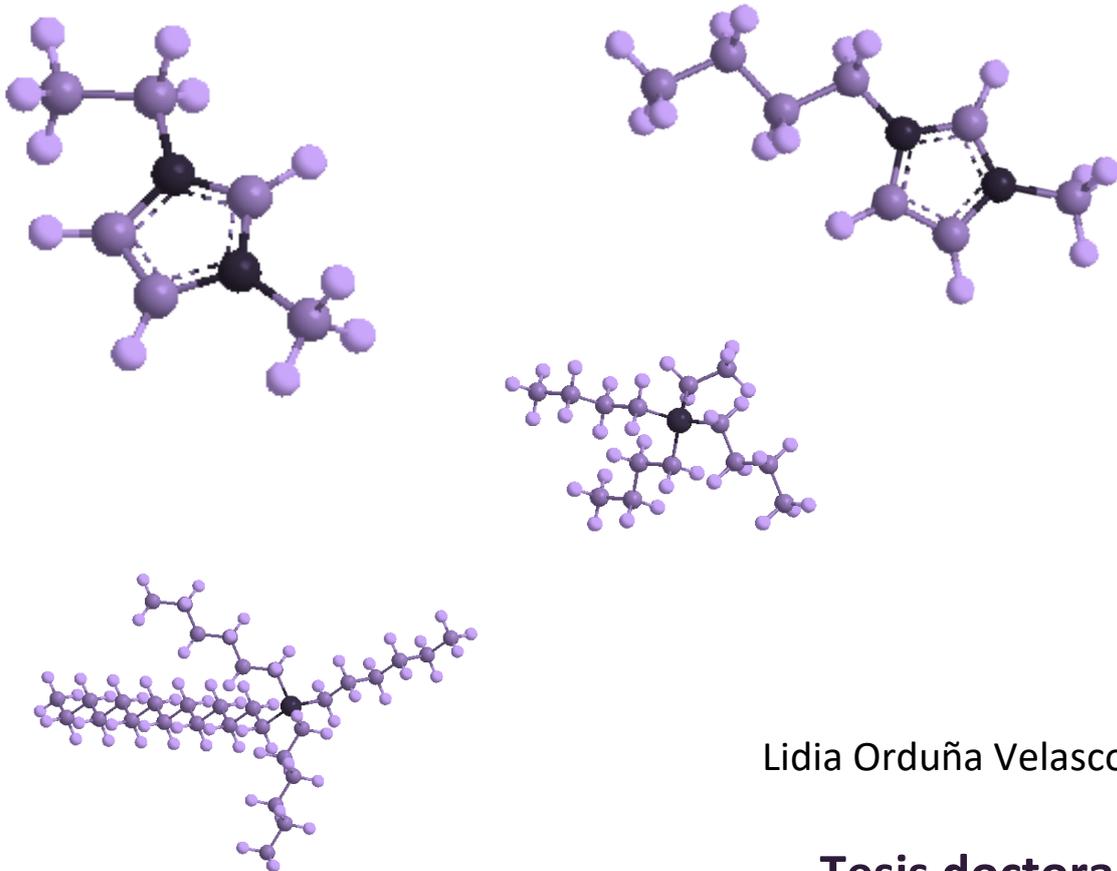


# Empleo de líquidos iónicos para la mejora de la sostenibilidad y propiedades de sistemas basados en resinas epoxi y en PLA

---



Lidia Orduña Velasco

**Tesis doctoral**

Donostia-San Sebastián, 2022



eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

# Empleo de líquidos iónicos para la mejora de la sostenibilidad y propiedades de sistemas basados en resinas epoxi y en PLA

Lidia Orduña Velasco

Tesis doctoral

Facultad de Química

Departamento de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología

Donostia-San Sebastián, 2022



## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer en primer lugar a mis directores Gonzalo Guerrica-Echevarría y Nora Aranburu por toda la ayuda, apoyo, disposición y confianza prestada durante estos años. Asimismo, y aunque solo pudimos coincidir durante 3 meses, hago extensivo mi agradecimiento a Iñaki Eguiazábal.

Agradezco a Pedro por su dedicación, sus conocimientos y por haber estado siempre dispuesto a ayudarme. Asimismo, a Mikel por su ayuda. Quiero agradecer también a Itxaso Calafel por sus consejos y su total disposición.

Gracias a mis compañeros de laboratorio, Nora, Itziar, Ainhoa y Enrique por contribuir a un excelente clima de trabajo y estar siempre dispuestos a ayudarme. Gracias a ellos, estos duros años no lo han sido tanto. A Enrique por estar dispuesto a ayudar y aportar ideas. A Nora e Itziar por toda la ayuda prestada, su amabilidad, paciencia y por enseñarme a dar martillazos. Agradezco especialmente a Ainhoa, por su ayuda, apoyo y cariño en los buenos y en los peores momentos. Asimismo, también quiero agradecer a Iñaki por su apoyo.

También quiero agradecer a Iker, que, a pesar de ser de otro laboratorio, para mí ha sido un compañero más, el cual siempre ha estado dispuesto a ayudarme y con el que he compartido muchos quebraderos de cabeza epoxídicos.

Agradezco a los muchos estudiantes de TFG y TFM que han pasado por el laboratorio y han contribuido al buen clima general. Quiero agradecer específicamente a Ion Isasti, Xabier Martínez, Nerea Alegre y Xabier Arostegi ya que con sus respectivos trabajos han contribuido al desarrollo de esta Tesis.

A todas las señoras de la limpieza de la facultad ya que sin ellas nuestro trabajo no se podría llevar a cabo. A Sara, Mamen y especialmente a Mari Carmen que son las que más tiempo han estado por ensayos y han tenido la paciencia de ayudarme a limpiar muchos de los desastres pringosos de las resinas epoxi y las típicas inundaciones de ensayos. A Mari Carmen por los agradables ratos de conversación y los ánimos recibidos.

Del mismo modo, agradezco el apoyo técnico y humano de los SGIker de la UPV/EHU, especialmente a Ana y Maite del servicio de microscopía. Además, a Maite Arruti por hacerla cargar tantas veces con el tanque de nitrógeno. También a Agurtzane Múgica y Eider Matxinandiarena por su ayuda con el análisis termogravimétrico. A Miren Ostra, responsable del programa de doctorado, por su amabilidad, disponibilidad y por todos los problemas y dudas que me ha resuelto. También a Onintza Pescador por su disponibilidad y amabilidad gestionando las múltiples facturas. A los y las conserjes de la facultad por su amabilidad y simpatía. Asimismo, a la empresa Cytec Inc, que me envió dos muestras gratuitas de líquido iónico.

Quiero agradecer especialmente a las compañeras de inorgánica, Itxaso y Naroa, con las que he compartido tantos cafés, consejos, charlas y porque siempre han sido un respaldo moral para mí. Del mismo modo, agradezco también a Leire por su apoyo.

A mis compañeros y amigos de la carrera Sandra y Aitor por su interés y por acordarse siempre de mí y animarme en este proceso.

A mis profesores de inglés Conor y Diego por haberme ayudado siempre que he necesitado la supervisión de algún texto, porque sus clases de inglés han conseguido ser un pequeño escape y porque incluso han intentado aportar ideas que me pudiesen ayudar con el moldeo de las resinas. A Conor por su apoyo y confianza en mi tesis casi más que nadie. Asimismo, también quiero agradecer a los diferentes compañeros que he tenido durante todos estos años, especialmente a Maite, Valentina, Sara, Gorka y Pedro.

A mis amigas por haberme apoyado siempre, por preocuparse por mí, animarme y por estar siempre en lo bueno y en lo malo.

Por último, y más importante, a mi familia por su ayuda y su cariño incondicional.





# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS</b>	<b>21</b>
<b>CAPÍTULO 3: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Líquidos iónicos</b>	<b>27</b>
3.1.1. Líquidos iónicos como agentes de curado	28
3.1.2. Líquidos iónicos como agentes dispersantes	29
3.1.3. Líquidos iónicos como agentes plastificantes	32
3.1.4. Líquidos iónicos como agentes compatibilizantes	32
<b>3.2. Resinas epoxi</b>	<b>33</b>
3.2.1. Curado con líquidos iónicos	35
3.2.2. Nanocompuestos y líquidos iónicos	49
<b>3.3. PLA</b>	<b>55</b>
3.3.1. Plastificación con líquidos iónicos	61
3.3.2. Mezclas y líquidos iónicos	62
3.3.3. Nanocompuestos y líquidos iónicos	63
<b>CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>69</b>
<b>4.1. Materiales</b>	<b>69</b>
4.1.1. Líquidos iónicos	69
4.1.2. Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)	72
4.1.3. Aminas	73
4.1.4. Polilactida (PLA)	75
4.1.5. Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)	76
4.1.6. Nanotubos de carbono	77
<b>4.2. Preparación de muestras</b>	<b>78</b>
4.2.1. Acondicionamiento del material	78

4.2.2. Preparación de muestras de los sistemas basados en resina epoxi	79
4.2.3. Preparación de muestras de los sistemas basados en PLA	81
<b>4.3. Técnicas de caracterización</b>	<b>83</b>
4.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	83
4.3.2. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA)	86
4.3.3. Ensayos de flexión	87
4.3.4. Ensayos de tracción	88
4.3.5. Ensayos de resistencia a la adhesión (lap shear strength)	89
4.3.6. Ensayos de impacto	90
4.3.7. Medidas de conductividad eléctrica	91
4.3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	92
4.3.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	92
4.3.10. Análisis termogravimétrico (TGA)	93
<b>CAPÍTULO 5: CURADO DE RESINA EPOXI CON LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>97</b>
<b>5.1. Introducción</b>	<b>97</b>
<b>5.2. Propiedades térmicas</b>	<b>97</b>
<b>5.3. Propiedades mecánicas</b>	<b>109</b>
<b>5.4. Propiedades adhesivas</b>	<b>113</b>
<b>5.5. Conclusiones</b>	<b>117</b>
<b>CAPÍTULO 6: MEZCLAS RESINA EPOXI/PCL CON LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>121</b>
<b>6.1. Introducción</b>	<b>121</b>
<b>6.2. Estructura de fases</b>	<b>121</b>
<b>6.3. Morfología</b>	<b>125</b>
<b>6.4. Propiedades mecánicas</b>	<b>127</b>
<b>6.5. Propiedades adhesivas</b>	<b>132</b>

---

<b>6.6. Conclusiones</b>	<b>135</b>
<b>CAPÍTULO 7: NANOCOMPUESTOS RESINA EPOXI/CNT CON LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>139</b>
<b>7.1. Introducción</b>	<b>139</b>
<b>7.2. Propiedades térmicas</b>	<b>139</b>
<b>7.3. Nanoestructura</b>	<b>143</b>
<b>7.4. Propiedades mecánicas</b>	<b>146</b>
<b>7.5. Propiedades adhesivas</b>	<b>153</b>
<b>7.6. Propiedades eléctricas</b>	<b>155</b>
<b>7.7. Conclusiones</b>	<b>158</b>
<b>CAPÍTULO 8: NANOCOMPUESTOS RESINA EPOXI/PCL/CNT CON LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>163</b>
<b>8.1. Introducción</b>	<b>163</b>
<b>8.2. Estructura de fases</b>	<b>163</b>
<b>8.3. Morfología y nanoestructura</b>	<b>167</b>
<b>8.4. Propiedades mecánicas</b>	<b>172</b>
<b>8.5. Propiedades adhesivas</b>	<b>177</b>
<b>8.6. Propiedades eléctricas</b>	<b>179</b>
<b>8.7. Conclusiones</b>	<b>182</b>
<b>CAPÍTULO 9: SISTEMAS BASADOS EN PLA CON LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>185</b>
<b>9.1. Mezclas PLA/PCL con líquidos iónicos</b>	<b>186</b>
9.1.1. Estructura de fases	186
9.1.2. Morfología	192
9.1.3. Propiedades mecánicas	195

<b>9.2. Nanocompuestos basados en PLA con líquidos iónicos</b>	<b>198</b>
9.2.1. Estructura de fases	202
9.2.2. Morfología	205
9.2.3. Propiedades mecánicas	208
9.2.4. Propiedades eléctricas	213
<b>9.3. Conclusiones</b>	<b>215</b>
<b>CAPÍTULO 10: CONCLUSIONES</b>	<b>219</b>
<b>CAPÍTULO 11: BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>223</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>255</b>



# **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

---

---



# 1. INTRODUCCIÓN

Resulta casi imposible imaginarse la vida actual sin polímeros; ya que, tanto objetos cotidianos como materiales específicos en diferentes campos, tales como medicina, aeronáutica o automoción, están constituidos en parte, o incluso en su totalidad, por ellos. Sin embargo, los plásticos son actualmente objeto de mala prensa, especialmente debido a tres de los principales problemas de estos materiales: i) su origen petroquímico, ii) la toxicidad de los compuestos de partida para su síntesis y iii) la acumulación de residuos. Por lo tanto, debido al gran uso que se hace de los materiales poliméricos es indispensable el estudio de nuevos materiales medioambientalmente más sostenibles.

Para solucionar estos graves problemas, cada vez está más en auge la utilización de biopolímeros. Estos materiales provienen de fuentes renovables y/o son biodegradables, por lo que su utilización promueve la sostenibilidad. Además, es posible combinar varios de ellos en mezclas termoplásticas para crear materiales avanzados en los que se obtengan propiedades mejoradas.

Las resinas epoxi son materiales de altas prestaciones que se utilizan en un gran número de aplicaciones. Sin embargo, los sistemas tradicionales más habituales se sintetizan a partir del bisfenol A, se curan con endurecedores tóxicos y volátiles y no son biodegradables. Debido a ello, resulta esencial el estudio de sistemas epoxi más sostenibles con similares o mejores propiedades que los sistemas habitualmente utilizados. De hecho, como se puede observar en la Figura 1.1, el número de publicaciones sobre la mejora de la sostenibilidad de resinas epoxi crece cada año.

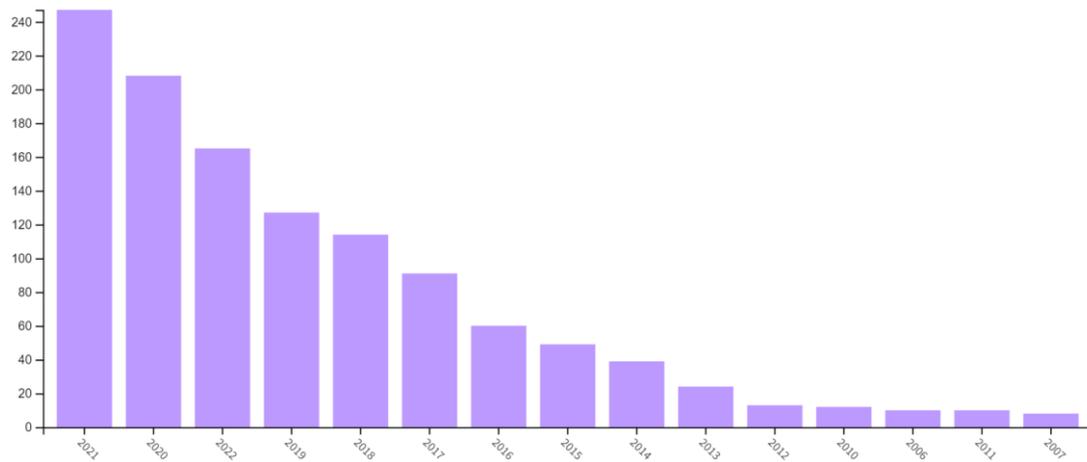


Figura 1.1. Número de publicaciones sobre sistemas epoxi más sostenibles. Web of Science (10/07/2022).

