscopía electrónica de barrido, se ha utilizado en este trabajo con tres objetivos bien diferenciados: (a) análisis de las superficies de rotura de las muestras de nanocomposites que han sido sometidas a caracterización mecánica y (b) análisis de las soldaduras antes (específicamente la sección transversal de la unión) y después (específicamente la superficie en planta del cordón de soldadura de los materiales implicados en la unión) de ser sometidas a la caracterización mecánica.

Para la toma de las imágenes necesarias para llevar a cabo los análisis correspondientes al análisis de las superficies de rotura de las muestras de nanocomposites, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de presión variable (VPSEM) Leo 1430 de Carl Zeiss (Alemania), equipado con un filamento de wolframio que le confiere una resolución espacial de 3,5 nm, capaz de suministrar una tensión de aceleración comprendida entre 0,2–30 kV (Figura 4.3–28). Su rango de aumento oscila entre los 15 x–300 kx dependiendo de las condiciones de trabajo. Todas las muestras a analizar mediante SEM con el objetivo (a) fueron metalizadas con oro con ayuda de cinta adhesiva de carbono conductora y dispuestas en un porta-muestras antes de llevar a cabo su análisis.

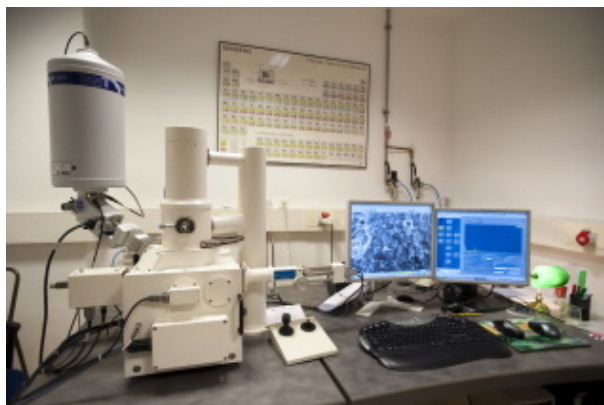


Figura 4.3–28. Equipo Leo 1430 VPSEM de Carl Zeiss.

Para la toma de las imágenes necesarias para llevar a cabo los análisis correspondientes a la sección transversal de la soldadura se ha utilizado un microscopio electrónico de alta resolución (FESEM) MERLIN de Carl Zeiss (Alemania) (Figura 4.3–29), con capacidad analítica EDX y WDX de Oxford Instruments (Reino Unido). Es un sistema de ultra–alta resolución que permite trabajar con todo tipo de muestras tanto en imagen como en análisis. Permite una resolución máxima de la imagen en electrones secundarios de 0,8 nm a 15 kV, de 1,4 nm a 1 kV y 2,4 nm a 0,2 kV. El rango de potencial de aceleración está comprendido entre 0,02 V–30 kV. Su rango de aumento oscila entre los valores 12 x–3000 kx, dependiendo de las condiciones de trabajo. Finalmente, todas las muestras de este tipo a analizar mediante SEM con el objetivo (b) fueron recubiertas adecuadamente con una capa de carbón y dispuestas en un porta–muestras para obtener imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, con el fin de evaluar respectivamente la topografía de la muestra y la presencia de una fase en otra después de deshacer la unión. Las condiciones de operación en las que se tomaron las imágenes en el equipo fueron de 20 kV y 2,1 nA.



Figura 4.3–29. Equipo FESEM MERLIN de Carl Zeiss.

Para el análisis de la sección transversal de las soldaduras las muestras fueron sometidas a un proceso de mecanizado en una máquina CNC mediante el uso de una fresa de 2 mm con el fin de obtener muestras finales redimensionadas de 2 mm x 4 mm x 15 mm que contuviesen un tramo suficientemente representativo del cordón de soldadura original. Al menos una muestra redimensionada de cada tipo de soldadura fue preparada de esta forma, siendo extraída siempre desde la misma localización del cordón de soldadura (Figura 4.3–30).

Para el análisis del cordón de soldadura de las muestras mecánicamente ensayadas, las muestras fueron preparadas redimensionando el tamaño de las placas siguiendo el mismo procedimiento anterior (Figura 4.3–30) con la diferencia de que en este caso se ejecutó el procedimiento a las placas ya separadas tras los ensayos. De cada unión ensayada se obtuvieron muestras redimensionadas de la zona del cordón correspondiente a la placa de PLA redimensionada y de la zona del cordón correspondiente a la placa de nanocomposite.

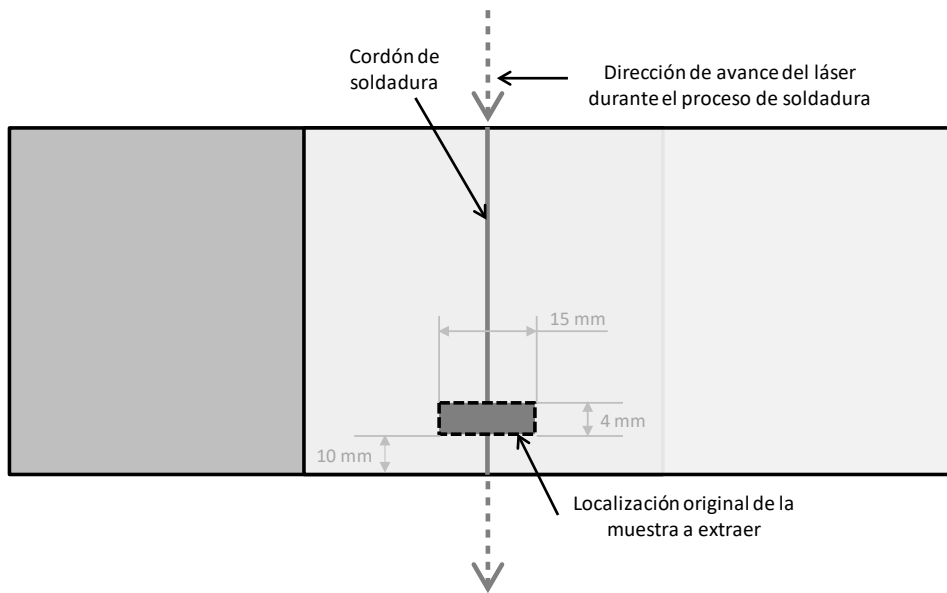


Figura 4.3–30. Ubicación original y dimensiones de la muestra redimensionada a extraer de las muestras soldadas para el análisis SEM.

Todas las muestras redimensionadas se tomaron de la misma ubicación de del cordón de soldadura, específicamente 1 cm antes del punto final de la ruta de soldadura (Figura 4.3–30).

La microscopía electrónica es muy utilizada en el estudio de los materiales. Las imágenes que se obtienen de la zona de fractura en los ensayos de tracción son de utilidad para determinar la influencia de refuerzos en las propiedades de resistencia a la tracción y corroborar los resultados del propio ensayo.

La microscopía electrónica también se utiliza en los trabajos relacionados con la soldadura láser de polímeros para llevar a cabo el análisis de la morfología de la zona de unión, especialmente en sección transversal de la zona soldada.

4.3.6 Espectrometría FT-IR

En la espectrometría FT-IR las bandas obtenidas a una frecuencia determinada son proporcionales a la relación energética existente entre el estado vibracional excitado y sin excitar. Existen $3n-6$ modos normales de vibración en aquellas moléculas no-lineales que contienen n átomos aunque también pueden aparecer muchas otras correspondientes a bandas sobretono, combinación o bandas diferencia (Schrader, 1995). La interacción entre la radiación infrarroja y la moléculas en términos de absorción se produce cuando el vector de campo eléctrico de la radiación electromagnética oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar producido en la molécula al vibrar (López y Márquez, 2003), el resto de la radiación es transmitida o reflejada.

La técnica se basa en la medida de la transmitancia (T) y la reflectancia (R) de la muestra frente a la radiación incidente a una longitud de onda determinada. T es la relación entre la intensidad de la radiación que atraviesa la muestra (I_T) y la que ésta recibe (I_0): $T = I_T/I_0$. R es la relación entre la intensidad de la radiación que emerge de la muestra sin atravesarla (I_R) y la que ésta recibe (I_0): $R = I_R/I_0$. Desde el punto de vista óptico estos parámetros, juntos con la absorbancia (A), son los más determinantes para predecir el comportamiento de los materiales durante el proceso de soldadura. Dichos parámetros se relacionan entre sí a través de la expresión "A + R + T = 1" y ello permite obtener en un espectrómetro el espectro de transmisión, reflexión y absorción de la muestra (Figura 2.2-1). Con el objetivo de eliminar las posibles contribuciones de factores externos a la medida, I_0 se usa como valor o línea de referencia a la hora de construir el espectro.

El espectrómetro FT-IR es un equipo simple que consta principalmente de una fuente de radiación IR, un interferómetro para modular la longitud de onda de banda ancha que sale de la fuente y un detector que mide la intensidad de la luz transmitida o reflejada en función de su longitud de onda. Para la medida de transmitancia la muestra se sitúa justo antes del detector para que la radiación que llegue a éste haya atravesado previamente la muestra. Para la medida de reflexión la muestra se sitúa justo frente al detector para que la radiación que llegue a éste haya sido reflejada previamente por la muestra. De esta forma, la señal obtenida por el detector en cada caso genera un interferograma de transmisión o de reflexión respectivamente que contiene información de la muestra para cada longitud de onda. La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie del interferograma (cálculo matemático tedioso que realiza un software acoplado al equipo) y obtener como resultado el espectro IR ordinario que se presenta como puntos de intensidad (transmitida o reflejada) frente a longitud de onda.

La espectrometría se ha utilizado en esta Tesis Doctoral también con dos objetivos bien diferenciados: (a) la caracterización óptica de las placas preparadas mediante moldeo por inyección en términos de reflectancia, absorbancia y transmitancia, y (b) el análisis de la superficie del cordón de soldadura en las muestras de PLA y nanocomposites (específicamente la superficie en planta del cordón de soldadura) después de haber sido previamente sometidas a la caracterización mecánica.

Para llevar a cabo la caracterización correspondiente a la caracterización óptica (punto a), se ha utilizado un espectrómetro FT-NIR Antaris de Nicolet (U.S.A) (Figura 4.3-31) equipado con un módulo de transmisión, un módulo de reflexión con esfera integradora y detectores InGaAs que permiten obtener

espectros de transmisión y de reflexión de muestras sólidas en el rango de 833 – 2630 nm. Por medio de este equipamiento se han obtenido los espectros de transmisión, reflexión y absorción (por diferencia con los valores de transmisión más reflexión) de cada uno de los materiales a soldar en el rango indicado con el objetivo de determinar su viabilidad para ser utilizados en un proceso de soldadura láser por transmisión (como material absorbente o como material transparente) donde la longitud de onda del haz de láser incidente es de 980 nm (longitud de onda a la que trabaja el láser utilizado). Para ello se analizaron, en unas condiciones de 64 Scan, 5 muestras de placa inyektada de cada uno de los materiales a soldar con el fin de obtener un valor promedio de las propiedades ópticas.



Figura 4.3–31. Espectrómetro FT-NIR Antaris de Nicolet.

Para llevar a cabo el análisis superficial del cordón de soldadura (punto b), se ha utilizado un microscopio FT-IR multicanal IRT-7000 de Jasco (Tokio, Japón) equipado con un espectrómetro FTIR-6300 y un detector MCT (7800 – 650 cm^{-1}) (Figura 4.3–32) bajo las siguientes condiciones de operación: modo reflexión, objetivo del microscopio a 163 X, 4 cm^{-1} de resolución y 100 scan. El objetivo de esta metodología es realizar un mapeo de una superficie del cordón de soldadura ubicada en la misma región analizada por microscopía electrónica

de barrido (ver Figura 4.3–30) para detectar restos de PLA en la superficie de los nanocomposites y viceversa y confirmar los resultados obtenidos con la microscopía electrónica de barrido. Para ello, se hace un barrido sobre la superficie objetivo un rango específico de longitudes de onda donde se encuentren las bandas fuertes características de los materiales que se quieren identificar, PLA o PA, devolviendo un mapa de colores de la superficie analizada en función de las señales que recoge el detector, que a su vez dependerán de los materiales que haya en la superficie analizada. En esta Tesis Doctoral, se han analizado todas las muestras previamente soldadas tras ser ensayadas mecánicamente, en el rango de longitudes de onda donde se encuentran las bandas fuertes características de la PA y después en el rango donde se encuentran las bandas fuertes características del PLA. El equipo realiza el análisis por cuadrantes, de manera que se ha analizado en cada caso un área total constituida por 50 cuadrantes en el eje longitudinal del cordón y 15 en el eje transversal, siendo el tamaño de cada cuadrante analizado de 200 μm x 200 μm y constituyendo cada cuadrante un punto de medición.



Figura 4.3–32. Microscopio FT-IR multicanal IRT-7000 de Jasco equipado con un espectrómetro FTIR-6300.

4.3.7 Análisis cristalográfico

Los rayos X son un tipo de radiación monocromática que se produce cuando se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de un metal (normalmente cobre, molibdeno o hierro). Como consecuencia de la interacción se genera un nuevo haz que consta de dos componentes bien diferenciadas, una banda ancha de radiación continua y unas líneas características, llamadas K_{α} y K_{β} , que pueden ser separadas por filtros apropiados para obtener radiación de rayos X monocromática (Horta y Llorrente, 1991).

La difracción de rayos X se basa en la medida de la difracción de la radiación electromagnética que se produce cuando los rayos monocromáticos interaccionan con una muestra cristalina. Puede ser descrita por la Ley de Bragg (Ecuación 4.14), que relaciona el haz incidente con la distancia existente entre los diferentes planos que forma la red cristalina:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad [4.14]$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo que se forma entre los rayos incidentes y los planos de cristalográficos.

La red cristalina de la muestra funciona como una rejilla de difracción para los rayos X monocromáticos incidentes. Por lo tanto, la difracción producida dependerá del tipo de empaquetamiento de los átomos o las moléculas que constituyen la muestra, lo que permite resolver estructuras cristalinas y diferenciar formas alotrópicas o isomórficas, incluso dentro de una misma muestra. El resultado de aplicar esta técnica a una fase cristalina es un

difractograma denominado patrón de difracción, que consiste en una imagen característica formada por puntos y que constituye una huella dactilar de dicha fase. Si la fase sufre un cambio en la estructura cristalina o en su composición química la huella dactilar también se ve afectada porque varían los parámetros que definen el patrón de difracción.

La difracción de rayos X permite identificar fases cristalinas, cualitativamente y cuantitativamente, y estudiar varios fenómenos como por ejemplo el polimorfismo, las transiciones de fase, la medida del tamaño de partícula, la determinación de diagramas de fase y el análisis de la estabilidad térmica de una fase (Mascarós, 2003).

Los difractómetros de rayos X en esencia constan de: una fuente rayos X monocromáticos, un portaprobetas móvil con ángulo variable y un detector de rayos X que contabiliza la intensidad del haz difractado. Los equipos de difracción de rayos X con detector bidimensional son sistemas que integran un tipo especial de difractómetro que permite la rotación de la muestra alrededor de un eje φ , al mismo tiempo que ésta se inclina en diferentes ángulos ψ (Rodríguez-Navarro, 2007). Como resultado del procedimiento, se obtienen anillos o arcos concéntricos (Debye-Scherrer) que se generan como consecuencia de la superposición de las reflexiones causadas por los cristales que contiene la muestra analizada, al incidir sobre ésta un haz de rayos X. Las variaciones o cambios morfológicos en estos anillos proporcionan información muy útil acerca de la microestructura de la muestra, como por ejemplo la orientación preferente de los cristales.

Las propiedades de los polímeros semicristalinos dependen en gran medida de la estructura cristalina que presentan. La introducción de refuerzos puede originar variaciones en los planos cristalinos del polímero de base o incluso generar nuevos y por tanto influir en las propiedades del material. Para conocer la influencia de la sepiolita en la estructura cristalina de la poliamida 6 es necesario determinar los patrones de difracción del polímero en cuestión con y sin refuerzo y compararlos.

Las técnicas de difracción de rayos X permiten obtener el patrón de difracción de los materiales poliméricos y deconvolucionar los picos para dilucidar qué cambios han tenido lugar por la adición de la sepiolita.

Con el objetivo de conocer información cristalográfica de utilidad sobre la PA6 y los nanocomposites PA6–sepiolita obtenidos, se obtuvieron sus patrones de difracción de rayos X bidimensional (2DXRD) en modo de transmisión en un difractómetro de cristal único SC-XRD Smart APEX D-8 Bruker (Karlsruhe, Alemania) (Figura 4.3–33), en las siguientes condiciones experimentales: radiación MoK α , corriente de filamento de 30 mA, 50 kV, diámetro de colimador de 0,5 mm, distancia de 60 mm al detector y tiempo de exposición de 30 s. El Software XRD2DScan (Rodríguez–Navarro, 2006) fue utilizado para convertir los patrones 2D en los difractogramas 1D equivalentes.

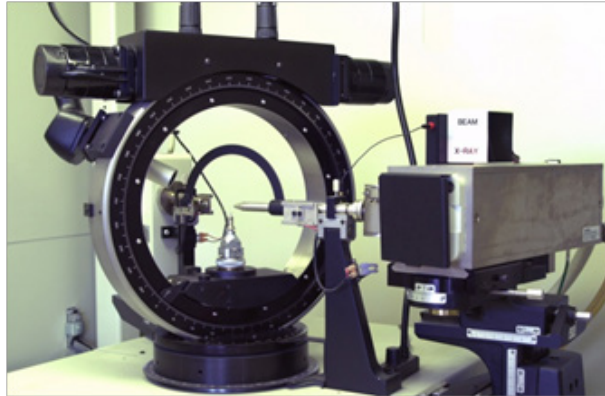


Figura 4.3-33. SC-XRD Smart APEX D-8 de Bruker.

Las muestras que se analizaron en este equipo se obtuvieron a partir de las probetas de tracción las cuales fueron cortadas por la parte central de manera que quedase una muestra final de sección máxima de 3 x 5 mm. El análisis se llevó a cabo siempre en la misma zona de la cara de la probeta inyectada que no contiene la señal de los expulsores. La muestra se dispuso en el equipo para su análisis siempre de la misma manera haciendo coincidir el cabezal de enfoque de los rayos X con el eje principal de la probeta de tracción (Figura 4.3-34).



Figura 4.3-34. Muestra dentro del equipo de RXD2D

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y CRISTALOGRÁFICAS DE LOS NANOCOMPOSITES PA6-SEPIOLITA

5.1.1 Comportamiento mecánico

5.1.1.1 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se han realizado según la norma UNE-EN ISO 527-1 y UNE-EN ISO 527-2. Los resultados obtenidos para los ensayos individuales realizados a los diferentes materiales se especifican en las Tablas 5.1-1 a 5.1-6 que aparecen a continuación.

Tabla 5.1-1. Resultados de los ensayos de tracción: PA6-S-0

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Tipo de probeta	1BA	1BA	1BA	1BA	1BA
Espesor sección paralela (mm)	1,99	2,03	1,98	2,00	2,01
Anchura sección paralela (mm)	4,94	4,98	5,02	4,97	4,98
Velocidad del ensayo (mm/min)	1	1	1	1	1
σ_y (MPa)	79,8	61,7	61,8	65,8	65,2
σ_B (MPa)	69,2	59,5	54,5	52,3	50,3
σ_M (MPa)	79,8	61,7	61,7	65,8	65,2
ϵ_y (%)	26	26	27	26	26
ϵ_{tB} (%)	360	440	380	360	200
ϵ_M (%)	26	26	27	26	26
E_t (MPa)	998	787	905	905	870

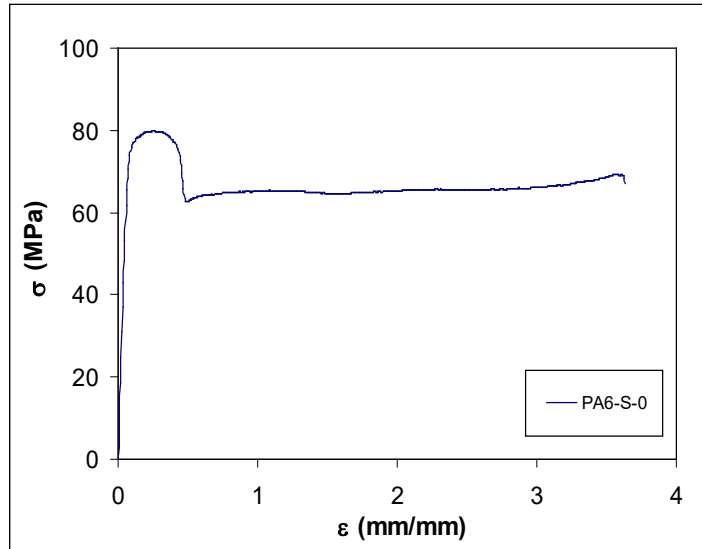


Figura 5.1-1. Gráfica ensayo de tracción PA6-S-0.

En la Figura 5.1-1 se observa que el comportamiento de PA6-S-0 durante el ensayo de tracción ha sido el propio de un material polimérico dúctil con un punto de fluencia bien definido y una resistencia a la tracción por encima de la resistencia a la rotura.

Tabla 5.1-2. Resultados de los ensayos de tracción: PA6-S-1

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Tipo de probeta	1BA	1BA	1BA	1BA	1BA
Espesor sección paralela (mm)	2,01	2,01	2,04	2,03	2,03
Anchura sección paralela (mm)	4,98	5,01	5,01	5,01	5,01
Velocidad del ensayo (mm/min)	1	1	1	1	1
σ_y (MPa)	70,1	78,1	71,6	72,5	75,6
σ_B (MPa)	46,3	57,9	47,9	42,2	50,6
σ_M (MPa)	70,1	78,1	71,6	72,5	73,6
ϵ_y (%)	21	16	18	17	19
ϵ_{tB} (%)	52	43	49	42	47
ϵ_M (%)	21	16	18	17	18
E_t (MPa)	913	913	972	903	922

Tabla 5.1-3. Resultados de los ensayos de tracción: PA6-S-3

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Tipo de probeta	1BA	1BA	1BA	1BA	1BA
Espesor sección paralela (mm)	1,99	1,98	1,99	1,99	1,99
Anchura sección paralela (mm)	5,01	4,98	4,99	4,99	4,99
Velocidad del ensayo (mm/min)	1	1	1	1	1
σ_Y (MPa)	77,1	77,9	73,7	73,7	79,0
σ_B (MPa)	62,9	64,8	60,78	59,5	64,8
σ_M (MPa)	77,1	77,9	73,7	73,7	79,0
ϵ_Y (%)	17	12	15	17	13
ϵ_{tB} (%)	35	33	35	37	41
ϵ_M (%)	17	12	15	17	13
E_t (MPa)	$1,05 \cdot 10^3$	$1,06 \cdot 10^3$	$1,08 \cdot 10^3$	$1,02 \cdot 10^3$	$1,09 \cdot 10^3$

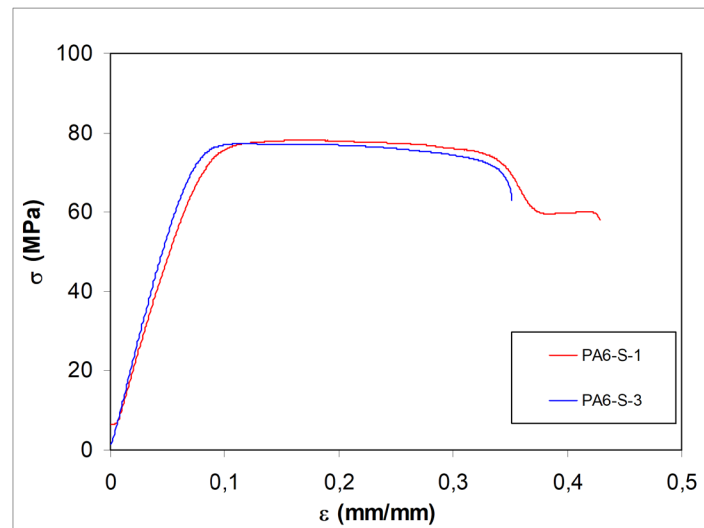


Figura 5.1-2. Gráfica ensayo de tracción PA6-S-1 y PA6-S-3.

En la Figura 5.1-2, se observa que el comportamiento de PA6-S-1 y de PA6-S-3 también ha sido el de un material dúctil con punto de fluencia. Ambas curvas presentan una relativamente amplia zona de deformación plástica ya que al aplicar al polímero una tensión suficiente la probeta se estira (en mucha

menor medida que PA6-S-0) y aparece una estricción que no es estable debido a la alineación local de las cadenas que endurece la región del cuello reduciendo la velocidad de deformación de las cadenas. Además, se aprecia que dicha zona es menor, conforme aumenta el porcentaje de arcilla.

Tabla 5.1-4. Resultados de los ensayos de tracción: PA6-S-5

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Tipo de probeta	1BA	1BA	1BA	1BA	1BA
Espesor sección paralela (mm)	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99
Anchura sección paralela (mm)	5,01	4,98	4,98	4,98	4,99
Velocidad del ensayo (mm/min)	1	1	1	1	1
σ_y (MPa)	91,8	93,6	98,9	90,7	90,2
σ_B (MPa)	85,5	86,9	94,1	85,6	85,6
σ_M (MPa)	91,8	93,6	98,9	90,7	90,2
ϵ_y (%)	9,0	10	11	11	11
ϵ_{tB} (%)	20	20	21	21	20
ϵ_M (%)	9,0	10	11	11	11
E_t (MPa)	$1,38 \cdot 10^3$	$1,29 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^3$

Tabla 5.1-5. Resultados de los ensayos de tracción: PA6-S-7

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Tipo de probeta	1BA	1BA	1BA	1BA	1BA
Espesor sección paralela (mm)	1,99	1,99	1,99	1,98	1,99
Anchura sección paralela (mm)	4,98	5,00	4,98	5,11	4,98
Velocidad del ensayo (mm/min)	1	1	1	1	1
σ_y (MPa)	103	95,9	92,7	91,6	95,2
σ_B (MPa)	98,9	90,6	86,6	86,4	90,3
σ_M (MPa)	103	95,9	92,7	91,6	95,2
ϵ_y (%)	13	10	10	10	11
ϵ_{tB} (%)	20	18	19	19	19
ϵ_M (%)	13	10	10	10	11
E_t (MPa)	$1,34 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^3$	$1,38 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$

Tabla 5.1-6. Resultados de los ensayos de tracción: PA6-S-9

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Tipo de probeta	1BA	1BA	1BA	1BA	1BA
Espesor sección paralela (mm)	1,99	1,98	1,99	1,99	1,99
Anchura sección paralela (mm)	5,00	4,98	5,00	5,00	4,98
Velocidad del ensayo (mm/min)	1	1	1	1	1
σ_y (MPa)	102	103	103	104	103
σ_B (MPa)	99,9	100	100	102	101
σ_M (MPa)	102	103	103	104	103
ϵ_y (%)	10	10	10	10	10
ϵ_{tB} (%)	14	14	13	13	13
ϵ_M (%)	10	10	10	10	10
E_t (MPa)	$1,66 \cdot 10^3$	$1,68 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^3$	$1,71 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^3$

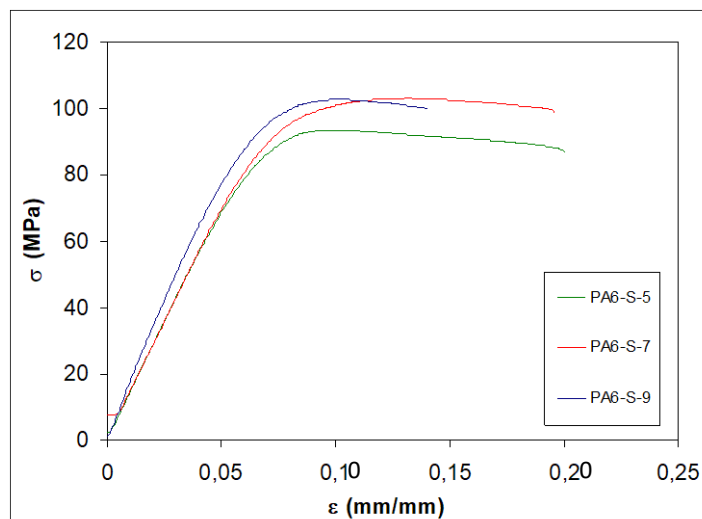


Figura 5.1-3. Gráfica ensayo de tracción PA6-S-5, PA6-S-7 y PA6-S-9

El comportamiento tensión-deformación de los materiales con el mayor contenido de sepiolita (PA6-S-5, PA6-S-7 y PA6-S-9) durante el ensayo de tracción (Figura 5.1-3), ha sido muy diferente al de los otros materiales anteriormente analizados, en los que el contenido de sepiolita era menor. Para

contenidos de sepiolita elevados la forma de las curvas tensión–deformación se asemejan más a la de un plástico frágil que rompe poco después de alcanzar el punto de fluencia sin sufrir deformación plástica apreciable.

En la Figura 5.1–4, se han representado conjuntamente las curvas de tensión–deformación de todos los materiales ensayados. En ella se aprecia cómo a medida que aumenta el porcentaje de sepiolita el comportamiento del material va cambiando de más dúctil a más frágil.

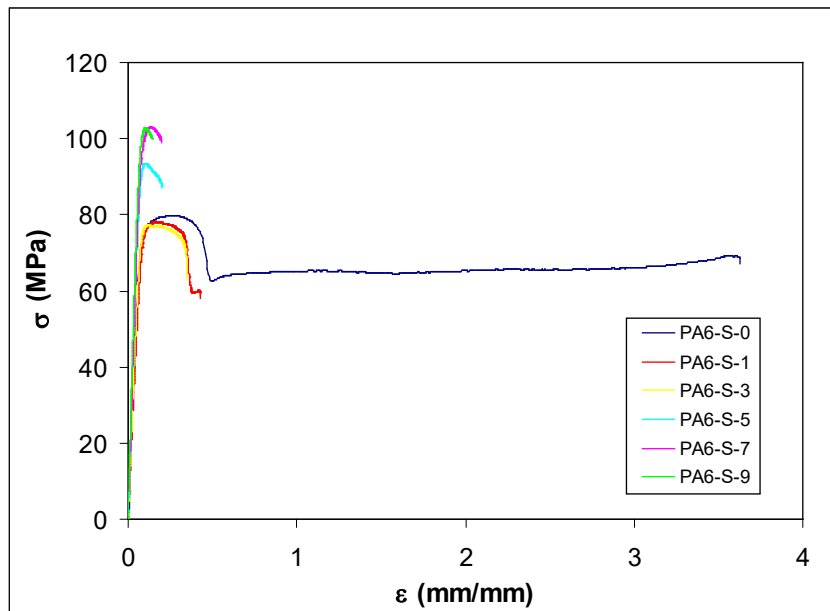


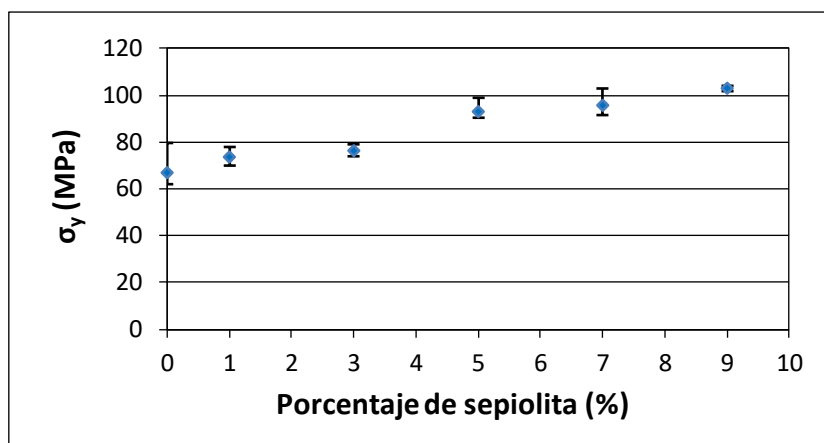
Figura 5.1–4. Gráfica ensayos de tracción de los materiales ensayados.

En la Tabla 5.1–7 se recogen los resultados medios de los ensayos de tracción realizados a los diferentes materiales.

Tabla 5.1-7. Resultados medios de los ensayos de tracción

	PA6-S-0	PA6-S-1	PA6-S-3	PA6-S-5	PA6-S-7	PA6-S-9
σ_y (MPa)	66,9±7,5	73,6±3,2	76,3±2,4	93,0±3,5	95,7±4,5	103±1
σ_B (MPa)	57,2±7,5	48,9±5,8	62,6±2,4	87,5±3,7	90,6±5,1	101±1
σ_M (MPa)	66,9±7,5	73,2±3,0	76,3±2,4	93,0±3,5	95,7±4,5	103±1
ϵ_y (%)	26±0	18±2	15±2	10±1	11±1	10±0
ϵ_{tB} (%)	340±89	47±4	36±3	20±1	19±1	13±1
ϵ_M (%)	26±0	18±2	15±2	10±1	11±1	10±0
E_t (MPa)	893±76	925±27	$1,06 \cdot 10^3 \pm 27$	$1,28 \cdot 10^3 \pm 65$	$1,41 \cdot 10^3 \pm 59$	$1,70 \cdot 10^3 \pm 30$

La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor del esfuerzo en el punto de fluencia σ_y se puede observar en la Figura 5.1-5.

Figura 5.1-5. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre σ_y .

La gráfica anterior indica que, conforme se aumenta el porcentaje de sepiolita, el material sufre un incremento en el esfuerzo que es capaz de soportar antes de alcanzar el punto de fluencia. La tendencia que demuestran los resultados es claramente que el incremento de la propiedad es tanto mayor conforme aumentamos la cantidad de sepiolita en la muestra.

La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor de la resistencia a la tracción en punto de rotura σ_B se puede observar en la Figura 5.1-6.

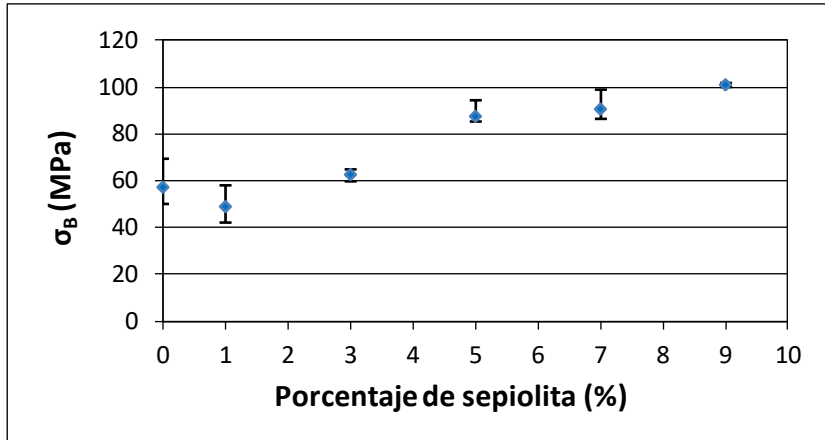


Figura 5.1-6. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre σ_B .