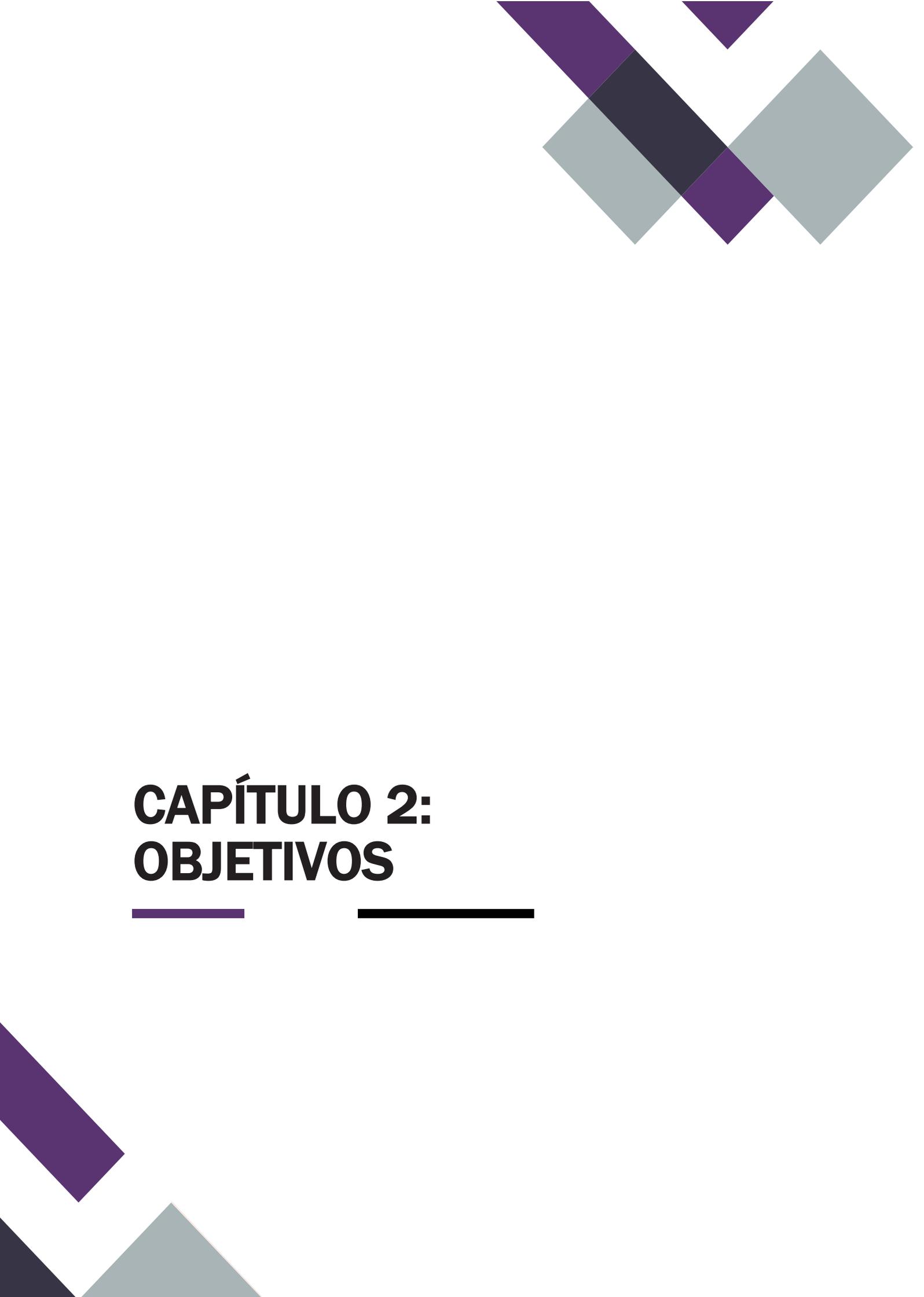
Respecto a los materiales termoplásticos, el poli(ácido láctico) o polilactida (PLA) es un polímero de origen renovable y biodegradable con excelentes propiedades mecánicas, por lo que también está siendo ampliamente estudiado. Este biopolímero tiene gran aplicación en el campo del embalaje, sustituyendo, y por lo tanto reduciendo, el uso de otros polímeros convencionales.

Una de las principales desventajas tanto de las resinas epoxi como del PLA es su gran fragilidad, por lo que es posible crear mezclas poliméricas para mejorar su tenacidad. Entre otros polímeros, uno de los más utilizados es la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). A pesar de ser de origen petroquímico, este polímero es biodegradable y biocompatible, por lo que mejora la sostenibilidad de los sistemas epoxi, mientras que la del PLA no se ve afectada.

Además de las mezclas poliméricas, las cuales nos permiten crear materiales prácticamente a medida con propiedades mejoradas, también es habitual la utilización de diferentes nanocargas. De entre las diferentes nanocargas, una de las más utilizadas son los nanotubos de carbono (CNT), los cuales pueden dotar de semiconductividad a los materiales poliméricos incluso a muy bajas concentraciones. Además, pueden mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros, consiguiendo materiales de altas prestaciones.

Por último, los líquidos iónicos (ILs) son sales con baja presión de vapor que, entre otras muchas aplicaciones, han demostrado ser capaces de actuar como agentes de curado de resinas epoxi, agentes compatibilizantes de mezclas termoplásticas y agentes dispersantes de nanocargas. Por lo tanto, su utilización en sistemas epoxi conlleva la sustitución de los agentes de curado volátiles por compuestos de baja presión de vapor. Además, debido a la mejora de la compatibilidad de las mezclas poliméricas y de la capacidad dispersante de nanocargas, permiten la obtención de materiales con propiedades mejoradas.





# **CAPÍTULO 2: OBJETIVOS**

---

---



## 2. OBJETIVOS

El eje principal de esta Tesis doctoral son los líquidos iónicos y su utilización en materiales poliméricos con propiedades mejoradas. Debido a las múltiples aplicaciones de estos compuestos, en esta Tesis se ha estudiado su uso tanto en sistemas termoestables como termoplásticos. En la Figura 2.1 se muestra el esquema experimental.

Por una parte, respecto a los sistemas termoestables, el objetivo principal es el empleo de líquidos iónicos como agentes de curado, sustituyendo a los tóxicos y volátiles agentes tradicionales y facilitando, por tanto, la creación de materiales más sostenibles. Además, con la utilización de los líquidos iónicos se pretende mejorar la compatibilización de mezclas poliméricas, así como mejorar la dispersión de nanocargas. Los objetivos específicos de este apartado se pueden concretar de la siguiente manera:

El objetivo del capítulo 5 es seleccionar los diferentes líquidos iónicos que son capaces de curar una resina epoxi de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) eficazmente, así como estudiar la influencia del tipo y concentración de IL en las propiedades térmicas, mecánicas y adhesivas. De esta manera, se pretende mejorar la sostenibilidad de las resinas epoxi sustituyendo las aminas volátiles por líquidos iónicos con baja presión de vapor, reduciendo además la cantidad de agente de curado a añadir.

Una vez seleccionados los líquidos iónicos, el objetivo del capítulo 6 es utilizar los ILs como agentes de curado de mezclas epoxi/PCL. Al igual que en el capítulo 5, una vez obtenidos los materiales, se han estudiado sus propiedades térmicas, mecánicas y adhesivas, así como su morfología.

Debido a que los ILs pueden actuar como agentes dispersantes, el objetivo del capítulo 7 es la obtención y caracterización de nanocompuestos epoxi/CNT semiconductores curados con ILs.

Por último, el objetivo del capítulo 8 es la obtención y caracterización de mezclas poliméricas en las que se aúnan las mejoras proporcionadas tanto por la adición de PCL

como de los CNT. De esta forma, se han preparado mezclas epoxi/PCL/CNT curadas con ILs.

Por otra parte, debido al posible empleo reportado en bibliografía de los ILs como agentes compatibilizantes de mezclas termoplásticas, así como de plastificantes y como se acaba de comentar, de agentes dispersantes, se han empleado en mezclas y nanocompuestos PLA/PCL y PLA/PCL/CNT.

De esta forma, el objetivo del capítulo 9.1 es el estudio de la utilización de líquidos iónicos como agentes compatibilizantes de la mezcla PLA/PCL. Para ello, se han estudiado varios líquidos iónicos a diferentes concentraciones y los materiales obtenidos han sido caracterizados térmica, mecánica y morfológicamente. Además, como paso previo al estudio del efecto de los ILs en la mezcla PLA/PCL/IL, y debido al posible efecto plastificante de los ILs, también se han analizado los sistemas PLA/IL.

Por último, el objetivo del capítulo 9.2 es la preparación de nanocompuestos PLA/PCL/CNT/IL para el estudio del efecto del líquido iónico en la dispersión de los CNT. Para ello, además de las mismas caracterizaciones realizadas en el capítulo 9.1, estos materiales también han sido caracterizados eléctricamente y mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Una vez expuestos los objetivos de la presente Tesis, en el capítulo 3 se expone la revisión bibliográfica realizada sobre la utilización de líquidos iónicos en sistemas termoestables y termoplásticos, así como, de manera más generalizada, estudios sobre las mismas mezclas, pero sin líquidos iónicos. En el cuarto capítulo se detallan los materiales, procesos experimentales y técnicas de caracterización utilizadas. En los capítulos 5, 6, 7, 8 y 9 se exponen y se discuten los resultados obtenidos. Las conclusiones se detallan en el capítulo 10. Por último, la bibliografía utilizada se muestra en el capítulo 11.

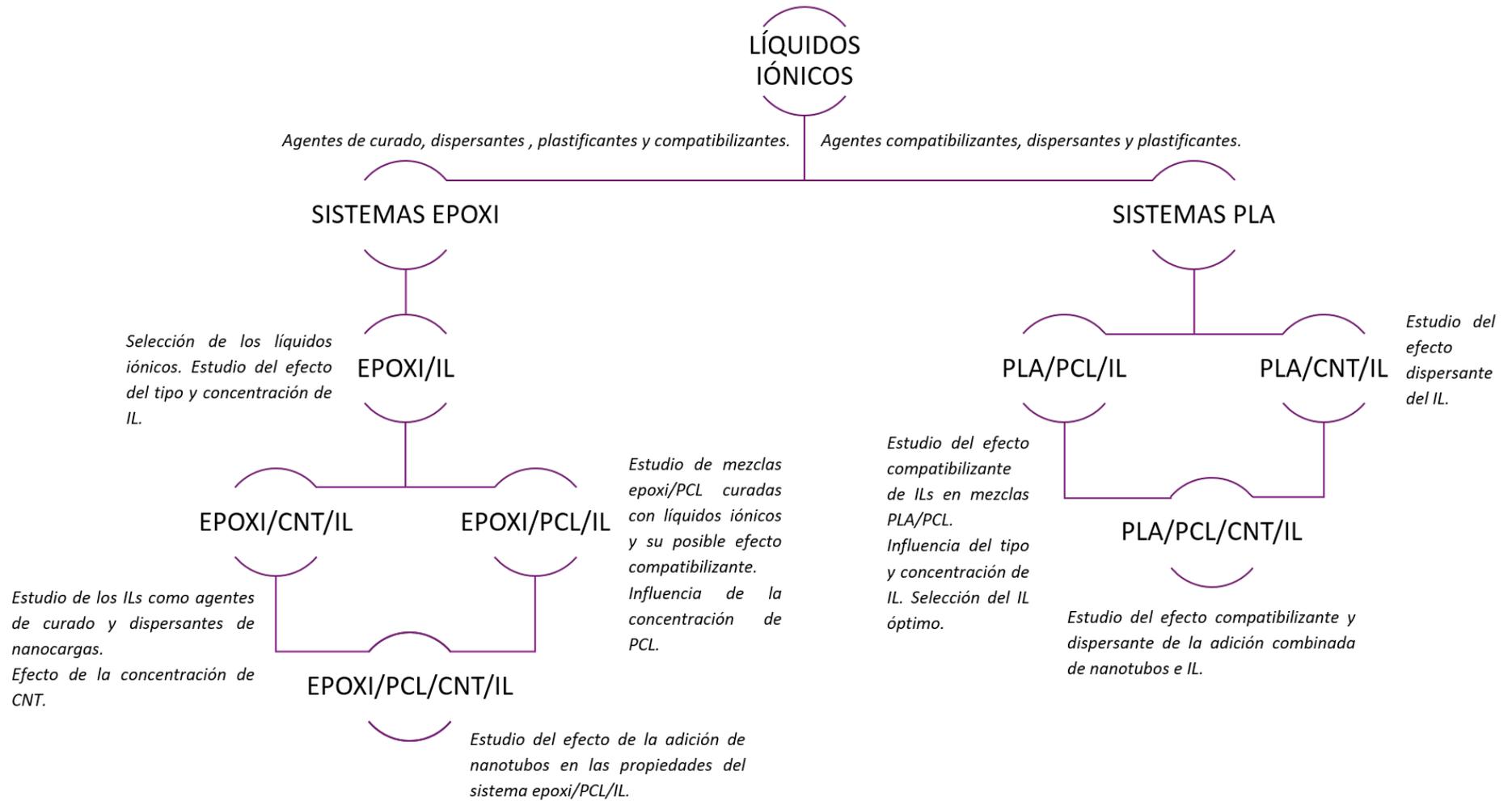
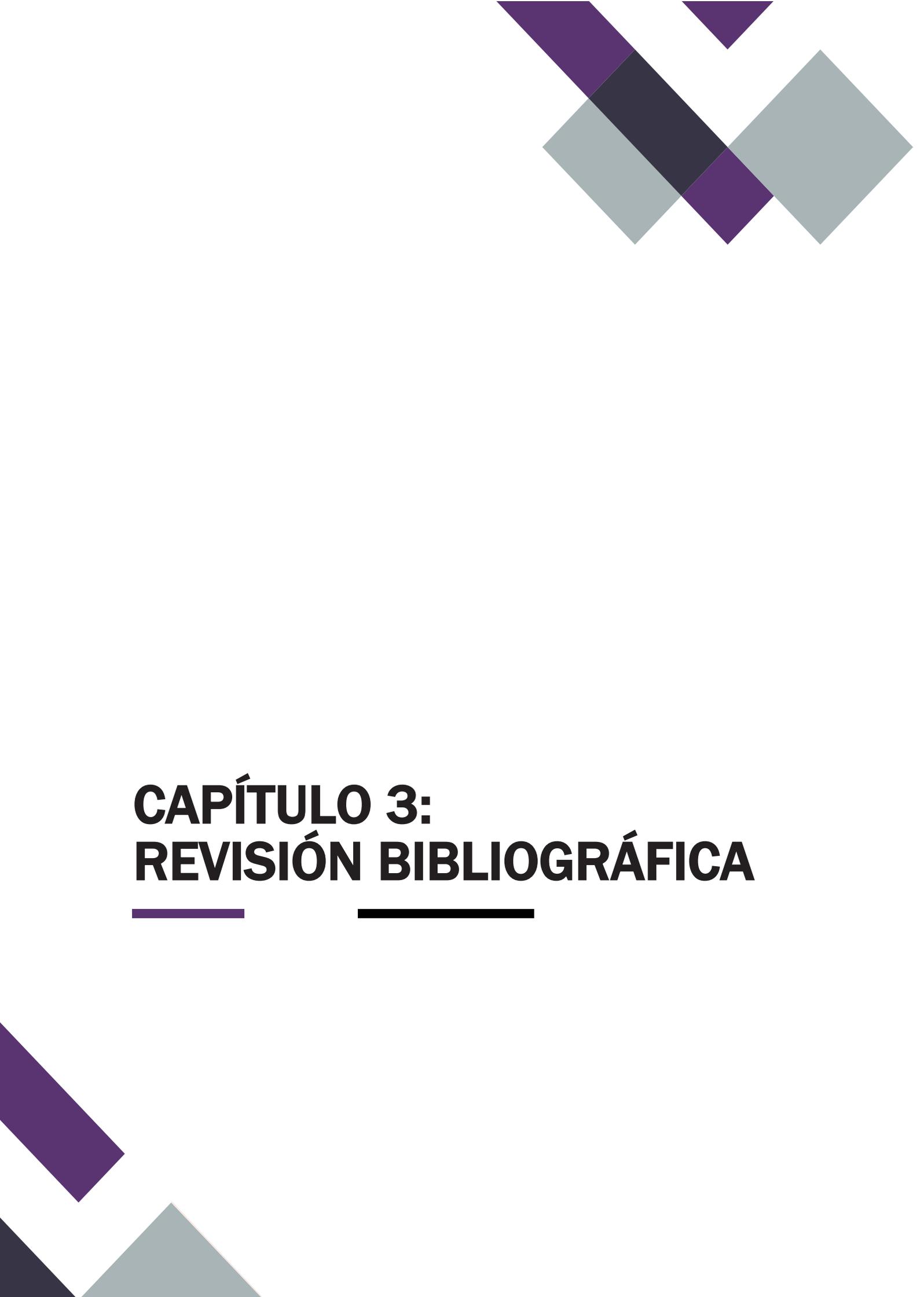


Figura 2.1. Esquema experimental.





# **CAPÍTULO 3: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

---

---



## 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (ILs) son sales que a temperatura inferior a 100 °C están en estado fundido. Son muy interesantes a nivel tecnológico y cada vez se utilizan más debido a sus propiedades: poseen baja presión de vapor, conductividad iónica, resistencia a la llama y alta estabilidad química y térmica. Sus propiedades dependen de la combinación del catión y el anión [1].

Los cationes son generalmente orgánicos, tales como piridinius, imidazolios, pirrolidionios, amonios o fosfonios. Los aniones son bases inorgánicas o compuestos orgánicos como, por ejemplo, halógenos, fosfatos, boratos, imidas etc. Una de las principales ventajas de los líquidos iónicos es que prácticamente se pueden sintetizar a medida, combinando diferentes aniones y cationes, según las propiedades que se requieran.

Debido a su baja presión de vapor, uno de sus mayores campos de aplicación es como sustitutos de los disolventes orgánicos volátiles tradicionales en síntesis orgánica [2, 3], síntesis bioquímica [4], como medios para extracciones [5], etc. Además de actuar como disolventes, también se utilizan como catalizadores [6-8]. Dentro del campo de la química analítica, tienen aplicación como fase estacionaria en cromatografía de gases y líquidos, en electroforesis capilar y en espectrometría de masas [5]. Asimismo, debido a que los líquidos iónicos contienen aniones con buenas propiedades aceptoras de hidrógeno y disuelven bien la celulosa, son capaces de disolver madera y otros materiales, por lo que son muy útiles en la obtención de biocombustibles [9, 10].

Uno de los campos de aplicación más importante de los líquidos iónicos es su utilización como electrolitos en baterías de magnesio, Li/Na, Li/S y Li/O<sub>2</sub>. También se emplean como electrolitos en células de combustible, como conductores de protones en membranas de intercambio de protones, así como en células solares, en capacitadores y en actuadores [9, 11, 12].

El campo de la ciencia de polímeros es otro en el cual los líquidos iónicos tienen aplicación [13]. Uno de sus usos principales es como medio en reacciones de polimerización. También se emplean en geles poliméricos para obtener geles iónicos [14]. Además, son empleados en membranas de separación de gases [15]. Los líquidos iónicos también se pueden polimerizar para formar poli(líquidos iónicos) (PILs). En estos polielectrolitos cada molécula de IL está covalentemente unida a cada unidad repetitiva, por lo que en este tipo de material se combinan las propiedades de los materiales poliméricos con las de los líquidos iónicos [16].

### **3.1.1. Líquidos iónicos como agentes de curado**

Los líquidos iónicos no sólo han demostrado ser agentes de co-curado de resinas epoxi cuando se añaden en conjunto con aminas [17-19], sino que también son capaces de actuar como agentes de curado sin la adición de ningún otro compuesto.

En literatura se han descrito diferentes ILs de imidazolio (ILs-I) [20-26] y fosfonio (ILs-P) [20, 27-31] como endurecedores eficaces de las resinas epoxi. En los líquidos iónicos de fosfonio, el anión puede iniciar la homopolimerización de la epoxi [27-29], siendo los aniones más básicos los más reactivos [28]. Asimismo, los líquidos iónicos con menor estabilidad térmica son más reactivos [20]. Para los líquidos iónicos de imidazolio, en literatura se reportan diferentes mecanismos, en los cuales la reacción de homopolimerización se puede iniciar por el catión [17, 23, 26] o por una competencia entre el anión y el catión [32]. Cuando la reacción se inicia mediante el catión, la primera etapa es la descomposición del mismo, por lo que la estabilidad térmica del líquido iónico es un factor fundamental. Además, esta estabilidad se ve afectada por el anión, ya que aniones más básicos favorecen la descomposición [23].

Una de las ventajas principales de la utilización de líquidos iónicos como agentes de curado, además de su baja volatilidad, es que la cantidad a añadir respecto a los agentes tradicionales es inferior. Esto se debe a que la reacción de curado se da mediante la homopolimerización, de manera que los líquidos iónicos actúan más como iniciadores que como comonómeros [27].

### 3.1.2. Líquidos iónicos como agentes dispersantes

Los nanotubos de carbono son una nanocarga muy utilizada en los nanocompuestos poliméricos. Debido a su gran rigidez y conductividad son capaces de dotar a los materiales poliméricos de excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, entre otras, empleando concentraciones muy bajas. Sin embargo, estas mejoras se logran cuando los nanotubos de carbono se dispersan de manera eficaz en el seno de la matriz polimérica.

Los nanotubos de carbono son una de las formas alotrópicas del carbono y están constituidos por una o varias láminas de grafeno enrolladas con orbitales  $sp^2$  distribuidos hexagonalmente. A los nanotubos constituidos por una sola lámina se les denomina nanotubos de pared simple (SWCNT) y a los constituidos por varias, de pared múltiple (MWCNT). Debido a las interacciones entre los orbitales  $sp^2$  perpendiculares a cada lámina, los nanotubos tienden a aglomerarse, por lo que es habitual encontrar grandes agregados enmarañados en los nanocompuestos, lo que limita la mejora de propiedades promovida por su adición. La utilización de líquidos iónicos ha demostrado ser eficaz para mejorar la dispersión de nanotubos de carbono en nanocompuestos poliméricos, aunque existe cierta controversia acerca del mecanismo por el cual se produce este efecto dispersante.

En el caso de los ILs de imidazolio, mientras que algunos autores reportan la interacción  $\pi$ -catión como la responsable de la mejora de la dispersión [33, 34], otros optan por la ruptura de las fuerzas atractivas  $\pi$ - $\pi$  [35]. Fukushima y col. [33] determinaron que los compuestos catiónicos de los ILs pueden interactuar con la estructura  $\pi$ -electrónica de los nanotubos de carbono mediante la interacción  $\pi$ -catión, desenmarañando los nanotubos. Sin embargo, Wang y col. [35] analizaron en profundidad el mecanismo de acción de los líquidos iónicos en la dispersión de SWCNT. Demostraron que el efecto dispersante no se debe a las interacciones  $\pi$ -catión, y propusieron una interacción mediante fuerzas de Van der Waals en la que los líquidos iónicos rompen y previenen las fuerzas atractivas  $\pi$ - $\pi$  que existen entre los nanotubos y que son las responsables de su aglomeración.

Respecto a los líquidos iónicos de fosfonio, también se reporta que su efecto dispersante se debe a las interacciones  $\pi$ -catión o  $\pi$ - $\pi$  [36, 37]. Sin embargo, al no contener ninguna estructura aromática, se propone que las interacciones  $\pi$ -catión sean las predominantes [38]. Además, se plantea que su poder dispersante reside en que sean capaces de actuar como surfactantes, debido a la presencia de largas cadenas que suelen componer los cationes de estos compuestos [39-41].

Como consecuencia de su efecto dispersante, son numerosos los trabajos en la literatura en los que se reporta la modificación de nanotubos de carbono con líquidos iónicos para su utilización en diferentes matrices poliméricas como, polietercetona (PEK) [42], fluoruro de polivinilo (PVF) [43, 44], fluoruro de polivinilideno (PVDF) [45-48], cloropreno [49], polimetilmetacrilato (PMMA) [50, 51], poliestireno (PS) [37, 51-56], polipropileno (PP) [57], policarbonato (PC) [51], mezclas PS/poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) [58], mezclas PP/poli(ácido láctico) (PLA) [60], mezclas poliamida 6 (PA6)/acrilonitrilo estireno butadieno (ABS) [36] o PVDF/ABS [61], entre otras.

Debido a su eficacia, el método de modificación más habitual es la molienda [33, 37, 46, 48-50, 53, 58-60, 62], junto con la combinación de molienda con ultrasonificación [45, 51, 54-56, 63]. Por otra parte, aunque es frecuente que se analice el efecto de la relación IL:CNT [44, 46], habitualmente los líquidos iónicos se añaden en una relación IL:CNT de 5:1 [37, 49, 58-60] o en una concentración de CNT del 0,5 % en peso respecto al IL [51, 54-56, 63]. Por otra parte, los métodos de mezclado más habituales con la matriz termoplástica son el procesado en fundido [37, 44-46, 48-50, 52, 57-60, 62, 64, 65] y el mezclado en disolución [66-68].

La mayoría de los autores reportan mejoras de la dispersión de nanotubos como consecuencia de la adición de ILs, las cuales fueron observadas tanto mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) [37, 46, 49, 51, 52, 56-59, 64, 66] como microscopía electrónica de barrido (SEM) [44, 45, 57]. La mejora en el nivel de dispersión causada por la adición de ILs depende de diferentes parámetros como, por ejemplo, la matriz polimérica empleada, el tipo de líquido iónico añadido, la concentración de

líquido iónico, el procedimiento de modificación de la nanocarga y el posterior procesado de los nanotubos con el polímero [38].

Como consecuencia de la mejora de la dispersión de los nanotubos, la introducción de líquidos iónicos provoca el aumento de la conductividad eléctrica [37, 44, 49, 50, 69] y la reducción de la percolación eléctrica [37, 50, 69]. Sin embargo, en algún estudio, la adición de líquidos iónicos dio lugar a un descenso en la conductividad [46], lo que fue atribuido a que los ILs se encontraban rodeando los nanotubos impidiendo el contacto entre ellos. Sharma y col. [45] vieron que la conductividad depende tanto de la concentración total de nanotubos como de la relación CNT:IL.

La modificación de los nanotubos de carbono mediante líquidos iónicos también afecta a las propiedades mecánicas. Dos efectos contrapuestos [70] deben tenerse en cuenta: por un lado, la mejora de la dispersión provocada por la adición de ILs conlleva una mejora de las propiedades, concretamente del módulo elástico y de la resistencia. Por otro lado, un segundo efecto adquiere una importancia relevante en los nanocompuestos con ILs: su efecto plastificante. Como consecuencia de este efecto la deformación a rotura [45, 46] y la tenacidad [46] de los nanocompuestos aumenta. Optimizando el proceso y los contenidos, es posible obtener materiales en los que tanto las propiedades de baja como alta deformación mejoren con la adición de CNT [45, 70].

En cuanto a las propiedades térmicas, se reporta que, debido al efecto dispersante de los ILs, el efecto nucleante que ejercen los nanotubos sobre la matriz polimérica se acentúa [44, 66], llegando a modificar, en algunos casos, la cristalinidad e, incluso, la estructura cristalina [44, 48]. Sin embargo, en un estudio también se ha reportado que la incorporación de IL a los nanotubos dio lugar a una reducción del efecto nucleante de los mismos [45].

Con respecto al efecto de la adición de ILs en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz polimérica, se reportan diferentes comportamientos: a) su reducción como consecuencia del efecto plastificante mencionado anteriormente [45, 50], b) su aumento debido a que, como consecuencia de la mejor dispersión de los nanotubos, estos dificultan en mayor medida la movilidad de las cadenas poliméricas de la matriz

[63] o c) la ausencia de cambios debido a que los efectos mencionados se anulan mutuamente [37, 54, 56].

A pesar de que existen diversos trabajos en bibliografía en los que se reporta el efecto dispersante de los ILs en diferentes nanocompuestos reforzados con nanotubos de carbono, ningún estudio ha investigado en profundidad la relación entre la estructura química de los ILs y las propiedades finales de los materiales.

### **3.1.3. Líquidos iónicos como agentes plastificantes**

Otra de las múltiples aplicaciones de los líquidos iónicos es su uso como plastificantes [71-76]. Se reporta que tanto los ILs-I [71, 73, 74] como los ILs-P [72, 73, 77] pueden actuar como plastificantes, produciendo descensos en la  $T_g$  [72-74, 77] de polímeros como cloruro de polivinilo (PVC) [73], PMMA [74, 75] o PLA [71, 72]. Estos descensos pueden incluso ser superiores a los causados por plastificantes tradicionales [73]. Además, es posible añadir concentraciones superiores de líquido iónico ya que presentan menor exudación [73, 74]. Por otra parte, una de las ventajas de la utilización de líquidos iónicos en vez de plastificantes tradicionales es que la estabilidad térmica no se ve afectada [71, 75].

### **3.1.4. Líquidos iónicos como agentes compatibilizantes**

Una de las principales áreas de investigación de la ciencia de materiales es la obtención de mezclas poliméricas con el objetivo de obtener materiales con propiedades avanzadas. Sin embargo, es habitual que las mezclas sean inmiscibles, por lo que es de vital importancia obtener una buena compatibilización y adhesión entre las dos fases.

Yousfi y col. [78] fueron los primeros en proponer la utilización de líquidos iónicos de fosfonio para compatibilizar mezclas basadas en polipropileno y una poliamida. Desde entonces, los líquidos iónicos han sido utilizados como agentes compatibilizantes de varias mezclas poliméricas inmiscibles [78-82], tales como, PBAT/PLA [79, 80], PLA/etilvinilacetato (EVA) [81], o almidón/zein [82], y en sistemas ternarios como PP/PA12/CNT [59], PP/PA6/nanotalco [83], PP/PLA/CNT [60], PS/PBAT/CNT [58],

PS/EVA/CNT [69] y PLA/EVA/CNT [65]. La presencia del líquido iónico en estas mezclas promovió una disminución del tamaño de partícula de la fase dispersa y una homogeneización de la misma [60, 78, 79, 81, 83] o un refinamiento de la estructura co-continua [58, 69], lo que se tradujo en una mejora de las propiedades mecánicas, principalmente de la ductilidad [78, 79, 83]. Este refinamiento de la morfología vino dado por la localización de los líquidos iónicos en la interfase entre los componentes poliméricos, impidiendo su coalescencia. Se observó que, en función de la estructura química del líquido iónico empleado, su afinidad hacia uno de los componentes u otro afecta a la morfología y las propiedades finales de la mezcla [78, 79].