Dicha Figura muestra que la tendencia general que siguen los diferentes materiales es un aumento en la resistencia a la tracción en el punto de rotura a medida que aumenta la cantidad de sepiolita que se introduce en la muestra.

La resistencia a la tracción σ_M de un material es la tensión máxima que es capaz de soportar un material durante el ensayo de tracción antes de romperse. La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor de la resistencia a la tracción σ_M se puede observar en la Figura 5.1-7.

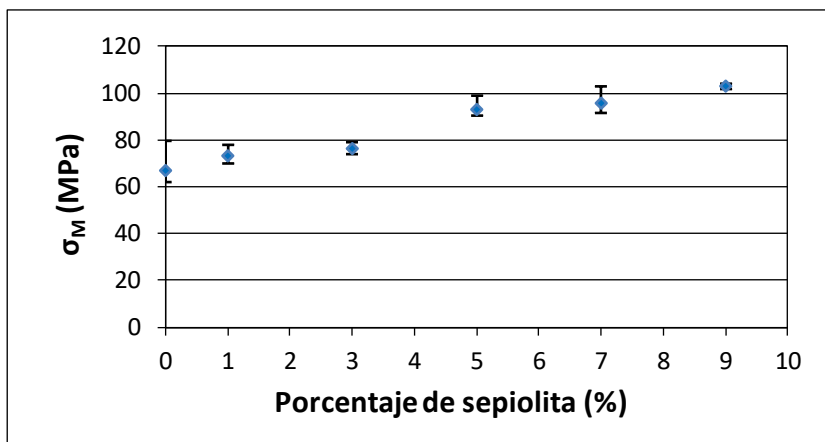


Figura 5.1-7. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre σ_M .

La Figura 5.1–7 muestra que la tendencia que siguen los materiales en este caso es la del incremento de la resistencia a la tracción conforme aumenta la cantidad de sepiolita añadida a la muestra. En el análisis de la gráfica se aprecia un valor relativamente menor del esperado en la muestra PA6-S-3, que puede ser atribuido a la presencia de impurezas, las cuales actúan como concentradores de tensiones provocando menores propiedades mecánicas (Bejarano, 2003). En general, la excelente mejora de la resistencia a la tracción que experimentan los nanocomposites se debe principalmente a la elevada área interfacial de las nanopartículas, ya que las interacciones entre éstas y las cadenas poliméricas facilitan la transferencia de esfuerzos desde la fase polimérica al refuerzo (Ray y Okamoto, 2003). Los enlaces de hidrógeno entre los grupos amida de la PA6 y los grupos silanol (SiOH) de la sepiolita promueven la obtención de un sistema reforzado. Si estos enlaces no se generasen, las nanopartículas de sepiolita no actuarían como refuerzo sino como inclusiones, causando una disminución en la resistencia a la tracción del material final (Bilotti *et al.*, 2009). El incremento en la resistencia a la tracción de los nanocomposites de PA6 estudiados ha resultado superior al obtenido por otros autores en sistemas similares (Fernández–Barranco *et al.*, 2015) en los que la matriz estaba constituida por PA66. Por otra parte, algunos autores han obtenido mejores incrementos en las propiedades mecánicas de la PA6 (Liu y Wu, 2002; Chavarria y Paul, 2004; Okada *et al.*, 2006) utilizando montmorillonita como refuerzo a pesar de presentar enlaces de hidrógeno más débiles (Bilotti *et al.*, 2009). Okada *et al.* (2006) obtuvieron mejoras de hasta el 38% en σ_M con la adición del 4% de montmorillonita frente a la mejora del 28% que se ha alcanzado en esta Tesis Doctoral mediante la adición de un 5% de sepiolita.

La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor de la deformación en el punto de fluencia ϵ_y se puede observar en la Figura 5.1–8.

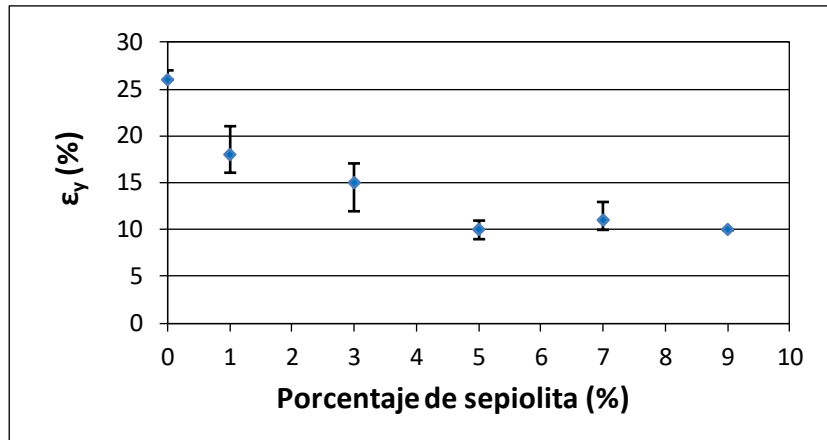


Figura 5.1-8. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre ϵ_y .

La gráfica anterior muestra que el valor de la deformación en el punto de fluencia descende gradualmente conforme se incrementa la cantidad de sepiolita en la muestra hasta que el porcentaje de sepiolita alcanza el valor del 5%. A partir de este momento, el aumento de la cantidad de refuerzo no produce una influencia notable en el valor de la deformación.

La deformación que sufre el material hasta que se produce la rotura es una medida de su capacidad de deformación antes de fallar, es decir, de su ductilidad. La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor de la deformación nominal en el punto de rotura ϵ_{tB} se puede observar en la Figura 5.1-9.

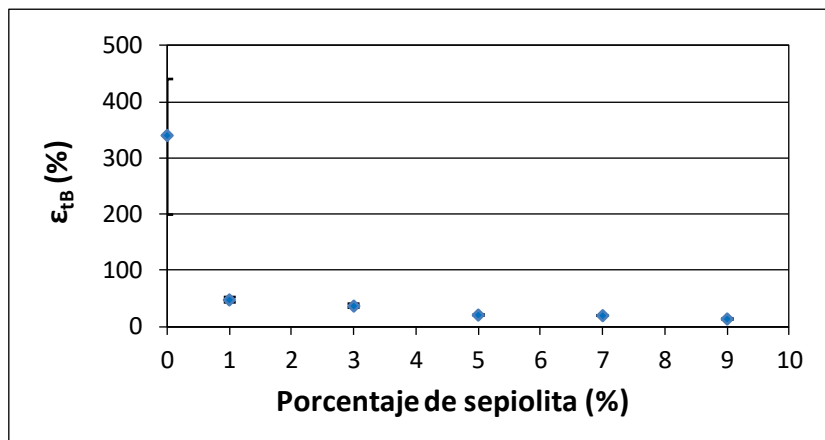


Figura 5.1–9. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre ϵ_{tB} .

La Figura 5.1–9 muestra que al añadir a la PA6 un 1% de sepiolita se produce un descenso muy brusco en el valor de la propiedad (86%). A partir de este porcentaje de arcilla, al ir incrementando la sepiolita añadida se sigue produciendo un descenso en el valor de la propiedad pero de una manera mucho más suave y gradual. Esta disminución tan brusca, se ha podido observar en muchos sistemas de nanocomposites con sepiolita como nanorelleno (Bilotti *et al.*, 2009), sin embargo, en otros casos en los que se utilizó montmorillonita se obtuvo el resultado contrario (Virgil *et al.*, 2002).

La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor de la deformación alcanzada por el material en el punto en el que se alcanza el valor de la resistencia máxima a la tracción ϵ_M se puede observar en la Figura 5.1–10.

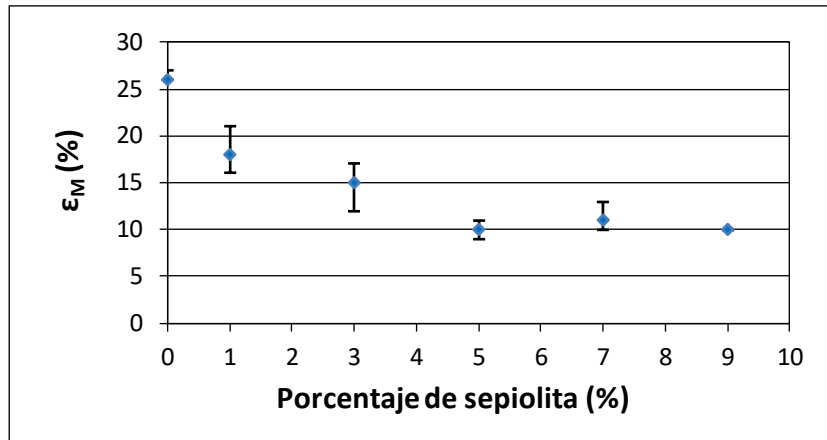


Figura 5.1–10. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre ϵ_M .

En la Figura 5.1–10, se puede deducir que el valor de la deformación en el punto de resistencia máxima desciende gradualmente conforme se incrementa la cantidad de sepiolita en la muestra hasta que el porcentaje de sepiolita alcanza el valor del 5%. A partir de este momento el aumento de la cantidad de arcilla no produce una influencia significativa en el valor de la deformación ϵ_M . Este comportamiento es similar al que se muestra en la Figura 5.1–8 para los valores de la deformación en el punto de fluencia.

El módulo de elasticidad o módulo de Young es una de las propiedades mecánicas más importantes de los polímeros y una medida de la rigidez del material. La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor del módulo de Young, E_t , de la PA6 se puede observar en la Figura 5.1–11.

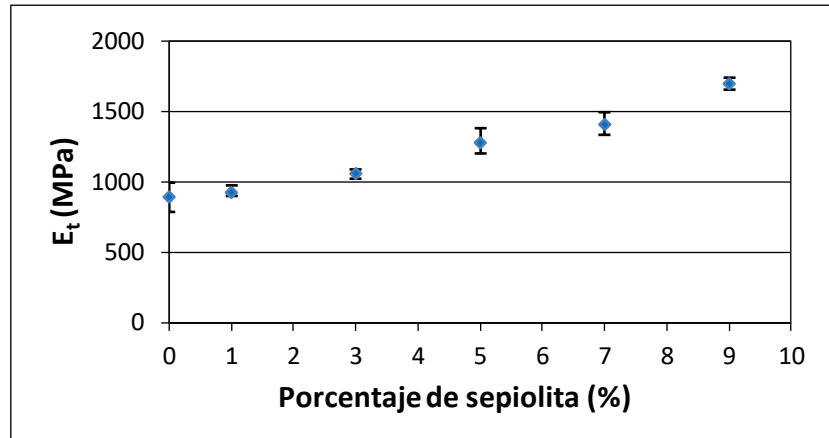


Figura 5.1-11. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre E_t .

Se puede observar que se produce un notable incremento en el valor del módulo de elasticidad conforme aumenta el porcentaje de sepiolita añadido a la muestra, llegando a alcanzar valores un 90% más alto con la adición del 9% de sepiolita. Comportamientos similares se han observado en los sistemas PA6-montmorillonita, PA66-montmorillonita y PA66-sepiolita (Bilotti *et al.*, 2008; Mert y Yılmaz, 2008; Araújo *et al.*, 2009; Fernández-Barranco *et al.*, 2015).

De las tendencias anteriores se deduce que la sepiolita mejora las propiedades mecánicas de resistencia a los esfuerzos de tracción (σ_y , σ_B y σ_M) y el módulo de elasticidad de la PA6. Por otra parte, los resultados muestran claramente cómo la adición de la nanoarcilla genera un descenso brusco en los parámetros de alargamiento (ϵ_y , ϵ_{tB} , ϵ_M), transformando el material en mucho menos dúctil, siendo este descenso mayor conforme más alto es el porcentaje de sepiolita.

La disminución de los parámetros de alargamiento de la PA6 cuando es sometida a esfuerzos de tracción ocurre también cuando se utiliza montmorillonita como nanorelleno, pero con la peculiaridad de que, en el caso de la sepiolita, esta disminución es mucho más drástica, lo cual es indicativo que la organización

de los sistemas probablemente es diferente. La alineación de las nanopartículas de montmorillonita y las cadenas de poliamida ha sido previamente descrita a través de mecanismos pseudo-epitaxiales en los nanocomposites de poliamida-montmorillonita (Yebra-Rodríguez *et al.*, 2009b). No obstante, cuando se trata de nanocompuestos de poliamida-sepiolita, algunos autores han descrito que los enlaces entre la sepiolita y las lamelas de poliamida forman una estructura reticulada que no afecta a las cadenas poliméricas (Fernández-Barranco *et al.*, 2015).

5.1.1.2 Ensayo de resistencia al impacto Charpy

Los ensayos de resistencia al impacto Charpy se han realizado según la norma UNE-EN ISO 179-1. Los resultados obtenidos para los ensayos individuales realizados a los diferentes materiales se recogen en las tablas que aparecen a continuación.

Tabla 5.1-8. Resultados de los ensayos de impacto Charpy: PA6-S-0

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Método empleado	Charpy ISO 179-1/1eU				
Tipo de probeta	1	1	1	1	1
Longitud de la probeta (mm)	78,94	78,94	78,94	78,94	78,94
Anchura de la probeta (mm)	9,89	9,89	9,89	9,89	9,89
Espesor de la probeta (mm)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Dirección del impacto	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha
Tipo de entalla	Sin entalla				
Velocidad de impacto (m/s)	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Energía de golpe (J)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Ec, Energía absorbida (J)	10,95	11,97	12,15	12,01	11,47
a_{cu}, Resistencia al impacto Charpy (kJ/m²)	276,87	302,45	307,18	303,67	289,89
Tipo de rotura observada	N	N	N	N	N

Tabla 5.1-9. Resultados de los ensayos de impacto Charpy: PA6-S-1

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Método empleado	Charpy ISO 179-1/1eU				
Tipo de probeta	1	1	1	1	1
Longitud de la probeta (mm)	78,99	78,99	78,99	78,99	78,99
Anchura de la probeta (mm)	9,87	9,87	9,87	9,87	9,87
Espesor de la probeta (mm)	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10
Dirección del impacto	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha
Tipo de entalla	Sin entalla				
Velocidad de impacto (m/s)	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Energía de golpe (J)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Ec, Energía absorbida (J)	8,58	8,51	8,61	8,72	8,10
a_{cu}, Resistencia al impacto Charpy (kJ/m²)	212,00	210,25	212,84	215,39	200,14
Tipo de rotura observada	C	C	C	C	C

Tabla 5.1-10. Resultados de los ensayos de impacto Charpy: PA6-S-3

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Método empleado	Charpy ISO 179-1/1eU				
Tipo de probeta	1	1	1	1	1
Longitud de la probeta (mm)	79,51	79,51	79,51	79,51	79,51
Anchura de la probeta (mm)	9,89	9,89	9,89	9,89	9,89
Espesor de la probeta (mm)	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02
Dirección del impacto	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha
Tipo de entalla	Sin entalla				
Velocidad de impacto (m/s)	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Energía de golpe (J)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Ec, Energía absorbida (J)	7,65	7,36	7,57	7,83	7,30
a_{cu}, Resistencia al impacto Charpy (kJ/m²)	192,52	185,02	190,28	196,82	183,81
Tipo de rotura observada	C	C	C	C	C

Tabla 5.1-11. Resultados de los ensayos de impacto Charpy: PA6-S-5

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Método empleado	Charpy ISO 179-1/1eU				
Tipo de probeta	1	1	1	1	1
Longitud de la probeta (mm)	79,58	79,58	79,58	79,58	79,58
Anchura de la probeta (mm)	9,87	9,87	9,87	9,87	9,87
Espesor de la probeta (mm)	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02
Dirección del impacto	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha
Tipo de entalla	Sin entalla				
Velocidad de impacto (m/s)	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Energía de golpe (J)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Ec, Energía absorbida (J)	6,09	5,27	5,30	5,99	6,53
a_{cu}, Resistencia al impacto Charpy (kJ/m²)	153,51	132,92	133,53	151,02	164,58
Tipo de rotura observada	C	C	C	C	C

5.1-12. Resultados de los ensayos de impacto Charpy: PA6-S-7

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Método empleado	Charpy ISO 179-1/1eU				
Tipo de probeta	1	1	1	1	1
Longitud de la probeta (mm)	79,60	79,60	79,60	79,60	79,60
Anchura de la probeta (mm)	9,88	9,88	9,88	9,88	9,88
Espesor de la probeta (mm)	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03
Dirección del impacto	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha
Tipo de entalla	Sin entalla				
Velocidad de impacto (m/s)	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Energía de golpe (J)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Ec, Energía absorbida (J)	4,54	4,31	4,99	4,30	4,89
a_{cu}, Resistencia al impacto Charpy (kJ/m²)	114,12	108,30	125,40	107,90	122,79
Tipo de rotura observada	C	C	C	C	C

5.1-13. Resultados de los ensayos de impacto Charpy: PA6-S-9

	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
Método empleado	Charpy ISO 179-1/1eU				
Tipo de probeta	1	1	1	1	1
Longitud de la probeta (mm)	79,53	79,53	79,53	79,53	79,53
Anchura de la probeta (mm)	9,96	9,96	9,96	9,96	9,96
Espesor de la probeta (mm)	3,97	3,97	3,97	3,97	3,97
Dirección del impacto	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha	Cara estrecha
Tipo de entalla	Sin entalla				
Velocidad de impacto (m/s)	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Energía de golpe (J)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Ec, Energía absorbida (J)	3,09	3,70	4,54	3,83	4,31
a_{cu}, Resistencia al impacto Charpy (kJ/m²)	78,12	93,62	114,92	96,91	108,92
Tipo de rotura observada	C	C	C	C	C

En la Tabla 5.1-14, se especifican los resultados medios de los ensayos de impacto realizados a los diferentes materiales.

Tabla 5.1-14. Resultados medios de los ensayos de impacto Charpy

MATERIAL	a_{cu} (kJ/m²)
PA6-S-0	296,01±12,54
PA6-S-1	210,12±5,88
PA6-S-3	189,67±5,38
PA6-S-5	147,11±13,67
PA6-S-7	115,70±8,10
PA6-S-9	98,50±14,32

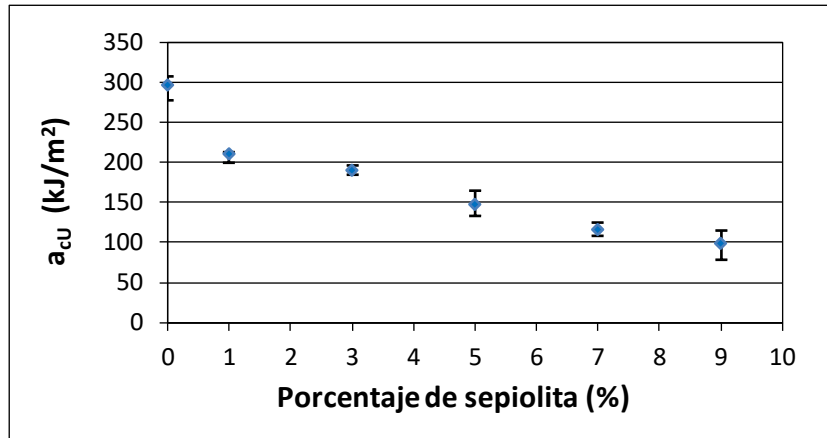


Figura 5.1-12. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre a_{cU} .

En la Figura 5.1-12, se puede observar que la influencia del porcentaje de sepiolita en el valor de la resistencia al impacto a_{cU} de la PA6 es muy significativo. Se aprecia una clara tendencia que determina que, conforme aumenta el porcentaje de sepiolita, se produce una disminución gradual de la resistencia al impacto del material, llegando a alcanzarse una disminución de hasta más de un 66% del valor de la propiedad cuando se añade un 9% de sepiolita a la matriz polimérica.

De acuerdo con la Figura 5.1-12, el porcentaje relativo de descenso de la resistencia al impacto es claramente más acusado al inicio de la gráfica (descenso de más del 29%), cuando el incremento de sepiolita es del 1% (de PA6-S-0 a PA6-S-1), que en el caso de los siguientes incrementos del porcentaje de refuerzo. Por ejemplo, al incrementar la carga de refuerzo para pasar de PA6-S-3 a PA6-S-5 (2%) se disminuye la resistencia en algo más del 22% con respecto a PA6-S-3. En realidad, excepto para el caso del incremento para pasar de PA6-S1 a PA6-S-3, conforme se incrementa la carga de sepiolita el descenso

relativo de la resistencia al impacto con respecto al material ensayado con un porcentaje de sepiolita inmediatamente inferior es menos acusado.

Las curvas obtenidas de los ensayos de tracción de los materiales estudiados (Figura 5.1-4) revelan que conforme aumenta el porcentaje de sepiolita disminuye la tenacidad del material (área contenida bajo la curva de tracción) lo cual indica que el material se vuelve más frágil. Estos resultados, claramente en consonancia con la tendencia observada en la Figura 5.1-12, junto con la mayor probabilidad de encontrar nanopartículas no exfoliadas conforme aumenta el porcentaje de sepiolita en el material compuesto explica la progresiva disminución de la resistencia al impacto al incrementar la cantidad de sepiolita en la muestra. Las nanopartículas no dispersas, actúan como concentradores de tensiones e inducen una deformación plástica a su alrededor, aumentando la energía de fractura y contribuyendo a la mayor fragilidad del material. Este hecho, provoca que en muchos casos la resistencia al impacto de los materiales reforzados con nanoarcilla disminuya (García-Casas *et al.*, 2002). La mayoría de los estudios de nanocomposites poliméricos reforzados con arcillas indican reducciones leves de la resistencia al impacto o, en el mejor de los casos, incrementos muy modestos (Chen y Evans, 2009).

5.1.2 Microscopía electrónica de barrido

La sección transversal de la zona de rotura de todas las probetas ensayadas a tracción fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido con el objetivo de contrastar los resultados obtenidos tras el estudio del comportamiento mecánico de los materiales estudiados en esta Tesis Doctoral.

Para el correcto análisis de la sección transversal se llevó a cabo un corte de espesor adecuado en la zona de rotura. El elemento resultante del corte de

cada tipo de probeta fue adecuadamente colocado en un portamuestras con la ayuda de cinta adhesiva de carbono y posteriormente metalizado con oro sobre la cara que contiene la zona de rotura de la probeta, quedando debidamente preparado para el análisis.

En la Figura 5.1–13 se pueden ver las imágenes SEM obtenidas, que reflejan perfectamente el comportamiento de las muestras.

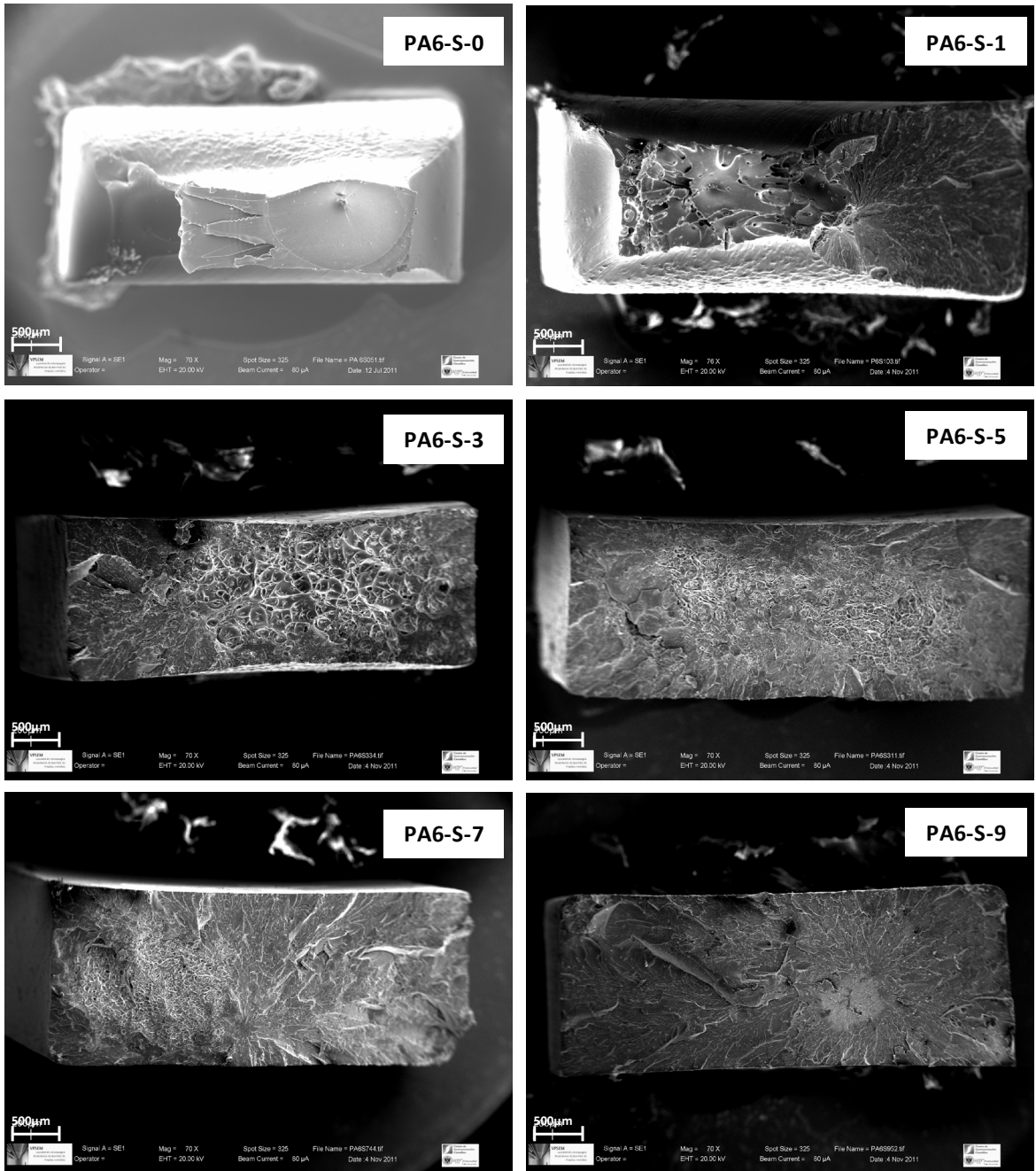


Figura 5.1-13. Imágenes SEM de la zona de rotura de algunas de las probetas ensayadas a tracción.

Dichas micrografías confirman la transición de los materiales desde dúctil a frágil previamente observada en los resultados de la Figura 5.1-4. De acuerdo con las micrografías de los materiales PA6-S-0 y PA6-S-1 es evidente que el estrechamiento que se produce en la sección de la probeta antes del fallo del material disminuye significativamente cuando añadimos un 1% de sepiolita. En el caso de PA6-S-3, también se observa que exhibe un comportamiento dúctil apreciable, aunque verdaderamente la deformación que tiene lugar es mucho más limitada que los casos anteriores. Por el contrario, en PA6-S-5, PA6-S-7 y PA6-S-9 la deformación plástica que tiene lugar en el ensayo de tracción es prácticamente inexistente, lo cual es típico de materiales frágiles.

En la Figura 5.1-14, se puede apreciar claramente que, en la zona de rotura de la probeta de PA6-S-1, aparecen varias microcavidades. Por lo general, este tipo de topografía en la superficie de rotura es la que presentan los materiales dúctiles cuando experimentan rotura debido a un esfuerzo en tracción. Además, se distinguen claramente hoyuelos fibrosos irregulares, en la región donde la fractura comienza más tarde, típicos igualmente de una rotura dúctil (Callister, 1998). Estos mismos efectos se observan también claramente en las micrografías de PA6-S-0 y también, en cierta medida, en PA6-S-3.

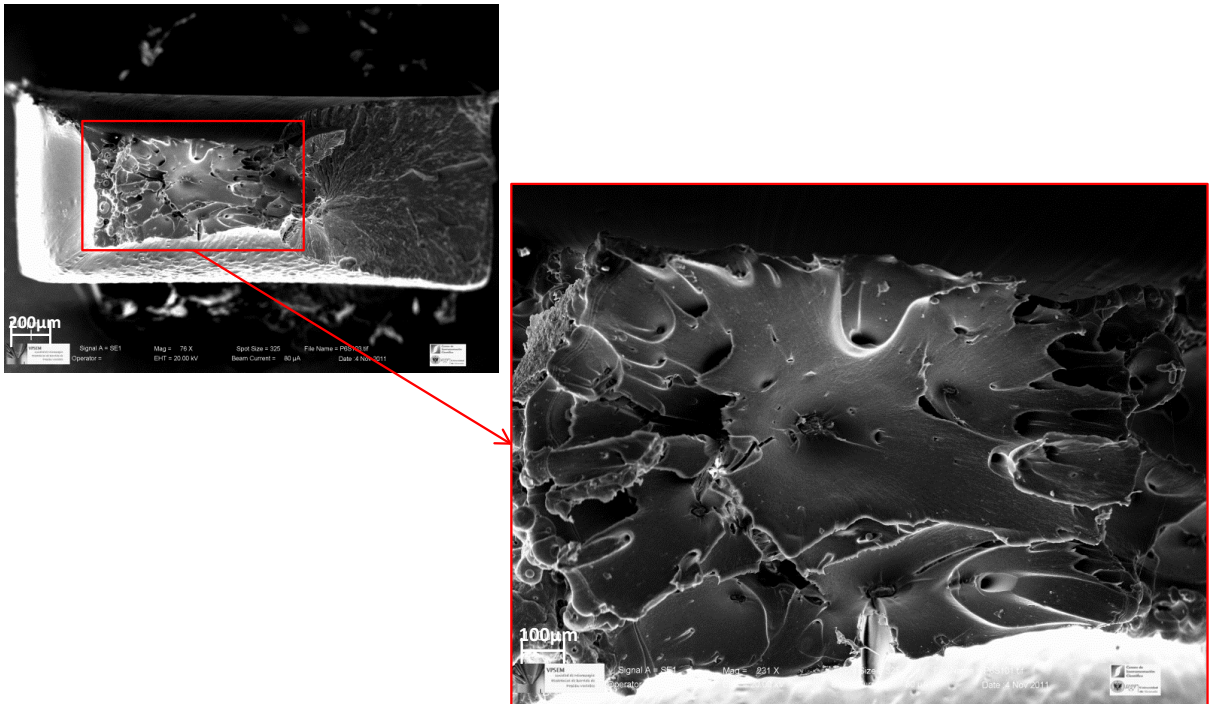


Figura 5.1-14. Micrografías de una probeta de PA6-S-1 tras ser ensayada a tracción.

En el caso de los materiales que han sufrido fractura sin deformación plástica (PA6-S-5, PA6-S-7 y PA6-S-9) la topografía de la superficie de fractura es totalmente diferente a la observada en la Figura 5.1-14. En la Figura 5.1-15, se puede ver el caso concreto de la fractura de PA6-S-7 y en ella, se distingue claramente que la superficie de la zona de fractura es mucho más plana como consecuencia de la reducción del número de microcavidades al incrementarse el contenido de sepiolita. Además, aparecen también numerosas crestas indicando dónde ha tenido lugar la rotura frágil sin deformación. La superficie que ocupan las crestas se incrementa conforme aumenta el porcentaje de sepiolita y el material se vuelve más frágil.

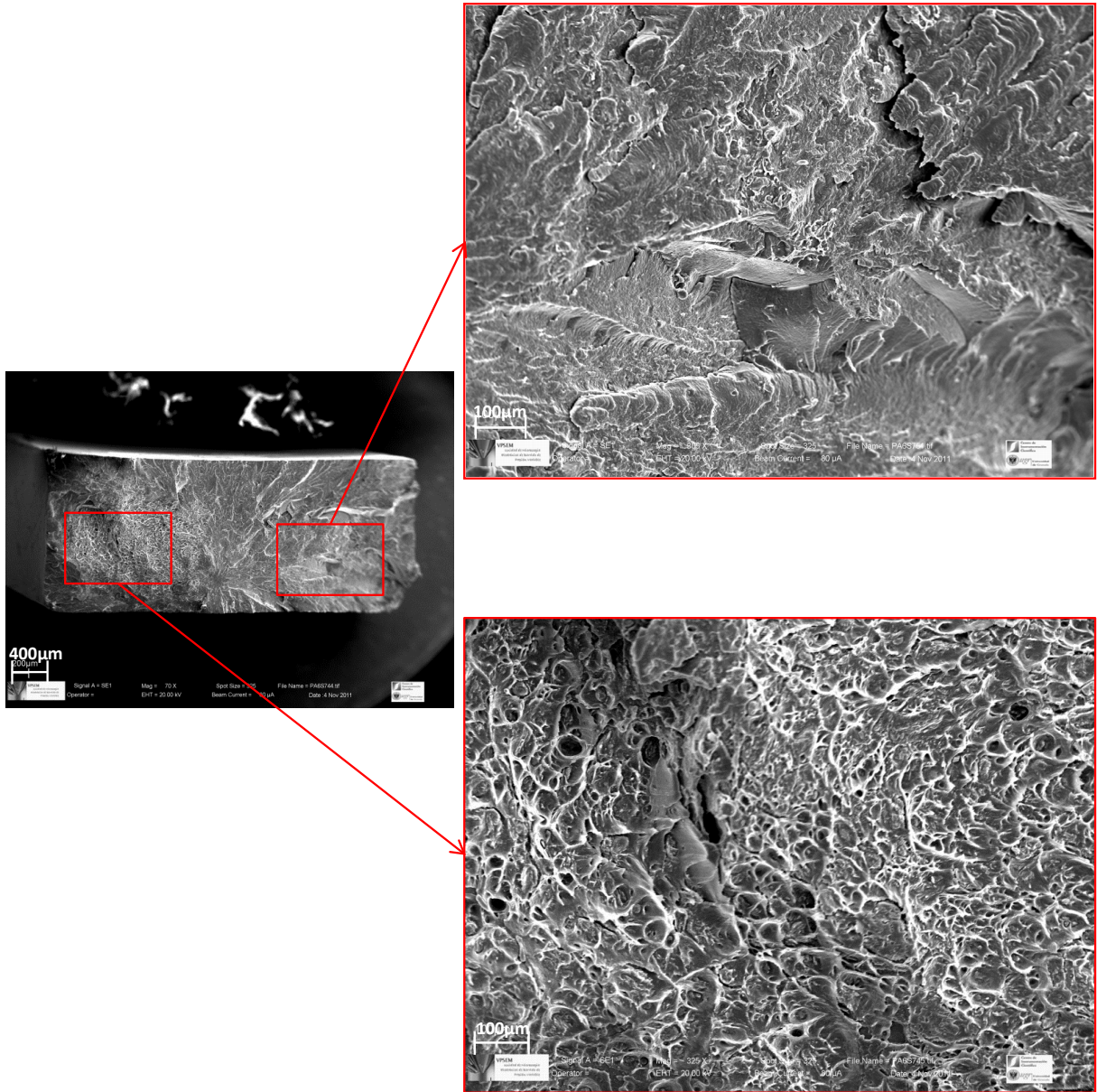


Figura 5.1–15. Micrografías de una probeta de PA6-S-7 tras ser ensayada a tracción.