## 3.2. Resinas epoxi

Las resinas epoxi son polímeros termoestables que contienen más de un grupo epoxi en su estructura. Requieren el uso de un agente reticulante (también conocidos como endurecedores o agentes de curado) y una vez curadas poseen excelentes propiedades mecánicas, resistencia química, adhesión y buen comportamiento a altas temperaturas. Debido a estas propiedades tienen múltiples aplicaciones como recubrimientos [84, 85], adhesivos [86, 87] y composites de altas prestaciones [88, 89].

Existen múltiples tipos de resinas epoxi en función del número de grupos oxiranos que encontremos por monómero y de las propiedades de los reactivos utilizados para su síntesis. La resina epoxi más utilizada y estudiada es el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), que se sintetiza mediante la reacción de bisfenol A y epiclorhidrina. Las propiedades finales del material son función del número de unidades repetitivas por cadena. El diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF) también es ampliamente utilizado y estudiado. En este caso se utiliza bisfenol F para su síntesis, obteniendo un producto de menor viscosidad.

Además de estas dos resinas bifuncionales, también son habituales resinas de mayor funcionalidad. Estas resinas presentan mayor densidad de entrecruzamiento por lo que tienen mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a las altas temperaturas.

Cabe destacar que se utiliza el término resina epoxi tanto para el prepolímero como para el material reticulado.

El curado de las resinas epoxi se puede llevar a cabo mediante diversos tipos de agentes, como, por ejemplo, aminas, anhídridos, poliamidas, imidazoles o mediante radiación ultravioleta. Sin embargo, durante los últimos años se ha estudiado la posibilidad de realizar el curado utilizando algunos tipos de líquidos iónicos. La ventaja principal es que se trata de compuestos no volátiles y que, además, actúan como catalizadores, por lo que la cantidad necesaria a añadir es muy inferior a la de otros agentes que necesitan ser añadidos en cantidad estequiométrica. La reacción de curado de resinas epoxi con aminas primarias se representa en la Figura 3.1.

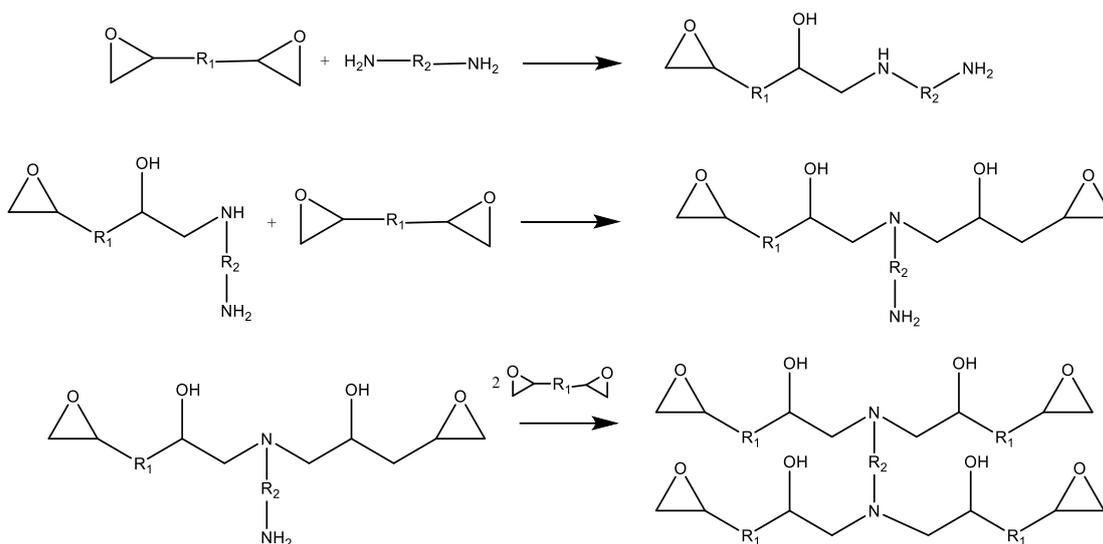


Figura 3.1. Reacción de curado epoxi-amina.

Como se puede observar, cada equivalente de hidrógeno de la diamina realiza un ataque nucleofílico sobre el carbono menos sustituido del grupo epoxi, abriendo el anillo y generándose un hidroxilo. De esta forma, por cada diamina, con 4 hidrógenos, se abren 4 oxiranos. Las aminas primarias son más reactivas y la reacción se produce a mayor velocidad que con las secundarias. Las aminas terciarias, debido a la ausencia de hidrógenos activos, no reaccionan, pero sí que actúan como catalizadores en la homopolimerización. Además de las reacciones representadas en la Figura 3.1 y de la

homopolimerización, también es posible que se den otras reacciones como la eterificación y ciclación, así como reacciones de degradación.

Además, durante el proceso de curado se producen dos procesos de gran importancia tecnológica: la gelificación y la vitrificación.

Con el avance de la reacción los monómeros van reaccionando, por lo que las cadenas van creciendo y la viscosidad aumenta. De esta forma, el peso molecular va aumentando hasta que, en cierto punto, se forma un retículo gigante y el material pasa de estar en un estado líquido-viscoso a ser un sólido insoluble e infusible. A este momento se le denomina punto gel o gelificación.

Por otra parte, con el avance de la reacción la temperatura de transición vítrea va aumentando hasta alcanzar la temperatura de curado, momento en el que el sistema vitrifica y no puede seguir reaccionando, por lo que el curado se detiene, aunque no totalmente. Si el sistema no ha alcanzado la temperatura de transición vítrea infinito ( $T_{g\infty}$ ), la máxima temperatura de transición vítrea del sistema, un aumento de temperatura permite continuar el curado y por lo tanto seguir aumentando su  $T_g$ .

### **3.2.1. Curado con líquidos iónicos**

#### **3.2.1.1. Resinas epoxi**

Como se ha comentado anteriormente, en los últimos años se han reportado diversos estudios en los que se analiza el efecto de los líquidos iónicos en el curado de las resinas epoxi, ya sea sustituyendo en parte o totalmente a otros agentes de curado convencionales. La gran mayoría de estudios se llevaron a cabo con dos tipos de líquido iónico diferentes, los basados en el catión imidazolio [17, 20-26, 32, 90-94] y fosfonio [18, 19, 27-31, 39, 41, 95-97], en los cuales se vio que las características del catión y del anión constituyentes del IL influyen tanto en la reacción de curado como en las propiedades finales de los materiales.

La estabilidad térmica de los líquidos iónicos está directamente relacionada con la reactividad que presentan en el curado de resinas epoxi ya que la descomposición del IL es necesaria para iniciar la reacción de reticulación. Dicha estabilidad térmica se ve altamente afectada por su estructura. En lo que respecta al tipo de catión, los más estables son los de pirrolidinio, seguidos por los de imidazolio, piridinio y tetralquilamonio en ese mismo orden [98]. En diferentes estudios en los que se estudió el efecto de la longitud de cadena en el N-sustituyente, se vio que a mayor longitud, menor es la estabilidad térmica [98, 99]. Por otra parte, también se reporta que la estabilidad térmica aumenta cuanto más sustituido esté el anillo imidazolio. El tipo de anión es uno de los factores más influyentes sobre la estabilidad térmica e hidrofobicidad de los ILs debido a la capacidad de generar enlaces de hidrógeno y nucleofilia.

Los primeros en estudiar el posible efecto reticulante de los líquidos iónicos fueron Kowalczyk y Spychaj [24]. Plantearon la opción de que, si las aminas secundarias y terciarias y algunos imidazoles son capaces de reticular las resinas, un líquido iónico basado en imidazolio también podría hacerlo, por lo que estudiaron el curado con el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (IL-I-BF<sub>4</sub>). Al analizar el curado mediante calorimetría, observaron la señal exotérmica característica de la apertura del anillo epoxi sobre 280 °C, la cual se desplazaba a temperaturas inferiores al aumentar la concentración de líquido iónico. Debido a las altas temperaturas necesarias, este líquido iónico fue considerado un agente de curado latente, ya que a temperatura ambiente permanece inactivo.

Una de las primeras investigaciones realizadas para estudiar el efecto de los líquidos iónicos de fosfonio en la reacción de curado de la DGEBA fue llevada a cabo por Soares y col. [18]. En ella estudiaron el efecto de diferentes ILs-I (ioduro de 1,3-bis octadecilimidazolio), piridinio (ioduro de octadecilpiridinio) e ILs-P (ioduro de octadeciltrifenilfosfonio y hexafluorofosfato de octadeciltrifenilfosfonio) en la reacción epoxi/4-4'-metilen-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA). En lo que respecta a los ILs-P, su utilización únicamente supuso un descenso marginal en la temperatura "onset" de los termogramas de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), lo que atribuyeron a

una estabilidad térmica mayor que los de imidazolio y piridinio. Además, también analizaron sistemas binarios DGEBA/IL y los termogramas no presentaron ningún pico exotérmico, indicando que estos dos ILs no participan en la reacción de curado de la resina epoxi. Soares y col. [19] también analizaron la influencia del líquido iónico ioduro de octadeciltrifenilfosfonio en sistemas epoxi/Jeffamine D400 obteniendo un pequeño descenso en la temperatura de inicio de curado y en la máxima de la isoterma.

Silva y col. [27] fueron los primeros en reportar el curado de una resina epoxi con un IL-P, concretamente el bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de trihexiltetradecilfosfonio (IL-P-TMPP). Vieron que la entalpía de curado aumentaba y la temperatura de inicio descendía con el aumento de concentración de IL. Sin embargo, al pasar de 15 phr (partes por cien partes de resina) a 20 phr no se dieron diferencias significativas, por lo que dedujeron que el líquido iónico actúa como un catalizador más que como comonomero.

#### *Mecanismo de curado*

Respecto al mecanismo de curado de los líquidos iónicos basados en imidazolio, no existe un criterio generalizado, ya que diferentes autores reportan diferentes mecanismos. Sin embargo, estos mecanismos principalmente difieren en el modo de iniciación de la reacción, ya que en todos se propone que la reacción ocurre mediante homopolimerización.

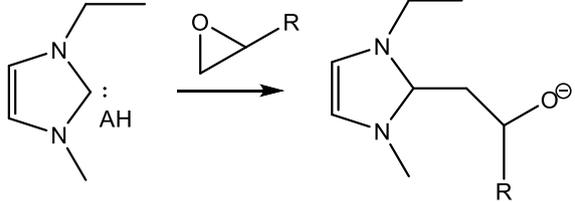
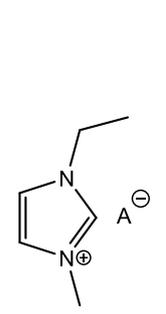
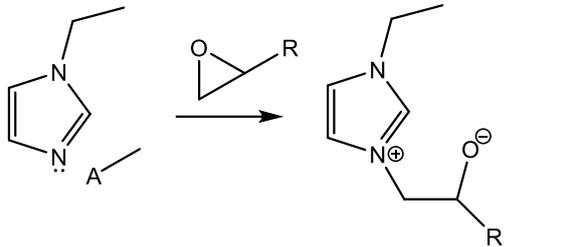
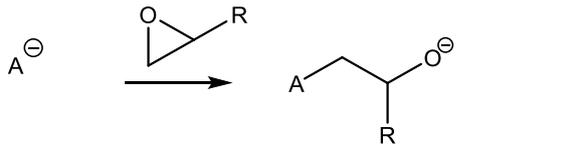
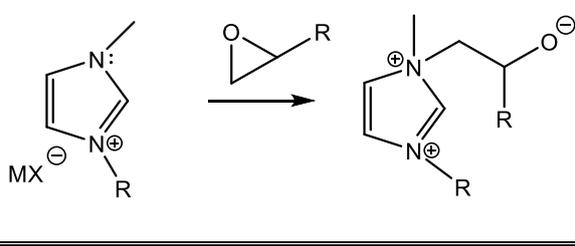
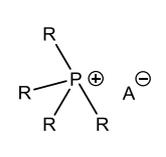
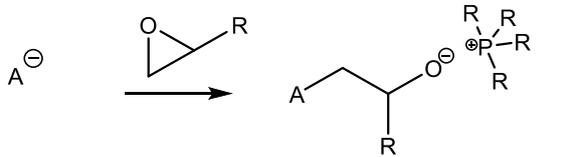
Inicialmente se pensaba que en la primera etapa de descomposición de los ILs-I se formaba un imidazol, por lo que ciertos autores propusieron el mismo mecanismo de curado que el que se produce con imidazoles [100-104]. Sin embargo, Maka y col. [23] reportan ciertas variaciones en este mecanismo debido a que vieron que los productos de descomposición de los ILs eran únicamente alquil imidazoles y no imidazoles [105]. De esta forma, proponen que el nitrógeno cuaternario sufre una desprotonación o desalquilación y es capaz de provocar la apertura del anillo epoxi. Además, observaron que cuanto mayor es la basicidad del anión, la descomposición se favorece y el proceso de curado comienza a una temperatura inferior.

Binks y col. [32] reportan que la iniciación de la polimerización se puede dar por tres vías: la del carbeno, la del imidazol o la nucleofílica. Los autores vieron que a bajas temperaturas y cuanto mayor carácter de base de Lewis tuviera el anión, el imidazolio sufría una desprotonación y que el compuesto formado era capaz de iniciar la polimerización del anillo epoxi. La segunda reacción, la desalquilación, comenzaba a temperaturas superiores a 90 °C y era más predominante cuanto mayor era la cantidad de líquido iónico utilizado. Sin embargo, apuntan que en muchos casos la reacción comenzaba a producirse a temperaturas en las que el líquido iónico todavía era estable, por lo que, en esas condiciones, el iniciador debía ser el anión. Por lo tanto, en función del anión del líquido iónico, es posible que diferentes reacciones se den al mismo tiempo y compitan entre sí.

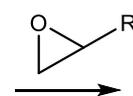
Por último, también se reporta que los líquidos iónicos que contienen aniones metálicos [26] pueden ser utilizados para el curado de resinas epoxi por la estructura de coordinación del metal, que refuerza la densidad electrónica del nitrógeno terciario del imidazolio, que de esta forma es capaz de iniciar la reacción.

En los líquidos iónicos basados en fosfonio, el anión es el encargado de comenzar la reacción, la cual después transcurre mediante homopolimerización [27-29]. Por lo tanto, el proceso de curado se ve influenciado por las características del IL, especialmente del anión. Al igual que con los ILs-I, tanto la basicidad del anión como la estabilidad térmica del IL son los dos parámetros fundamentales en la reactividad de los ILs, de manera que aniones más básicos [28] e ILs-P con menor estabilidad térmica [20] son los que mayor reactividad presentan. Además, los aniones más básicos producen muestras con mayor densidad de reticulación y mayor temperatura de transición vítrea. La Tabla 3.1 muestra los diferentes mecanismos de iniciación de la homopolimerización reportados en la literatura.