5.1.3 Comportamiento térmico

5.1.3.1 Ensayos HDT

Las determinaciones de las temperaturas HDT se han realizado según las normas UNE-EN ISO 75-1 y UNE-EN ISO 75-2. Los resultados obtenidos para los ensayos individuales realizados a los diferentes materiales se especifican en las tablas que aparecen a continuación y en la Figura 5.1-16.

Tabla 5.1-15. Resultados del ensayo HDT: PA6-S-0

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	A	A
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Esfuerzo de flexión utilizado (MPa)	1,8	1,8
Orientación de la probeta	Plana	Plana
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Longitud de la probeta (mm)	78,5	79,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta (mm)	4,0	4,0
HDT (°C)	52,2	51,9

Tabla 5.1-16. Resultados del ensayo HDT: PA6-S-1

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	A	A
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Esfuerzo de flexión utilizado (MPa)	1,8	1,8
Orientación de la probeta	Plana	Plana
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Longitud de la probeta (mm)	78,5	78,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta (mm)	4,0	4,0
HDT (°C)	57,9	57,8

Tabla 5.1-17. Resultados del ensayo HDT: PA6-S-3

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	A	A
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Esfuerzo de flexión utilizado (MPa)	1,8	1,8
Orientación de la probeta	Plana	Plana
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Longitud de la probeta (mm)	79,0	79,0
Anchura de la probeta (mm)	10,0	10,0
Espesor de la probeta(mm)	4,0	4,0
HDT (°C)	49,1	49,7

Tabla 5.1-18. Resultados del ensayo HDT: PA6-S-5

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	A	A
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Esfuerzo de flexión utilizado (MPa)	1,8	1,8
Orientación de la probeta	Plana	Plana
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Longitud de la probeta (mm)	79,5	79,5
Anchura de la probeta (mm)	10,0	10,0
Espesor de la probeta(mm)	4,0	4,0
HDT (°C)	69,0	68,7

Tabla 5.1-19. Resultados del ensayo HDT: PA6-S-7

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	A	A
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Esfuerzo de flexión utilizado (MPa)	1,8	1,8
Orientación de la probeta	Plana	Plana
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Longitud de la probeta (mm)	79,5	79,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta (mm)	4,0	4,0
HDT (°C)	76,3	75,8

Tabla 5.1-20. Resultados del ensayo HDT: PA6-S-9

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	A	A
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Esfuerzo de flexión utilizado (MPa)	1,8	1,8
Orientación de la probeta	Plana	Plana
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Longitud de la probeta (mm)	79,5	79,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta (mm)	4,0	4,0
HDT (°C)	85,0	85,1

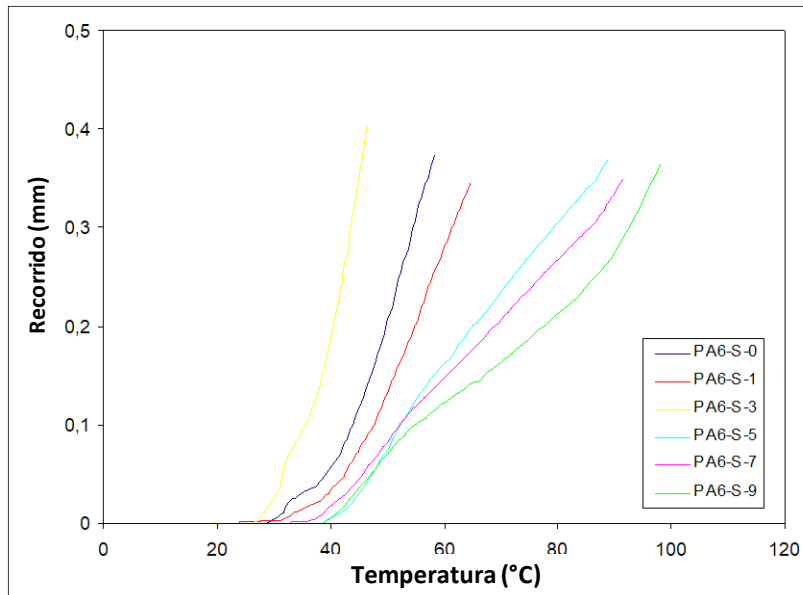


Figura 5.1-16. Gráfica ensayos de determinación de la temperatura HDT de los materiales ensayados.

En la Tabla 5.1-21, se muestran los resultados medios de los ensayos HDT realizados a los diferentes materiales.

Tabla 5.1-21. Resultados medios de los ensayos HDT a PA6 y nanocomposites PA6-sepiolita

MATERIAL	HDT (°C)
PA6-S-0	52
PA6-S-1	58
PA6-S-3	49
PA6-S-5	69
PA6-S-7	76
PA6-S-9	85

La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor de la temperatura HDT se puede observar en la Figura 5.1-17.

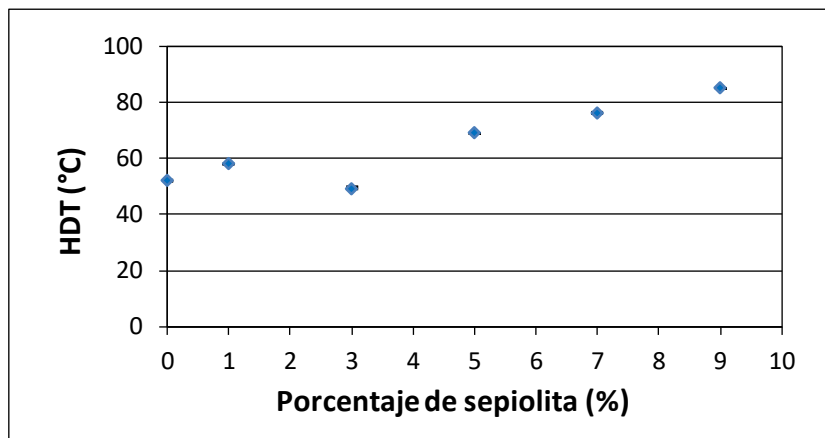


Figura 5.1-17. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre el valor de la temperatura HDT de la PA6.

La Figura 5.1-17, muestra que existe una notable influencia del porcentaje de sepiolita sobre el valor de la temperatura HDT de la PA6. Existe una clara tendencia creciente del valor de la temperatura HDT conforme se incrementa el porcentaje de sepiolita en la PA6 y ello está totalmente en consonancia con los resultados obtenidos en la Figura 5.1-11 puesto que una mayor rigidez de material está directamente relacionada con una mayor resistencia a la deflexión del mismo. Esta mejora de las propiedades termomecánicas de hasta un 63% proporciona una clara evidencia del efecto reforzante de la sepiolita y que, según diversos autores, se pueden atribuir no sólo a la existencia de una elevada área interfacial de la sepiolita, sino también a la formación de enlaces iónicos y puentes de hidrógeno entre el polímero orgánico y el silicato inorgánico (Maiti *et al.*, 2003; Okada *et al.*, 2006; García-López *et al.*, 2010). Cabe destacar, que para el caso de PA6-S-3 se produce excepcionalmente un descenso en el valor de la propiedad con respecto a PA-S-1 lo cual puede atribuirse a la presencia de impurezas en la muestra analizada.

En este caso, el efecto inducido por la posible presencia de partículas no dispersas no influye demasiado en los resultados debido a que se trata de una

deformación y no de una fractura y a que el volumen de influencia implicado en este tipo de ensayo es muy pequeño (puesto que solo se ha de flexionar la probeta hasta conseguir una flecha de unos 0,34 mm) lo que reduce notablemente el número de partículas no dispersas con capacidad de influencia.

5.1.3.2 Ensayos Vicat

Los diferentes ensayos Vicat se han realizado según la norma UNE-EN ISO 306:2005. Los resultados obtenidos para los ensayos individuales realizados a los diferentes materiales se recogen en las tablas 5.1-22 a 5.1-27. En la Figura 5.1-18, se muestran a modo de ejemplo los resultados de algunos ensayos.

Tabla 5.1-22. Resultados de los ensayos Vicat: PA6-S-0

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	B120	B120
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Carga total (N)	50	50
Longitud de la probeta (mm)	78,5	78,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta (mm)	4,0	4,0
VST (°C)	192,5	193,4

Tabla 5.1-23. Resultados de los ensayos Vicat: PA6-S-1

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	B120	B120
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Carga total (N)	50	50
Longitud de la probeta (mm)	78,5	78,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta(mm)	4,0	4,1
VST (°C)	194,0	194,3

Tabla 5.1-24. Resultados de los ensayos Vicat: PA6-S-3

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	B120	B120
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Carga total (N)	50	50
Longitud de la probeta (mm)	79,0	79,0
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta(mm)	4,0	4,0
VST (°C)	193,5	194,0

Tabla 5.1-25. Resultados de los ensayos Vicat: PA6-S-5

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	B120	B120
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Carga total (N)	50	50
Longitud de la probeta (mm)	79,5	79,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta(mm)	4,0	4,0
VST (°C)	194,7	194,1

Tabla 5.1-26. Resultados de los ensayos Vicat: PA6-S-7

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	B120	B120
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Carga total (N)	50	50
Longitud de la probeta (mm)	79,5	79,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta(mm)	4,0	4,0
VST (°C)	193,9	195,1

Tabla 5.1-27. Resultados de los ensayos Vicat: PA6-S-9

	Probeta 1	Probeta 2
Método empleado	B120	B120
Velocidad de calentamiento (°C/h)	120	120
Líquido empleado en baño de calentamiento	Aceite de silicona	Aceite de silicona
Carga total (N)	50	50
Longitud de la probeta (mm)	79,5	79,5
Anchura de la probeta (mm)	9,9	9,9
Espesor de la probeta(mm)	4,0	4,0
VST (°C)	192,8	193,2

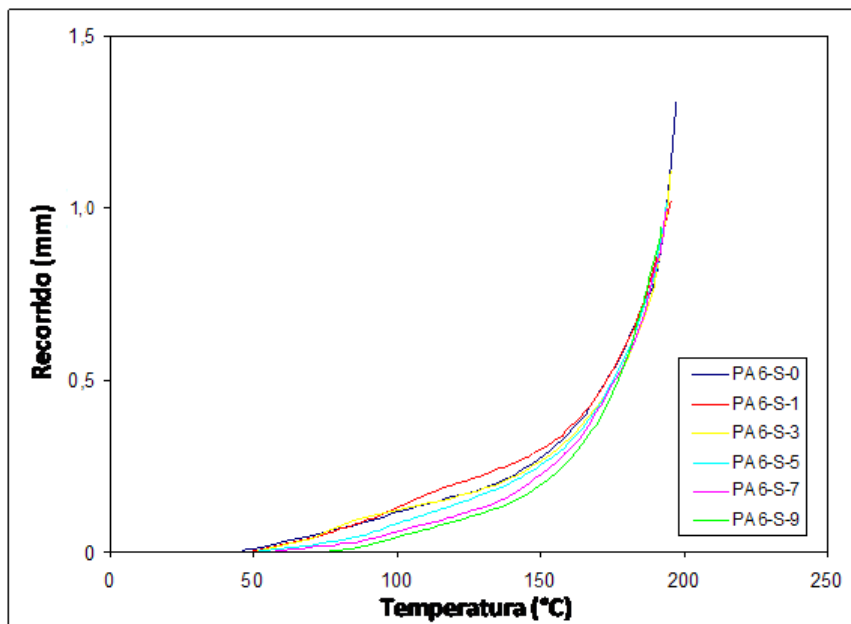


Figura 5.1–18. Gráfica de los ensayos de determinación de la temperatura Vicat de los materiales ensayados.

En la Tabla 5.1–28, se recogen los resultados medios de los ensayos Vicat realizados a los diferentes materiales.

Tabla 5.1–28. Resultados medios de los ensayos Vicat

MATERIAL	VST (°C)
PA6-S-0	193
PA6-S-1	194
PA6-S-3	194
PA6-S-5	194
PA6-S-7	195
PA6-S-9	193

La influencia del porcentaje de sepiolita en el valor de la temperatura Vicat se puede observar en la Figura 5.1–19.

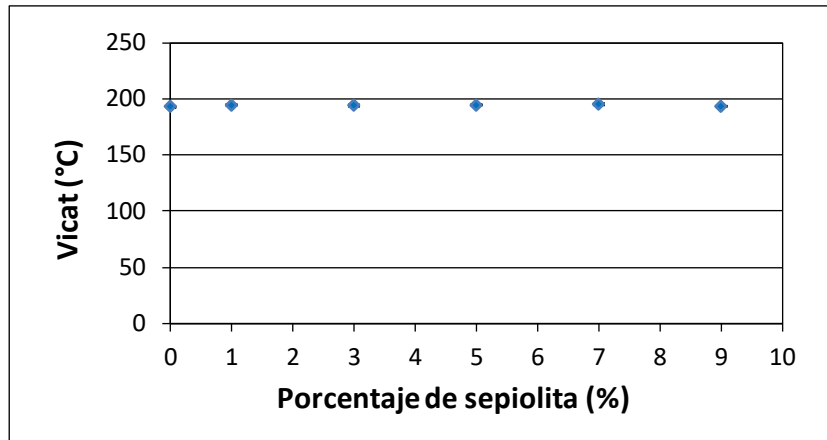


Figura 5.1–19. Influencia del porcentaje de sepiolita sobre el valor de la temperatura Vicat.

La Figura 5.1–19, muestra que la influencia del porcentaje de sepiolita sobre el valor de la temperatura Vicat es prácticamente nula. Al aumentar el porcentaje de arcilla en el nanocomposite deben existir un mayor número de enlaces fuertes como consecuencia de la interacción polímero–arcilla y, por tanto, cabría esperar un incremento en los valores de la temperatura Vicat conforme aumenta el porcentaje de sepiolita. Sin embargo, los resultados muestran que los valores de las temperaturas Vicat se mantienen constantes, lo cual se podría explicar porque la deformación que se produce en la muestra como consecuencia de la penetración de la punta del penetrador (de diámetro $1,128 \pm 0,008$ mm) es extremadamente localizada, lo que teniendo en cuenta los bajos porcentajes de refuerzo, da lugar a que el volumen de influencia de este ensayo sea muy reducido. En esta situación, el efecto reforzante de la sepiolita no implica un aumento de la temperatura Vicat para el caso de este tipo de materiales donde el porcentaje de la matriz es muy dominante.

5.1.3.3 Calorimetría diferencial de barrido

En las Figuras 5.1–20 y 5.1–21, puede observarse parte de las curvas resultantes de los ensayos DSC, en modo heating y modo cooling respectivamente, realizados a los diferentes materiales.

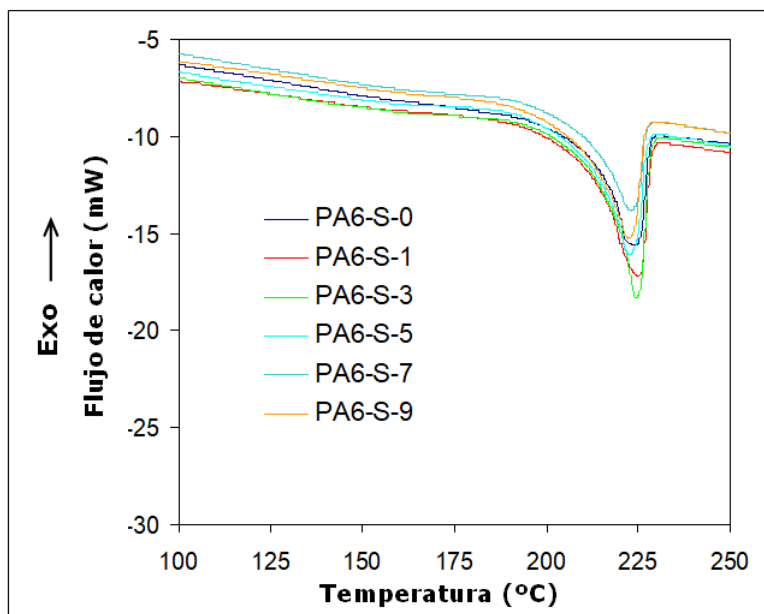


Figura 5.1–20. DSC en modo heating realizado a los diferentes materiales.

En la Figura 5.1–20, se distingue claramente un único pico de carácter endotérmico en torno a 225 °C, correspondiente a la temperatura de fusión de la estructura cristalina α de la PA6.

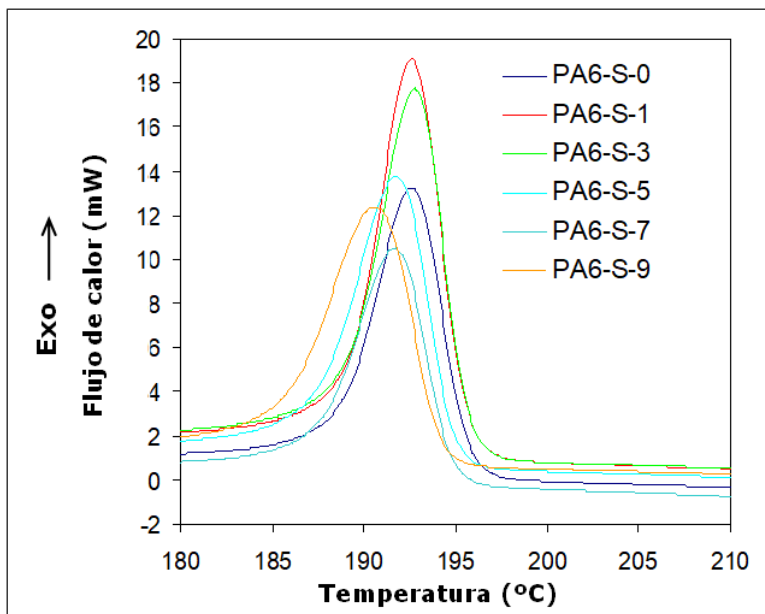


Figura 5.1-21. DSC en modo cooling realizado a los diferentes materiales.

En la Figura 5.1-21, se distingue un pico importante de carácter exotérmico entre 190 °C y 195 °C, que indica la temperatura de cristalización del material.

Los principales parámetros determinados a partir del análisis de las curvas DSC de los materiales se recogen en la Tabla 5.1-29:

Tabla 5.1-29. Valores de Tg, Tm, Wc y Tc de los diferentes materiales

MATERIAL	Tg (°C)	Tm (°C)	Wc (%)	Tc (°C)
PA6-S-0	56,33	223,17	28,97	193,17
PA6-S-1	56,01	224,01	29,72	193,43
PA6-S-3	61,09	223,46	28,08	193,54
PA6-S-5	69,33	221,82	27,13	192,36
PA6-S-7	62,92	222,09	26,46	192,13
PA6-S-9	60,75	221,61	25,44	191,13

Los valores de T_g , T_m y W_c fueron determinados a partir de las curvas DSC en modo heating, mientras que los valores de T_c fueron determinados a partir de las curvas DSC obtenidas en modo cooling. En las Figuras siguientes se muestra la influencia de la sepiolita en estos valores.

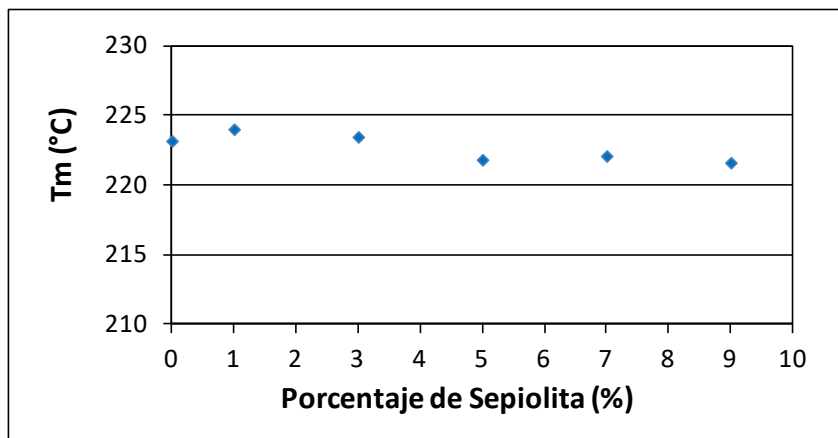


Figura 5.1–22. Influencia del porcentaje de sepiolita en la T_m de la PA6.

En la Figura 5.1–22 se puede observar cómo la temperatura T_m de los materiales inyectados con respecto a la T_m de la PA6 sin refuerzo se mantiene en el caso de la PA6-S-1 y desciende suavemente para el resto de materiales conforme aumenta el porcentaje de sepiolita.

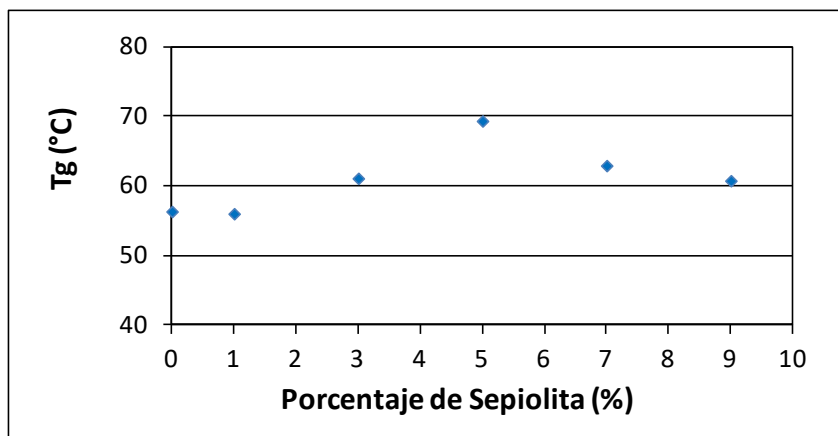


Figura 5.1–23. Influencia del porcentaje de sepiolita en la T_g de la PA6.

En la Figura 5.1–23, se puede observar cómo la temperatura T_g de los materiales inyectados se ve afectada de manera notable al introducir sepiolita en la matriz polimérica. Al ir aumentando el contenido en sepiolita, T_g se mantiene para porcentajes de refuerzo del 1% para, a continuación, aumentar hasta alcanzar un valor máximo con el 5% de sepiolita. A partir de este valor, T_g desciende al seguir aumentando el porcentaje de sepiolita. Este comportamiento indica que, el porcentaje óptimo de sepiolita para alcanzar en el material compuesto las mejores características térmicas relacionadas con la T_g se encuentra en torno al 5%.

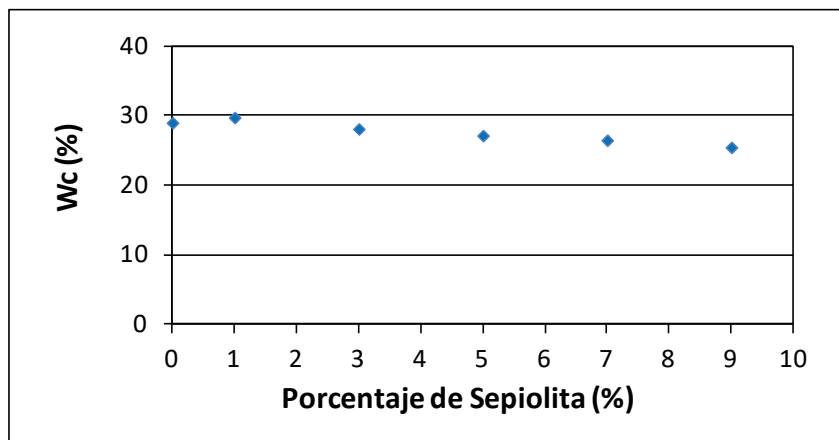


Figura 5.1–24. Influencia del porcentaje de sepiolita en la cristalinidad de la PA6.

En la Figura 5.1–24, se puede observar cómo con respecto a la PA6 pura la cristalinidad de los nanocomposites se mantiene constante en el caso de la PA6-S-1 y disminuye gradualmente para el resto de materiales conforme aumenta el porcentaje de sepiolita.

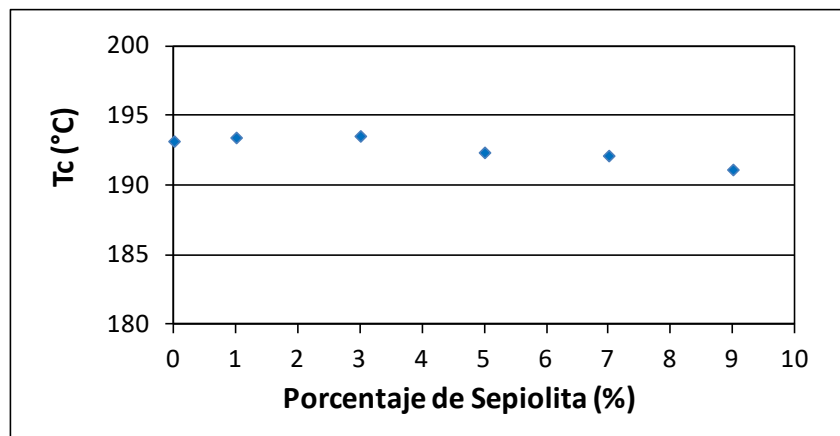


Figura 5.1–25. Influencia del porcentaje de sepiolita en la Tc de la PA6.

En la Figura 5.1–25, se puede observar cómo, con respecto a la PA6 pura, la temperatura Tc de los materiales se mantiene en el caso de PA6-S-1 y PA6-S-3 y desciende suavemente para el resto conforme aumenta el porcentaje de sepiolita. La disminución de Tc conforme aumenta el contenido en sepiolita, se explica porque la introducción de un mayor número de partículas dificulta la movilidad de las cadenas retardando el crecimiento del cristal y a que se produce un incremento de la agregación de la arcilla con el aumento en el contenido de sepiolita originando pérdidas de lugares con actividad nucleante (Bilotti *et al.*, 2009).

En los sistemas poliméricos reforzados con montmorillonita, la mejora de las propiedades mecánicas y térmicas está directamente relacionada con la cristalinidad de la PA6 en presencia de montmorillonita (Liu, 2007 y referencias en él). Sin embargo, en este trabajo, en el que se ha utilizado sepiolita como refuerzo, la influencia del porcentaje de nanopartículas en la cristalinidad del material no es demasiado notable (Figura 5.1–24). Por tanto, la variación en el valor de las propiedades que se produce en los materiales compuestos de base PA6 estudiados en esta Tesis Doctoral con respecto al polímero puro no es tanto

debida a la cristalinidad sino que puede atribuirse a la relación textural que se establece entre la PA6 y la sepiolita para generar el nanocomposite, más próxima a la de un sistema reticulado (Fernández-Barranco *et al.*, 2015).

García-López *et al.*, (2010) determinó que al añadir sepiolita a la matriz polimérica la Tc del nanocomposite aumenta con respecto a la Tc de la PA6 sin carga y al seguir aumentando el contenido en sepiolita, Tc va disminuyendo suavemente. Sin embargo, esta tendencia no se observa en los resultados de esta Tesis Doctoral, en los cuales se aprecia un ligero descenso de Tc en los nanocomposites con respecto a la Tc de la PA6 sin carga, lo que está relacionado con el menor tamaño del tamaño de los cristales de PA6 en los composites como consecuencia de la presencia de sepiolita (Liu y Wu, 2002). De acuerdo con los resultados de la Figura 5.1-28, las fibras de sepiolita utilizadas no tienen una función nucleante de los cristales de la fase polimérica a diferencia de lo que sucede con la montmorillonita (Kang *et al.*, 2005; Xie *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2008).

5.1.4 Difracción de rayos X bidimensional

La Figura 5.1-26 muestra los anillos de Debye-Scherrer resultantes de los análisis de difracción 2D XRD de las muestras de PA6 pura y nanocomposites. Se trata de anillos concéntricos que resultan de la intersección entre los conos de difracción generados por los cristales presentes en las muestras y el detector 2D del equipo de difracción. El radio del anillo está relacionado con un conjunto de planos cristalográficos en la muestra, tanto de cristales de PA6 como de cristales de sepiolita, que satisfacen la condición de difracción de Bragg.

El Software XRD2DScan (Rodríguez-Navarro, 2006) fue utilizado para convertir los patrones 2D en los difractogramas 1D equivalentes de la Figura

5.1-27, donde se representan los resultados de los análisis 2DXRD en forma de curvas de intensidad de la radiación difractada en función del ángulo de Bragg. En dichos difractogramas de la Figura 5.1-27 se observan los picos correspondientes a los polimorfos α y γ de la PA6 y los picos correspondientes a la sepiolita (a partir de un 5% en peso).

Las muestras con un bajo porcentaje de sepiolita, como es el caso de las muestras PA6-S-0 y PA6-S-1, dan como resultado anillos con una densidad de puntos homogénea, lo que indica que las fases cristalinas del polímero se encuentran orientadas aleatoriamente. Por el contrario, las muestras con un contenido de sepiolita mayor presentan zonas con mayor densidad de puntos a valores altos del ángulo 2θ , lo cual es atribuido a una orientación incipiente de los cristales de PA6, cuya intensidad aumenta al aumentar el contenido de sepiolita. Esto indica que la orientación de las fases cristalinas de la PA6 es cada vez mayor conforme aumenta el porcentaje de sepiolita en el nanocomposite.

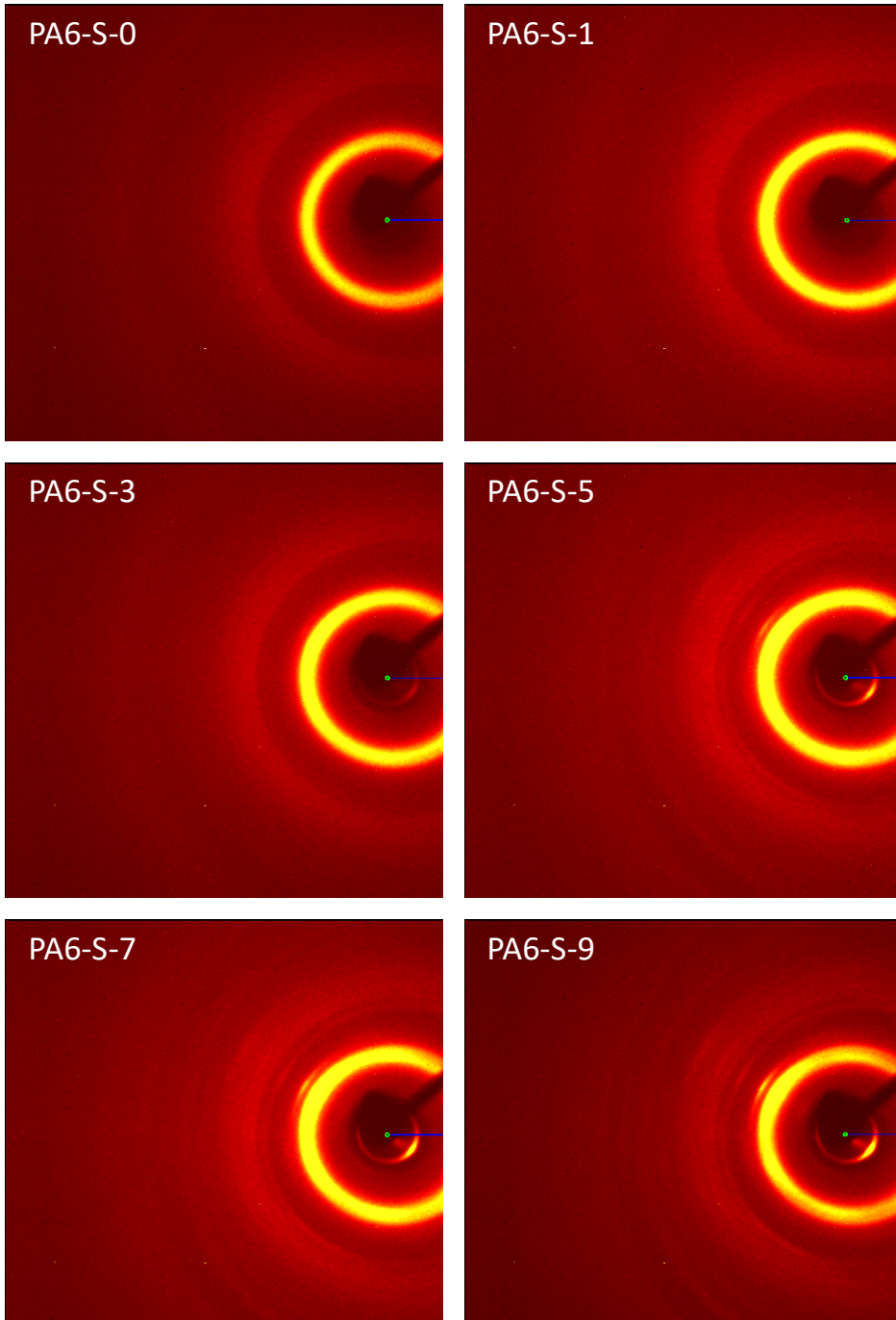


Figura 5.1–26. Patrones de difracción bidimensionales de las muestras de nanocomposites PA6-sepiolita.

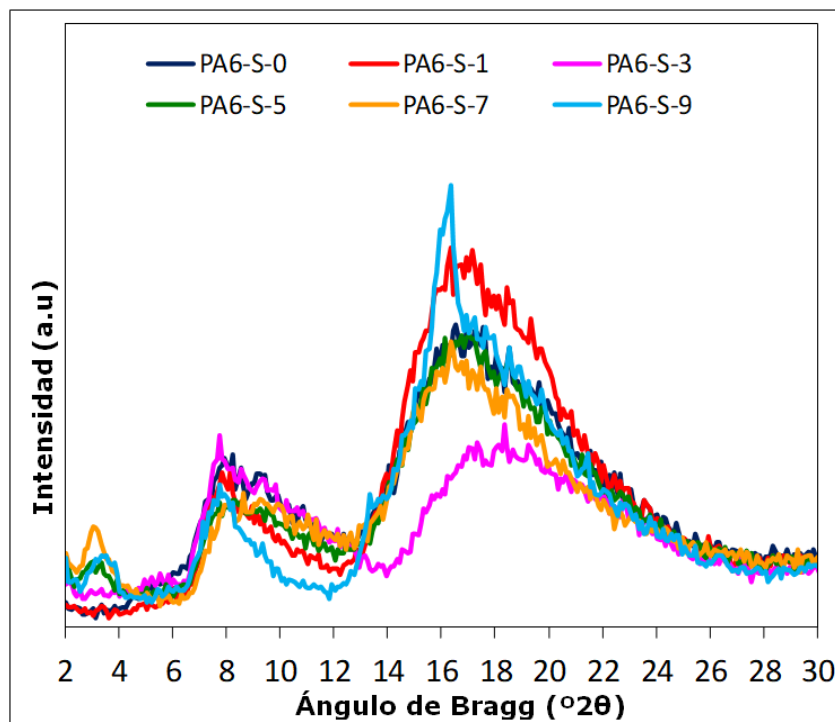


Figura 5.1-27. Diagramas 1D de difracción de rayos X obtenidos a partir de los patrones 2D. El pico con valores 2 - 4 °2θ corresponde a la difracción del plano (110) de la sepiolita. En la zona de valores 14 - 24 °2θ aparecen las reflexiones correspondientes a los polimorfos α (planos (100) y (010)+(110)) y γ (plano (001)).

García-López *et al.* (2010), demostraron que la dispersión de las fibras de sepiolita en una matriz polimérica está relacionada con la orientación de la sepiolita en las muestras y su organofilización previa al proceso de mezclado, y que esto último reduce las interacciones sepiolita-sepiolita y promueve la dispersión homogénea del refuerzo en la matriz polimérica. Además, los esfuerzos de cizalladura que se generan en el interior de la inyectora durante el proceso de moldeo por inyección favorecen la orientación de los cristales de PA6 y las fibras de sepiolita. Según estos mismos autores, la buena dispersión y alineación de la sepiolita mejora los valores de HDT, hecho que ha tenido lugar

en el caso concreto de los nanocomposites poliméricos estudiados en el marco de esta Tesis Doctoral (Figura 5.1–17).

Al igual que ocurre en los nanocomposites PA66–sepiolita, las cadenas de PA6 pueden mantener la estructura cristalina correspondiente al polimorfo α a mayores cargas de sepiolita, ya que, a diferencia de lo que ocurre con la montmorillonita, el hábito fibroso de este mineral de la arcilla no requiere que las cadenas de polímero se acomoden a las dimensiones cristalográficas del mineral. Es decir, en nanocompuestos reforzados con montmorillonita, la rigidez de las capas de filosilicatos contribuye a la inmovilización (en mayor o menor grado) de las cadenas del polímero (Liu y Wu, 2002), puesto que la disposición cristalográfica de las fases se produce como un mecanismo de pseudo–epitaxia (Yebra-Rodríguez et al., 2009b) que también explica el efecto de nucleación de ciertos minerales de arcilla. Sin embargo, la disposición de la sepiolita (de hábito fibroso) en la matriz de PA66 se ha determinado como una estructura semicristalina reticulada, tanto más cuanto mayor es el contenido en sepiolita (Fernández-Barranco et al., 2015), en la que las fibras de sepiolita se ubican perpendiculares a las lamelas de PA66 a través de enlaces de hidrógeno. Además, de acuerdo con Okada y Usuki (2006), la formación de enlaces químicos entre el polímero orgánico y el filosilicato inorgánico es esencial para lograr este efecto reforzante.

En los nanocomposites PA6–sepiolita, los enlaces de hidrógeno entre los grupos amida de la PA6 y los grupos silanoles de la sepiolita también promoverían el refuerzo del sistema (Yebra-Rodríguez et al., 2014) y por lo tanto las nanopartículas de sepiolita no actuarían como inclusiones que podrían disminuir los valores de resistencia a la tracción (σ_M).

El hecho de que un material polimérico semicristalino presente un comportamiento más dúctil o más frágil depende en gran medida del porcentaje de zonas amorfas y cristalinas presentes en la muestra, lo que podría en primera instancia indicar que la cristalinidad de la PA6 se estaría incrementando conforme aumenta el contenido de sepiolita. Por otra parte, la tendencia que se observa en las gráficas de la Figura 5.1-4, también puede atribuirse a la relación textural que se establece entre la PA6 y la sepiolita para generar el nanocomposite, más próxima a la de un sistema reticulado (Fernández-Barranco *et al.*, 2015).

La mejora de las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción (σ_y , σ_B y σ_M) y el módulo de elasticidad de la PA6 que se observa en las Figuras 5.1-5 a 5.1-7 y 5.1-11 puede atribuirse a la nueva orientación de las cadenas poliméricas inducida por la sepiolita en el sistema nanocomposite PA6-sepiolita, más propia de un sistema reticulado. El descenso en los parámetros de alargamiento (ϵ_y , ϵ_{tB} , ϵ_M) que se observa en las Figuras 5.1-8 a 5.1-10 también puede explicarse por la organización en forma de sistema reticulado de nanocomposite, que induce un comportamiento frágil y no deformable, y por el hecho de que un mayor porcentaje de sepiolita implica una mayor probabilidad de encontrar un mayor número de partículas no exfoliadas que actúen como concentradores de tensiones generando fisuras y provocando que el material rompa antes en presencia del nanorelleno. El incremento del valor de las propiedades termomecánicas con el porcentaje de sepiolita recogido en la Figura 5.1-19 ponen de manifiesto el efecto inducido por la relación textural propia de un sistema reticulado adoptada por el nanocomposite.

La disposición de ambas fases en el nanocomposite sería, por tanto, similar a la de los sistemas PA66-sepiolita (Fernández-Barranco *et al.*, 2015), tal y como se muestra en la Figura 5.1-28.

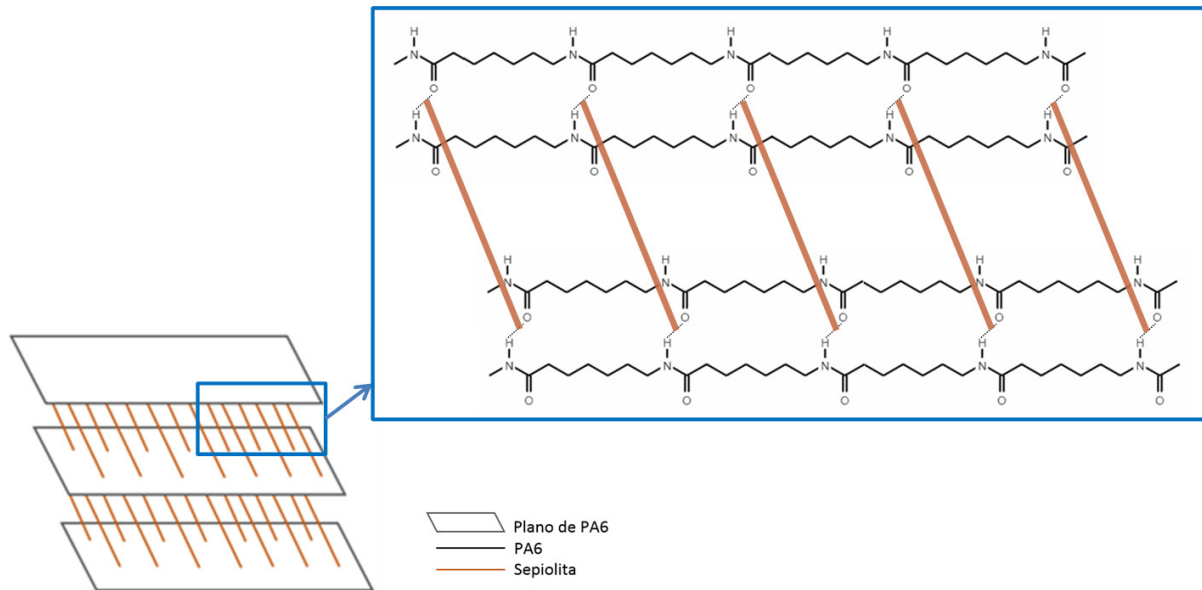


Figura 5.1–28. Organización estructural de las fases en nanocomposites de PA6 reforzada con sepiolita.

Las muestras con los contenidos de sepiolita más altos son los que exhiben el valor de cristalinidad más bajo (Tabla 5.1–29), probablemente debido a que las fibras de sepiolita se ubican entre las lamelas de PA6 y dificultan la nucleación de nuevos cristales de polímero (Fernández–Barranco et al., 2015). Esta disposición, justifica que la fusión de las muestras de nanocomposite no se produzca a una temperatura concreta, sino en un rango de temperatura alrededor de la temperatura de fusión, de ahí la variación que se produce en T_m conforme aumenta el porcentaje de sepiolita en las muestras de nanocomposites.

El hecho de que, de acuerdo con los resultados de la Figura 5.1–25, las fibras de sepiolita utilizadas no presenten función nucleante de los cristales de PA6 puede deberse al bloqueo del establecimiento de nuevos cristales

poliméricos, ocasionado por la especial disposición de la sepiolita dentro de la estructura final del nanocomposite.

5.2 ESTUDIO DE MATERIALES PARA SOLDADURA Y PARÁMETROS DE SOLDADURA

En este apartado se detallan las distintas etapas que se han llevado a cabo para posibilitar la realización de la soldadura así como optimizar las variables y parámetros para la realización de la misma.

5.2.1 Adecuación de los materiales al proceso de soldadura

Las placas planas de los polímeros puros, fabricadas mediante inyección, se sometieron a un análisis de las propiedades de absorbancia (A), reflectancia (R) y transmitancia (T) en el Sistema FT-NIR Antaris de Nicolet (USA) con el fin de comprobar las propiedades ópticas necesarias para realizar la soldadura.

En las Figuras 5.2-1 a 5.2-3 se puede ver los espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia en el rango de 833-2630 nm para las placas inyectadas de los materiales puros, PA6-S-0, PA66-S-0 y PLA, respectivamente.

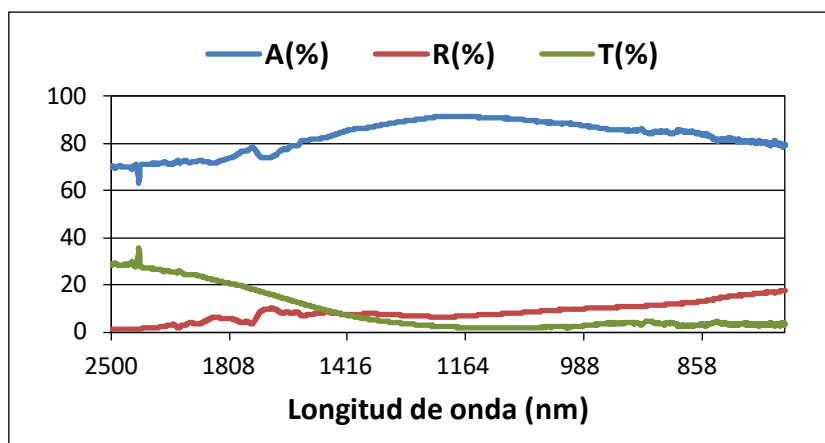


Figura 5.2-1. Espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia de las placas inyectadas del material PA6-S-0.

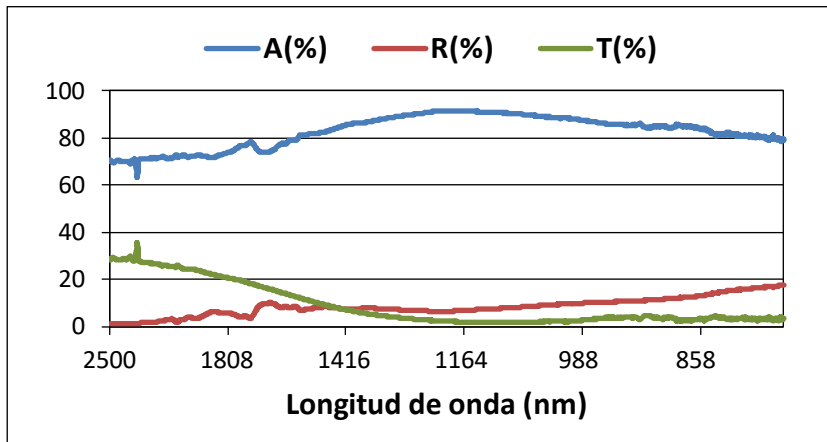


Figura 5.2-2. Espectros de absorción, transmitancia y reflectancia de las placas inyectadas del material PA66-S-0.

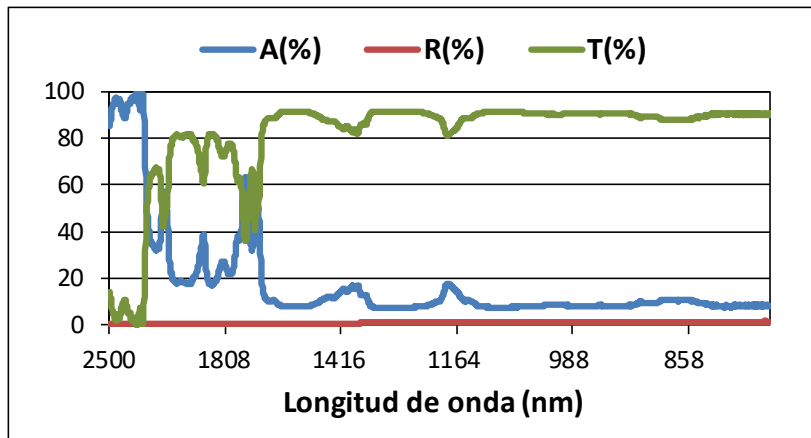


Figura 5.2-3. Espectros de absorción, transmitancia y reflectancia de las placas inyectadas de PLA.

En la Tabla 5.2-1, se recogen los valores de las propiedades de absorción, transmitancia y reflectancia de las placas inyectadas de PLA, PA6 y PA66 a 980 nm, la longitud de onda a la que trabaja el equipo de soldadura láser utilizado.

Tabla 5.2-1. Propiedades ópticas del PLA, PA6 y PA66 a 980 nm.

MATERIAL	T (%)	R (%)	A (%)
PLA	90,62±0,19	0,11±0,01	9,27±0,18
PA6-S-0	36,73±1,18	5,04±1,12	58,22±1,38
PA66-S-0	37,56±0,52	4,43±0,12	57,99±0,58

De la Tabla 5.2-1 se deduce que, las placas inyectadas de PLA presentan unas propiedades ópticas adecuadas para actuar como material transparente en un proceso de soldadura láser por el mecanismo de transmisión de materiales poliméricos. Por otro lado, se observa claramente que los valores de absorbancia de 58,2 % y 57,9 % para la PA6 y PA66, no son suficientes para llevar a cabo la soldadura láser con el PLA por el mecanismo de transmisión.

En la Figura 5.2-4 se puede ver el resultado del intento de soldadura de la PA6 pura con PLA. Claramente, la unión no se lleva a cabo, incluso cuando se ha trabajado casi al máximo de línea de energía que permite el equipo de soldadura (90 J/mm). La PA6 no se ve afectada y en el PLA aparece una ligera marca. Para el caso de la PA66 y los nanocomposites el resultado fue el mismo.

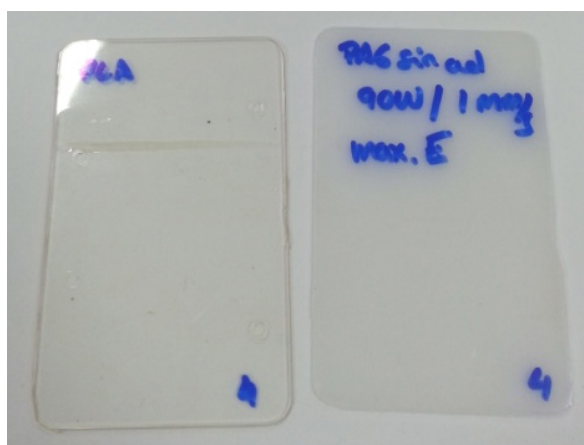


Figura 5.2-4. Resultado de soldadura láser entre PA6 pura y PLA.



Figura 5.2-5. Resultado de soldadura láser entre PA66 pura y PLA.

La introducción de sepiolita en la matriz polimérica no supuso ninguna mejora desde el punto de vista de la consecución de las soldaduras. Los intentos de soldadura que se realizaron para los sistemas PLA/PA6-sepiolita y PLA/PA66-sepiolita mostraron, como en el caso de los sistemas sin sepiolita, la imposibilidad de conseguir llevar a cabo la unión.

Para resolver este problema y poder estudiar la influencia de la sepiolita en la unión soldada se planteó la posibilidad de añadir un aditivo a la matriz polimérica para dotar a los nanocomposites de la capacidad de absorción de radiación IR necesaria poder realizar las uniones soldadas mediante la tecnología de soldadura láser de transmisión. Para llevar a cabo la selección del material absorbente se realizó una revisión de la bibliografía existente obteniéndose, como resultado, una serie de alternativas de las cuales se seleccionaron finalmente las siguientes:

a) Aditivo Clearweld

El aditivo Clearweld de TechnoScriptum (Alemania) es un aditivo en forma de revestimiento que contiene disueltos materiales con capacidad de absorber la

radiación infrarroja en el rango de longitud de onda entre 940–1100 nm. Se comercializa en forma de disolución para ser aplicada manualmente en la zona de soldadura. Se suministra contenida en un dispensador con forma de bolígrafo de manera que se puede disponer el producto sobre la superficie de la PA de la misma forma que se dispone la tinta de un bolígrafo sobre el papel, quedando la disolución dispuesta en la zona de soldadura entre la placa de PA y la de PLA. Concretamente, se han considerado dos variedades diferentes de aditivo Clearweld: LD110, basado en acetona como disolvente, y LD140, basado en etanol como disolvente.

b) Aditivo Fabulase 350

El aditivo Fabulase 350 de Budenheim (Alemania) es un aditivo especial con una gran capacidad absorbente a la longitud de onda de 980 nm, precisamente a la que irradia la fuente de radiación láser utilizado en este trabajo de Tesis. El producto se comercializa en forma de polvo fino blanco y debe integrarse en la matriz polimérica en un porcentaje entre 0,3%-3% en peso mediante mezclado en fundido para poder obtener una mezcla homogénea y garantizar una absorción de radiación adecuada en el material.

c) Negro de carbono

El negro de carbono es un aditivo de bajo coste en forma de polvo negro fino con propiedades absorbentes. Al igual que en el caso anterior también debe de integrarse en la matriz polimérica mediante mezclado en fundido. La principal desventaja de esta alternativa es que el color de la pieza final siempre será negro lo cual es una limitación muy importante desde el punto de vista de un producto comercial.

En la Tabla 5.2-2, se recogen las principales características de los aditivos considerados en esta investigación.

Tabla 5.2-2. Comparativa de aditivos absorbentes seleccionados

Propiedades	Clearweld	Fabulase 350	Negro de carbono
Precio	Muy alto (420€/kg)	Alto (37,50€/kg)	Bajo (2€/kg)
Impacto sobre el color	Nulo	Bajo	Alto
Distribución del absorbente en el material	No homogénea	Homogénea	Homogénea
Aplicación del absorbente	Manual	Automática	Automática
Consumo de disolvente	Si	No	No
Repetitividad del proceso de aplicación	Baja	Alta	Alta

Los datos recogidos en la Tabla 5.2-2 y los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de soldadura determinándose:

- El aditivo Clearweld, presenta la ventaja de que la energía llega a la placa inferior por conducción y no por radiación directa por lo que el fenómeno de scattering debido a la presencia de sepiolita es menos influyente. Sin embargo, por otra parte, presenta una serie de desventajas importantes ya que requiere de la introducción de una fase más en el sistema, su manera de depositarlo sobre la PA de forma manual después del proceso de fabricación del composite hace muy difícil su disposición homogénea y su automatización en una posterior industrialización del proceso. Los resultados de las pruebas preliminares demostraron que, para los sistemas estudiados en esta Tesis, este aditivo no absorbe la suficiente radiación como para permitir la correcta soldadura de los sistemas PLA/nanocomposite PA6-sepiolita y PLA/nanocomposite PA66-sepiolita. Tampoco, en el caso de la unión de los polímeros puros con PLA.

- El aditivo negro de carbono genera un color negro intenso en el material final que limita su uso a solamente aquellas aplicaciones que demanden el color negro, ya que imposibilita la obtención de cualquier otro color incluso añadiendo colorantes. Por este motivo, este aditivo se descartó a pesar de ser el más atractivo económicamente.
- El aditivo Fabulase 350 funcionó de manera adecuada influyendo de manera mucho menos intensa que el negro de carbono en el color final de la pieza y permitiendo que mediante la adición de colorantes se puedan fabricar piezas de diferentes colores. Además, presenta un precio intermedio y puede ser integrado en el material durante el proceso de fabricación del composite.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el aditivo que se ha empleado para la preparación de la placas que se utilizaron para el posterior estudio de las soldaduras fue el aditivo Fabulase 350.

Para determinar el porcentaje de aditivo Fabulase 350 más adecuado, dentro del rango recomendado por el fabricante, que asegurase la consecución de la soldadura, la homogeneidad de la mezcla final y no influenciase de manera significativa las condiciones de proceso de fabricación del nanocomposite se llevó a cabo la fabricación de materiales compuestos tanto de base PA6 como de base PA66 siguiendo el mismo procedimiento de mezclado en fundido en sistema Rehoscam (Figura 4.2-4) descrito en el apartado 4.2-1. Los materiales resultantes, con diferentes porcentajes de aditivo, fueron inicialmente analizados de manera visual desde el punto de vista de su homogeneidad y procesabilidad. Posteriormente, fueron transformados en placas y sometidos a la radiación del láser para comprobar si era posible obtener una fusión adecuada de la zona

irradiada aplicando una línea de energía adecuada y sin degradar el material. En la Figura 5.2-6 se puede observar el resultado de aplicar este procedimiento para el caso concreto de añadir un 3% de aditivo Fabulase 350, donde, a pesar de utilizar una velocidad relativamente alta y una potencia baja, se produce la degradación del material en la zona irradiada por exceso de absorción de energía.

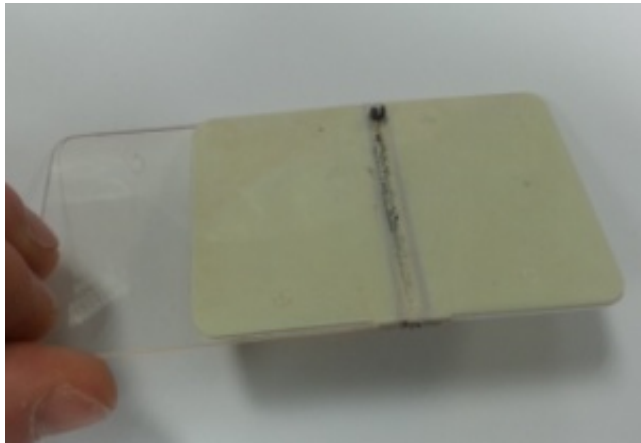


Figura 5.2-6. Resultado de aplicar el procedimiento de soldadura láser entre PA6 y PLA para un 3% de aditivo Fabulase 350, una potencia de 30 W y una velocidad de 5mm/s.

Finalmente, tras una serie de pruebas, se determinó que la incorporación de un 1,64% de aditivo Fabulase 350 a las matrices de PA6, PA6-sepiolita, PA66 y PA66-sepiolita era un contenido adecuado de aditivo que aseguraba un correcto procesado de estos materiales para lograr una soldadura por láser con el PLA. Por todo ello, se seleccionó dicho porcentaje para llevar a cabo la fabricación de las placas inyectas de todos los materiales compuestos con propiedades absorbentes que posteriormente fueron objeto de estudio en términos de soldadura en esta Tesis Doctoral.

5.2.2 Caracterización de los materiales a soldar

Las placas planas fabricadas mediante inyección a partir de los nanocomposites con el aditivo absorbente seleccionado en el punto anterior fueron sometidas a un análisis de las propiedades de absorbancia (A), reflectancia (R) y transmitancia (T) con el fin de determinar la influencia de la adición del aditivo en dichas propiedades.

En las Figuras 5.2-7 y 5.2-8 se pueden ver, a modo de ejemplo, los espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia para las placas inyectadas de los materiales sin sepiolita y con aditivo PA6-S-0+A y PA66-S-0+A, respectivamente.

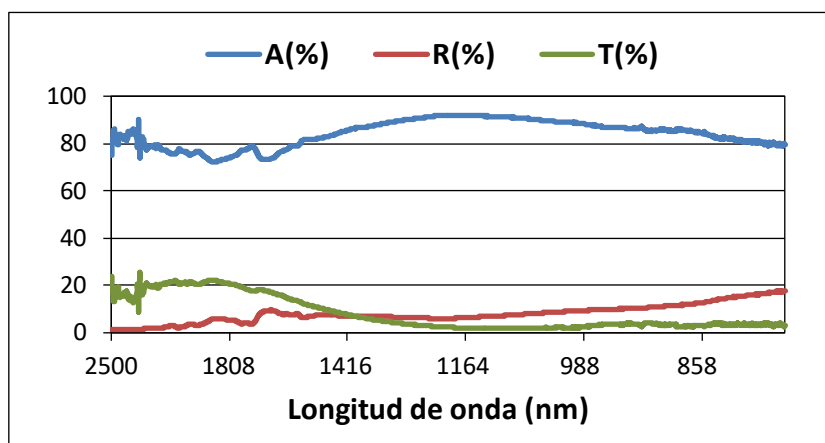


Figura 5.2-7. Espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia de las placas inyectadas del material PA6-S-0+A.

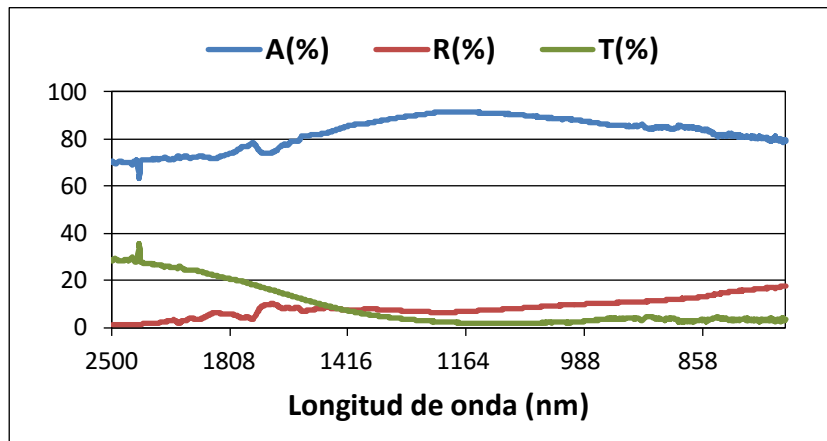


Figura 5.2-8. Espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia de las placas inyectadas del material PA66-S-0+A.

En las Figuras 5.2-9 y 5.2-10 se puede ver, a modo de ejemplo, los espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia para las placas inyectadas de los materiales con 7% de sepiolita y aditivo (PA6-S-7+A) y 5% de sepiolita y aditivo (PA66-S-5+A), respectivamente.

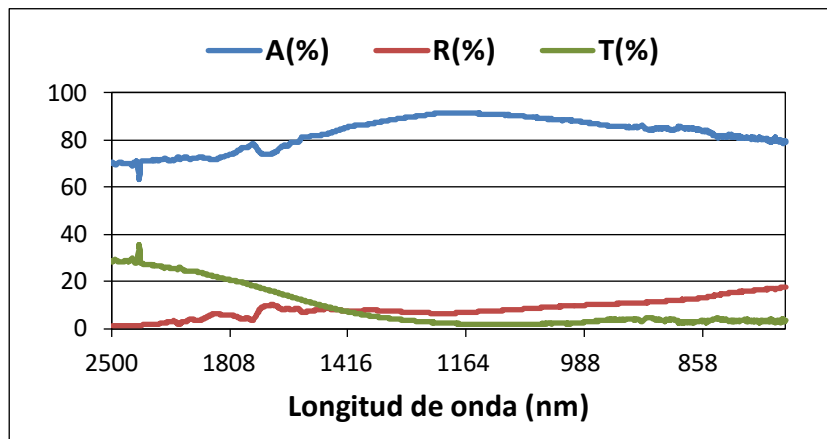


Figura 5.2-9. Espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia de las placas inyectadas del material PA6-S-7+A.

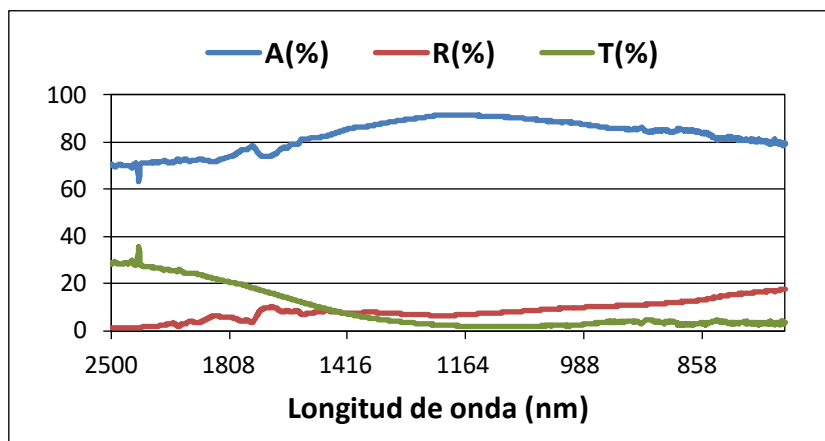


Figura 5.2-10. Espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia de las placas inyectadas del material PA66-S-5+A.

En la Tabla 5.2-3 se recogen los valores de las propiedades de absorbancia, transmitancia y reflectancia, a 980 nm, de los nanocomposites basados en PA6 como matriz polimérica.

Tabla 5.2-3. Propiedades ópticas de los nanocomposites de base PA6 a 980 nm.

MATERIAL	T (%)	R (%)	A (%)
PA6-S-0	36,73±1,18	5,04±1,11	58,22±1,38
PA6-S-0+A	2,52±0,23	9,15±0,12	88,33±0,31
PA6-S-1+A	2,18±0,15	9,38±0,16	88,43±0,23
PA6-S-3+A	2,63±0,11	9,84±0,10	87,52±0,16
PA6-S-5+A	2,57±0,23	10,51±0,92	86,91±0,84
PA6-S-7+A	2,53±0,06	9,51±0,48	87,95±0,50
PA6-S-9+A	2,51±0,14	9,41±0,33	88,08±0,24

En el caso de la PA6 pura, se puede apreciar que, como consecuencia de la adición de aditivo absorbente, se incrementa en casi un 52% los valores de absorbancia. En relación a la influencia de la sepiolita, se aprecia que los valores de absorbancia se mantienen estables con el incremento del porcentaje de nanoarcilla. Por último, de la Tabla 5.2-3 también se deduce que las placas

inyectadas de nanocomposites PA6-sepiolita con aditivo absorbente presentan unas propiedades ópticas adecuadas para emplearse como material absorbente en un proceso de soldadura láser entre materiales poliméricos por el mecanismo de transmisión.

En la Tabla 5.2-4, se especifican los valores de las propiedades de absorbancia, transmitancia y reflectancia de los nanocomposites basados en PA66 como matriz polimérica a 980 nm.

Tabla 5.2-4. Propiedades ópticas de los nanocomposites de base PA66 a 980 nm.

MATERIAL	T (%)	R (%)	A (%)
PA66-S-0	37,56±0,52	4,43±0,12	57,99±0,58
PA66-S-0+A	2,42±0,15	9,78±0,15	87,79±0,08
PA66-S-1+A	1,03±0,10	9,61±0,52	89,35±0,49
PA66-S-3+A	0,99±0,11	9,89±0,12	89,11±0,22
PA66-S-5+A	1,33±0,25	10,09±0,13	88,57±0,32
PA66-S-7+A	1,35±0,41	10,54±0,30	88,10±0,60
PA66-S-9+A	1,56±0,15	10,74±0,45	87,69±0,53

En este caso, también se puede ver que, como consecuencia de la adición de aditivo absorbente, se incrementa en hasta un 55% los valores de absorbancia de la PA66. Los nanocomposites mantienen el valor de la absorbancia más o menos estables con el incremento del porcentaje de nanoarcilla. De la Tabla 5.2-4, también se deduce que las placas inyectadas de nanocomposites PA66-sepiolita con aditivo absorbente presentan unas propiedades ópticas adecuadas para actuar como material absorbente en un proceso de soldadura láser por el mecanismo de transmisión entre materiales poliméricos.

También se intentó medir las propiedades de fluidez de cada uno de los nanocomposites de PA6 y PA66 con aditivo absorbente previamente inyectados y

picados. A pesar de que los ensayos se llevaron a cabo siguiendo un procedimiento de acuerdo a la norma correspondiente (UN-EN ISO 1133-1:2011), no fue posible obtener resultados fiables para establecer una correcta comparativa. El motivo principal de la imposibilidad de llevar a cabo una medida correcta de la fluidez de los nanocomposites fue las propias propiedades intrínsecas de los materiales. La elevada fluidez y facilidad de adhesión de los nanocomposites a la superficie adyacente a la boquilla de salida del cilindro no permitieron, en ninguno de los casos, obtener cortes con dimensiones estables. Los materiales a la salida de la boquilla del cilindro quedaban adheridos a la superficie de salida hasta que por gravedad caían generando hilos finos alternándose con acumulaciones en forma de bolas de material, imposibilitando cualquier posibilidad de conseguir un hilo de extrusión homogéneo. Además, la poca consistencia del hilo de extrusión no permitía un corte adecuado del mismo para luego realizar pesadas fiables. Todo ello, provocó que el propio método del ensayo no permitiese obtener resultados fiables para el caso de los nanocomposites estudiados. A pesar de no poder llevar a cabo una medida cuantitativa de la fluidez de los materiales en el transcurso de la realización de los ensayos, sí se pueden apreciar claramente de manera cualitativa que los nanocomposites con un elevado contenido de sepiolita fluían a través de la boquilla del cilindro a mucha menos velocidad que aquellos materiales sin sepiolita para unas mismas condiciones del ensayo de fluidez. Estas observaciones, están en consonancia con las conclusiones obtenidas anteriormente de los ensayos HDT (epígrafe 5.1.3.1) en los que la organización estructural de las fases del nanocomposite, en forma de sistema reticular, incrementaba las propiedades termomecánicas del material, lo que se traduce en que se necesita más temperatura para conseguir la misma deformación del material.