Tabla 3.1. Mecanismos de iniciación de la homopolimerización utilizando ILs como agentes de curado de resinas epoxi.

Tipo de IL	Mecanismo de iniciación	Ref
		[32]
		[23, 32]
		[32]
		[26]
		[27-29]

Polimerización  
aniónica  
Homopolimerización



Estudio de curado por DSC

En literatura se observa que, a mayor concentración de líquido iónico, el pico exotérmico correspondiente al curado en el termograma DSC se desplaza a temperaturas inferiores. Este desplazamiento en función de la concentración del líquido iónico empleado depende de la naturaleza del mismo. Como tendencia general, se puede decir que a

medida que la concentración de IL aumenta, las curvas exotérmicas se desplazan a temperaturas inferiores y las entalpías son mayores [20, 22-24, 26, 32, 90, 92-94].

Rahmathullah y col. [25], utilizando el líquido iónico dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio (IL-I-DCA), obtuvieron curvas bimodales, que variaron en función de la concentración de IL, por lo que dedujeron que existía una reacción de curado dual. Además, vieron que mientras que el calor total de curado se mantenía prácticamente constante independientemente de la concentración, sí se daban cambios en las  $T_g$ s de los materiales curados, descendiendo con el contenido de IL, lo que atribuyeron a que el exceso de IL actuase como plastificante.

Otros autores también reportan que al utilizar líquidos iónicos de cianamida obtuvieron curvas bimodales [20, 23, 25, 93]. Según la hipótesis de Rahmathullah [25], esto era debido a las reacciones del grupo epoxi con la cianamida. Sin embargo, otros autores también obtuvieron curvas bimodales al utilizar distintos ILs, como por ejemplo, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [22], yoduro de N,N'-dioctadecilimidazolio [17] y tetrafluoroborato de 1-decil-metilimidazolio [23] y curvas con pequeños hombros con yoduro de 1,3-bis octadecilimidazolio [18], acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [93] y tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio [93]. Además, por lo analizado en bibliografía, el carácter bimodal no puede deberse únicamente a la dicianamida, ya que los ILs-P de dicianamida no presentan carácter bimodal [20, 29-31]. Incluso es posible obtener curvas uni o bimodales con un mismo IL en función de la concentración [17]. Para algunos ILs, como por ejemplo IL-I-BF<sub>4</sub>, en función de la publicación y la concentración empleada, se reportan tanto curvas unimodales [23] como bimodales [24].

En el caso de las curvas bimodales, al aumentar la concentración de líquido iónico la intensidad del primer pico aumenta gradualmente mientras que el segundo tiende a desplazarse a menores temperaturas [17, 20, 23, 25]. Además, el primero va convirtiéndose en el predominante incluso hasta llegar a convertirse en unimodal [17, 25].

Además del IL-P-TMPP, aunque con menor reactividad, el líquido iónico dicianamida de trihexiltetradecilfosfonio (IL-P-DCA) también es capaz de curar la DGEBA sin necesidad

de ningún otro agente [20, 29-31]. Se reporta que la resina epoxi curada con el IL-P-DCA, en una concentración de 10 phr, presenta un máximo a 170 °C, mientras que la curada con fosfinato lo presenta a 136 °C. El dietil fosfato de tributiletildifosfonio (IL-P-DEP) también es capaz de actuar como agente de curado, aunque de estos tres ILs es el que menor reactividad presenta, con el máximo del pico exotérmico a 305 °C para 10 phr [28]. De los encontrados en literatura, el líquido iónico de fosfonio más reactivo es el 2-etilhexanoato de trihexiltetradecilfosfonio (IL-P-EH), dando el máximo a 100 °C. Se ha visto que la reactividad del sistema DGEBA/IL-P-TMPP es incluso superior a la del sistema DGEBA/Jeffamine D-400 [28].

#### *Temperatura de transición vítrea y densidad de entrecruzamiento*

Las propiedades termomecánicas dependen tanto de la temperatura de curado, como del tipo de líquido iónico y de la concentración. En la mayoría de los artículos se reporta una subida de la temperatura de transición vítrea cuando se pasa de bajas concentraciones a medias. Sin embargo, al utilizar altas concentraciones de líquido iónico se observa un desplazamiento del máximo de tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) a temperaturas inferiores [20, 22, 23, 25, 28].

El descenso en la temperatura de transición vítrea provocado por los líquidos iónicos se debe a su efecto plastificante. Es necesario usar una concentración crítica de IL para asegurar un completo curado, pero se debe tener en cuenta que un exceso de líquido iónico una vez completada la red hace descender la  $T_g$ , ya que plastifican el material. Como norma general, se observa que cuanto más voluminoso sea el catión, mayor es el efecto plastificante [23]. Debido a este efecto, para conseguir una muestra con una temperatura de transición vítrea elevada, se debe añadir la mínima cantidad de líquido iónico que asegure una reticulación completa de la red.

En ciertos casos también puede suceder que el valor del módulo descienda pero que la  $T_g$  no se vea afectada. Soares y col. [95] justificaron este comportamiento debido a la inmiscibilidad del líquido iónico utilizado en su investigación con la resina epoxi. Livi y col. [29] utilizaron el mismo argumento para justificar la obtención de picos anchos.

Como se puede observar, las diferentes variables producen grandes cambios en las propiedades termomecánicas debido a que afectan a la densidad de entrecruzamiento ( $v_e$ ). Este parámetro se calcula aplicando la ecuación **(1)** [20, 90, 106]:

$$v_e = \frac{E_r}{3RT_r} \quad (1)$$

siendo R la constante universal de los gases,  $E_r$  el módulo de almacenamiento en estado cauchoso determinado a la temperatura  $T_r$ , y  $T_r$  una temperatura arbitraria a la que el módulo cauchoso haya alcanzado el plateau.

Por lo general, los líquidos iónicos que producen mayores densidades de entrecruzamiento son los basados en dicianamida [20, 23]. Los basados en tetrafluoroborato [23] producen valores intermedios de densidad de entrecruzamiento, mientras que los del anión cloruro [22, 23] provocan baja densidad de entrecruzamiento.

### *Morfología*

En lo que respecta a la morfología de las muestras, algunos autores reportan la presencia de partículas de IL dispersas en la matriz epoxi o poros, si el líquido iónico se ha extraído. Para un mismo sistema epoxi/IL la morfología puede variar en función de la cantidad de líquido iónico utilizado. Este cambio de morfología y la plastificación debido al aumento de IL puede provocar variaciones en las propiedades mecánicas de los materiales [107].

### *Propiedades mecánicas*

En un sistema epoxi/amina/IL-I [19], la adición de IL provocó una plastificación del material, reduciendo su módulo y resistencia a la tracción, pero aumentando la deformación a rotura hasta un 196%.

Únicamente se han encontrado dos estudios en los que se analicen las propiedades mecánicas de resinas epoxi curadas exclusivamente con ILs-I [22, 26]. Maka y Spychaj [22] estudiaron la resistencia a la tracción y flexión de una resina epoxi curada con cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (IL-I-Cl) en concentraciones de 1, 3 y 9 phr. Vieron

que el aumento de concentración de 1 a 3 phr provocó un aumento de 38 a 44 MPa en la resistencia a la tracción y de 112,6 a 128,0 MPa en la resistencia a la flexión. Sin embargo, la utilización de 9 phr conllevó grandes descensos, con valores de 11,8 y 26,0 MPa de resistencia a la tracción y flexión, respectivamente. Este descenso se atribuyó a la gran plastificación causada por una concentración alta de IL.

Yin y col. [26] estudiaron una DGEBA con diferentes ILs de imidazolio con los aniones dicianamida, pentacloruro de zinc y tetracloruro de hierro. Los autores obtuvieron una mayor resistencia a la tracción (74 MPa) para el anión tetracloruro de hierro que para los de dicianamida (40 MPa) y pentacloruro de zinc (58 MPa). Además, el IL con tetracloruro de hierro fue el que menores valores de módulo y mayores valores de deformación y tenacidad mostró, lo que podría estar relacionado con una menor densidad de reticulación.

En cuanto a resinas epoxi curadas con ILs-P, Nguyen y col. [30] analizaron las propiedades mecánicas en flexión de resinas epoxi curadas con los líquidos iónicos IL-P-TMPP, IL-P-EH e IL-P-DEP. Observaron que la utilización de IL-P-EH e IL-P-DEP condujo a materiales con módulos en flexión comparables a los obtenidos con aminas, mientras que con el IL-P-TMPP obtuvieron un módulo inferior. Respecto a la resistencia a flexión, los materiales curados con los tres ILs presentaron valores inferiores a las aminas MCDEA y Jeffamine D230, siendo el IL-P-TMPP el que menor valor presentó.

#### *Propiedades adhesivas*

Una de las principales aplicaciones de las resinas epoxi es en el campo de los adhesivos. Sin embargo, únicamente se ha encontrado un trabajo en la literatura donde se analicen las propiedades adhesivas de resinas epoxi curadas con líquidos iónicos. Maka y Spychaj [22] estudiaron el uso de IL-I-Cl a concentraciones de 1, 3 y 9 phr. La muestra curada con 1 phr dio lugar a una resistencia a la adhesión (lap shear strength) de 20 MPa, la cual descendió con el contenido de IL.

Como se ha podido ver, las propiedades finales de los sistemas curados con líquidos iónicos son función de múltiples factores como, por ejemplo, la estructura química del

IL empleado, así como su concentración. A pesar de que el análisis del curado de resinas epoxi con líquidos iónicos ya está ampliamente reportado en literatura, no se ha encontrado ningún estudio exhaustivo en el que se analice el efecto de la estructura química y la concentración de los ILs sobre las propiedades mecánicas y adhesivas de dichos sistemas.

### **3.2.1.2. Mezclas resina epoxi/termoplástico**

Tal y como se ha mencionado anteriormente, las resinas epoxi son materiales de altas prestaciones con excelentes propiedades mecánicas, resistencia química y estabilidad térmica. Sin embargo, uno de sus mayores inconvenientes es su fragilidad y facilidad de iniciación y propagación de grietas. Para evitar este problema y dotar de mayor tenacidad al producto final, es habitual añadir modificadores.

Uno de los modificadores más empleados son los elastómeros [108, 109]. Sin embargo, su utilización conlleva la obtención de productos con bajos módulos y resistencias [110], no aptos para aplicaciones a altas temperaturas [109]. Además, requieren ser funcionalizados para unirlos químicamente a la epoxi [108]. También se emplean aceites, especialmente de soja [111-113] y ricino [114, 115]. No obstante, una de las formas más sencillas y eficaces de aumentar la tenacidad de resinas epoxi es su mezclado con polímeros termoplásticos [116].

En estas mezclas resina epoxi/termoplástico, la obtención de un sistema miscible o inmisible depende de diversos factores cinéticos y termodinámicos como el agente de curado [117-121], las condiciones de curado [118, 122-126], el tipo y peso molecular del termoplástico [119, 120, 127, 128] y su concentración [127]. Generalmente, el prepolímero epoxi y el termoplástico son miscibles y forman una disolución homogénea al mezclarlos, pero a medida que avanza el curado de la epoxi, el termoplástico puede precipitar formando un sistema bifásico. A este proceso se le denomina separación de fases inducida por reacción (RIPS).

En los primeros estudios enfocados a la mejora de la tenacidad de resinas epoxi con termoplásticos, el termoplástico empleado fue la polietersulfona (PES) [119-121, 129].

Posteriormente, se han usado otros como, polieterimida (PEI) [124-128, 130-134], polisulfona [135-138], PMMA [123, 139, 140], polióxido de metileno (POM) [141], polióxido de etileno (POE) [142-144], PC [145, 146], PS [147, 148], ABS [149, 150] y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) [117, 118, 151-160], entre otros [116, 161, 162].

En los sistemas epoxi/termoplástico, la mejora de la tenacidad está estrechamente relacionada con las morfologías generadas [136, 163, 164]. Éstas, a su vez, son función de diferentes variables, como el termoplástico utilizado, su concentración y su peso molecular, así como de las condiciones de curado. Por otro lado, el contenido del termoplástico también afecta la tenacidad del sistema [127, 165, 166]. Generalmente, la tenacidad de las muestras epoxi/termoplástico aumenta cuando las morfologías generadas son co-continuas [136, 163, 164, 167-171] o cuando se da la inversión de fases con el incremento de contenido de termoplástico [163, 171-174]. Sin embargo, también hay estudios en los que la morfología matriz/fase dispersa (sea-island) es la que mejores resultados mostró [175]. Para este tipo de morfologías, la tenacidad es función de la distribución y el tamaño de las partículas, la resistencia de las mismas y la adhesión con la matriz [176].

La adición de termoplásticos, además de promover una mejora de la tenacidad de la resina epoxi, también puede provocar un aumento de sus propiedades adhesivas [177-180], lo que se atribuye a la propia mejora de la tenacidad y/o a la disminución de la densidad de entrecruzamiento [177-190].

#### *Mezclas resina epoxi/PCL*

Como se ha mencionado anteriormente, la PCL se ha empleado ampliamente para mejorar la tenacidad de la resina epoxi [117, 118, 151-160]. Unas de las principales razones de que estas mezclas hayan suscitado tanto interés es que la PCL es un polímero biodegradable.

En varios estudios se comprobó que en la mezcla DGEBA/PCL sin curar, en el estado amorfo y por encima del punto de fusión de la PCL, ambos componentes son miscibles

en todo el rango de composiciones [159, 191]. Por tanto, en el caso de obtener productos separados en fases, dicha separación sucede durante el curado.

La miscibilidad entre la resina epoxi y la PCL en el material curado viene determinada por diversos factores, entre los que cabe destacar el tipo de agente de curado empleado. Las mezclas curadas con anhídridos son habitualmente inmiscibles [152, 155]. Por el contrario, el empleo de aminas generalmente produce mezclas miscibles [117, 152, 156-158] debido a la interacción mediante enlaces de hidrógeno con el grupo éster de la PCL [152, 192]. Sin embargo, la utilización de algunas aminas puede conllevar la obtención de sistemas separados en fases, como por ejemplo la 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) [117, 122, 153, 154, 192]. Esto ha sido atribuido a las interacciones intramoleculares del grupo sulfonilo con los hidroxilos generados durante la reacción de curado [117, 158].

Además del tipo de agente de curado empleado, la miscibilidad de la mezcla epoxi/PCL también depende de las condiciones de curado [122], la concentración de termoplástico [154, 192] y su peso molecular [154]. Por todo ello, se reportan morfologías muy diferentes, siendo las más habituales las que se indican en la Figura 3.2.

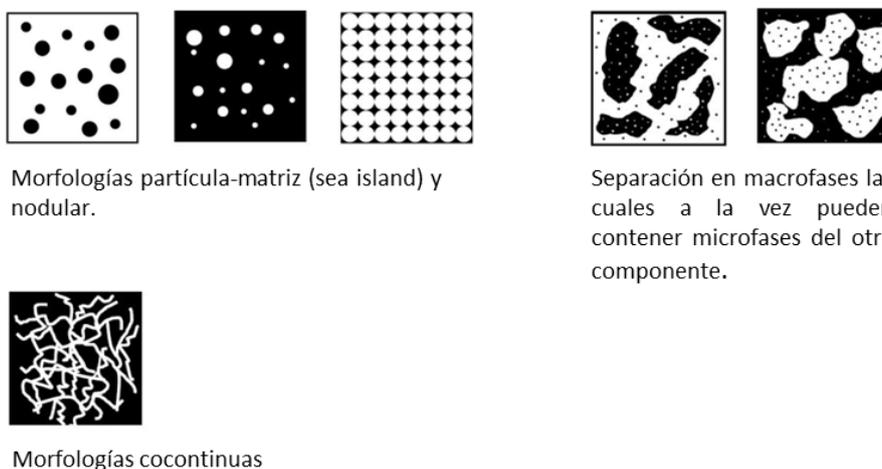


Figura 3.2. Tipos de morfología reportados para mezclas inmiscibles epoxi/PCL. En blanco la fase epoxi y en negro la fase PCL.