El resto de propiedades mecánicas, térmicas y volumétricas interesantes, desde el punto de vista del análisis de las soldaduras objeto de estudio en este trabajo, se obtuvieron a partir de las informaciones de los materiales suministradas por las empresas proveedoras, datos bibliográficos y mediante la utilización de diferentes métodos de aproximación. El módulo de Young, la temperatura HDT y la T_m de poliamida 66 pura y los nanocomposites con diferente carga de sepiolita derivados de ésta, se obtuvieron de Fernández-Barranco *et al.* (2015) y Fernández-Barranco (2015). El volumen específico, la conductividad térmica y la capacidad calorífica de la sepiolita se obtuvieron de los trabajos de Midttømme *et al.* (1998), Wen (2007) y Çelik-Karakaya *et al.* (2016). El volumen específico global (v_e), de cada uno de los materiales compuestos, fue determinado a partir de la regla lineal de las mezclas representada por la ecuación [5.1], basada en la fracción de volumen de la sepiolita en el material. Por otra parte, se aplicó el modelo de series de la ecuación [5.2] para calcular sus conductividades térmicas (λ) (Chen *et al.*, 2016). Finalmente, las capacidades caloríficas (c) se calcularon utilizando la ecuación [5.3] en función de la fracción másica de sepiolita.

$$v_e = (1-\emptyset) \cdot v_{e,p} + \emptyset \cdot v_{e,f} \quad [5.1]$$

$$\lambda = [(1-\emptyset)/\lambda_p + \emptyset/\lambda_f]^{-1} \quad [5.2]$$

$$c = (1-X) \cdot c_p + X \cdot c_f \quad [5.3]$$

Donde, $v_{e,p}$ y $v_{e,f}$ son, respectivamente, el volumen específico de la matriz polimérica y el refuerzo; λ_p y λ_f son, respectivamente, las conductividades térmicas de la matriz polimérica y el refuerzo; \emptyset es la fracción volumétrica de sepiolita; c_p y c_f son, respectivamente, las capacidades caloríficas de la matriz polimérica y el refuerzo; y X es la fracción másica de la sepiolita.

En la Tabla 5.2–5 se recoge, para cada uno de los materiales utilizados, el valor de las principales propiedades a tener en cuenta para el análisis de la soldadura láser entre polímeros.

Tabla 5.2–5. Propiedades mecánicas, térmicas y volumétricas de los materiales implicados en este trabajo.

MATERIAL	X	Ø	E (GPa)	HDT (°C)	Tm (°C)	λ (W/(m·K))	c (J/(g·K))	v (m ³ /kg)
Sepiolita	-	0,000	-	-	-	1,03	2,17	3,95·10 ⁻⁴
PLA	-	1,000	1,35	-	175,0	0,12	1,63	8,06·10 ⁻⁴
PA6-S-0	0,000	0,000	0,89	52	223,2	0,27	1,18	8,49·10 ⁻⁴
PA6-S-1	0,010	0,005	0,92	58	224,0	0,27	1,19	8,44·10 ⁻⁴
PA6-S-3	0,030	0,014	1,06	49	223,5	0,27	1,21	8,35·10 ⁻⁴
PA6-S-5	0,050	0,024	1,28	69	221,8	0,27	1,23	8,26·10 ⁻⁴
PA6-S-7	0,070	0,034	1,41	76	222,1	0,28	1,25	8,17·10 ⁻⁴
PA6-S-9	0,090	0,044	1,70	85	221,6	0,28	1,27	8,08·10 ⁻⁴
PA66-S-0	0,000	0,000	2,06	66	266,1	0,28	1,11	9,13·10 ⁻⁴
PA66-S-1	0,010	0,005	2,11	69	266,1	0,28	1,12	9,08·10 ⁻⁴
PA66-S-3	0,030	0,014	2,16	83	265,8	0,28	1,15	8,97·10 ⁻⁴
PA66-S-5	0,050	0,024	2,73	88	265,3	0,28	1,17	8,87·10 ⁻⁴
PA66-S-7	0,070	0,034	3,08	97	264,4	0,29	1,19	8,77·10 ⁻⁴
PA66-S-9	0,090	0,044	3,78	113	264,4	0,29	1,21	8,66·10 ⁻⁴

5.2.3 Determinación de las condiciones de soldadura

Para llevar a cabo una soldadura láser de calidad, se realizaron las pruebas necesarias, modificando los diferentes parámetros de proceso, con el fin de determinar los valores más adecuados para dichos parámetros. El objetivo ha sido realizar un cordón de soldadura en línea recta de 50 mm de longitud generando una unión solapada de las dos partes.

No se encontró bibliografía acerca de los parámetros de soldadura para los sistemas PA6/PLA y PA66/PLA ni para el caso específico de la soldadura láser de

contorno por transmisión. Por tanto, como punto de partida de las pruebas, se tomaron los parámetros de proceso de las soldaduras láser por transmisión de trabajos que implicaban la unión de PA con otros materiales:

- Kagan *et al.* (2003) han estudiado la soldadura entre la PA coloreada y la PA no coloreada en el rango de velocidades de 4,4–7,4 mm/s.
- Kagan *et al.* (2005) llevaron a cabo la soldadura entre diferentes tipos de PA utilizando una ventana de trabajo comprendida entre unos valores concretos de potencia (20 W–50 W) y de velocidad (5 mm/s–15 mm/s)
- Binetruy *et al.* (2011) recomiendan soldar la PA con otro termoplástico transparente a la radicación IR concentrada a una velocidad de 10 mm/s con el objetivo de alcanzar las exigencias de la industria.
- Chen *et al.* (2011) han utilizado una velocidad de 25 mm/s y una potencia de 50 W para llevar a cabo de manera satisfactoria la soldadura de materiales compuestos de base PA con policarbonato.
- Moskvitin *et al.* (2013) han realizado una revisión de las tecnologías de soldadura láser aplicadas a polímeros, en la que indican que normalmente la presión que se ejerce por medio de los anclajes se sitúa en el rango de 0,1–1 N/mm², siendo estos valores los que se utilizan en la mayoría de los casos.

Teniendo en cuenta lo anterior, se establecieron unas condiciones iniciales de trabajo para las pruebas, definidas por los límites que se indican en la Tabla 5.2–6.

Tabla 5.2-6. Parámetros de partida para la determinación de los parámetros del proceso de soldadura.

Parámetro de proceso	Rango de valores
Porcentaje en peso de aditivo (%)	0,3-3
Velocidad (mm/s)	4-25
Potencia (W)	2-50
Línea de energía (J/mm)	1,3-12,5
Presión (N/mm ²)	0,1-1

El cabezal de soldadura empleado permitió regular la fuerza aplicada sobre el sistema a soldar a través de la línea de contacto entre la roldana y la placa de PLA, con el fin de conseguir un adecuado contacto entre los materiales en el proceso de soldadura. Las primeras pruebas revelaron que una fuerza superior a los 200 N daba lugar a una deformación demasiado acusada de las piezas provocando una geometría excesivamente deformada y no adecuada para llevar a cabo una caracterización correcta de la soldadura. Por tanto, se fijó como límite máximo una fuerza aplicada por la roldana de 200 N.

En cuando a la línea de energía, se realizaron varias pruebas comenzando por velocidades altas y potencias bajas con el fin de optimizar energéticamente el proceso. En la Figura 5.2-11, se puede observar el resultado de algunas de las pruebas realizadas para determinar los parámetros óptimos de proceso.

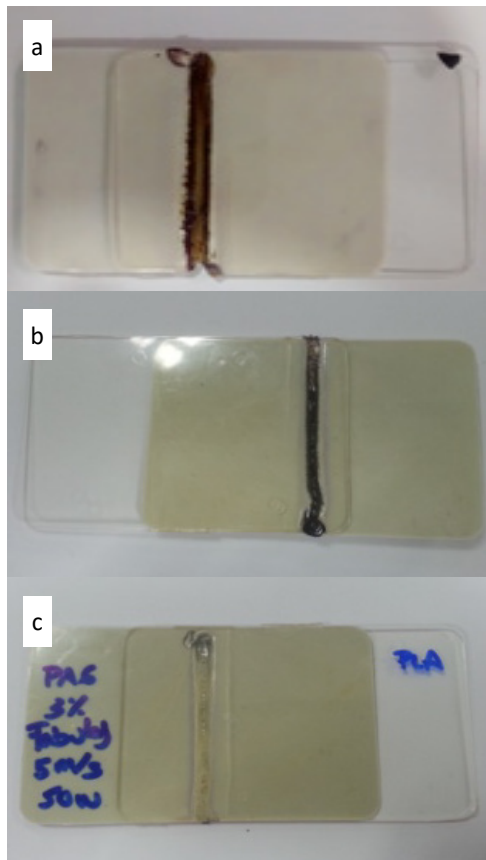


Figura 5.2–11. Resultado de soldadura láser entre PA6 y PLA en diferentes casos: a) 1,64% de aditivo Fabulase 350, 70 W, 1mm/s; b) 1,64% de aditivo Fabulase 350, 80 W, 3 mm/s; c) 1,64% de aditivo Fabulase 350, 40 W, 5mm/s

En la Figura 5.2–9 se puede apreciar que, en el caso de las imágenes *a* y *b*, el material de la región del cordón de soldadura quedó claramente degradado por lo que los parámetros de proceso estaban lejos de ser los adecuados. Por último, en el caso de la imagen *c* se observa que, aunque aparecieron ciertas zonas donde el material resultó degradado, y por tanto el proceso era susceptible de mejora, la unión presentaba muy buen aspecto y los parámetros estaban, por lo tanto, muy cerca de los parámetros más óptimos.

Finalmente, tras numerosas pruebas, se determinaron los parámetros de proceso más adecuados para llevar a cabo, por una parte, las soldaduras de la PA6 pura y los diferentes nanocomposites de PA6 con el PLA (sistemas PLA/PA6) y, por otra, las soldaduras de la PA66 pura y los diferentes nanocomposites de PA66 con el PLA (sistemas PLA/PA66). Estos parámetros, junto con el resto de parámetros importantes que se utilizaron en el proceso de soldadura de las muestras para su posterior caracterización, se recogen en la Tabla 5.2-7:

Tabla 5.2-7. Parámetros del proceso de soldadura.

Parámetros		Sistema PLA/PA6	Sistema PLA/PA66
Tipo de sistema	Material transparente		PLA
	Matriz polimérica de parte absorbente	PA6	PA66
	Porcentaje en peso de Aditivo (%)		1,64
Tipo de cordón de soldadura	Trayectoria		Línea recta
	Longitud (mm)		50
Parámetros ópticos	Distancia focal del colimador (mm)		40
	Distancia focal de la lente (mm)		100
	Diámetro del "laser spot" (mm)		3,8
Parámetros de proceso	Velocidad (mm/s)		4
	Potencia radiación concentrada (W)		50
	Línea de energía (J/mm)		12,5
	Presión (N)		150
	Potencia radiación auxiliar (W)		1500

A partir de los parámetros determinados, se llevó a cabo la soldadura de las placas de los diferentes materiales.

Las probetas resultantes de las soldaduras se clasificaron en dos grandes grupos:

- Los sistemas PLA/PA6: que engloba todas aquellas probetas soldadas con PLA donde el material absorbente consistía en PA6 aditivada con aditivo Fabulase 350 (PA6-S-0+A) o alguno de los nanocomposites PA6–sepiolita aditivados con Fabulase 350 (PA6-S-1+A, PA6-S-3+A, PA6-S-5+A, PA6-S-7+A, PA6-S-9+A). A su vez, dentro de este grupo se clasificaron 2 subgrupos, uno que constaba de aquellos especímenes especialmente preparados para ser sometidos al ensayo de resistencia a la cizalladura y otro que constaba de aquellos especímenes especialmente preparados para ser sometidos al ensayo de despegado.
- Los sistemas PLA/PA66: que engloba todas aquellas probetas soldadas con PLA donde el material absorbente consistía en PA66 aditivada con Fabulase 350 (PA66-S-1+A) o uno de los nanocomposites PA66–sepiolita aditivados con Fabulase 350 preparados (PA66-S-1+A, PA66-S-3+A, PA66-S-5+A, PA66-S-7+A, PA66-S-9+A). A su vez dentro de este grupo se clasificaron 2 subgrupos, uno que constaba de aquellos especímenes especialmente preparados para ser sometidos al ensayo de resistencia a la cizalladura y otro que constaba de aquellos especímenes especialmente preparados para ser sometidos al ensayo de despegado.

Todas las soldaduras se llevaron a cabo quedando el cordón de soldadura justo en el medio de la superficie solapada. Un solape diferente fue aplicado dependiendo de si el espécimen soldado iba a ser utilizado para llevar a cabo un ensayo de resistencia a la cizalladura o un ensayo de despegado. Las muestras destinadas al ensayo de resistencia a la cizalladura, fueron soldadas generando

un solape de 20 mm de una placa sobre otra, mientras las muestras destinadas al ensayo de despegado fueron soldadas generando un solape de 40 mm.

En la Figura 5.2-11 se puede ver el resultado final de algunos ejemplos de las soldaduras definitivas:

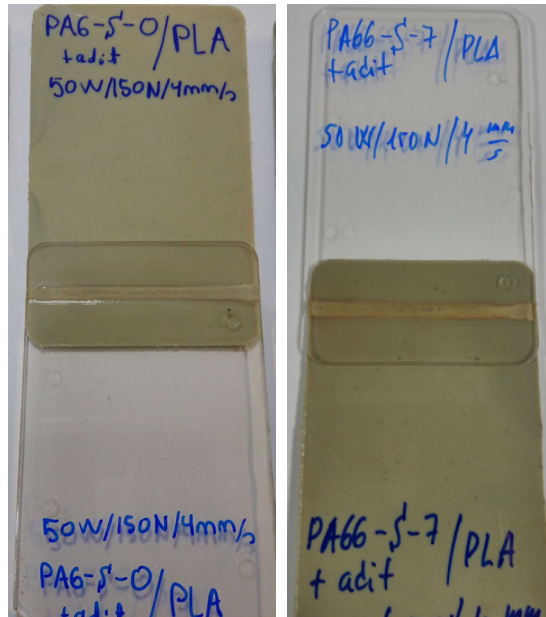


Figura 5.2-11. Resultado de la soldadura láser definitiva. A la izquierda, soldadura entre PLA y PA6-S-0+A; a la derecha, soldadura entre PLA y PA66-S-7+A.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LA SOLDADURA DE LOS SISTEMAS PLA/PA6

La caracterización de la soldadura de los sistemas PLA/PA6 se ha llevado a cabo en términos mecánicos, de microscopía electrónica y análisis FT-IR. A continuación, se exponen los resultados obtenidos:

5.3.1 Propiedades mecánicas

5.3.1.1 Ensayos de resistencia a la cizalladura

Todos los ensayos de resistencia a la cizalladura realizados para los sistemas PLA/PA6 dieron lugar a curvas en las que la fuerza máxima soportada por la unión frente el esfuerzo cortante ($F_{\text{cizalladura}}^{\text{MAX}}$) se consideró justo en el momento del fallo de la soldadura. En la Figura 5.3-1 se puede ver un ejemplo de la curva resultante para el caso de uno de los ensayos de resistencia a la cizalladura realizados al sistema PLA/PA6-S-7+A. Para el resto de nanocomposites PA6-sepiolita se obtuvieron curvas similares.

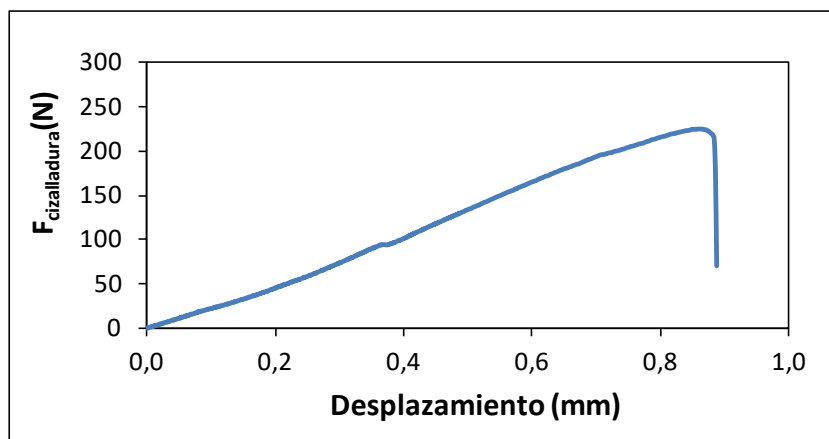


Figura 5.3-1. Curva resultante del ensayo de resistencia a la cizalladura realizado al sistema PLA/PA6-S-7+A.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.3-1.

Tabla 5.3-1. Resultados ensayos de resistencia a la cizalladura de los sistemas PLA/PA6

SOLDADURA	F _{cizalladura} MAX (N)					Media
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5	
PLA/PA6-S-0+A	196,67	243,67	199,00	202,00	206,67	209,60±19,41
PLA/PA6-S-1+A	143,67	187,67	192,67	179,33	170,00	174,67±19,35
PLA/PA6-S-3+A	197,67	203,67	171,33	195,33	186,33	190,87±12,57
PLA/PA6-S-5+A	200,00	193,67	198,33	195,33	199,33	197,33±2,72
PLA/PA6-S-7+A	224,67	230,67	237,33	235,67	226,00	230,87±5,63
PLA/PA6-S-9+A	261,67	269,33	259,33	265,00	262,00	263,47±3,85

La influencia del contenido de sepiolita de los nanocomposites de PA6 en el valor de F_{cizalladura}MAX se describe en la Figura 5.3-2.

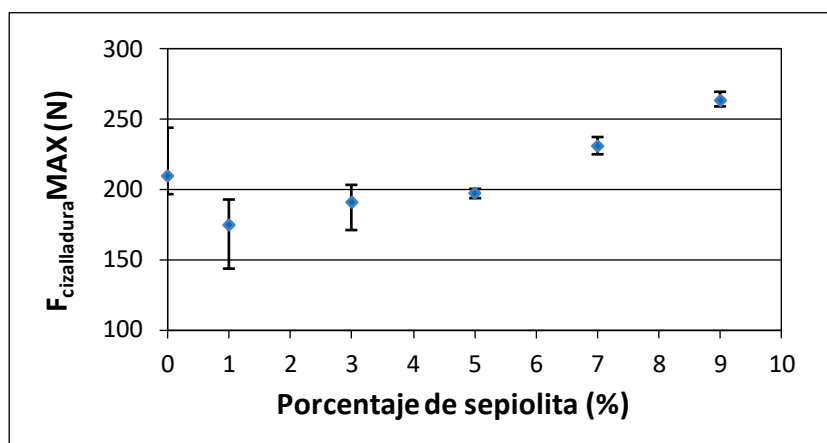


Figura 5.3-2. Influencia del contenido de sepiolita en F_{cizalladura}MAX de los sistemas PLA/PA6 soldados.

El análisis de los resultados muestra que, inicialmente, para porcentajes bajo de nanopartículas de sepiolita la resistencia de la soldadura disminuye hasta alcanzar el valor mínimo cuando el contenido de nanoarcilla es de 1% en peso. A partir de este momento, la tendencia se invierte claramente de manera que F_{cizalladura}MAX continúa aumentando a medida que la carga de sepiolita se incrementa hasta alcanzar valores de F_{cizalladura}MAX algo más de un 10% mayor

que los de las muestras sin sepiolita cuando la cantidad de arcilla es del 9% en peso (PLA/PA6-S-9+A). Este comportamiento, puede explicarse a partir de los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas a los nanocomposites PA6-sepiolita y la influencia del nanorefuerto en el proceso de soldadura láser por transmisión de los polímeros (Chen *et al.*, 2011). Por un lado, la eficiencia del proceso de soldadura láser se reduce conforme aumenta el contenido de partículas de relleno debido a que las partículas de sepiolita pueden reflejar la radiación láser y generan un sistema reticular semicristalino con menos libertad de movimiento de las cadenas (Figura 5.1-17) para crear una mezcla íntima con el PLA, sin introducir ninguna diferencia significativa en la temperatura de fusión, conductividad térmica y capacidad calorífica del material (Tabla 5.2-5). Por otro lado, la resistencia a la tracción y el módulo de Young de los nanocomposites PA6-sepiolita mejoran a medida que aumenta el porcentaje de nanorefuerto. Tienen lugar, por tanto, efectos contrapuestos que dan como resultado la tendencia obtenida en la Figura 5.3-2. Para porcentajes de sepiolita de hasta el 5%, la mejora alcanzada en las propiedades del nanocomposite no contrarresta la pérdida de eficiencia en el proceso de soldadura. Por el contrario, las excepcionales propiedades de los nanocomposites con una carga de sepiolita superior al 5%, consiguen contrarrestar la pérdida de eficiencia del proceso dando como resultado una unión de mayor rendimiento a medida que aumenta el contenido de sepiolita.

5.3.1.2 Ensayos de despegado

Todos los ensayos de despegado realizados para los sistemas PLA/PA6 dieron lugar a curvas en las que el momento máximo soportado por las soldaduras frente a la tensión de descamación aplicada ($M_{\text{despegadoMAX}}$) se determinó justo en el momento de falla de la soldadura. En la Figura 5.3-3 se

puede ver un ejemplo de la curva resultante para el caso de uno de los ensayos de despegado realizados al sistema PLA/PA6-S-7+A. Para el resto de nanocomposites PA6-sepiolita se obtuvieron curvas similares.

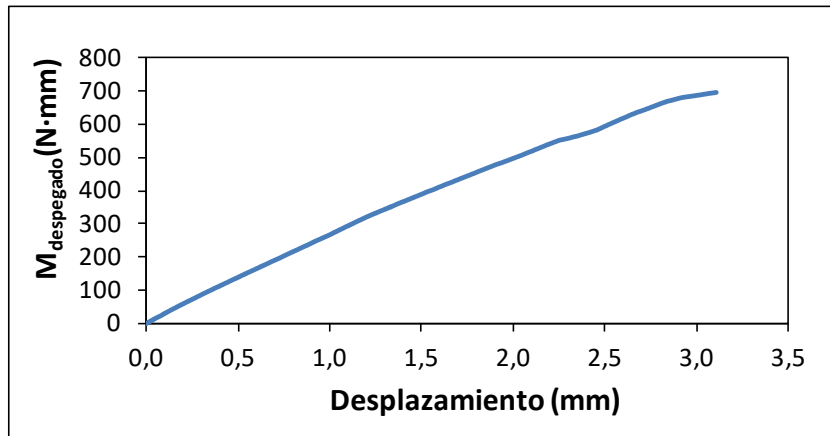


Figura 5.3-3. Curva resultante del ensayo despegado realizado al sistema PLA/PA6-S-7+A.

Los resultados obtenidos se especifican la Tabla 5.3-2.

Tabla 5.3-2. Resultados de los ensayos de despegado de los sistemas PLA/PA6

SOLDADURA	M _{despegado} MAX (N·m)					Media
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5	
PLA/PA6-S-0+A	753,96	826,06	858,51	805,33	820,33	812,84±38,21
PLA/PA6-S-1+A	568,56	702,46	544,36	630,00	580,33	605,14±62,72
PLA/PA6-S-3+A	784,35	728,73	767,35	755,00	765,33	760,15±20,84
PLA/PA6-S-5+A	764,78	738,51	742,12	740,33	757,00	748,55±11,67
PLA/PA6-S-7+A	831,21	900,74	878,08	859,33	880,67	870,01±26,18
PLA/PA6-S-9+A	917,73	935,24	860,57	898,00	911,00	904,51±27,99

La influencia del contenido de sepiolita de los nanocomposites de PA6 soldados con PLA en el M_{despegado}MAX se muestra en la Figura 5.3-4.

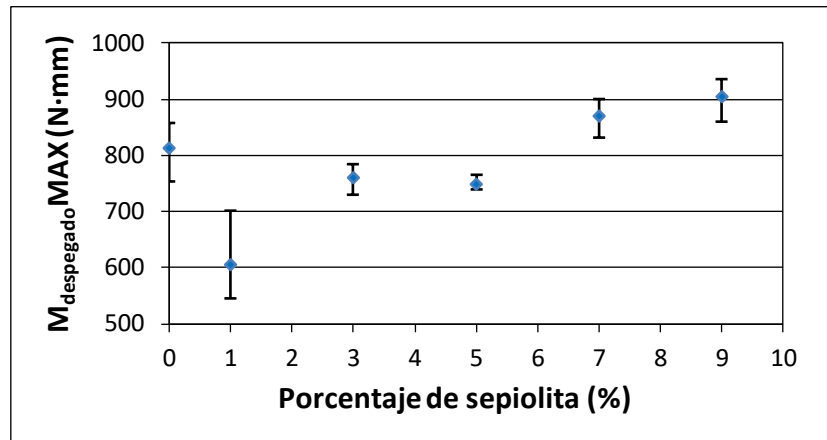


Figura 5.3-4. Influencia del contenido de sepiolita en $M_{\text{despegadoMAX}}$ de los sistemas PLA/PA6 soldados.

El análisis de los resultados mostró una tendencia bastante similar a la observada previamente en el análisis de las propiedades de resistencia de las soldaduras frente al esfuerzo cortante. Inicialmente, para un bajo porcentaje de nanoarcilla la resistencia de la soldadura disminuye hasta alcanzar el límite mínimo cuando el contenido de sepiolita es de un 1% en peso. En este punto, la tendencia se invierte y $M_{\text{despegadoMAX}}$ comienza a aumentar conforme aumenta la cantidad de refuerzo hasta alcanzar valores de $M_{\text{despegadoMAX}}$, siendo un 11% más alto que la muestra PLA/PA6-S-0+A cuando la cantidad de sepiolita es del 9% en peso. Este comportamiento se puede explicar utilizando la misma argumentación expuesta anteriormente en el análisis de propiedades de resistencia de la soldadura a la cizalladura, de manera que, solo con porcentajes de sepiolita superiores al 5% las propiedades mejoradas de los nanocomposites pueden contrarrestar la pérdida de eficiencia en el proceso de soldadura.

5.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de SEM de la sección transversal de las muestras soldadas de la Figura 5.3-5, revelan la morfología del cordón de soldadura para las soldaduras PLA/PA6-S-1+A y PLA/PA6-S-9+A. Se pueden apreciar, que existen solo dos fases sólidas bien diferenciadas, lo que significa que la soldadura no se generó tanto por la mezcla íntima de los materiales fundidos sino por la rugosidad que se forma entre las dos fases tras la solidificación. El mismo comportamiento se observó a partir del análisis de las imágenes de SEM de sección transversal del resto de muestras soldadas de los sistemas PLA/PA6.

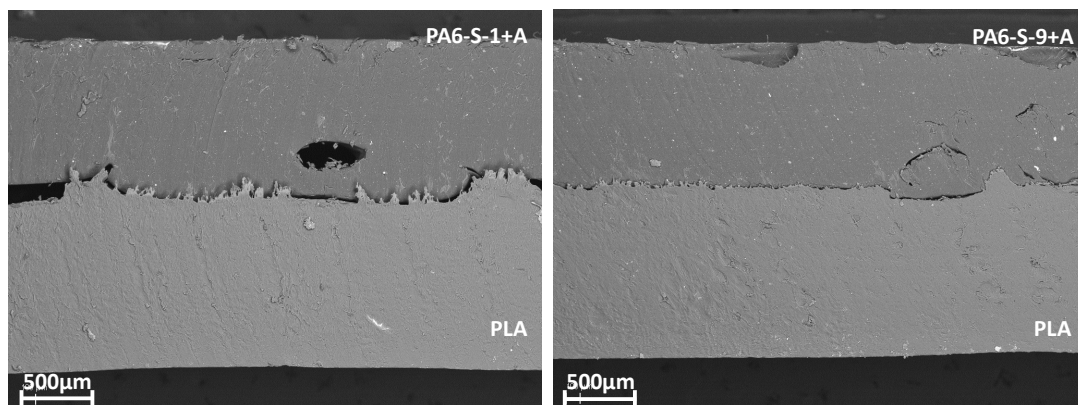


Figura 5.3-5. Imágenes SEM de la sección transversal de las muestras soldadas PLA/PA6-S-1+A y PLA/PA6-S-9+A. En la imagen de la izquierda se observa una burbuja formada durante el proceso de soldadura por la presencia de humedad.

Las imágenes de SEM de las Figuras 5.3-6 y 5.3-7, muestran la morfología de la superficie del cordón de soldadura para cada tipo de soldadura después de haber sido sometida la muestra a los ensayos de resistencia a la cizalladura y despegado respectivamente. Las superficies de los nanocomposites se presentan en el lado izquierdo de la figura y la superficie del PLA previamente soldada con cada uno de los respectivos nanocomposites, se presenta en el lado derecho. Los efectos de los ensayos de resistencia a la cizalladura en las

superficies de los materiales son mucho más apreciables que los causados por las pruebas de despegado, especialmente en aquellas soldaduras que presentan mayor rendimiento (PLA/PA6-S-7+A y PLA/PA6-S-9+A). Los resultados de los ensayos de resistencia a la cizalladura, revelan que en las uniones menos resistentes el número de microcavidades se incrementan conforme aumenta el contenido de sepiolita mientras que, por el contrario, las superficies de las soldaduras mecánicamente más resistentes frente a esfuerzos cortantes presentan menos microcavidades a medida que aumenta la cantidad de sepiolita. En el caso de las probetas sometidas a los ensayos de despegado, las soldaduras con menor rendimiento presentan el mismo aspecto superficial sin apenas microcavidades, mientras que aquellas uniones con mayor rendimiento presentan un gran número ellas, siendo este número mayor a medida que aumenta el contenido de sepiolita.

En las Figuras 5.3-8 y 5.3-9 se muestran, a modo de ejemplo, el ancho del cordón de soldadura de cada una de las uniones realizadas entre el PLA y los nanocomposites PA6-sepiolita. Se puede ver claramente que el ancho del cordón de soldadura se mantiene en todos los casos en el rango de 2,5-3,8 mm de donde se deduce que el ancho del cordón de soldadura se mantiene estable con el aumento del contenido de sepiolita.

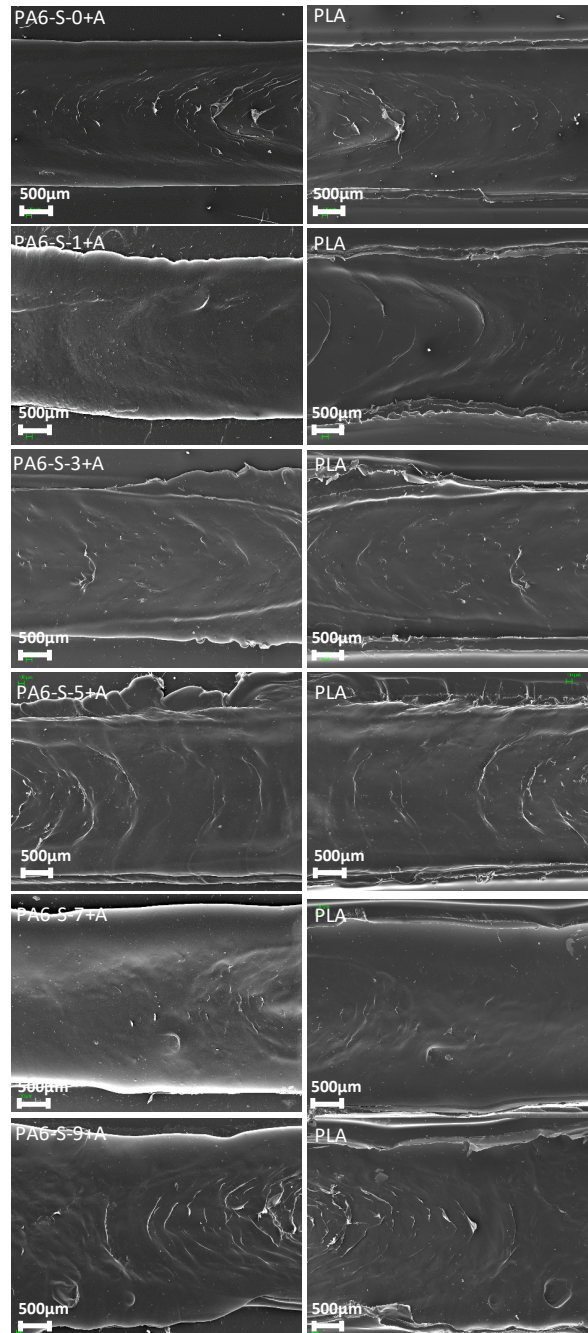


Figura 5.3-6. Imágenes de SEM de electrones secundarios de los cordones de soldadura de las muestras de los sistemas PLA/PA6 tras ser sometidas a los ensayos de resistencia a la cizalladura.

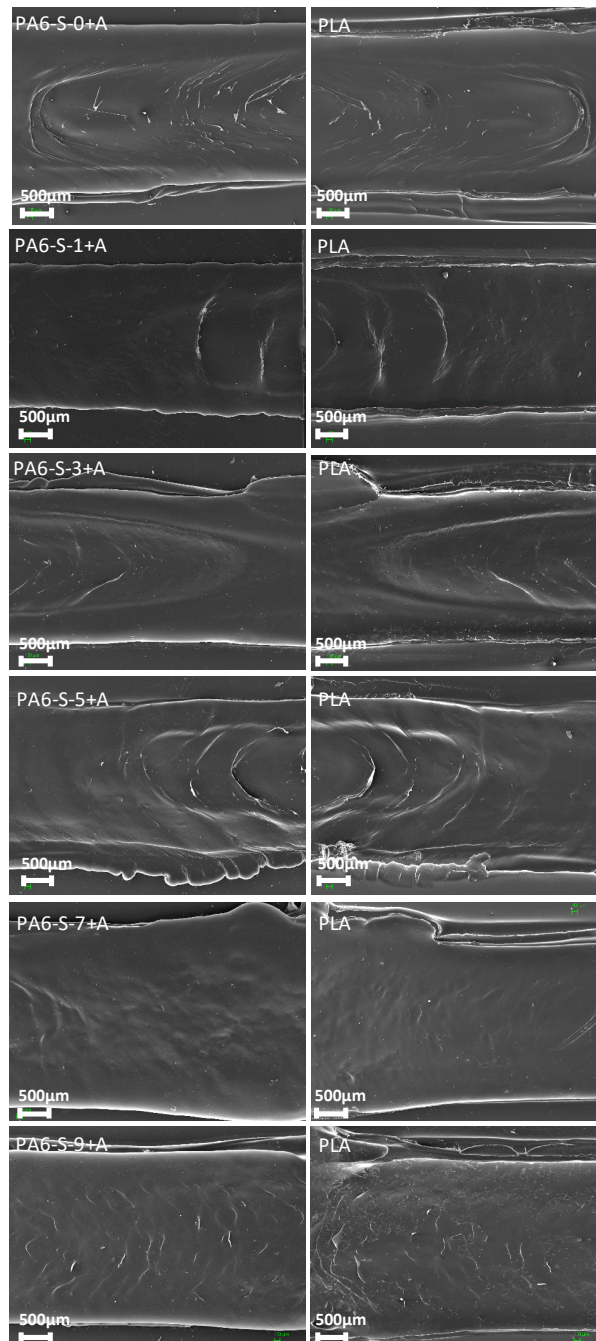


Figura 5.3-7. Imágenes de SEM de electrones secundarios de los cordones de soldadura de las muestras de los sistemas PLA/PA6 tras ser sometidas a los ensayos de despegado.

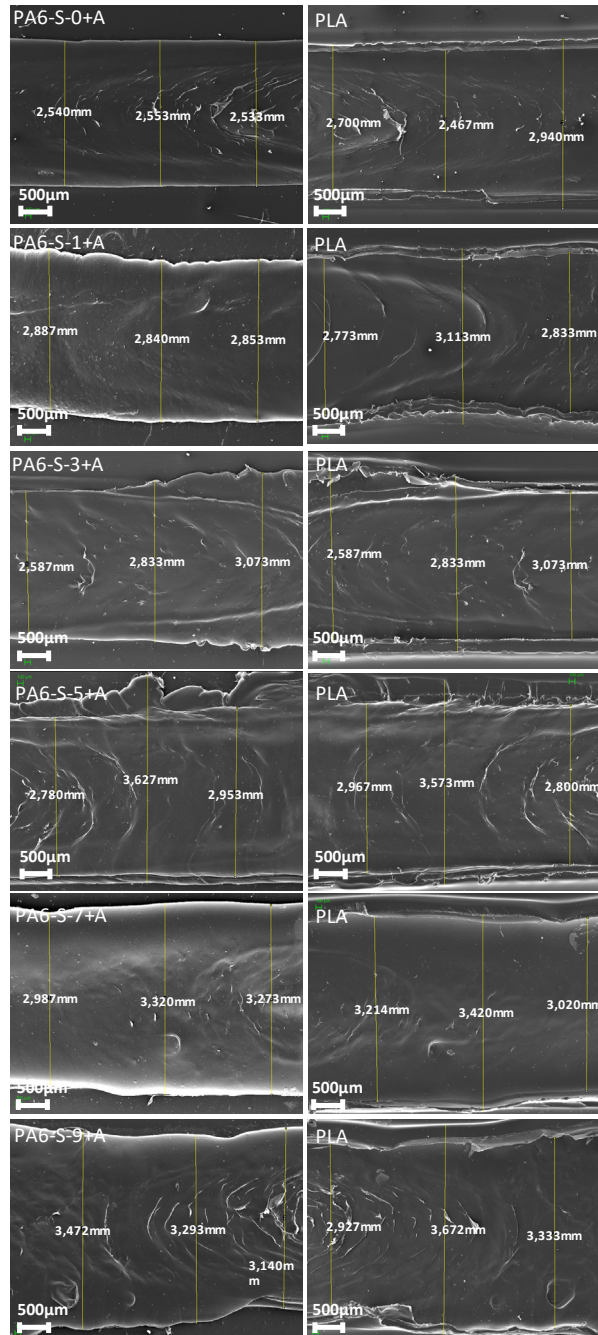


Figura 5.3–8. Determinación del cordón de soldadura de las soldaduras de los sistemas PLA/PA6 ensayados a resistencia a la cizalladura.

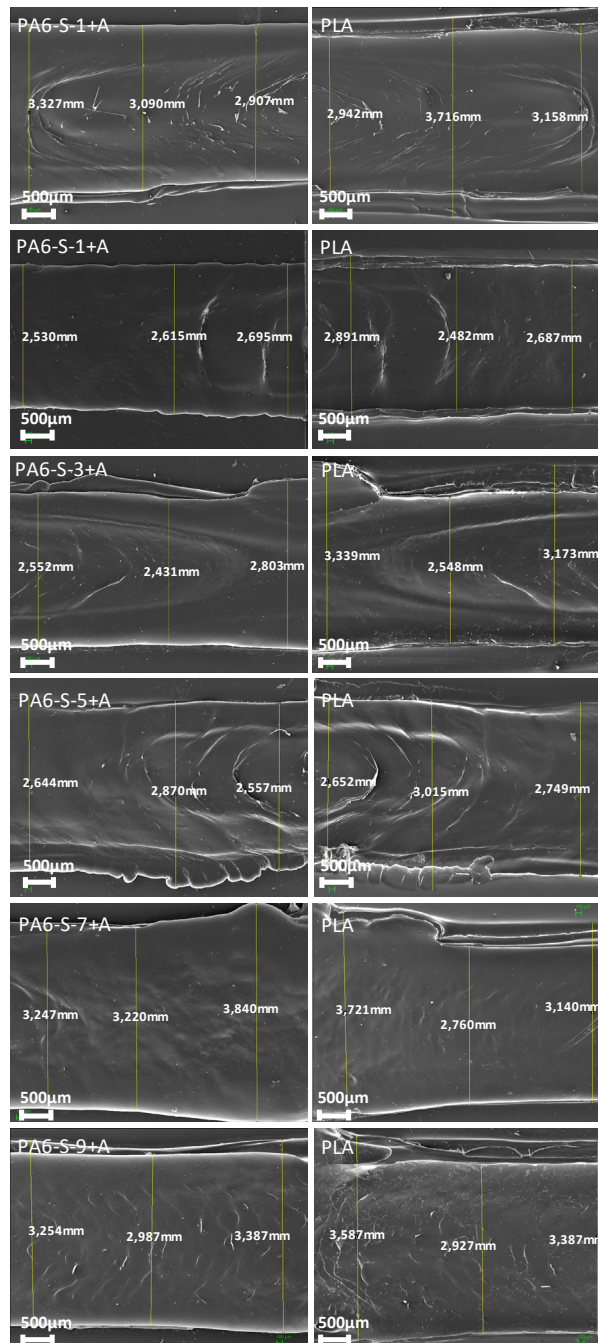


Figura 5.3-9. Determinación del cordón de soldadura de las soldaduras de los sistemas PLA/PA6 ensayados a despegado.

Por otra parte, el análisis de las imágenes de SEM correspondiente a los electrones retrodispersados de las muestras de nanocomposites PA6–sepiolita previamente sometidas los ensayos de resistencia a la cizalladura y despegado (Figura 5.3–10 y Figura 5.3–11 respectivamente) revela que, tras el fallo de la unión, no quedan restos de PLA en la zona de soldadura de la placa de nanocomposite. Este hecho implica una mayor simplicidad y eficiencia del proceso de la clasificación y recuperación de los materiales soldados, ya que, la composición de las partes implicadas se mantiene inalterada tras su separación al final de la vida útil de la unión.

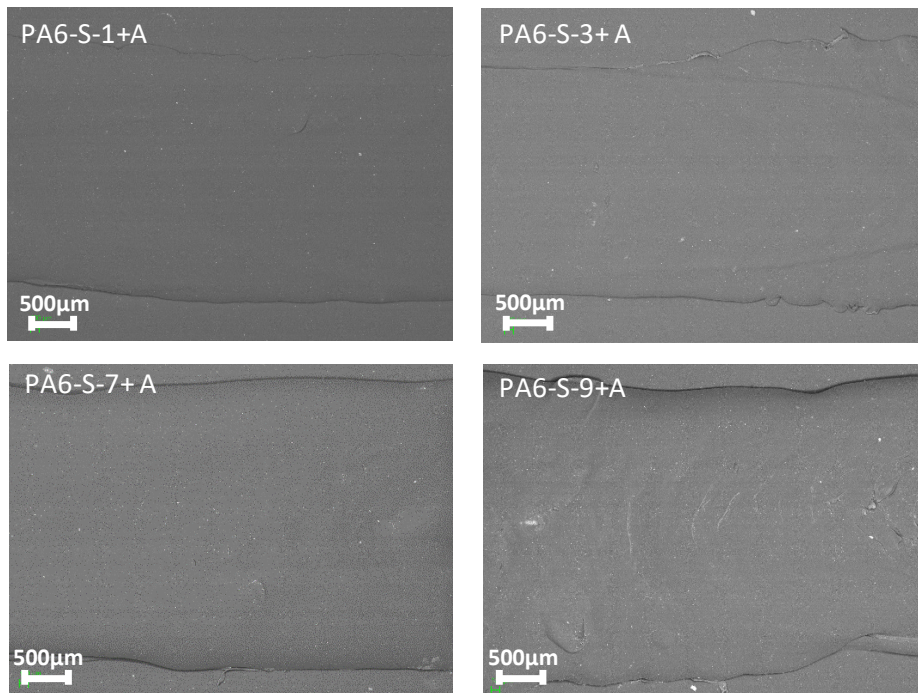


Figura 5.3–10. Imágenes SEM de electrones retrodispersados de algunas muestras de los sistemas PLA/PA6 tras ser sometidos al ensayo de resistencia a la cizalladura.

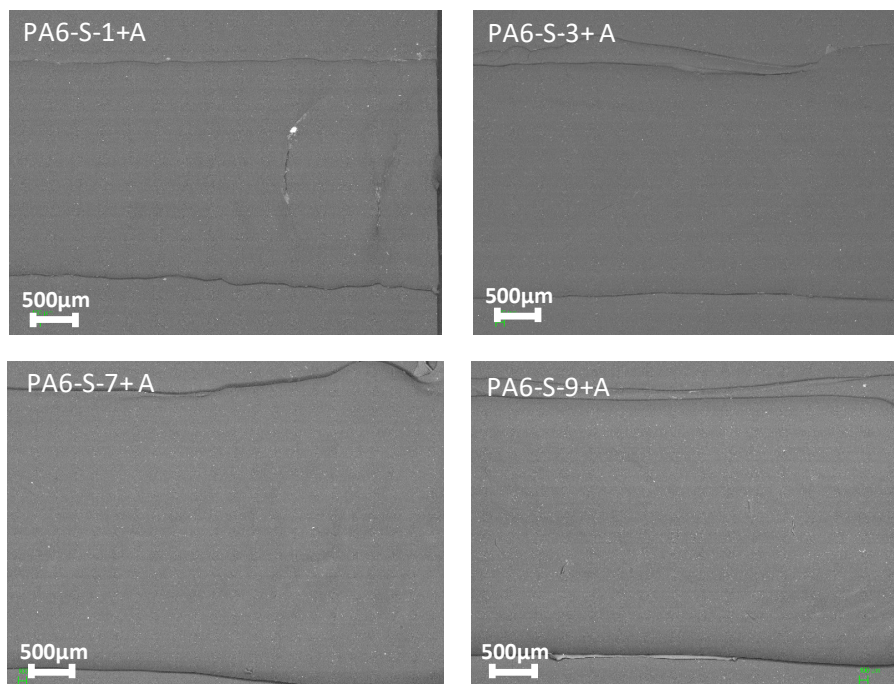


Figura 5.3–11. Imágenes de SEM de electrones retrodispersados de algunas muestras de los sistemas PLA/PA6 tras ser sometidos al ensayo despegado.

5.3.3 Espectrometría FT-IR

Para contrastar los resultados obtenidos a partir de las imágenes de las Figuras 5.3–10 y 5.3–11 en relación a la presencia de restos de PLA en la superficie del cordón de soldadura del nanocomposite base PA6 y viceversa, se llevó a cabo el mapeo FT-IR de la superficie de las probetas de ambos materiales después ser separados tras la ejecución de los ensayos mecánicos realizados a las soldaduras. El análisis FT-IR del cordón de soldadura de los sistemas PLA/PA6 se llevó a cabo mediante la monitorización de las bandas fuertes más características de los materiales implicados en la unión, más concretamente en el rango entre $1535\text{--}1638\text{ cm}^{-1}$, donde se encuentra la banda típica de la deformación asimétrica amida II/CH₂ de la PA6 (Charles *et al.*, 2009), y el rango

1085 – 1180 cm^{-1} , donde se encuentra la banda típica correspondiente al estiramiento asimétrico C–O–C del PLA (Riba *et al.*, 2018).

Los mapas FT-IR resultantes del análisis de la superficie del cordón de soldadura de algunas muestras seleccionadas tras ser sometidas al ensayo de cizallamiento se muestran en la Figura 5.3–12. Las imágenes de la fila superior muestran el mapeo en el rango 1535–1638 cm^{-1} de: PA6-S-0+A (A) y su PLA asociado (B), y el PA6-S-9+A (C) y su PLA asociado (D); después de ser sometidos a los ensayos de cizallamiento. Las imágenes de la fila inferior muestran el mapeo en el rango 1085 – 1180 cm^{-1} de: PA6-S-0+A (E) y su PLA asociado (F), y el PA6-S-9 (G) y su PLA asociado (H) después de los ensayos de cizallamiento.

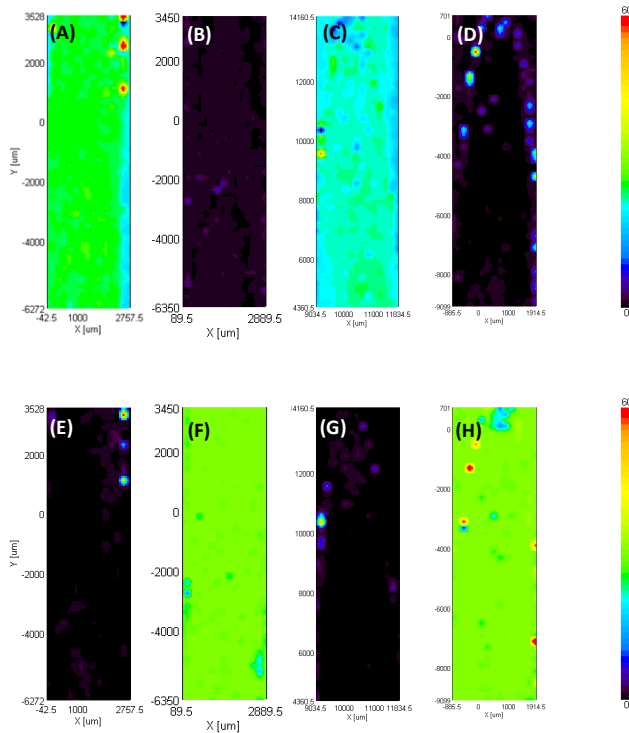


Figura 5.3–12. Resultado del mapeo FT-IR de algunas muestras de los sistemas PLA/PA6 seleccionadas tras ser sometidas al ensayo de cizallamiento.

Del resultado del mapeo se deduce que, en la zona del cordón de soldadura analizada en la superficie de las placas de PLA tiene lugar una distribución homogénea de la banda típica correspondiente al estiramiento asimétrico C–O–C del PLA analizada, mientras que no se aprecia la presencia de la banda correspondiente a la banda típica de la deformación asimétrica amida II/CH₂ de la PA6. Justamente lo contrario ocurre en el análisis de la superficie del nanocomposite. Por lo tanto, esto confirma lo que se había previamente deducido de las imágenes SEM de electrones retrodispersados de la Figura 5.3–10 y la Figura 5.3–11, que no se observan restos del material compuesto de base PA6 en el PLA y viceversa y que la soldadura se produce por tanto debido a la interpenetración de una fase en la otra. Las zonas con mayor intensidad de bandas que se observan en las imágenes A y H son debidos a los efectos del ruido en la señal, probablemente debidos a geometrías muy complicadas en la zona y los problemas de enfoque que ello genera en el equipo, no a la presencia de restos de otro material.

5.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLDADURAS DE LOS SISTEMAS PLA/PA66

La caracterización de la soldadura de los sistemas PLA/PA66 se ha llevado a cabo en términos mecánicos, de microscopía electrónica y espectroscopía FT-IR. A continuación, se exponen los resultados obtenidos:

5.4.1 Propiedades mecánicas

5.4.1.1 Ensayos de resistencia a la cizalladura

Todos los ensayos de resistencia a la cizalladura realizados para los sistemas PLA/PA66 dieron lugar curvas en las que la fuerza máxima soportada por la unión frente el esfuerzo cortante ($F_{\text{cizalladuraMAX}}$) fue determinada justo en el momento del fallo de la soldadura. En la Figura 5.4-1, se puede ver un ejemplo de la curva resultante para el caso de uno de los ensayos de resistencia a la cizalladura realizados al sistema PLA/PA66-S-7+A, para el resto de nanocomposites PA66-sepiolita se obtuvieron curvas similares.

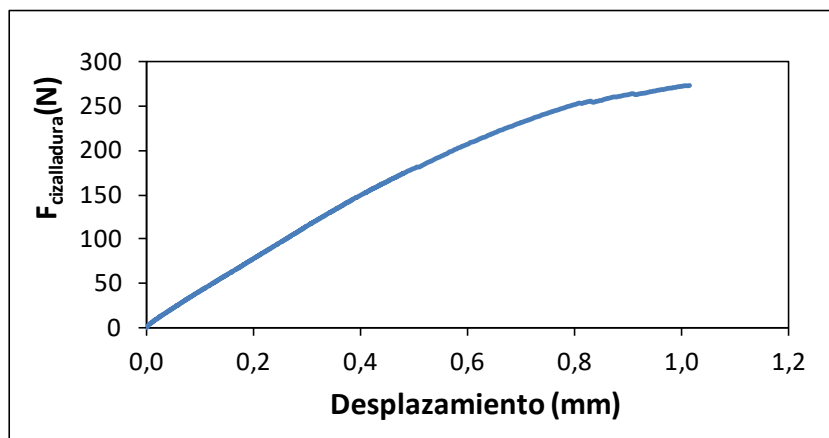


Figura 5.4-1. Curva resultante del ensayo de resistencia a la cizalladura realizado al sistema PLA/PA66-S-7+A.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.4-1.

Tabla 5.4-1. Resultados de los ensayos de resistencia a la cizalladura a los sistemas PLA/PA66

SOLDADURA	F _{cizalladura} MAX (N)					Media
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5	
PLA/PA66-S-0+A	308,00	257,33	185,00	224,00	276,33	250,13±47,47
PLA/PA66-S-1+A	178,33	188,33	210,33	195,00	189,67	192,33±11,73
PLA/PA66-S-3+A	210,67	219,00	240,67	235,00	212,00	223,47±13,64
PLA/PA66-S-5+A	222,33	250,00	243,67	244,33	233,00	238,67±11,01
PLA/PA66-S-7+A	278,00	268,67	339,00	282,33	274,67	288,53±28,65
PLA/PA66-S-9+A	304,67	353,00	386,00	324,00	371,67	347,87±33,48

La influencia del contenido de sepiolita de los nanocomposites de PA66 en el valor de F_{cizalladura}MAX se muestra en la Figura 5.4-2.

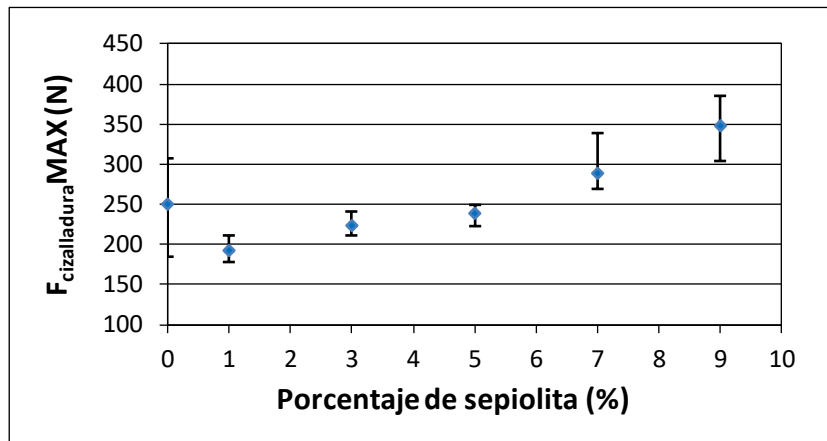


Figura 5.4-2. Influencia del contenido de sepiolita en F_{cizalladura}MAX de los sistemas PLA/PA66 soldados.

El análisis de los resultados indica que, inicialmente, para porcentajes bajos de nanopartículas de sepiolita la resistencia de la soldadura disminuye hasta alcanzar el valor mínimo cuando el contenido de nanoarcilla es de 1% en

peso. A partir de este momento, la tendencia se invierte claramente para llegar a alcanzar un valor similar al de la muestra soldada sin sepiolita (PLA/PA66-S-0+A) cuando el contenido de nanorelleno alcanzó el 5% en peso (PLA/PA66-S-5+A). El valor de $F_{cizalladura}^{MAX}$ continua aumentando a medida que la cantidad de sepiolita sigue incrementándose por encima del 5% en peso hasta alcanzar con un contenido del 9% de sepiolita (PLA/PA66-S-9+A) valores de $F_{cizalladura}^{MAX}$ un 39% más alto que los de las muestras sin sepiolita. El comportamiento de los sistemas PLA/PA66 puede explicarse de forma similar al de los sistemas PLA/PA66 anteriormente descritos, a partir de las propiedades mecánicas de los nanocomposites PA66–sepiolita y la influencia de la nanoarcilla en el proceso de soldadura láser por el mecanismo de transmisión (Chen *et al.*, 2011; Fernández-*et al.*, 2015). La eficiencia del proceso de soldadura entre el PLA y los nanocomposites PA66–sepiolita también se reduce con el porcentaje de sepiolita como consecuencia del fenómeno de “scattering” y la disposición estructural de las fases en los nanocomposites PA66–sepiolita (Fernández-Barranco *et al.*, 2015) con menos libertad de movimiento de sus cadenas pero sin cambios significativos en T_m , λ y c (Tabla 5.2–5). Por otra parte, la resistencia a la tracción y el módulo de Young de los nanocomposites PA66–sepiolita también se incrementan con el porcentaje de nanoarcilla (Fernández-Barranco *et al.*, 2015). Por lo tanto, también en este caso tienen lugar efectos contrapuestos que dan como resultado la tendencia de la Figura 5.4–2. Para los porcentajes de sepiolita inferiores al 5%, la mejora alcanzada en las propiedades del nanocompuesto no contrarresta la pérdida de eficiencia en el proceso de soldadura. Por el contrario, las excepcionales propiedades de los nanocomposites con una carga de sepiolita superior al 5% consiguen contrarrestar esta pérdida de eficiencia dando como resultado una unión de mayor rendimiento a medida que aumenta el contenido de sepiolita.

5.4.1.2 Ensayos de despegado

Todos los ensayos de despegado realizados para los sistemas PLA/PA66 dieron lugar curvas en las que el momento máximo soportado por las soldaduras ($M_{\text{despegado MAX}}$) se recogió justo en el momento de falla de la soldadura. En la Figura 5.4-3 se puede ver un ejemplo de la curva resultante para el caso de una de los ensayos despegado realizados al sistema PLA/PA6-S-9+A. Curvas similares se obtuvieron para el resto de los nanocomposites PA66-sepiolita.

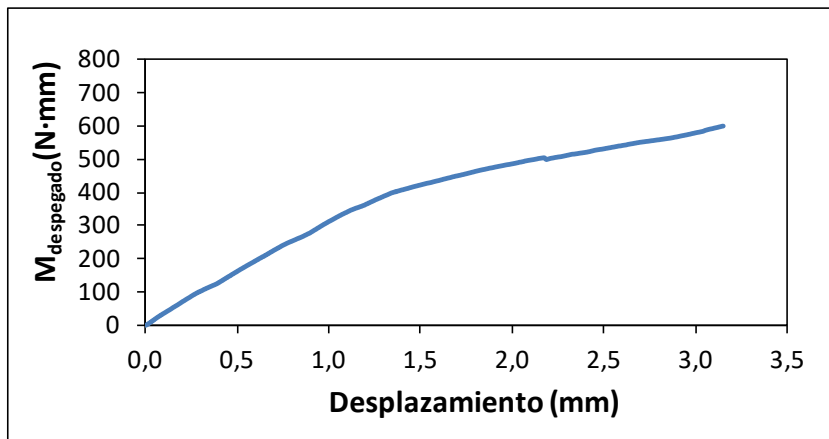


Figura 5.4-3. Curva resultante del ensayo despegado realizado al sistema PLA/PA66-S-9+A.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.4-2.

Tabla 5.4-2. Resultados de los ensayos de despegado a los sistemas PLA/PA66

SOLDADURA	$M_{\text{despegado MAX}}$ (N·m)					Media
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5	
PLA/PA66-S-0+A	566,50	595,34	602,04	576,00	599,67	587,91±15,76
PLA/PA66-S-1+A	361,02	423,85	476,89	389,33	451,67	420,55±46,56
PLA/PA66-S-3+A	456,29	416,64	524,79	469,00	463,00	465,94±38,75
PLA/PA66-S-5+A	645,30	504,70	596,89	544,33	620,33	582,31±57,21
PLA/PA66-S-7+A	721,52	748,30	606,16	682,33	701,67	692,00±53,84
PLA/PA66-S-9+A	684,95	633,97	848,72	724,00	721,00	722,53±79,35

La influencia del contenido de sepiolita de los nanocomposites de PA66 soldados con PLA frente a $M_{\text{despegado}}\text{MAX}$ se muestran en la Figura 5.4-4.

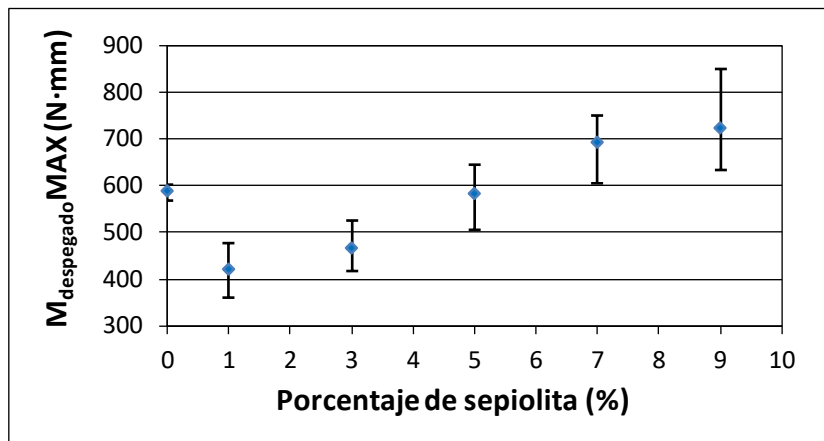


Figura 5.4-4. Influencia del contenido de sepiolita en $M_{\text{despegado}}\text{MAX}$ de los sistemas PLA/PA66 soldados.

El análisis de los resultados mostró una tendencia bastante similar a la observada previamente en el análisis de propiedades de resistencia frente al esfuerzo cortante de las soldaduras. Se aprecia que, al inicio, se produce una disminución de la resistencia de la soldadura con el 1% de sepiolita, para a continuación aumentar. Los valores de $M_{\text{despegado}}\text{MAX}$ son hasta el 5% de sepiolita (PLA/PA66-S-5+A), menores que la resistencia de la soldadura con la PA66 pura (PLA/PA66-S-0+A). Sin embargo, para contenidos mayores de sepiolita se aprecia un gran aumento de $M_{\text{despegado}}\text{MAX}$, que llega a superar en un 23% a la muestra con PA66 pura (PLA/PA66-S-0+A), cuando el nanocomposite tiene el 9% de sepiolita en peso. Este comportamiento se puede explicar utilizando los mismos argumentos expuestos en el análisis de propiedades de resistencia de la soldadura a la cizalladura de manera que solo las propiedades mejoradas de los nanocomposites con porcentajes de sepiolita superiores al 5% pueden contrarrestar la pérdida de eficiencia en el proceso de soldadura.

5.4.2 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de SEM de la sección transversal de las muestras soldadas de la Figura 5.4–5 revelan la morfología del cordón de soldadura para las soldaduras PLA/PA66-S-3+A y PLA/PA66-S-5+A. Se observa que, como ocurre en los sistemas PLA/PA6, existen solamente dos fases sólidas bien diferenciadas, lo que indica que, también en este caso, la unión se produce debido a la rugosidad entre las dos fases, dando como resultado un anclaje entre las partes por la interpenetración de las fases. El mismo comportamiento se observó a partir del análisis de las imágenes de SEM de sección transversal del resto de muestras soldadas de los sistemas PLA/PA66.

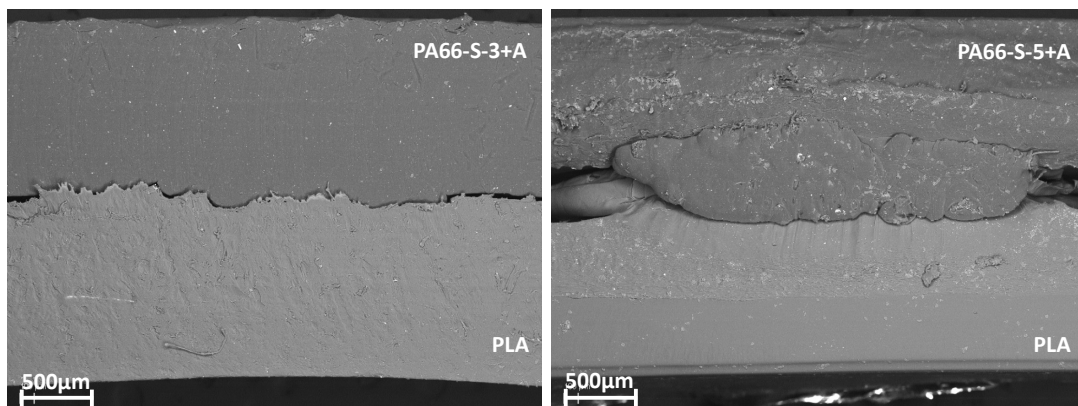


Figura 5.4–5. Imágenes de SEM de la sección transversal de las muestras soldadas PLA/PA66-S-3+A y PLA/PA66-S-5+A.

Las imágenes de SEM de las Figura 5.4–6 y 5.4–7 muestran la morfología de la superficie del cordón de soldadura para cada tipo de soldadura tras los ensayos de resistencia a la cizalladura y despegado respectivamente. Las superficies de los nanocomposites se presentan en el lado izquierdo de la figura y la superficie del PLA previamente soldada con cada uno de los respectivos nanocomposites se presenta en el lado derecho.

En términos de los efectos de los ensayos de resistencia a la cizalladura y despegado sobre el cordón de soldadura de los sistemas PLA/PA66, la tendencia que se observa es muy similar a la descrita previamente para los sistemas PLA/PA6. Los efectos de los ensayos de resistencia a la cizalladura son mucho más significativos que los de despegado, especialmente en soldaduras de mayor rendimiento mecánico. Las probetas menos resistentes a esfuerzos cortantes (PLA/PA66-S-1+A y PLA/PA66-S-3+A) presentan un número creciente de cavidades con el contenido de sepiolita tras ser sometidas al ensayo de cizalladura, mientras que en las probetas más resistentes (PLA/PA66-S-7+A y PLA/PA66-S-9+A), el número de cavidades disminuye con el contenido de sepiolita. Las probetas de menor rendimiento frente a esfuerzos de despegado (PLA/PA66-S-1+A y PLA/PA66-S-3+A) presentan el mismo aspecto superficial, sin apenas microcavidades, mientras que las soldaduras de mayor rendimiento en términos de despegado presentan un gran número de cavidades, que es todavía mayor conforme aumenta el contenido de sepiolita.

El ancho del cordón de soldadura de cada sistema PLA/PA66 se muestra en la Figura 5.4–8. Se puede ver claramente que el ancho del cordón de soldadura se mantiene en todos los casos en el rango 2,5–3,8 mm de donde se deduce que el ancho del cordón de soldadura se mantiene más o menos estable con el aumento del contenido de sepiolita.

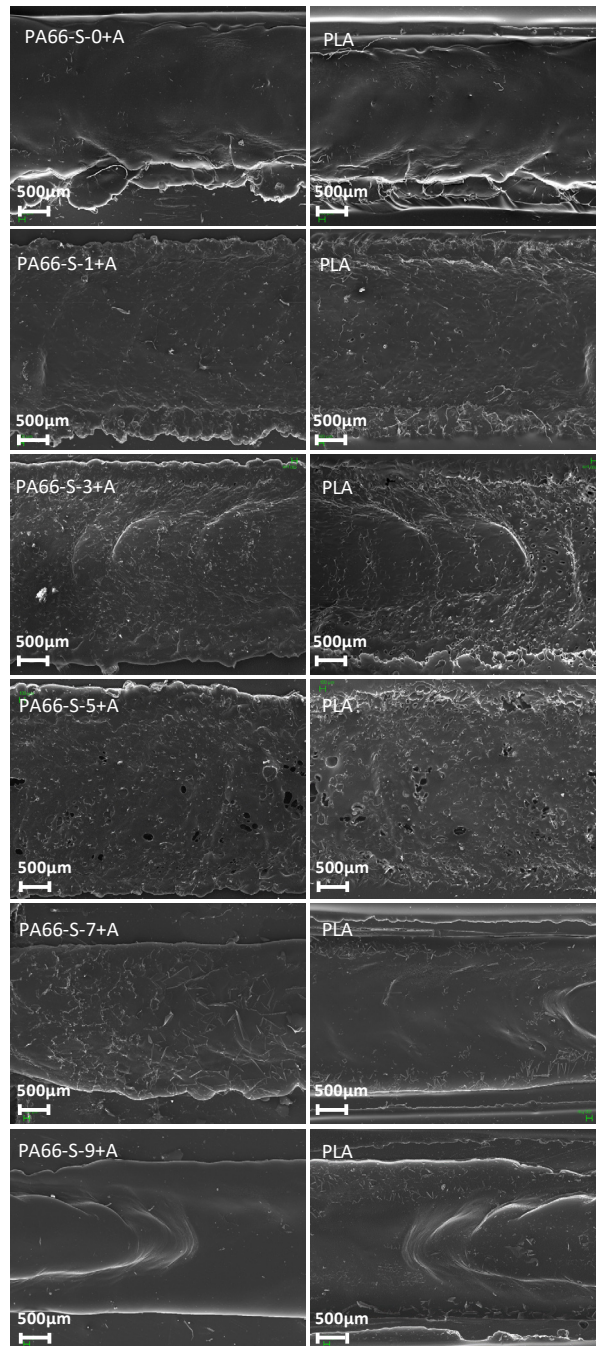


Figura 5.4-6. Imágenes de SEM de electrones secundarios de los cordones de soldadura de las muestras de los sistemas PLA/PA66 tras ser sometidas a los ensayos de resistencia a la cizalladura.