Por otra parte, también se deben considerar las reacciones de transesterificación, ya que son reportadas para diferentes sistemas epoxi/PCL, principalmente curadas por polimerización catiónica [193-195], pero también en sistemas epoxi/PCL/amina

postcurados a altas temperaturas [157]. En este tipo de reacción la PCL queda unida covalentemente en la red (Figura 3.3).

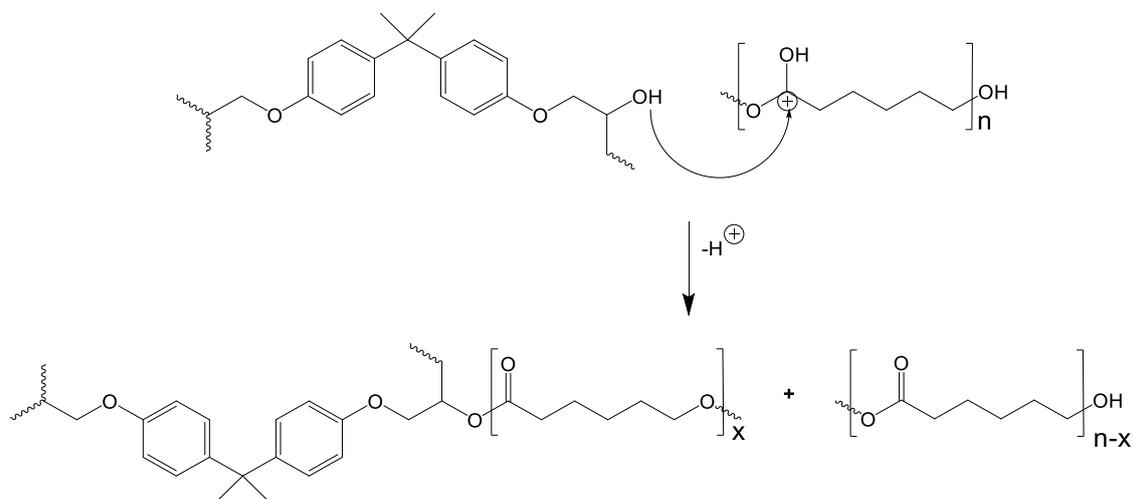


Figura 3.3. Reacción de transesterificación de DGEBA y PCL [195].

En cuanto a las propiedades mecánicas se refiere, en sistemas epoxi/PCL miscibles se ha observado variabilidad de resultados, ya que mientras algunos autores reportan que obtuvieron aumentos de la resistencia al impacto con la introducción de PCL [118], en otros trabajos se vieron descensos del trabajo de fractura [152] y, en otros, la tenacidad aumentó con la introducción de PCL hasta cierto contenido, para disminuir a contenidos superiores [117]. Respecto al módulo, se reportan tanto ligeros aumentos [152] como descensos con el contenido de PCL [117]. Algo similar ocurre con la resistencia a la tracción y flexión, ya que se reportan desde descensos en la resistencia a la tracción con el contenido de PCL [117], a aumentos a bajos contenidos (5-15 % de PCL) y descensos a mayores concentraciones [118, 152]. Respecto a la deformación a rotura, se reporta que concentraciones de hasta un 15 % de PCL producen ligeros aumentos, mientras que a concentraciones superiores la ductilidad disminuye [117].

En los sistemas epoxi/PCL inmiscibles se reporta que la introducción de PCL provoca descensos del módulo [117, 153, 154, 196]. En cuanto a la resistencia, en bibliografía se encuentran resultados diferentes, ya que mientras algunos autores reportan descensos con el contenido de PCL [153], otros reportan tendencias cambiantes en función del contenido utilizado [117, 118, 152]. Esto probablemente se deba a la obtención de

morfologías diferentes, ya que tal como se ha mencionado anteriormente, tanto la concentración como el peso molecular de la PCL pueden conducir a morfologías diversas [153, 154]. En un estudio, las muestras en las que se dio inversión de fases presentaron una reducción drástica en la temperatura de distorsión (HDT), en la resistencia a la tracción y en el módulo de flexión, mientras que eran los sistemas más dúctiles [154]. A pesar de mostrar también una considerable reducción de la temperatura HDT, el sistema de fase continua PCL pero con partículas de epoxi interconectadas fue el que mayores valores de resistencia a la tracción mostró, sin ningún descenso significativo de módulo. Respecto a la tenacidad, se observó que la energía absorbida por la muestra durante el impacto aumentó con el contenido de PCL, con las muestras en las que la PCL formó la fase continua con partículas de epoxi interconectadas mostrando los mejores resultados. Sin embargo, debido al gran descenso de la temperatura HDT de la muestra con inversión de fases y teniendo en cuenta el balance general de todas las propiedades, se observó que tanto la morfología matriz/fase dispersa como una morfología compleja de dos fases, con zonas partícula-matriz (PCL-epoxi) y zonas de fase continua de PCL con partículas epoxi, eran las que mejor balance de propiedades mostraron, con aumentos de la tenacidad y pequeñas reducciones de las demás propiedades. Cohades y col. [153] observaron descensos tanto de módulo como de la resistencia con el contenido de PCL, permaneciendo constante con concentraciones cercanas al 25 % cuando la PCL pasó a formar la fase continua. Además, la adición de la PCL no supuso ni aumentos de la ductilidad ni de la tenacidad, lo que los autores atribuyeron a un efecto de confinamiento sobre la PCL de las partículas epoxi interconectadas.

Cuando se compararon directamente sistemas miscibles e inmiscibles, se observó que los primeros mostraron mejores propiedades mecánicas [117, 118], siendo la concentración óptima 15 phr de PCL.

Con respecto a las propiedades adhesivas de las mezclas epoxi/PCL, Arnebold y col. [193] vieron que la adición de PCL produjo un aumento de hasta el 50 % en la resistencia a la adhesión. Por otra parte, en la bibliografía también se reportan adhesivos epoxi/PCL previamente curados [197, 198]. En estos sistemas, al calentarlos por encima de la

temperatura de fusión de la PCL, ésta es capaz de fluir, dotando al material de adhesión reversible y de capacidad de autorreparación.

#### *Mezclas resina epoxi/termoplástico curadas con ILs*

Con respecto a sistemas epoxi/termoplástico curados con líquidos iónicos, en literatura únicamente se han encontrado dos estudios [199, 200]. Nguyen y col. [199] analizaron el sistema DGEBA/poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén éter) (PPE) de diferentes pesos moleculares curado con IL-P-TMPP e IL-P-DEP y una amina como referencia. Los autores obtuvieron un sistema del tipo “sea-island” para la amina, mientras que con los ILs estructuras co-continuas o inversión de fases. Los autores reportan que las partículas de gran tamaño formadas actuaron como concentradores de tensiones, reduciendo la resistencia, mientras que el sistema con inversión de fases fue el que mejores propiedades presentó. Por otra parte, Halawani y col. [200] reportan una mezcla miscible DGEBA/PEI al utilizar IL-P-DEP como agente de curado, lo que atribuyeron a la solubilidad de la PEI en el IL y a los largos tiempos de curado empleados, debido a la baja reactividad del IL-P-DEP.

En literatura no existen estudios en los que se analice la influencia de la concentración de termoplástico en las propiedades de flexión ni adhesión de mezclas epoxi/termoplástico curadas con líquidos iónicos. Además, la utilización de los ILs como agentes de curado en sistemas epoxi/PCL todavía no ha sido descrita.

### **3.2.2. Nanocompuestos y líquidos iónicos**

Otra de las maneras de optimizar las propiedades de las resinas epoxi y dotarlas de propiedades conductoras de la electricidad consiste en la adición de nanocargas de base carbono, siendo los nanotubos de carbono los que más se han empleado. Las principales aplicaciones de estos nanocompuestos epoxi/CNT, que poseen altas prestaciones y bajo peso, son en el sector automovilístico [201] y aeronáutico [202, 203], la fabricación de material deportivo [204], o como componentes de aspas de turbinas de viento [205]. Además, debido a su capacidad de conducir la electricidad, también se emplean como adhesivos conductores, especialmente en componentes electrónicos, evitando el

proceso de soldadura [206, 207]. También se utilizan en aplicaciones de blindaje de interferencia electromagnética [208]. Por último, debido a que estos materiales pueden presentar invisibilidad al radar, también se emplean en el sector militar [209].

La dispersión de los nanotubos en la matriz epoxi se puede llevar a cabo utilizando diferentes métodos como la agitación magnética [210], la sonicación [211-238], la utilización de agitadores de alta velocidad [239-250], la combinación de sonicación y agitación [245, 251-257], el calandrado [247, 258-267], la molienda [268, 269] e, incluso en algunos casos, la extrusión [247, 270-272].

#### *Efecto de la adición de CNT sobre la reacción de curado*

Habitualmente, la adición de nanotubos provoca una disminución en la entalpía de curado debido al aumento de viscosidad [268, 273-277]. Sin embargo, también hay casos en los que la adición de nanotubos causa un aumento de la entalpía, generalmente cuando los nanotubos están funcionalizados con grupos amino [211, 212, 233, 250] o grupos epoxi [233], ya que pueden actuar como catalizadores [229, 233, 274, 278, 279]. También se han observado efectos contrapuestos sobre la cinética de curado, ya que los nanotubos pueden causar tanto adelantos [229, 233, 250, 268, 273, 275, 277-279] como retrasos en la reacción de curado como consecuencia del impedimento estérico [268, 273-277].

#### *Efecto de la adición de CNT sobre la temperatura de transición vítrea*

También se observan discordancias en el efecto de la adición de CNT sobre la  $T_g$  de resinas epoxi. Mientras que algunos autores reportan disminuciones de la  $T_g$  con la adición de los nanotubos [231, 232, 251], otros reportan aumentos [217, 218, 222, 228, 230] o, incluso, ambos, en función de la resina [220] o del contenido de CNT [219] utilizados. Uno de los principales factores a la hora de analizar la influencia de los nanotubos en las  $T_g$ s de las muestras es la dispersión y la adhesión de los nanotubos con la matriz [222].

Generalmente, la disminución de la  $T_g$  con la adición de nanotubos se argumenta en base al impedimento que estos ejercen sobre la reacción de curado de la resina. Sin

embargo, en los casos en los que la dispersión se lleva a cabo en disolución, este efecto también puede deberse a una mala eliminación del disolvente [231].

Los aumentos de  $T_g$  con la adición de nanotubos se deben a una reducción de la movilidad de las cadenas poliméricas. Este efecto se ve pronunciado cuando existe una mejor dispersión de los CNT y una mayor adhesión epoxi-CNT, lo que suele verse favorecido al emplear nanotubos funcionalizados [217-219, 280, 281].

#### *Efecto de CNT sobre propiedades eléctricas*

Al analizar las propiedades eléctricas de los nanocompuestos epoxi-nanotubos, uno de los parámetros más importante a analizar es el límite de percolación, siendo éste la concentración de nanotubos a la que se forma una red física en la que todos los nanotubos están en contacto, permitiendo la conducción de electrones. Hay diversos factores que pueden influir notablemente en la formación de esta red, siendo el nivel de dispersión y la relación de aspecto de los nanotubos algunos de los más importantes. Debido a esto, en la bibliografía se encuentran datos de percolación muy diferentes [282]. Los valores reportados pocas veces sobrepasan el 1-2 % en peso [283], siendo los valores 0,1-1 % en peso los más frecuentes [221, 239, 245, 252, 255, 284], e incluso se encuentran valores tan pequeños como 0,04 % [242, 259] o 0,001 % [241].

#### *Efecto de la adición de CNT sobre las propiedades mecánicas*

El efecto de los nanotubos de carbono en las propiedades de las resinas epoxi depende de su naturaleza, concentración, nivel de dispersión y adhesión con la matriz. Como tendencia general se observa que la adición de nanotubos hasta una concentración límite produce mejoras en las propiedades de tracción, flexión, impacto y el factor  $K_{Ic}$  [285-289]. Es frecuente la utilización de bajas concentraciones de nanotubos (< 2 % en peso), ya que a mayores concentraciones las aglomeraciones son mayores y, por tanto, las propiedades mecánicas empeoran.

Es habitual funcionalizar los nanotubos debido a que una mayor dispersión e interacción con la matriz supone una mejora de las propiedades. En bibliografía se encuentran

nanotubos funcionalizados con grupos amino [261, 290, 291], ozono [246], funcionalización mediante oxidación [292, 293], etc.

#### *Efecto de la adición de CNT sobre las propiedades de adhesión*

Respecto a las propiedades de adhesión, se observa que la introducción de nanotubos de carbono generalmente aumenta los valores de resistencia a la adhesión [294-301], en la mayoría de los casos alcanzando valores máximos para concentraciones intermedias y descendiendo a concentraciones superiores. Esto se debe a que mientras que a pequeñas concentraciones se obtienen mejores dispersiones y, por lo tanto, mejor adhesión interfacial y buena transmisión de los esfuerzos a las nanocargas, a concentraciones superiores aumentan los aglomerados y, por lo tanto, empeoran las propiedades de adhesión.

Al igual que ocurre con las demás propiedades, los valores de resistencia a la adhesión dependen de varios factores como el tipo de resina epoxi empleado como matriz, el agente de curado, el ciclo de curado, las características de los nanotubos empleados (pureza, relación de aspecto, el hecho de que estén funcionalizados o no...) y su nivel de dispersión y, por último, el material usado como sustrato. Consecuentemente, los valores de resistencia a la adhesión reportados en bibliografía son muy variables. De manera general, se observa que los máximos valores de resistencia a la adhesión para cada sistema se alcanzan con concentraciones de nanotubos de 0,5-1,0 % en peso [295-298, 300, 302]. En cuanto a los valores absolutos de resistencia a la adhesión, los valores reportados se encuentran entre 4 MPa [303] y valores superiores a 20 MPa [297, 300].

#### *Efecto de la adición de CNT sobre mezclas resinas epoxi/PCL*

En sistemas epoxi/PCL se reporta que la adición de nanotubos de carbono puede influir significativamente sobre la morfología generada, y, por lo tanto, en las propiedades finales [196, 304-307]. Aunque los nanotubos pueden tener un efecto nucleante sobre la fase de PCL, favoreciendo la separación de fases [305], generalmente el efecto “pinning”, en el que las nanocargas impiden la separación de fases y el crecimiento de las partículas, es predominante. Este efecto puede causar tanto un refinamiento de la

fase dispersa y disolución de una parte de la PCL en la DGEBA [305-307], hasta el impedimento de la formación de estructuras co-continuas correspondientes a la mezcla epoxi/PCL [196, 304, 305]. El incremento de la miscibilidad entre la resina epoxi y la PCL se debe a un aumento del volumen libre y a una posible pérdida del empaquetamiento de las cadenas [307].