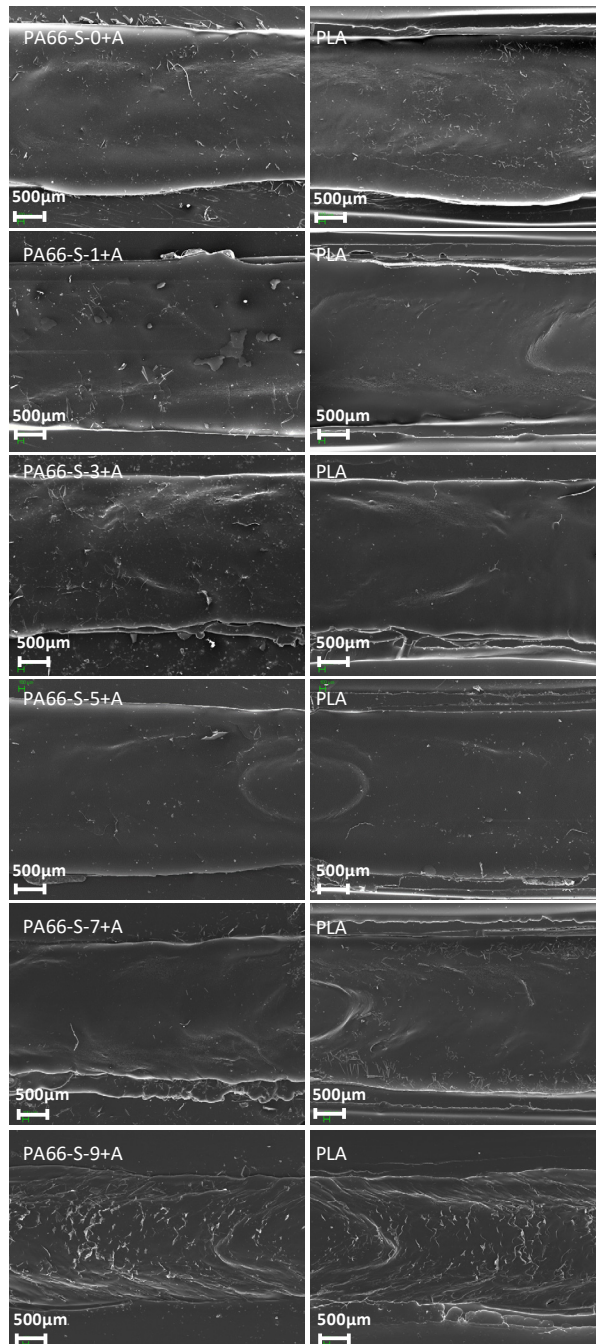


Figura 5.4–7. Imágenes de SEM de electrones secundarios de los cordones de soldadura de las muestras de los sistemas PLA/PA66 tras ser sometidas a los ensayos de despegado.

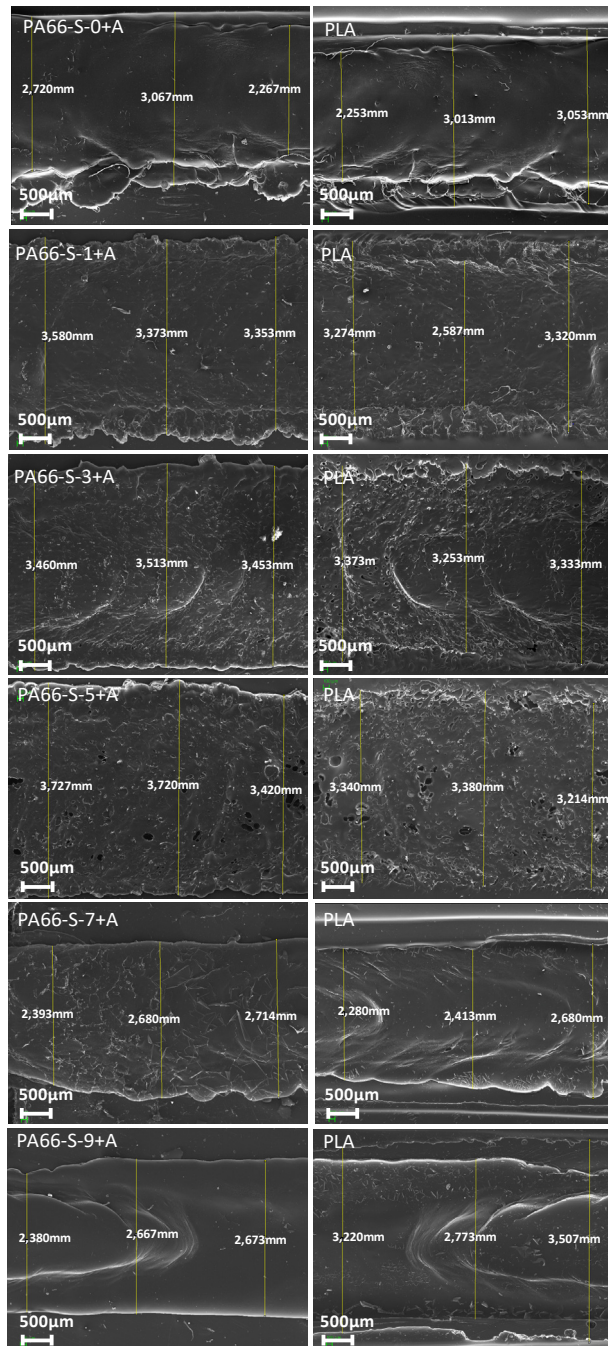


Figura 5.4–8. Determinación del cordón de soldadura de las soldaduras en los sistemas PLA/PA66 ensayados a resistencia a la cizalladura.

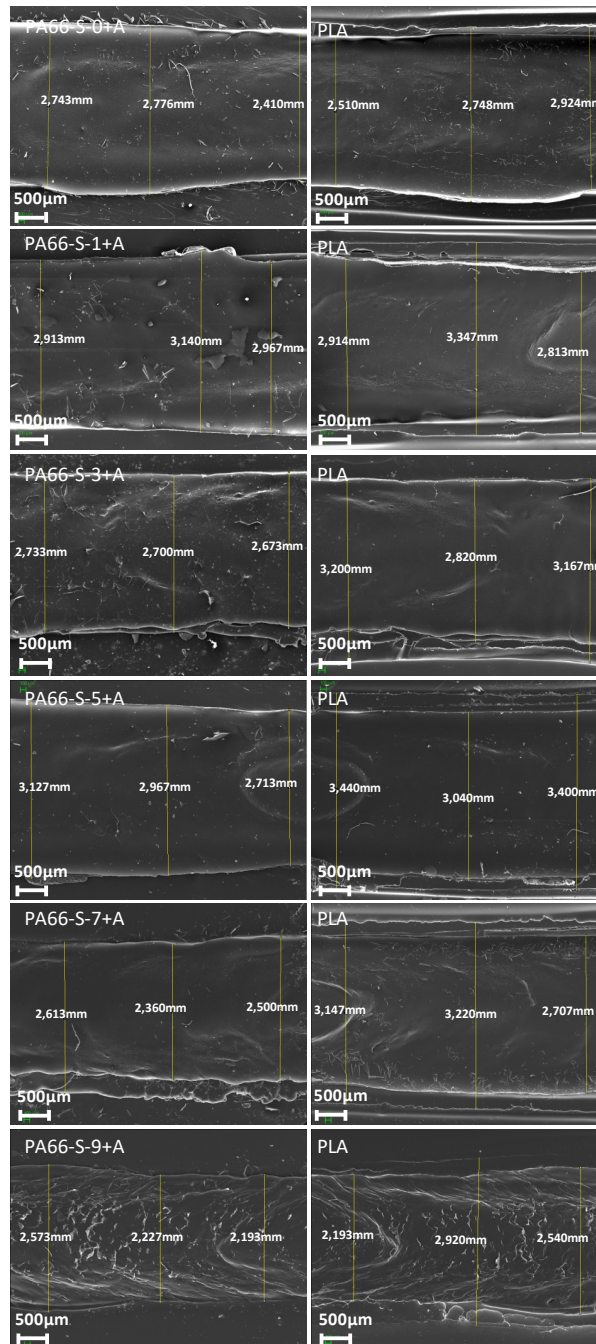


Figura 5.4–9. Determinación del cordón de soldadura de las soldaduras en los sistemas PLA/PA66 ensayados de despegado.

Por otra parte, el análisis de las imágenes de SEM correspondiente a los electrones retrodispersados de las muestras de nanocomposites PA66–sepiolita previamente sometidas los ensayos de resistencia a la cizalladura y despegado (Figura 5.4–10 y Figura 5.4–11 respectivamente) revela resultados similares a los obtenidos previamente en los sistemas PLA/PA6 y no se observan restos significativos de PLA en la zona de soldadura de la placa de nanocomposite. Esto también supone para el caso de los sistemas PLA/PA66 una mayor simplicidad y eficiencia del proceso de la clasificación y recuperación de los materiales soldados al final de la vida útil de la unión.

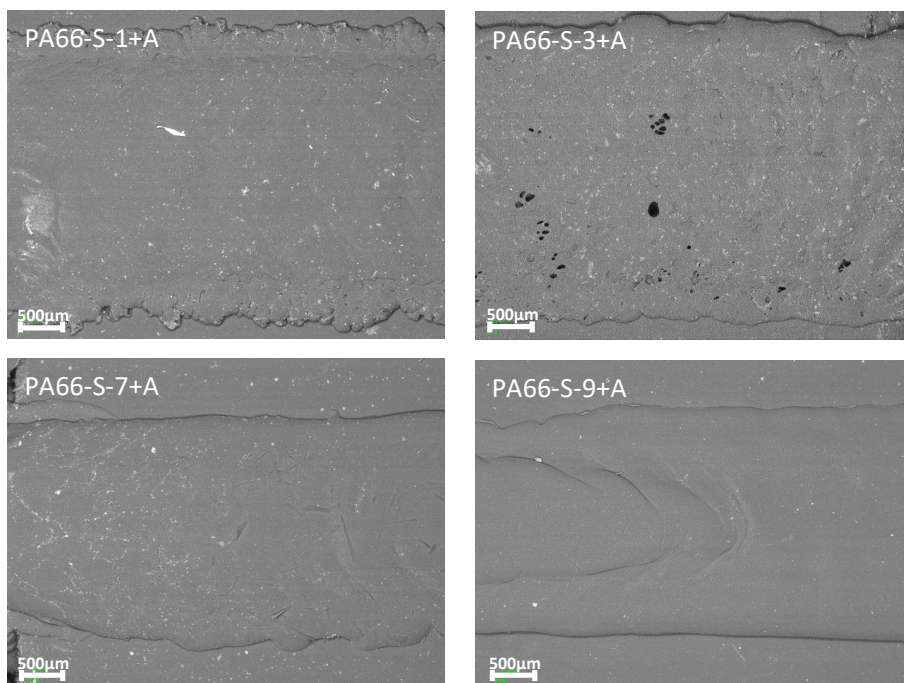


Figura 5.4–10. Imágenes de SEM de electrones retrodispersados de algunas muestras de los sistemas PLA/PA66 tras ser sometidos al ensayo de resistencia a la cizalladura.

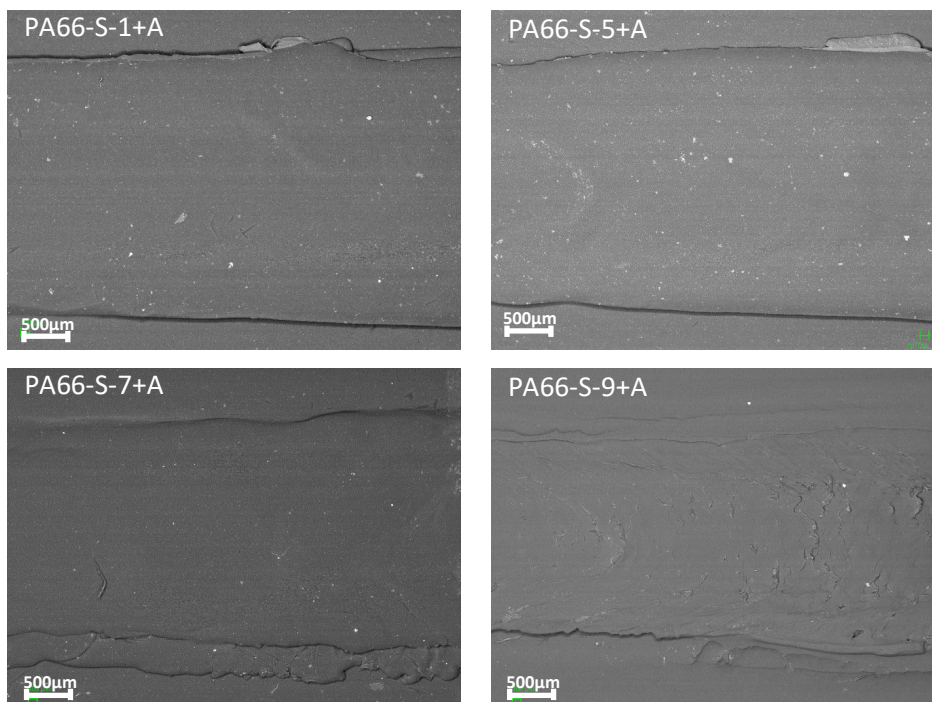


Figura 5.4–11. Imágenes de SEM de electrones retrodispersados de algunas muestras de los sistemas PLA/PA66 tras ser sometidos a ensayo de despegado.

5.4.3 Espectrometría FT-IR

Para contrastar los resultados obtenidos a partir de las imágenes de la Figura 5.4–10 y la Figura 5.4–11 en relación a la presencia de restos de PLA en la superficie del cordón de soldadura del nanocomposite base PA66 y viceversa, también se llevó a cabo el mapeo FT-IR de la superficie de las probetas de los sistemas PLA/PA66. El análisis FT-IR se llevó a cabo de la misma forma que para los sistemas PLA/PA6, mediante la monitorización de las bandas fuertes más características de los materiales implicados en la unión, más concretamente en el rango entre $1535\text{--}1638\text{ cm}^{-1}$, donde se encuentra la banda típica de la deformación asimétrica amida II/ CH_2 de la PA (Charles *et al.*, 2009), y el rango

1085–1180 cm^{-1} , donde se encuentra la banda típica correspondiente al estiramiento asimétrico C–O–C del PLA (Riba *et al.*, 2018).

Los mapas FT-IR resultantes de algunas muestras previamente sometidas al ensayo de cizallamiento se muestran en la Figura 5.4–12. Las imágenes de la fila superior muestran el mapeo en el rango 1535–1638 cm^{-1} de: PA66-S-0+A (A) y su PLA asociado (B), y el PA66-S-9+A (C) y su PLA asociado (D); después de ser sometidos a los ensayos de cizallamiento. Las imágenes de la fila inferior muestran el mapeo en el rango 1085 – 1180 cm^{-1} de: PA66-S-0+A (E) y su PLA asociado (F), y el PA66-S-9 (G) y su PLA asociado (H) después de los ensayos de cizallamiento.

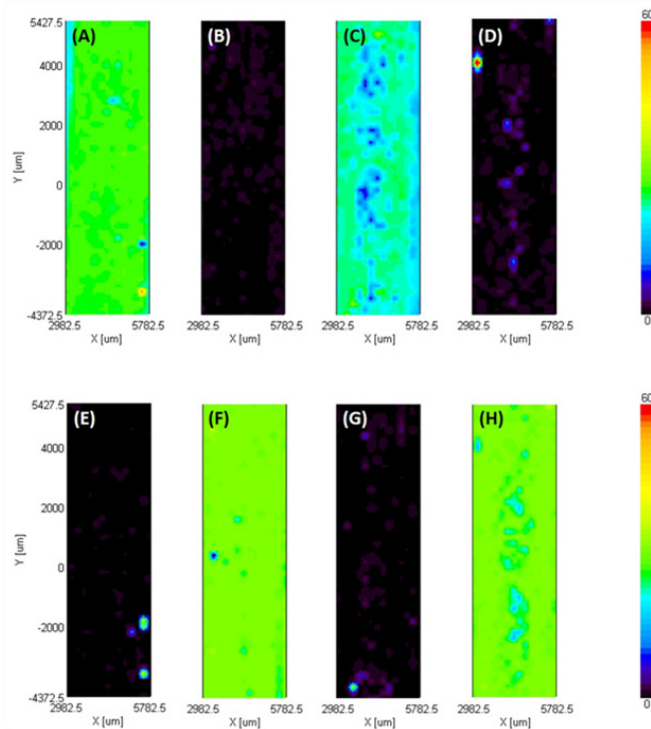


Figura 5.4–12. Resultado del mapeo FT-IR de algunas muestras seleccionadas de los sistemas PLA/PA66 tras ser sometidas al ensayo de cizallamiento.

De los resultados de mapeo anteriores se deducen conclusiones similares a las obtenidas para los sistemas PLA/PA6, lo que confirma nuevamente lo que se había previamente deducido de las imágenes SEM de electrones retrodispersados de Figura 5.4-10 y la Figura 5.4-11, que no quedan restos del material compuesto de base PA66 en el PLA y viceversa y la soldadura se produce como consecuencia de la interpenetración de las fases.

5.5 COMPARATIVA DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS PLA/PA6 Y LOS SISTEMAS PLA/PA66

Si se comparan las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocomposites PA-sepiolita (Tablas 5.1-7 y 5.2-5 y Fernández-Barranco *et al.*, 2015), los nanocomposites PA6-sepiolita presentan en general valores de E, HDT y Tm más elevados. Por el contrario, los nanocomposites PA66-sepiolita presentan valores de resistencia a la tracción un poco más altos.

En la Tabla 5.5-1 se recogen los porcentajes de mejora inducidos por la presencia de sepiolita en los valores de resistencia a la tracción, módulo de Young y HDT (propiedades donde la mejora es más significativa) en cada uno de los nanocomposites con respecto a la PA6 y la PA66 puras.

Tabla 5.5-1. Mejora de algunas propiedades de los nanocomposites con el porcentaje en peso de sepiolita introducido en las matrices de PA6 y PA66.

Sepiolita (%)	Mejora σ_M (%)		Mejora E (%)		Mejora HDT(%)	
	PA6	PA66	PA6	PA66	PA6	PA66
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	9,42	2,23	3,37	2,43	11,54	32,69
3	14,05	5,96	19,10	4,85	-5,77	59,62
5	39,01	13,41	43,82	32,52	32,69	69,23
7	43,05	18,25	58,43	49,51	46,15	86,54
9	53,96	29,05	91,01	83,50	63,46	117,31

De acuerdo con los resultados de las Figuras 5.3-2, 5.3-4, 5.4-2 y 5.4-4 se puede concluir que las tendencias que tienen lugar en ambos sistemas (PLA/PA6 y PLA/PA66) son muy parecidas. No obstante, se ha considerado conveniente comparar los resultados en detalle en este apartado para determinar posibles diferencias.

En las Figuras 5.5-1 y 5.5-2 se puede ver una comparativa de la evolución de la resistencia frente a los esfuerzos de cizalladura y la resistencia al despegado de los dos tipos de sistemas PLA/PA estudiados. De dichas gráficas se puede deducir que los valores de resistencia a los esfuerzos de cizalladura son más elevados en los sistemas PLA/PA66 mientras que la resistencia al despegado es mayor en los sistemas PLA/PA6.

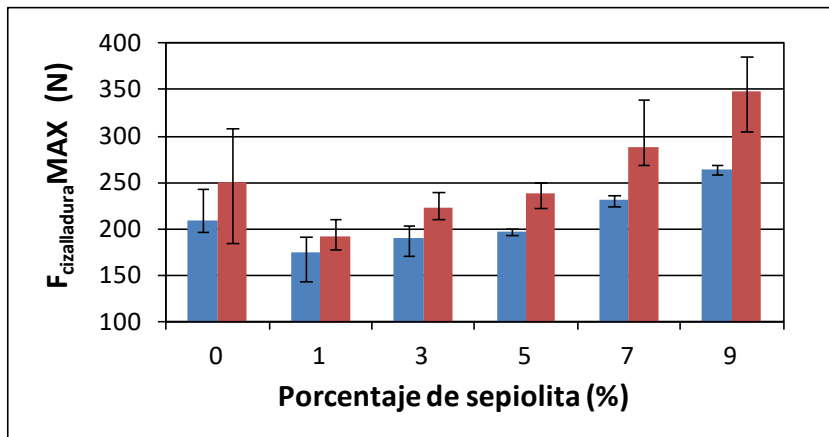


Figura 5.5-1. Evolución de la resistencia frente a esfuerzos de cizalladura de los sistemas PLA/PA6-sepiolita (en azul) y los sistemas PLA/PA66-sepiolita (rojo).

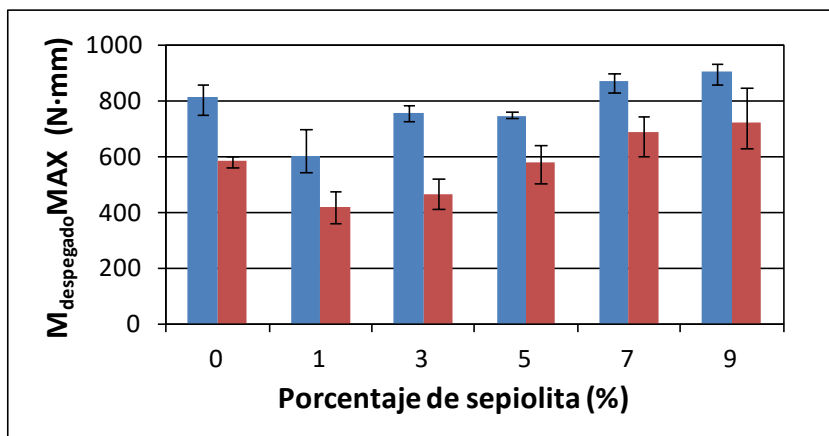


Figura 5.5-2. Evolución de la resistencia al despegado de los sistemas PLA/PA6-sepiolita (en azul) y los sistemas PLA/PA66-sepiolita (rojo).

Por una parte, los resultados de la Figura 5.5-1 pueden explicarse por los mayores valores de E en los nanocomposites PA66-sepiolita (Tabla 5.2-5), lo que permite a estos materiales absorber mejor los esfuerzos de tracción sin deformarse. Por otra parte, los resultados de la Figura 5.5-2 podrían explicarse por los menores valores de HDT de los nanocomposites de PA6-sepiolita (ver Tabla 5.2-5) lo que hace que, para una misma cantidad de energía irradiada por la fuente láser, exista una mayor libertad de movimiento de las cadenas del polímero para generar una soldadura más resistente al despegado.

En las Figuras 5.5-3 y 5.5-4 se pueden ver unas comparativas de la evolución de la mejora en la resistencia a la cizalladura y la resistencia al despegado en los dos tipos de sistemas soldados estudiados. De dichas gráficas se puede deducir que la influencia de la adición de sepiolita en la mejora de la resistencia mecánica de la soldadura es más notable en los sistemas PLA/PA66-sepiolita que en los sistemas PLA/PA6-sepiolita, tanto en el caso de la resistencia frente a la cizalladura como en el caso de la resistencia al despegado.

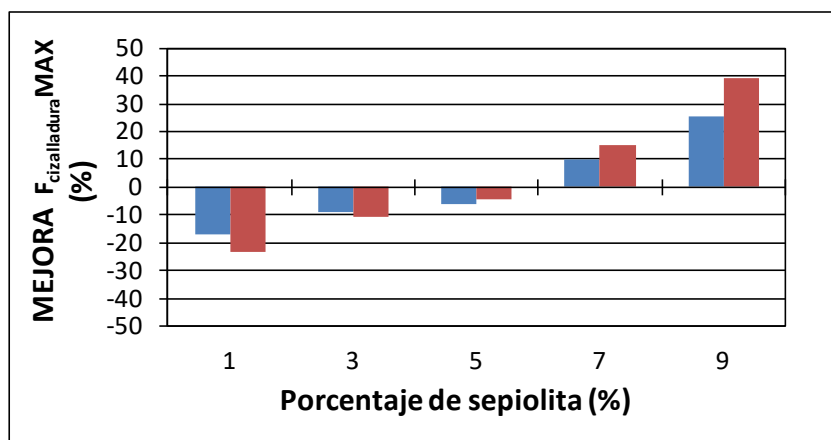


Figura 5.5-3. Mejora de la resistencia a la cizalladura de los sistemas PLA/PA6-sepiolita (en azul) y los sistemas PLA/PA66-sepiolita (rojo).

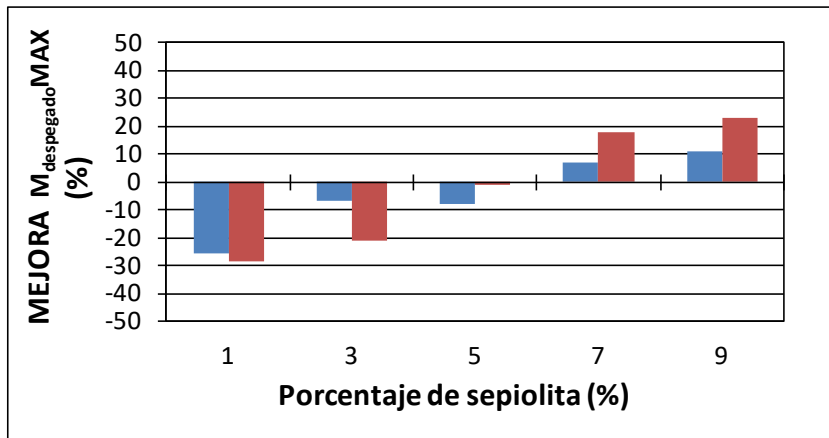


Figura 5.5-4. Mejora de la evolución de la resistencia frente a esfuerzos de despegado de los sistemas PLA/PA6-sepiolita (en azul) y los sistemas PLA/PA66-sepiolita (rojo).

La mayor influencia de la sepiolita en la mejora de la resistencia mecánica de la soldadura de los sistemas PLA/PA66-sepiolita se debe principalmente a la gran influencia que el valor de E tiene en el rendimiento de la soldadura y a que los nanocomposites PA66-sepiolita presentan valores de E muy superiores a los de los nanocomposites PA6-sepiolita (Tabla 5.1-5), más del doble. Aunque el porcentaje de mejora en dicha propiedad es similar en ambos tipos de nanocomposites (Tabla 5.1-5), en unidades de medida del Módulo de Young (MPa) la mejora que se produce en los nanocomposites PA66-sepiolita es mucho mayor, lo que hace que la resistencia mecánica de la soldadura de los sistemas PLA/PA66-sepiolita sea más sensible a la variación de los porcentajes de sepiolita.

6. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos como consecuencia de los trabajos realizados en esta Tesis Doctoral ha permitido deducir las siguientes conclusiones:

- La sepiolita utilizada como agente de refuerzo de la PA6 provoca un cambio en el comportamiento mecánico del nanocomposite con respecto a la PA6 pura. La resistencia a la tracción y el módulo de Young se incrementan gradualmente conforme aumenta el contenido en sepiolita hasta conseguir un material un 54% más resistente y un 90% más rígido que la PA6 pura cuando se añade un 9% de sepiolita. La resistencia al impacto del material disminuye conforme aumenta el porcentaje de sepiolita en el nanocomposite. El material pasa de ser dúctil a frágil, llegando a producirse la rotura del nanocomposite sin apenas deformación plástica apreciable cuando se añaden los mayores porcentajes de sepiolita.
- La temperatura de reblandecimiento Vicat no se ve influenciada por la presencia de sepiolita en el material, debido a que la deformación que se produce en la muestra en este ensayo es muy localizada, lo que da lugar a que el efecto reforzante de la sepiolita no sea apreciable. En cambio, los valores de la temperatura de deflexión bajo carga aumentan a mayor contenido de sepiolita en la muestra. Este aumento está relacionado con una buena dispersión de la sepiolita en el nanocomposite, así como con una mayor orientación de los cristales (tanto de PA6 como de sepiolita) conforme aumenta el contenido en arcilla, y convierte a estos materiales con propiedades termomecánicas mejoradas en una excelente alternativa en aquellas aplicaciones que requieren de temperaturas de servicio más altas.

- En presencia de sepiolita, la PA6 cristaliza en el polimorfo α (termodinámicamente más estable que los polimorfos β y γ), si bien pueden aparecer pequeñas cantidades de polimorfo γ . Las muestras con los contenidos de sepiolita más bajos son las que exhiben el valor de cristalinidad más alto debido a la disposición estructural de las fases en el material. Esta disposición justifica que la fusión de las muestras de nanocomposite no se produzca a una temperatura concreta sino en un rango de temperaturas alrededor de T_m .
- El PLA presenta las propiedades ópticas adecuadas para actuar como material transparente en un proceso de soldadura láser entre polímeros por el mecanismo de transmisión. Por el contrario la PA6 y la PA66 y sus nanocomposites de sepiolita requieren de la adición de un aditivo para que pueden actuar como material absorbente en dicho proceso.
- Se han optimizado los parámetros de soldadura láser por el mecanismo de transmisión de los sistemas PLA/PA6 y PLA/PA66. Se ha comprobado que la utilización de un 1,64% de aditivo absorbente Fabulase 350 permite llevar a cabo el proceso de soldadura láser por el mecanismo de transmisión, dentro de una ventana de trabajo muy reducida en torno a un valor de línea de energía de 12,5 J/mm. Además, trabajando con un spot láser de 3,8 mm se ha conseguido un ancho de cordón de soldadura en todos los casos en el rango de 2,5 – 3,8 mm para el caso de los sistemas PLA/PA66 y los sistemas PLA/PA6.

- La eficiencia del proceso de soldadura láser se reduce conforme aumenta el contenido de sepiolita en el nanocomposite. Las fibras de sepiolita pueden reflejar la radiación láser. Además, su disposición estructural en la matriz de polímero dificulta el movimiento de las cadenas, sin introducir ninguna diferencia significativa en la temperatura de fusión, conductividad térmica y capacidad calorífica del material.
- La resistencia a la tracción y el módulo de Young de los nanocomposites mejoran a medida que aumenta el porcentaje de sepiolita. Para porcentajes de hasta el 5%, la mejora alcanzada no contrarresta la pérdida de eficiencia en el proceso de soldadura. Por el contrario, las excepcionales propiedades de los nanocomposites con más del 5% de sepiolita consiguen contrarrestar esta pérdida de eficiencia dando como resultado una unión de mayor rendimiento mecánico a medida que aumenta el contenido en sepiolita.
- La unión entre los materiales soldados tienen lugar por la rugosidad que se genera entre las dos fases tras la solidificación de los materiales, que da como resultado un anclaje entre los mismos debido a la interpenetración de una fase en la otra.
- Los valores de resistencia a los esfuerzos de cizalladura son más elevados en los sistemas PLA/PA66 mientras que la resistencia a los esfuerzos de despegado es mayor en los sistemas PLA/PA6.
- La influencia de la adición de sepiolita es mucho más notable sobre el sistema PLA/PA66 que sobre el sistema PLA/PA6, tanto en el caso de la resistencia frente a esfuerzos de cizalladura como en el caso de la

resistencia a esfuerzos de despegado.

7. PROYECCIONES FUTURAS

El campo de aplicación que abarcan los nanocomposites y las tecnologías de soldadura láser es cada vez más amplio y ello determina multitud de posibilidades para llevar a cabo trabajos de investigación en el futuro que continúen la línea de trabajo desarrollada en esta Tesis Doctoral. Algunos de estas proyecciones futuras se describen a continuación:

- La caracterización de los nanocomposites estudiados en esta Tesis Doctoral no incluye propiedades que serían también muy interesantes de conocer con vistas a ser utilizados como materiales alternativos a los que se vienen utilizando para determinadas aplicaciones industriales. Algunas de estas propiedades son la dureza, la resistencia frente al desgaste por fricción, el comportamiento a la fatiga, la resistencia a la acción de agentes químicos y la permeabilidad frente gases. Además también sería interesante analizar cómo influye la estructura reticulada formada por la sepiolita y la PA6 en la degradación del material tras exposiciones tanto termo como foto-oxidativas.
- La normativa de automoción es cada más estricta en cuanto al porcentaje de "green material" que un automóvil debe de incorporar en su fabricación. Este hecho, hace especialmente interesante realizar estudios para determinar el impacto de los ciclos de reciclado sobre las propiedades de los nanocomposites. En este punto, resulta muy interesante determinar además si la disposición espacial de las fases del nanocomposite presenta efecto memoria y se mantiene tras los sucesivos procesos de fusión y solidificación que implican los ciclos de reciclado.

- La utilización de composites termoplásticos de fibra continua está siendo cada vez más demandado en el sector aeronáutico debido a sus ventajas en términos de reciclaje. Concretamente la PA es una de las matrices poliméricas más utilizadas. La sustitución de dicha matriz por los nanocomposites estudiados podría suponer una mejora de las propiedades del material final sin necesidad de modificar los procesos productivos. A medio plazo se espera llevar a cabo estudios en este sentido.
- Las tecnologías de fabricación aditiva están adquiriendo en los últimos años cada vez más importancia en el mercado por lo que la fabricación de un hilo con las características adecuadas para su uso en modelado por deposición fundida (fused deposition modeling, FDM) a partir de los nanocomposites de PA6 estudiados en esta Tesis Doctoral sería una línea futura a desarrollar muy interesante.
- Además de utilizar PLA como material transparente en soldaduras con nanocomposites de base PA, sería muy interesante estudiar la aplicación de la tecnología de soldadura llevada a cabo en esta Tesis Doctoral y el comportamiento de las uniones resultantes cuando se utilizan otros materiales transparentes como por ejemplo el PC, PS y el PMMA (ampliamente utilizados en muchas aplicaciones). En este sentido, el autor de esta Tesis Doctoral ya ha realizado las primeras pruebas de soldadura entre estos materiales y los nanocomposites estudiados, dando así continuidad a este trabajo y a la colaboración entre Andaltec y la Universidad de Jaén.

- En los últimos años los procesos de unión plástico–metal están siendo cada vez más estudiados para ser implementados en aquellas aplicaciones en las que la reducción de peso de los productos es clave, como por ejemplo la automoción y la aeronáutica. En este sentido se pretende estudiar a medio plazo el comportamiento de las uniones entre metales y los nanocomposites implicados en esta Tesis Doctoral y llevadas a cabo mediante la tecnología de soldadura láser.

8. BIBLIOGRAFÍA

8.1 BIBLIOGRAFÍA

- Acherjee, B., Kuar A., Mitra S., Misra D., Acharyya S., 2011. Experimental investigation on laser transmission welding of PMMA to ABS via response surface modelling. *Optics & Laser Technology*, 44 (5), 1372–1383.
- Ahmadi, S., Morshedian, J., Hashemi, S. A., 2010. Effects of molecular weight on the dynamic mechanical and rheological properties of anionically polymerized polyamide 6 containing nanofiber. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 16 (2), 152–160.
- Albella, J. M., Cintas, A. M., Miranda, T., Serratos, J.M., 1993. *Introducción a la ciencia de materiales*. C.S.I.C.
- Alix, A., Follain, N., Tenn, N., Alexandre, B., Bourbigot, S., Soulestin, J., Marais, S., 2012. Effect of highly exfoliated and oriented organoclays on the barrier properties of polyamide 6 based nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 4937-4947.
- Álvarez, A., Castillo, A., Pérez–Castell, R., Santaren, J., Sastre, J. L., 1985. New trends in the use of sepiolite. *International Clay Conference, Denver (U.S.A)*, 7.
- Aranda, P., Ruiz–Hitzky, E., 1992. Poly(ethylene oxide)–silicate intercalation materials. *Chemistry of Materials*, 4, 1395–1403.

- Araújo, E. M., Araujo, K. D., Paz, R. A., Gouveia, T. R., Barbosa, R., Ito, E. N., 2009. Polyamide 66/brazilian clay nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 136856, 1–5.
- Auras, R., Harte, B., Selke, S., 2004. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4 (9), 835–864.
- Balakrishnan, S., Raghavan, D., 2003. Chemically functionalized clay epoxy nanocomposites for aerospace applications. *Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show*, 3, 250–253.
- Barletta, M., Moretti, P., Pizzi, E., Puopolo, M., Tagliaferri, V., Vesco, S., 2016. Engineering of poly lactic acids (PLAs) for melt processing: material structure and thermal properties. *Journal of Applied Polymers Science*, 134 (8), 44579–44587.
- Bejarano, E., 2003. Advanced materials: polymeric nanomaterials state of the art report. AIMPLAS, Paterna (España).
- Bhattacharya, S. N., Gupta, R. K., Kamal, M. R., 2008. Polymeric nanocomposites–theory and Practice. Carl Hanser Publisher, Munich (Germany), 383.
- Bilotti, E., Fischer, H. R., Peijs, T., 2008. Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties. *Journal of Apply Polymer Science*, 107, 1116–1123.

- Bilotti, E., Zhang, R., Deng, H., Quero, F., Fischer, H. R., Peijs, T., 2009. Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: an alternative to layered silicates? *Composites Science and Technology*, 69, 2587–2595.
- Binetruy, C., Clement, S., Deleglise, M., Franz, C., Knapp, W., Oumarou, M., Renard, J., Roesner, A., 2011. Glue-free assembly of glass fiber reinforced thermoplastics using laser light. SPIE 8065, SPIE Eco-Photonics 2011: Sustainable Design, Manufacturing and Engineering Workforce Education for a Green Future, 80650U, Strasbourg (France).
- Brown, J.M., Curliss, D., Vaia, R.A., 2000. Thermoset-layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies. *Chemistry of Materials*, 12 (11), 3376–3384.
- Bunn, C. V., Garner, E.V., Sir Lawrence Bragg, F. R. S., 1947. The crystal structures of two polyamides ('nylons'). *Proceedings of the Royal Society A*, 189, 39–68.
- Cabedo, L., Feijoo, J. L., Villanueva, M. P., Lagarón, J. M., Giménez, E., 2006. Optimization of biodegradable nanocomposites based on a PLA/PCL blends for food packaging applications. *Macromolecular Symposia*, 233 (1), 191–197.
- Callister, W. D., 1998. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial Reverte SA, Barcelona (España).

- Çelik–Karakaya, M., Karakaya, N., Cingilli–Vural, H., 2016. Thermal properties of some turkish peloids and clay minerals for their use in pelotherapy. *Geomaterials*, 6, 79–90.
- Charles, J., Ramkumaar, G. R., Azhagiri, S., Gunasekaran, S., 2009. FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon–66. *Journal of Chemistry*, 6 (1), 23–33.
- Chavarria, F., Paul, D. R., 2004. Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. *Polymer*, 45, 8501–8515.
- Chen, B., Evans, J. R. G., 2009. Impact strength of polymer-clay nanocomposites. *Soft Matter*, 5, 3572–3584.
- Chen, B., Evans, J. R. G., Greenwell, H. C., Boulet, P., Coveney, P. V., Bowdenf, A. A., Whiting, A., 2007. A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 37, 568–594.
- Chen, G., Yang, B., Guo, S., 2009. Nylon 6 induced morphological developments and electrical conductivity improvements of polypropylene/carbon black composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1848–1855.
- Chen, H., Ginzburg, V. V., Yang, J., Yang, Y., Wei, L., Huang, Yan., Du, L., Chen, B., 2016. Thermal conductivity of polymer–based composites: fundamentals and applications. *Progress in Polymer Science*, 59, 41–85.

- Chen, J., Du X. C., Zhang, W. B., Yang, J. H., Zhang, N., Huang, T., Wang, Y., 2013. Synergistic effect of carbon nanotubes and carbon black on electrical conductivity of PA6/ABS blend. *Composites Science and Technology*, 81, 1–8.
- Chen, M., 2009. Gap bridging in laser transmission welding of thermoplastics (Thesis). Queen's University, Kingston, Ontario (Canada).
- Chen, M., Zak, G., Bates P. J., Baylis B., McLeod M., 2011. Experimental study on gap bridging in contour laser transmission welding of polycarbonate and polyamide. *Polymer Engineering & Science*, 51 (8), 1626–1635.
- Chen, M., Zak, G., Bates P. J., 2011. Effect of carbon black on light transmission in laser welding of thermoplastics. *Journal of Materials Processing Technology*, 211, 43–47.
- Cheng, H. K., Sahoo, N. G., Pan, Y., Li, L., Chan, S. H., Zhao, J., Chen, G., 2010. Complementary effects of multiwalled carbon nanotubes and conductive carbon black on polyamide 6. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48 (11), 1203–1212.
- Cheng, Y., Deng, S., Chen, P, Ruan, R., 2009. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. *Frontiers in Chemistry*, 4 (3), 259–264.
- Choudalakis, G., Gotsis, A. D., 2009. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 45, 967–984.

- Choi, M. H., Chung, I. J., Lee J. D., 2000. Morphology and curing behaviors of phenolic resin-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation. *Chemistry of Materials*, 12 (10), 2977–2983.
- Coelho, J. P., Abreu M. A., Pires M. C., 2000. High – speed laser welding of plastics films. *Optics and Lasers in Engineering*, 34, 385-395.
- Cox, H., Dearlove, T., Rodgers, W., Verbrugge, M., Wang, C. S., 2004. Nanocomposite systems for automotive applications. 4th World Congress in Nanocomposites, EMC. San Francisco, 1–3 September 2004.
- Da Paz, R. A., Leite, A. M. D., Araújo, E. M., Medeiros, V. N., De Melo, T. J. A., Pessan, L. A., 2016. Mechanical and thermomechanical properties of polyamide 6/Brazilian organoclay nanocomposites. *Polímeros*, 26, 52–60.
- De Paiva, L. B., Morales, A. R., Valenzuela, F. R., 2008. Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
- Das, C. K., Rajasekar, R., Friedrich, S., Gehde, M., 2011. Effect of nanoclay on vibration welding of LLDPE nanocomposites in presence and absence of compatibiliser. *Science and Technology of Welding and Joining*, 16 (2), 199–203.
- De Rossi, D., Osada, Y., Yamauchi, A., Kajiwara, K., 1991. *Polymer gels: fundamentals and biomedical application*. Plenum Press,

London (United Kingdom) and New York (U.S.A), 345.

- Díaz, I., Landa, A. R., Otero–Díaz, L. C., 2003. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 11: microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). Editado por Faraldos, M. y Goberna, C. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid (España).
- Doval–Montoya, M., 1990. Bentonitas. En: Recursos minerales de España. Coordina: García–Guinea J y Martínez–Frías, J. Textos Universitarios (CSIC), 15, 45–69. Madrid (España).
- Drumright, R. E., Gruber, P. R., Henton, D. E., 2000. Polylactic acid technology. *Advanced Materials*, 12 (23), 1841–1846.
- Edser, C., 2002. Auto applications of drive commercialization of nanocomposites. *Plastic Additives Compounding*, 4, 30–33.
- Esposito, C., Gervaso, F., Scalera, F., Montagna, F., Sannino, A., Maffezzoli, A., 2016. The feasibility of printing polylactic acid–nanohydroxyapatite composites using a low-cost fused deposition modeling 3D printer. *Journal of Applied Polymers Science*, 134 (13), 44656–44666.
- Feldman, A. Y., Wachtel, E., Vaughan, G. B. M., Weinberg, A., Marom, G., 2006. The Brill transition in transcrystalline nylon-66. *Macromolecules*, 39, 4455–4459.
- Fernández–Barranco, C., 2015. Caracterización de nanocomposites poliamida 66/sepiolita y comportamiento tras la degradación (Tesis).

Universidad de Jaén, Jaén (España).

- Fernández–Barranco, C. Koziol, A. E., Drewniak, M., Yebra–Rodríguez, A., 2018. Structural characterization of sepiolite/polyamide 6,6 nanocomposites by means of static and dynamic thermal methods. *Apply Clay Science*, 153, 154–160.
- Fernández–Barranco, C., Yebra–Rodríguez, A., La Rubia García, M. D., Navas–Martos, F. J., Álvarez–Lloret P., 2015. Mechanical and crystallographic properties of injection–molded polyamide 66/sepiolite nanocomposites with different clay loading. *Polymer Composites*, 36 (12), 2326–2333.
- Fu, X., Qutubuddin, S., 2000. Synthesis of polystyrene–clay nanocomposites. *Material Letters*, 42, 12–15.
- Fukushima, K., Tabuani, D., Camino, G., 2012. Poly (lactic acid)/clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1790–1795.
- Galán, E., 1996. Properties and applications of palygorskite–sepiolite clays. *Clay Minerals*, 31, 443–453.
- Galán–Huertos E., 1990a. Arcillas. Recursos minerales de España. Coordina: García-Guinea J y Martínez-Frías, J. Textos Universitarios (CSIC). Madrid (España).
- Galán-Huertos, E., 1990b. Palygorskita y sepiolita. Recursos minerales de España. Coordina: García–Guinea J y Martínez–Frías, J.

Textos Universitarios (CSIC), Madrid (España).

- García-López, D., Fernández, J. C., Santarén, J., Pastor, J. M., 2010. Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 70 (10), 1429–1436.
- García-López, D., Fernández, J. F., Merino, J. C., Pastor, J. M., 2013. Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 45 (1), 459–465.
- Garlotta, D., 2001. A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9 (2), 63–84.
- González-Pradas, E., Valverde-García, A., Villafranca-Sánchez, M., 1990. Removal of aromatic amines from aqueous solution by activated sepiolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 47 (1), 15–22.
- Grim, R. E., 1968. *Clay mineralogy*, Editorial McGraw Hill, New York (U.S.A.).
- Gao, F., 2004. Clay/polymer composites: the story. *Materials Today*, 7 (11), 50–55.
- Gao, X., Lee, J., Widya, T., Macosko, C., 2005. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer*, 46, 775–783.

- García–Casas, M. J., Corrales, T., Peinado, C. Nanocomposites poliméricos, 2002. XVI Jornadas de Materiales Compuestos/Plásticos Reforzados. Centro Español de Plásticos, Barcelona (España).
- García–López, D., Fernández, J. F., Merino, J. C., Pastor, J. M., 2013. Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites. *Composites Part B, Engineering*, 45 (1), 459–465.
- García–López, D., Fernández, J. F., Merino, J. C., Santarén, J., Pasto, J. M., 2010. Review: effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 70, 1429–1436.
- García–Romero, E., Suárez–Barrios, M., 2012. Sepiolita–palygorskita: un ejemplo de cristalización no clásica. *Macla*, 16, 96–97.
- Gilman, J. W., Kashiwagi, T., Lichtenhan, J. D., 1997. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach. *SAMPE Journal*, 33, 40–46.
- Gilman, J. W., 1999. Flammability and thermal stability studies of polymer layered–silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15, 31–49.
- Gómez–Antón, R. y Gil–Bercero, J. R., 1997. Los plásticos y el tratamiento de sus residuos. UNED, Madrid (España).

- Gonçalves, J., dos Santos, J. F., Canto, L. B., Amancio-Filho, S. T., 2015. Friction spot welding of carbon fiber-reinforced polyamide 66 laminate. *Materials Letters*, 159, 506–509.
- Grigoryants, A. G, Shiganov, J. H., Misyurov, A. I., 2006. Technological processes of laser treatment. Bauman Moscow State Technical University, Moscow (Russia).
- Guggenheim, S., Martin, R. T., 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. *Clay Minerals*, 30, 257–259.
- Hackman, I., Hollaway, L., 2006. Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering. *Composites Part A – Applied Science and Manufacturing*, 37, 1161–1170.
- Hasanzadeh, R., Azdast, T., Doniavi, A., Babazadeh, S., Lee, R.E., Daryadel, M., Shishavan, S. M., 2017. Welding properties of polymeric nanocomposite parts containing alumina nanoparticles in friction stir welding process. *International Journal of Engineering Transactions A: Basics*, 30 (1), 143–151
- Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A., 1998. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87–92.
- Hasegawa, N., Okamoto, H., Kato, M., Usuki, M., 2000. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on

- modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1918–1922.
- Hatzigrigoriou, N. B., Papaspyrides, C. D., 2011. Nanotechnology in plastic food–contact materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 3720–3739.
 - Herfurth, H., Ehlers, B., Heinemann, S., Haensch. D., 1999. New approaches in plastic welding with diode lasers. *Laser Materials Processing. ICALEO 99, Conference proceedings.*
 - Hong, H. C., Lee, Y. B., Bae, J. W., Jho, Y. J., Nam, B.U., Nam, G. J., 2005. Tensile and flammability properties of polypropylene–based RTPO/clay nanocomposites for cable insulating material. *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2375–2381.
 - Horta, A., 1991. *Macromoléculas. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED). Madrid (España).*
 - Horta, A., Lorrente, M. A., 1991. *Técnicas de caracterización de polímeros. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED). Madrid (España).*
 - Hosseinaabadi, H. G., Khederlou, K., Payandehpeyman, J., Bagheri, R., 2016. On variations of the interphase thickness and the slope of strengthening by clay addition in exfoliated polymer-clay nanocomposites. *Polymer*, 90, 302–308.
 - Huang, X., Lewis, S., Brittain, W .J., Vaia, R. A., 2000. Synthesis of polycarbonate–layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers.

Macromolecules, 33 (6), 2000–2004.

- Jaeschke, P., Herzog, D., Haferkamp, H., Peters, C., Herrmann, A. S., 2010. Laser transmission welding of high performance polymers and reinforced composites – a fundamental study. *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 29 (20), 3083–3094.
- Jafrey, D. D., Panneerselvam, K., 2016. Study on tensile strength, impact strength and analytical model for heat generation in friction vibration joining of polymeric nanocomposite joints. *Polymer Engineering & Science*, 57 (5), 495–504.
- Jones, B. F., Galan, E., 1988. Sepiolite and palygorskite.. Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas). *Reviews in Mineralogy*, 19, 631–674.
- Jones, I. A., Rudlin, J., 2006. Process monitoring methods in laser welding of plastics. *Joining Plastics 2006, Conference proceedings*.
- Jones, I. A., Taylor, N. S., 1994. High speed welding of plastics using lasers. *ANTEC 1994, Conference proceedings, Society of Plastics Engineers*.
- Jones, I. A., Taylor, N. S., Sallavanti, R, Griffiths J., 2000. Use of infrared dyes for transmission laser welding of plastics. *ANTEC 2000, Conference proceedings, Society of Plastics Engineers*.
- Joshi, M., Thakare, V., Pal, S. K., 2005. Polymer clay nanocomposites for coated textile applications: a perspective. *Man-Made Textile India*, 48, 448–455.

- Junior, W. S., Handge, U. A., dos Santos, J. F., Abetz, V., Amancio-Filho, S. T., 2014. Feasibility study of friction spot welding of dissimilar single-lap joint between poly(methyl methacrylate) and poly(methyl methacrylate)-SiO₂ nanocomposite. *Materials and Design*, 64, 246–250.
- Kawasumi, M., 2003. The discovery of polymer-clay hybrids. Toyota Central Research and Development Laboratories, Incorporated, Ngakute, Aich, 480–1192.
- Kang, X., He, S., Zhu, C., Liyun, L. W., Guo, J., 2005. Studies on crystallization behaviors and crystal morphology of polyamide 66/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 756–763.
- Kang, S., Pinault, M., Pfefferle, L. D., Elimelech, M., 2007. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. *Langmuir*, 23, 8670–8673.
- Kagan, V., Bray, R., Chambers, A., 2003. Forward to better understanding of optical characterization and development of colored polyamides for the infra-red/laser welding: part I—efficiency of polyamides for infra-red welding. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 22 (6), 533–547.
- Kagan, V. A., Kocheny, S. A., Macur, J. E., 2005. Moisture effects on the mechanical performance of laser-welded polyamide. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24 (11), 1213–1223.

- Ke, Y. C., Stroeve, P., 2005. Polymer-layered silicate and silica nanocomposites. Editorial Elsevier, Amsterdam (The Netherlands).
- Kohan, M. I., 1973. Nylon plastics. Editorial John Wiley & Sons New York (U.S.A.).
- Kohan, M. I., 1995. Nylon plastics handbook. Hanser Publishers, Cincinnati (U.S.A.).
- Kojima, Y., Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., 1993. Gas permeabilities in rubber-clay hybrid. *Journal of Material Science Letters*, 12, 889–890.
- Konishi, Y., Cakmak, M., 2006. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites. *Polymer*, 47 (15), 5371–5391.
- Kurauchi, T., Okada, A., Nomura, T., Nishio, T., Saegusa, S., Deguchi, R., 1991. Nylon 6-clay hybrid – synthesis, properties and application to automotive timing belt cover. *SAE Technical Paper Ser*, 910584.
- Kurosaki, Y., Matayoshi, T., Sato, K., 2003. Overlap welding of thermoplastic parts without causing surface damage by using a CO₂ laser. ANTEC 2003, Conference proceedings, Society of Plastics Engineers.
- Lazarević, S., Radovanović, Ž., Veljović, D., Onjia, A., Janačković D., Petrović, R., 2009. Characterization of sepiolite by inverse gas chromatography at infinite and finite surface coverage. *Applied Clay*

Science, 43, 41–48.

- LeBaron, P. C., Wang, Z., Pinnavaia, T. J., 1999. Polymer–layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15, 11–29.
- LeBaron, P. C., Pinnavaia, T. J., 2001. Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer. *Chemistry of Materials*, 13 (10), 3760-3765.
- Leboeuf, M., Ghamri, N., Brulé, B., Coupez, T., Vergnes, B., 2008. Influence of mixing conditions on rheological behavior and electrical conductivity of polyamides filled with carbon black. *Rheologica Acta*, 47 (2), 201–212.
- Leboeuf, M., Peiti, C., Brulé, B., Ghamri, N., Vergnes, B., 2010. Correlation between rheological and electrical properties of polyamides filled with carbon black. *Rheologica Acta*, 49 (8), 855–863.
- Lin, L., Suksut, B., Schlarb, A. K., 2015. Process–structure–property relationships in semicrystalline polymer-based nanocomposites. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*, 59, 279–298.
- Llorente, M. A., Horta, A., 1991. Técnicas de caracterización de polímeros. UNED.
- López, A., Márquez, C., 2003. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 4: espectroscopía infrarroja (IR) (Editores: Faraldos, M. y Goberna, C.). Consejo Superior de Investigaciones

Científicas (CSIC), Madrid (España).

- Liu, H., Chen, G., Jiang, H., Guo, D., Yan, Z., Wu, X., Wang, X., Li, P., 2016. Performance and mechanism of laser transmission joining between glass fiber–reinforced PA66 and PC. *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (9), 43068–43075.
- Liu, H. X., Yan, Z., Li, P., Wang, X., 2014. Prediction of molten area in laser transmission welding of thermoplastic polymers. *Science and Technology of Welding and Joining*, 9 (6), 487–492.
- Liu, P., 2007. Polymer modified clay minerals: a review. *Applied Clay Science*, 38, 64–76.
- Liu, X., Wu, Q., 2002. Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation. *Macromolecular materials and engineering*, 287, 180–186.
- Lunt, J., 1998. Large–scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1–3, 145–152.
- Lunt, J., Shafer, A. L., 2000. Polylactic acid polymers from com. applications in the textiles industry. *Journal of Industrial Textiles*, 29 (3), 191–205.
- Maiti, P., Okamoto, M., 2003. Crystallization controlled by silicate surfaces in nylon 6–clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, 440–445.

- Mascarós, S. M., 2003. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 10: difracción de rayos X. Editado por Faraldos, M. y Goberna, C. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid (España).
- Mert, M., Yilmazer, U., 2008. Processing and properties of modified polyamide 66–organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3890–3900.
- Metha, R. H., 1999. Physical constants of various polyamides: polyamide 6, polyamide 6.6, polyamide 6.10 and polyamide 12, in: Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A. (Eds.). *Polymer handbook*. John Wiley & Sons, New York (U.S.A.), 121–133.
- Midttømme, K., Roaldset, E., Aagaard, P., 1998. Thermal conductivity of selected claystones and mudstones from England. *Clay Minerals*, 33, 131–145.
- Mohammadian–Gezaz, S, Ghasemi, I., Oromiehie, A., 2009. Preparation of anionic polymerized polyamide 6 using internal mixer: The effect of styrene maleic anhydride as a macroactivator. *Polymer Testing* 28, 534 – 542.
- Mohd–Zaini, N. A., Ismail, H., Rusli, A., 2017. A short review on sepiolite filled polymer nanocomposites. *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, 56 (15), 1–15 (and references therein)
- Morgan, A. B., Gilman, J. W., 2003. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x–ray diffraction: a comparative study. *Journal of*

Applied Polymer Science, 87, 1329–1338.

- Moskvitin, G. V., Polyakov A. N., Birger E. M., 2013. Laser welding of plastics (review). *Welding International*, 27 (9), 725–734.
- Müller, K., Bugnicourt, E., Latorre, M., Jorda, M., Echegoyen Sanz, Y., Lagaron, J. M., Miesbauer, O., Bianchin A., Hankin, S., Bölz, U., Pérez, G., Jesdinszki, M., Lindner, M., Scheuerer, Z., Castelló, S., Schmid, M., 2017. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. *Nanomaterials*, 7 (4), 74.
- Murthy, N. S., 2006. Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, 1763–1782.
- Nagarajan, V., Mohanty, A. K., Misra, M., 2016. Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: focus on toughness and heat resistance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (6), 2899–2916.
- Nakhaei, M. R., Mostafa-Arab, N. B., Naderi, G., 2013. Application of response surface methodology for weld strength prediction in laser welding of polypropylene/clay nanocomposite. *Iranian Polymer Journal*, 22 (5), 351–360.
- Njuguna, J., Mouti, Z., Westwood, K., 2015. Toughening mechanisms for glass fiber–reinforced polyamide composites. *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*,

11, 211–232.

- Okada, A., Usuki, A., 1995. The chemistry of polymer–clay hybrids. *Materials Science and Engineering*, C3, 109–115.
- Okada, A., Usuki, A., 2006. Twenty years of polymer–clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449–1476.
- Okada, A., Kawasumi, M., Kurauchi, T., 1987. Synthesis and characterization of a nylon 6–clay hybrid. *Polymer Preprints*, 28, 447–448.
- Osman, M.A., Mittal, V., Morbidelli, M., Suter, U. W., 2004. Epoxy-layered silicate nanocomposites and their gas permeation properties. *Macromolecules*, 37 (19), 7250–7257.
- Okamoto, M., Morita, S., Taguchi, H., HoonKima, Y., Kotaka, T., Tateyama, H., 2000. Polymer communication synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer*, 41, 3887–3890.
- Pang, X., Zhuang, X., Tang, Z., Chen, X., 2010. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization. *Biotechnology Journal*, 5 (11), 1125–1136.
- Park, S. J., Seo, D. I., Lee, J. R., 2002. Surface modification on montmorillonite on surface acid–based characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites. *Journal of Colloids*

Interface Science, 251, 490–497.

- Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119–1198.
- Pinnavaia, T. J., Beall, G. W., 2000. *Polymer-clay nanocomposites*. Editorial John Wiley & Sons Ltd, Chichester (United Kingdom)
- Postek, M. T., Vladár, A. E., 2008. *Handbook of charged particle optics*. Capítulo 9: scanning electron microscope. Editado por Jon Orloff. CRC Press. Boca Ratón (U.S.A).
- Rao, Y., Pochan, J. M., 2007. Mechanics of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecules*, 40, 290–296.
- Ray S.S., Okamoto M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28 (11), 1539–1641.
- Reichelt, R., 2007. *Science of microscopy*. Capítulo 3: scanning electron microscopy. Editado por Hawkes, W. y Spence, J. C. H. Springer. New York (U.S.A.).
- Reinhold, M., 2004. The use of lasers with technical polymers. *Laser Processing of Polymer-Based Materials*. AILU Conference.
- Rhim, J. W., Park, H. M., Ha, C. S., 2013. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38, 1629–1652.

- Riba, J. R., Cailloux, J., Cantero, R., Canals, T., Maspoch, M. L., 2018. Multivariable methods applied to FTIR: a powerful technique to highlight architectural changes in poly(lactic acid). *Polymer Testing*, 65, 264–269.
- Rodríguez–Navarro, A., 2007. Registering pole figures using X-ray single-crystal diffractometer equipped with an area detector. *Journal of Applied Crystallography*, 40, 631–634.
- Rodríguez–Navarro, A., 2006. XRD2DScan: new software for polycrystalline materials characterization using two–dimensional x–ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 39 (6), 905–909.
- Ruiz–Hitzky, E., 1988. Génie cristalline dans les solides organo minéraux. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 161, 433–452.
- Ruiz–Hitzky, E., 2003. Functionalizing inorganic solids: towards organic-inorganic nanostructured materials for intelligent and bio–inspired systems. *The Chemical Records*, 3, 88–100.
- Ruiz–Hitzky, E., 2004. Organic-inorganic materials: from intercalations to devices. In: Gómez–Romero, P., Sánchez, C. (Eds.), *Functional Hybrid Materials*, Chapter 2. Wiley-VCH, Weinheim (Germany), 15–49.
- Ruiz–Hitzky, E., Meerbeek, A., 2006. Clay Mineral-and organoclay-polymer nanocomposites. *Handbook of Clay Science*, Editorial Elsevier, Amsterdam (The Netherlands), 583–621.

- Russek, U. A., Palmen, A., Staub, H., Pöhler, J., Wenzlau C., Otto, G., Poggel M., Koeppe, A., Kind, H., 2003. Laser beam welding of thermoplastics. Proceedings of the LASE 2003, Conference 4977B, Laser-Based Packaging in Microelectronics and Photonics, 458–472, San Jose, CA, USA, 2003.
- Sánchez–Solís, A., Ibarra–Romero, I., Estrada, M. R., Calderas, F., Manero, O., 2004. Mechanical and rheological studies on polyethylene terphthalate-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 44, 1094–1102.
- Schrader, B., 1995. Infrared and raman spectroscopy. *Methods and Applications*. VHC, Weinheim (Germany).
- Shishan, W., Dingjung, J., Xiaodong, O., Fen, W., Jian, S., 2004. The structure and properties of PA6/MMT nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer Engineering and Science*, 44, 2070–2074.
- Singh, R., Kumar, R., Feo, L., Fraternali, F., 2016. Friction welding of dissimilar plastic/polymer materials with metal powder reinforcement for engineering applications. *Composites Part B*, 101, 77–86.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M., 2008. Biodegradable polymer for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19 (12), 634–643.
- Song, L., Hu, Y., He, Q., You, F., 2008 Study on crystallization, thermal and flame retardant properties of nylon 66/organoclay

- composites by in situ polymerization. *Journal of Fire Sciences*, 26, 475–492.
- Steen, W. M., Mazumder, J., 2010. *Laser material processing*. Editorial Springer, London (United Kingdom).
 - Tartaglione, G., Tabuani, D., Camino, G., 2008. Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 107, 161–168.
 - Tolle, T. B., Anderson, D. P., 2002. Morphology development in layered silicate thermoset nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 62, 1033–1041.
 - Troughton, M., 2008. *Handbook of plastics joining: a practical guide*. William Andrew, Norwich, New York (USA).
 - Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993. Synthesis of nylon 6–clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8, 1179–1184.
 - Vasanthan, N., 2012. Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and Fourier transform infrared (FT–IR) spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 89, 387–390.
 - Vasanthan, N., Murthy, N. S., Bray, R. G., 1998. Investigation of Brill transition in nylon6 and nylon 6,6 by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, 31, 8433–8435.
 - Vaia, R. A., Ishii, H., Giannelis, E. P., 1993. Synthesis and

properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of Materials*, 5, 1694–1696.

- Virgil, M. R., Pastoriza, A., Fernández de Piérola, I., 2002. Los plásticos como materiales de construcción, Colección Educación Permanente. UNED, Madrid (España).
- Visco, A. M., Brancato, V., Torrisi, L., Cutroneo, M., 2014. Employment of carbon nanomaterials for welding polyethylene joints with a Nd:YAG laser. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19, 489–499.
- Volkov, S. S., Chernyak, B. Y., 1987. Welding of plastics. *Khimiya*, Moscow (Russia), 168.
- Wan, C., Qiao, S., Zhang, Y., Zhang, Y., 2002. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC–clay nanocomposites. *Polymer Testing*, 22, (4), 453–461.
- Wen, J., 2007. Heat capacities of polymers. En: *Physical Properties of Polymers Handbook*. Editor James E. Mark; Springer Science+Business Media, New York (USA), 145–154.
- Wippo, V., Winter, Y., Jaeschke, P., Suttman, O., Overmeyer, L., 2016. The influence of the laser welding processes on the weld seam quality of thermoplastic composites with high moisture content. *Physics Procedia*, 83, 1064–1072.
- Wu, Y. P., Zhang, L. Q., Wang, Y. Q., Liang, Y., Yu, D. S., 2001.

Structure of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber (CNBR)–clay nanocomposites by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (11), 2842–2848.

- Xiao, L., Green, A. N., Haque, S. A., Mills, A., Durrant, J. R., 2004. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposites films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry* 162, 253–259.
- Xie, S., Zhang, S., Liu, H., Chen, G., Feng, M., Qin, H., Wang, F., Yang, M., 2005. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46, 5417–5427.
- Yao, H., Zhu, J., Morgan, A. B., Wilkie, C. A., 2002. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 42, 1808–1814.
- Yano, K., Usuki, K., Okada A., Kurauch, A. T., 1991. Polyimide composite material and process for producing the same. US Patent No. 5, 164, 46.
- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., 1997. Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid films. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemical*, 35, 2289–2294.
- Yebra-Rodríguez, A., 2000. Influencia de la mineralogía, quimismo y textura en las aplicaciones básicas industriales de la sepiolita. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (España).

- Yebra–Rodríguez, A., Alvarez–Lloret, P., Cardell, C., Rodríguez–Navarro, A. B., 2009a. Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide–6/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 43, 91–97.
- Yebra–Rodríguez, A., Alvarez–Lloret, P., Rodríguez–Navarro, A. B., Martín–Ramos, J. D., Cardell, C., 2009b. Thermo–XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonite nanocomposites. *Materials Letters*, 63, 1159–1161.
- Yebra–Rodríguez, A., Alvarez–Lloret, P., Yebra, A., Cardell, C., Rodríguez–Navarro, A. B., 2011. Influence of processing conditions on the optical and crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide–6/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 51, 414-418.
- Yebra–Rodríguez, A., Fernández–Barranco, C., La Rubia, M. D., Yebra, A., Rodríguez–Navarro, A. B., Jiménez–Millán, J., 2014. Thermooxidative degradation of injection moulded sepiolite/polyamide 66 nanocomposites. *Mineralogical Magazine*, 296, 78 (5), 1227–1239.
- Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q., Paul, D. R., 2005. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1574–1592.
- Zhang, G., Shichi, T., Takagi, K., 2003. PET–clay hybrids with improved tensile strength. *Material Letters*, 57 (12), 1858–1862.

- Zhang, J., Jiang, D.D., Wilkie, A., 2006. Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically–modified clay. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 298–304.
- Zhu, J., Uhl, F. M., Morgan, A., Wilkie, C. A., 2001. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chemistry of Materials*, 13 (12), 4649-4654.

8.2 NORMATIVA

- ISO 4578:1997. Adhesives. Determination of peel resistance of high-strength adhesive bonds. Floating-roller method.
- ISO 15107:1998. Adhesives. Determination of cleavage strength of bonded joints.
- UNE-EN ISO 75-1:2005. Plásticos. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 1: Método general de ensayo.
- UNE-EN ISO 75-2:2005. Plásticos. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 2: Plásticos y ebonita.
- UNE-EN ISO 75-3:2005. Plásticos. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 3: Laminados termoestables de alta resistencia y plásticos reforzados con fibra larga.
- UNE-EN ISO 179-1:2011. Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado.
- UNE-EN ISO 179-1:2000/A1:2005. Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado.
- UNE-EN ISO 306:2005. Plásticos. Determinación de temperatura de reblandecimiento Vicat (VST).
- UNE-EN ISO 527-1:1996. Plásticos. Determinación de propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales.

- UNE–EN ISO 527–1:2012. Plásticos. Determinación de propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales.
- UNE–EN ISO 527–2:1997. Plásticos. Determinación de propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.
- UNE–EN ISO 527–2:2012. Plásticos. Determinación de propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.
- UNE–EN ISO 1133–1:2011. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y en volumen (MVR). Parte 1: Método normalizado.
- UNE–EN ISO 1465:2009. Adhesivos. Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados.
- UNE–EN ISO 8510–2:2006. Adhesivos. Ensayo de pelado para una unión encolada de adherente flexible sobre rígido. Parte 2: pelado a 180°.
- UNE–EN ISO 10447:2015. Soldeo por resistencia. Ensayo de uniones soldadas. Ensayo de pelado y de cincelado en soldaduras por resistencia por puntos y por protuberancias.

8.3 WEBGRAFÍA

- www.european-bioplastics.org
- www.sks-bottle.com
- <https://store.bq.com>
- <http://www.laserplasticwelding.com/>
- <http://www.lpkf.es/>
- <http://nanowerk.com/>
- <https://www.twi-global.com/>

ANEXO