Respecto a las propiedades mecánicas de las mezclas epoxi/PCL con nanotubos, debe tenerse en cuenta la competición de dos factores: por un lado, el efecto reforzante de los nanotubos que da lugar a un aumento del módulo en flexión y la resistencia; y, por otro lado, el aumento de miscibilidad entre la resina epoxi y la PCL causado por la presencia de nanotubos, lo que conlleva una disminución de los mismos [307].

En relación a las propiedades eléctricas, se ha observado que la presencia de PCL en los nanocompuestos epoxi/nanotubos de carbono provoca un aumento de la conductividad eléctrica. Esto se debe a que la viscosidad de la mezcla epoxi/PCL es mayor, dando lugar a un mayor cizallado y, consecuentemente, a una mejor dispersión de los CNT [308, 309].

### **3.2.2.1. Resinas epoxi/CNT/IL**

En los nanocompuestos basados en resinas epoxi y nanotubos de carbono, tal y como se ha mencionado anteriormente, los ILs pueden tener una doble función: por un lado, pueden actuar como agentes de curado de la resina epoxi y, por otro, pueden favorecer la dispersión de los nanotubos. Esto se reporta en nanocompuestos curados con líquidos iónicos tanto de imidazolio como de fosfonio [20, 39-41].

Entre los diferentes métodos de modificación de CNT con ILs, en literatura se reporta que los que implican la molienda conjunta de ambos componentes son los más eficaces para mejorar la dispersión [40, 41].

#### *Efecto de la adición del IL sobre el curado*

La mejora de la dispersión observada en los nanocompuestos epoxi/CNT afecta a la cinética de curado, ya que en diferentes estudios se vio que el retraso en el curado

detectado con la presencia de CNT dejó de existir con la presencia del IL [310] o, incluso, se dio una aceleración del curado [311].

*Efecto de la adición de IL sobre la temperatura de transición vítrea*

En lo que se refiere al efecto que la mejora de la dispersión tiene sobre las propiedades termomecánicas, en la bibliografía se encuentran ciertas discrepancias entre autores.

En sistemas curados con aminos en los que el IL actúa como agente dispersante, el comportamiento más habitual es un descenso tanto de la  $T_g$  como de la densidad de entrecruzamiento debido al impedimento y separación de cadenas epoxi que producen los nanotubos bien dispersados [311, 312]. Sin embargo, otros autores reportan aumentos en la  $T_g$  debido al aumento de rigidez causado por la adición de nanotubos [310, 313].

Para los sistemas en los que el líquido iónico se utiliza tanto como agente dispersante como agente de curado, también se reportan tanto aumentos de  $T_g$  [39], debido al aumento de la rigidez causado por los CNT mejor dispersos, como disminuciones [20, 41]. Estas últimas se suelen relacionar con dos posibles razones: a) una disminución de la densidad de reticulación como consecuencia de una menor movilidad de las cadenas poliméricas causada por la mejora de la dispersión de los CNT [20] y b) que parte del IL que envuelve a los CNT no participe en la reacción de curado y que, además, actúe como plastificante [41].

*Efecto de la adición de IL sobre las propiedades mecánicas*

En muestras epoxi/CNT curadas con aminos y en las que el IL se utiliza como agente dispersante, Hameed y col. [314] observaron que los líquidos iónicos actuaron como buenos dispersantes, mejorando la mojabilidad y la adhesión de las nanocargas y aumentando la tenacidad de las muestras sin sacrificar otras propiedades mecánicas. Otros autores también obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas debido a la buena dispersión causada por los ILs [315-319].

### *Efecto de la adición de IL sobre las propiedades eléctricas*

Para muestras curadas con ILs se reporta que las propiedades eléctricas de los materiales se ven significativamente mejoradas debido al buen nivel de dispersión de los nanotubos causados por la incorporación del IL [20, 312]. Lopes Pereira y col. [312] observaron que, al comparar muestras con una determinada concentración de nanotubos, las que contenían IL mostraron una conductividad eléctrica tres órdenes de magnitud mayor. Los valores de conductividad fueron superiores a los obtenidos por Maka y col. [20] debido a que el método de modificación de nanotubos utilizado, la molienda de los nanotubos junto con IL, es un método más eficaz para obtener mejores dispersiones. Preparando los nanocompuestos por calandrado y al utilizar 17,6 phr del líquido iónico IL-I-DCA [315-317] se llegó a conseguir un valor de percolación de 0,005 % en peso de nanotubos.

Para sistemas con IL-P-TMPP se reportan concentraciones de percolación eléctrica de 0,25 % [39] y 0,25-50 phr de CNT [41]. Asimismo, para un sistema curado con IL-P-DEP tanto con 10 como 30 phr de IL, se obtuvieron concentraciones de percolación en volumen de nanotubos de 0,00016 % y 0,00047 %, respectivamente [40]. La diferencia en la percolación entre los dos ILs se debió a que el segundo presenta menor reactividad, por lo que fue posible el empleo de técnicas de dispersión más severas.

Según la literatura expuesta, no existe ningún estudio en el que se analice conjuntamente la influencia de la concentración de nanotubos y el tipo de líquido iónico en las propiedades mecánicas y adhesivas de nanocompuestos basados en resinas epoxi y CNT en los que los ILs se utilicen como agentes de curado y dispersantes. Además, tampoco existe ninguna referencia sobre mezclas ternarias epoxi/PCL/CNT curadas con líquidos iónicos.

## **3.3. PLA**

El poli(ácido láctico) o polilactida es un poliéster de origen renovable, biodegradable y biocompatible. En los últimos años su utilización ha aumentado considerablemente, ya que, debido a sus prestaciones finales, es un sustituto válido de algunos de los polímeros

de origen petroquímico, siendo sus principales aplicaciones el embalaje y la biomedicina.

El PLA se puede sintetizar mediante condensación del ácido láctico o por polimerización de apertura de anillo de la lactida. El primero de los métodos requiere la continua retirada de agua y altas temperaturas, obteniendo además polímeros de bajo peso molecular. Por lo tanto, en el proceso industrial de obtención de PLA de alto peso molecular se utiliza la polimerización de apertura de anillo de la lactida. Además, al tratarse de un producto de partida con dos centros quirales, las polilactidas encontradas en el mercado tienen proporciones de isómeros diferentes. La proporción de isómeros en el PLA influye notablemente en su cristalinidad y, por lo tanto, en sus propiedades finales. La presencia del isómero L dota al PLA de mayor capacidad de cristalización. Sin embargo, debido a la baja velocidad de este proceso, para obtener productos semicristalinos es necesario la adición de agentes nucleantes y/o tratamientos térmicos, ya que las altas velocidades de enfriamiento del moldeo por inyección impiden la cristalización.

El PLA tiene excelentes propiedades mecánicas de módulo y resistencia. Sin embargo, presenta serios inconvenientes, como, una baja resistencia en fundido, la mencionada baja velocidad de cristalización, facilidad de degradación térmica, y especialmente, gran fragilidad [320, 321].

Con el objetivo de dotar al PLA de propiedades mejoradas, es posible modificar el PLA con nanocargas [321-323], o incluir otra fase polimérica [320, 324, 325], entre las que cabe destacar la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), para mejorar su ductilidad y tenacidad.

#### *Mezclas PLA/PCL*

La PCL es un poliéster de origen petroquímico biodegradable y biocompatible. Presenta una gran deformación a rotura y tenacidad, pero bajo módulo. Por ello, el objetivo principal de las mezclas PLA/PCL es mejorar la ductilidad y tenacidad del PLA pero con una reducción mínima del módulo elástico. Además, se ha comprobado que estas

mezclas conservan la biodegradabilidad y la biocompatibilidad [325] de los componentes puros.

Las mezclas PLA/PCL son inmiscibles y su morfología depende, entre otros factores, de la proporción PLA/PCL. El control de la dispersión y el tamaño de partículas o regiones de PCL es un factor clave a la hora de diseñar un producto con propiedades mejoradas. Por lo tanto, la concentración de ambos componentes, las condiciones de procesado y la adición de compatibilizantes pueden ser determinantes.

Respecto a las mezclas sin compatibilizar, en la bibliografía se encuentran casos que van desde la escasa mejora de propiedades de impacto [326, 327] y deformación [328, 329] sin afectar al resto de propiedades; mezclas con altas deformaciones pero escasa mejora en la resistencia al impacto [330] o mezclas supertenaces [331, 332]. La deformación a rotura del PLA aumenta con concentraciones pequeñas de PCL; sin embargo, para mejorar la resistencia al impacto se requieren mayores concentraciones [333]. Ostrafinska y col. [332] vieron que la viscosidad en fundido del PLA puede influenciar el tamaño de partícula de la PCL, aumentando el tamaño de partícula según decrece la viscosidad del PLA, llegando a modificar incluso el mecanismo de fractura. Bai y col. [331] analizaron cómo la cristalinidad del PLA es un factor determinante a la hora de mejorar la tenacidad. Observaron que mientras que las muestras amorfas de poli(ácido L-láctico) (PLLA) sólo aumentaron ligeramente su resistencia al impacto con la adición de PCL, las muestras con altos valores de cristalinidad presentaron resistencias al impacto elevadas. Además, encontraron una relación lineal entre la cristalinidad y la resistencia al impacto. Los autores también analizaron la relación entre el tamaño de partícula de la fase dispersa y la cristalinidad del PLLA en la mejora de la resistencia al impacto [334]. Observaron que para una matriz con alta cristalinidad, la resistencia al impacto se veía favorecida con bajos tamaños de partícula PCL (0,3-0,5  $\mu\text{m}$ ) y para cristalinidades bajas era preferible obtener mayores partículas (0,7-1,1  $\mu\text{m}$ ). Debido a las altas velocidades de enfriamiento en el moldeo por inyección, para aumentar la cristalinidad del PLLA utilizaron agentes nucleantes.

Como se puede ver, no es estrictamente necesario la adición de compatibilizantes para obtener mezclas PLA/PCL con altas tenacidades. Sin embargo, su uso puede facilitar su obtención. En la mayoría de los casos se utilizan copolímeros como compatibilizantes. Estos compatibilizantes se pueden añadir mediante compatibilización aditiva, en la que se mezclan con los demás componentes o mediante adición reactiva, en la que los copolímeros habitualmente se generan durante el proceso de mezclado debido a reacciones químicas mediante grupos funcionales [325, 335, 336].

Algunos de los copolímeros más utilizados son los basados en PLA-PCL. Se ha visto que la adición de copolímeros PLLA-b-PCL-b-PLLA [337, 338], PCL-b-PLA [339], PLA-b-PCL-PLA [339] y PLLA-b-PCL [340] reducen el tamaño de partícula de PCL. Otros copolímeros basados en POE [341], poli(óxido de propileno) (PPO) [341] y polietilenglicol (PEG) [342, 343] también resultan efectivos en la compatibilización de las mezclas y en la mejora de la tenacidad [341] y deformación a rotura [342, 343].

En lo que se refiere a la compatibilización reactiva, se reporta que la adición de triisocianato de lisina (LTI) [344], dicumil peróxido (DCP) [345] o la maleización del PLA [346] favorecen la compatibilización de las mezclas.

#### *Nanocompuestos PLA/CNT*

Las propiedades del PLA también pueden mejorar mediante la adición de nanotubos de carbono, obteniéndose nanocompuestos semiconductores. Sin embargo, debido a los problemas ya comentados, es esencial optimizar su dispersión.

Una de las técnicas para mejorar la dispersión de CNT en el PLA es la utilización de nanotubos funcionalizados, los cuales permiten disminuir los aglomerados y favorecer la interacción con la matriz de PLA, siendo algunas de las funcionalizaciones más habituales las realizadas con grupos carboxílicos [347-350] o hidroxilos [347]. Otra de las modificaciones habituales es la síntesis de nanotubos enlazados covalentemente al PLA, ya sea por reacción entre ambos [351-353] o por llevar a cabo la polimerización en presencia de los CNT [354].

Sin embargo, estas técnicas, y especialmente la funcionalización con ácidos, pueden deteriorar los nanotubos, por lo que es frecuente utilizar nanotubos sin modificar [348, 355-359]. En este caso, las condiciones de procesado y la relación de aspecto de los nanotubos empleados son factores importantes a tener en cuenta para optimizar la dispersión y las propiedades finales de los nanocompuestos. Por una parte, se vio que altas velocidades de extrusión provocan mejores dispersiones [355]. Por otra parte, es esencial que los nanotubos tengan una alta relación de aspecto para favorecer su dispersión [348, 350]. De hecho, en un estudio se obtuvieron valores de percolación eléctrica tres veces inferiores con nanotubos de gran relación de aspecto respecto a los modificados con ácidos [348].

Debido a los daños causados en los nanotubos con las funcionalizaciones covalentes, otra de las opciones es la modificación no-covalente. De esta manera, el modificante queda adsorbido en la superficie de los CNT facilitando su desenmarañamiento. Para ello es posible la utilización de surfactantes con largas cadenas alquílicas [360]. Ramontja y col. [361] funcionalizaron los nanotubos con hexadecilamina (HDA) y obtuvieron mejoras en la dispersión. Sin embargo, a pesar de la buena dispersión no consiguieron obtener nanocompuestos semiconductores, lo que justificaron con que la capa de HDA que recubría los nanotubos impedía el contacto entre ellos.

#### *Nanocompuestos ternarios PLA/PCL/CNT*

Las mezclas ternarias polímero/polímero/nanocarga reúnen las ventajas de las mezclas poliméricas y los nanocompuestos, lo que permite obtener materiales con altas prestaciones. La localización de las nanocargas en la mezcla, factor clave en la morfología de la mezcla y la mejora de las propiedades, es función de la afinidad química de la nanocarga empleada con cada uno de los componentes de la mezcla. De este modo, es posible que éstas se localicen exclusivamente en la fase continua, en la fase dispersa, en ambas o en la interfase. Es posible incluso que migren de una de las fases a la otra durante la preparación del nanocompuesto.

Los sistemas basados en PLA/PCL también han sido estudiados añadiéndoles diferentes cargas como, por ejemplo, nanoarcillas [362-364] o nanotubos de carbono [365-371],

entre otros [372-374]. Con respecto a los nanocompuestos ternarios PLA/PCL/CNT, en bibliografía se reporta que, generalmente, los CNT se localizan en la fase de PCL [365-367, 369-371] y/o en la interfase [365-367, 369]. Se propone que la fuerza impulsora de la localización de los CNT en la fase PCL sea su menor viscosidad [368, 375] y la menor tensión interfacial PCL/CNT [370].

Los cambios morfológicos provocados por la adición de CNT son función de varios factores: la composición de la mezcla PLA/PCL, la concentración de los CNT y su localización [367]. Para mezclas en las que la PCL es el componente mayoritario y presentan morfología “sea-island” se vio que la adición de CNT producía una disminución del tamaño de partícula del PLA [365, 366, 368]. Esto se debe al aumento de la viscosidad de la fase de PCL provocada por la presencia de CNT y, en consecuencia, a dos efectos que dan lugar a tamaños de partícula de PLA menores: por un lado, una mayor masticación de las partículas por la matriz de PCL y, por otro, al hecho de que la coalescencia de las partículas de PLA se ve dificultada [365].

Para muestras ricas en PLA y en las que los CNT se localizaron exclusivamente en la fase de PCL, Urquijo y col. [370] vieron que la adición de CNT supuso un cambio de morfología, pasando de una morfología matriz/fase dispersa a una en la que la PCL presentó mayor continuidad. Por último, en mezclas ricas en PLA en las que los CNT se localizaron en la interfase, se observó un refinamiento de la fase dispersa de PCL, debido a que los CNT aquí localizados previenen la coalescencia [367, 368]. Existe un estudio en el que se reporta una mayor afinidad hacia la fase PLA por una menor tensión interfacial del par PLA/CNT que PCL/CNT [368]. En este caso, debido a la localización de los CNT en la fase dispersa PCL, la viscosidad aumentó, disminuyendo la relación de viscosidades entre el PLA y la PCL, lo que provocó la migración de los nanotubos a la fase PLA. Debido a esto, se dio una mayor masticación junto al ya mencionado impedimento de la coalescencia, lo que supuso la reducción de tamaño de la fase dispersa [368].

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos ternarios PLA/PCL/CNT son función, entre otros factores, de la localización de los CNT y de la morfología generada. Wu y col. [365] observaron que la adición de CNT causó la mejora de las propiedades mecánicas

únicamente cuando éstos se situaron en la interfase. Concluyeron que este comportamiento se debía a que la localización de los CNT en la interfase mejora la adhesión entre las dos fases.

Sin embargo, también se reportan mejoras de las propiedades mecánicas cuando los CNT se localizan exclusivamente en la fase de PCL [370]: los autores observaron un incremento lineal del módulo con la concentración de CNT, manteniéndose la naturaleza dúctil de la mezcla PLA/PCL. Por último, también existen estudios en los que la adición de CNT no afectó a las propiedades mecánicas de las mezclas PLA/PCL. Los autores atribuyeron este hecho a que los nanotubos no mejoraban la interacción entre el PLA y la PCL [371].

Las propiedades eléctricas de los nanocompuestos ternarios PLA/PCL/CNT también se ven notablemente afectadas por la localización de los CNT y la morfología desarrollada. En general, los nanocompuestos ternarios PLA/PCL/CNT muestran valores de percolación inferiores a los nanocompuestos PLA/CNT [370], siendo especialmente favorables las estructuras co-continuas [367, 376]. Se han llegado a obtener valores de percolación de 0,025 % en peso [369] en muestras en las cuales la localización de los nanotubos se da en una de las fases de la morfología co-continua formando una red percolada, lo que se conoce como “doble percolación” [369, 376]. Sin embargo, cuando los CNT se localizan en la interfase entre los componentes poliméricos, se han reportado comportamiento opuestos: mientras unos autores reportan una mejora de la conductividad [365], otros reportan descensos y un aumento de la concentración de percolación [366].

### **3.3.1. Plastificación con líquidos iónicos**

Debido al efecto plastificante de los ILs comentado anteriormente, también han sido empleados como agentes plastificantes del PLA. Park y Xanthos [72, 77] analizaron el efecto plastificante de los líquidos iónicos decanoato de trihexiltetradecilfosfonio y tetrafluoroborato de trihexiltetradecilfosfonio en el PLA. Vieron que ambos ILs producían descensos en la  $T_g$  y en la viscosidad del PLA. Este efecto fue mucho más

pronunciado en el IL de anión decanoato debido su hidrofobicidad. Sin embargo, también comentan que este efecto pueda deberse a que este IL pueda producir una degradación del PLA, la cual está reportada con otros ILs [377-379]. Además, observaron que la muestra con el líquido iónico de tetrafluoroborato presentaba menor resistencia y módulo de flexión, pero mayor ductilidad.

Chen y col. [71] modificaron el PLA con varios líquidos iónicos con el objetivo de aumentar la ductilidad del PLA. Observaron que la adición de los líquidos iónicos podía dar lugar a una deformación a rotura hasta 25 veces superior respecto a la muestra de PLA puro. De los líquidos iónicos utilizados, el hexafluorofosfato de 1-metil-3-pentilimidazolio fue el que mayor aumento de la deformación a rotura produjo. Además, observaron que la adición de los líquidos iónicos no afectaba a la estabilidad térmica del PLA.

### **3.3.2. Mezclas y líquidos iónicos**

Como se ha comentado anteriormente, algunos estudios reportan que los líquidos iónicos pueden actuar como compatibilizantes de mezclas poliméricas inmiscibles [78-82] o como compatibilizantes y dispersantes de nanocompuestos basados en mezclas poliméricas [60, 65, 69, 83].

Se han estudiado mezclas PBAT/PLA compatibilizadas con cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (IL-P-Cl) e IL-P-TMPP [79, 80], además de con IL-P-TFSI, IL-P-EH y bis(2-etilhexil)fosfato de trihexiltetradecilfosfonio (IL-P-EHP) [79]. Además, también hay estudios que reportan el empleo de cloruro de ácido 1-metilimidazolio-3-butilsulfónico [65, 81] y cloruro de ácido trifenilfosfonio butilsulfónico [81] en mezclas PLA/EVA. Asimismo, en mezclas de PLA/etileno-metil acrilato-glicidil metacrilato (EMA-GMA), se utilizó el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-carboximetil-3-metilimidazolio [64]. Para una mezcla PP/PLA se reporta la utilización del bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfonio (IL-P-TFSI) [60].

La eficacia compatibilizadora de los IL depende de a) la localización de los ILs en la interfase entre ambos componentes, ya que pueden impedir la coalescencia, y b) las

interacciones intermoleculares entre los polímeros y los líquidos iónicos. Por ello, es habitual que la adición de ILs suponga un refinamiento y homogeneización de la fase dispersa [60, 79-81]. Se ha visto que, en el caso de ILs con aniones pequeños, las interacciones con los polímeros es menor debido a que las propias interacciones entre el catión y el anión del IL son superiores. Por ello, la utilización de estos ILs puede conducir a morfologías con la fase dispersa menos refinada [79, 80].

Lins y col. [79] en muestras PBAT/PLA con ILs IL-P-TMPP, IL-P-EH e IL-P-EHP vieron morfologías fibrilares, mientras que con IL-P-Cl e IL-P-TFSI, pequeñas gotas dispersas de PLA. En cualquier caso, observaron que la adición de estos ILs provocó la creación de dominios de PLA más homogéneos y de menor tamaño, llegando a ser incluso un 90 % más pequeños que las muestras sin IL. Para mezclas PLA/EVA, el refinamiento de la fase dispersa fue relacionado con la reacción de transesterificación entre los dos polímeros provocada por la adición del IL [81].

Debido a los cambios morfológicos recién comentados sobre la mezcla PBAT/PLA, se reportan aumentos de módulo y resistencia, especialmente para las muestras con los ILs de fosfinato y hexanoato debido a la estructura fibrilar mostrada, llegando a ser hasta un 43 % y 87 % superiores, respectivamente, respecto a la muestra sin IL [79]. Además, los autores reportan que todas las mezclas mostraron mayores valores de deformación a rotura que la mezcla PBAT/PLA sin ILs, obteniendo aumentos de hasta un 85, 69, 68, 25 y 15 % para IL-P-Cl, IL-P-EHP, IL-P-TMPP, IL-P-TFSI e IL-P-EH, respectivamente. Los autores relacionan estas mejoras de propiedades con la reducción del tamaño de partícula provocada por los ILs, así como con la mayor adhesión interfacial consecuencia de la reacción de transesterificación entre los dos polímeros provocada por la adición de los ILs.

### **3.3.3. Nanocompuestos y líquidos iónicos**

Son escasos los estudios de nanocompuestos basados en PLA con líquidos iónicos como agentes dispersantes. Por un lado, no se ha encontrado ningún trabajo en literatura en el que se analice el efecto dispersante de líquidos iónicos en nanocompuestos PLA/CNT.

Por otro lado, se reporta que la adición de ILs promueve una mejora de la dispersión de los CNT en los siguientes nanocompuestos ternarios basados en PLA: PLA/EVA/CNT con cloruro de ácido 1-metilimidazolio-3-butilsulfónico [65], PP/PLA/CNT con IL-P-TFSI [60] y PLA/EMA-GMA/CNT con tetrafluoroborato de 1-carboximetil-3-metilimidazolio [64].

Como ya se ha mencionado anteriormente, la adición tanto de ILs como de nanocargas pueden producir refinamientos de la fase dispersa. En el sistema PLA/EVA/CNT/IL, se vio un refinamiento de los dominios de EVA con la adición de CNT, así como un efecto adicional por la adición de los CNT modificados con el IL [65]. Además, los autores también comentan que la adhesión interfacial entre los componentes mejoró como consecuencia de la presencia del IL. Para el sistema PP/PLA [60], mientras que la muestra pura presentó una estructura co-continua, la adición de CNT supuso un refinamiento de las fases de PLA. La adición de los nanotubos modificados supuso otro refinamiento adicional, llegándose a obtener una estructura del tipo matriz/fase dispersa, y siendo la fase dispersa de menor tamaño a mayores concentraciones de IL. En el caso de la mezcla PLA/EMA-GMA, Wang y col. [64] observaron un refinamiento de la fase dispersa, además de un efecto sinérgico cuando la concentración de IL era del 2 % y la de CNT del 4 %. Esto último se debió a que mientras que el IL catalizó la reacción entre el PLA y el EMA-GMA, los nanotubos indujeron el cambio desde una morfología tipo matriz/fase dispersa a una cuasi co-continua.

En cuanto a las propiedades mecánicas, en el sistema PLA/EVA/CNT/IL, no se observaron diferencias significativas con respecto a la muestra PLA/EVA ni por la adición de CNT, ni por la adición de CNT modificados con IL, en una concentración de 2,5 phr. Sin embargo, se reporta que una mayor concentración de IL (5 phr) dio lugar a descensos tanto del módulo como de la deformación, probablemente relacionados con una degradación parcial del PLA [65]. Sin embargo, en el sistema PLA/EMA-GMA [64] se vio que, aunque la adición de CNT-IL tenía una baja influencia en la resistencia, la deformación a rotura aumentaba significativamente respecto a las muestras con CNT sin IL, e, incluso, a la muestra PLA/EMA-GMA de referencia (con una concentración del 1 % de CNT y del 2 % de IL).

El ya mencionado efecto dispersante de los ILs conlleva la mejora de las propiedades eléctricas [60, 65], dando lugar a valores de conductividad hasta tres [60] y cuatro [65] órdenes de magnitud (para una relación IL:CNT de 5:1) mayores que los correspondientes a los sistemas sin ILs.

En bibliografía no se ha encontrado ninguna referencia en la que se estudie la utilización de líquidos iónicos i) para mejorar la dispersión de CNT en PLA, ii) para compatibilizar las mezclas PLA/PCL y iii) en mezclas ternarias PLA/PCL/CNT.





# **CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL**

---

---



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiales

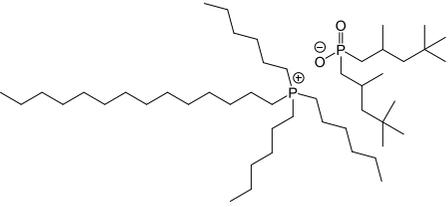
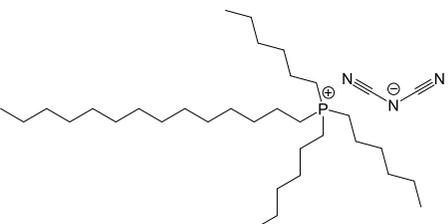
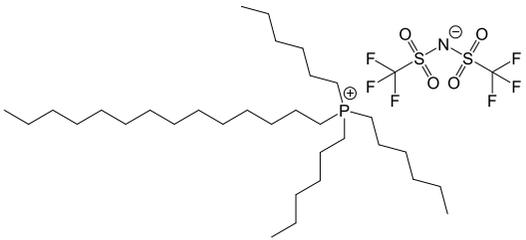
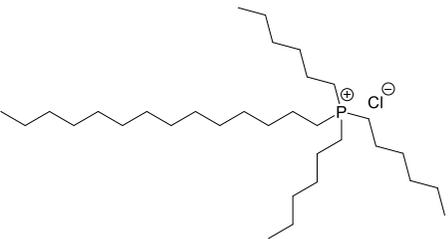
#### 4.1.1. Líquidos iónicos

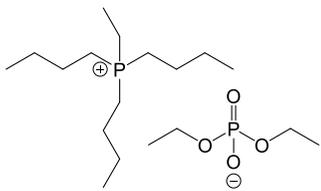
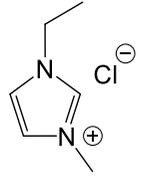
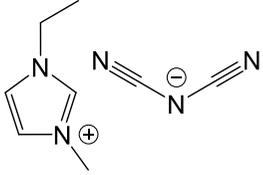
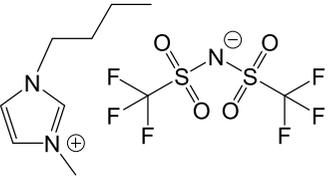
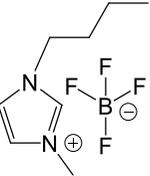
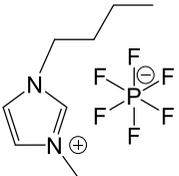
Los líquidos iónicos son sales en estado líquido a temperatura inferior a 100 °C. Estos compuestos están constituidos por diferentes aniones y por cationes voluminosos. Para este trabajo se han seleccionado líquidos iónicos comerciales de fosfonio e imidazolio.

Los líquidos iónicos basados en fosfonio utilizados en este trabajo son fabricados por CYTEC (Solvay). Esta empresa nos ha cedido amablemente los líquidos iónicos cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (IL-P-Cl) y dietilfosfato de tributilettilfosfonio (IL-P-DEP). El líquido iónico dicianamida de trihexiltetradecilfosfonio (IL-P-DCA) ha sido adquirido de IoLiTec-Ionic Liquid Technologies GmbH. El resto de líquidos iónicos han sido suministrados por Merck - Sigma Aldrich.

En la Tabla 4.1 se muestran los diferentes líquidos iónicos utilizados en este trabajo, junto con la nomenclatura empleada, su estructura química y sus propiedades termofísicas.

Tabla 4.1. Líquidos iónicos

Nombre	ABR.	Estructura	Propiedades
Bis-(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de trihexiltetradecilfosfonio CAS: 465527-59-7	IL-P-TMPP		Apariencia: Líquido viscoso amarillento Peso molecular (g/mol): 773,27 Densidad (20 °C) (g/cm <sup>3</sup> ): 0,895 Viscosidad (25 °C) (mPa·s): 806
Dicianamida de trihexiltetradecilfosfonio CAS: 701921-71-3	IL-P-DCA		Apariencia: Líquido viscoso amarillento Peso molecular (g/mol): 549,90 Densidad (20 °C) (g/cm <sup>3</sup> ): 0,9
Bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfonio CAS: 460092-03-9	IL-P-TFSI		Apariencia: Líquido viscoso blanquecino Peso molecular (g/mol): 764,00 Densidad (20 °C) (g/cm <sup>3</sup> ): 1,07
Cloruro de trihexiltetradecilfosfonio CAS: 258864-54-9	IL-P-Cl		Apariencia: Líquido viscoso amarillento Peso molecular (g/mol): 519,31

<p>Dietilfosfato de tributiletilfosfonio CAS: 20445-94-7</p>	<p>IL-P-DEP</p>		<p>Apariencia: Líquido viscoso amarillento Peso molecular (g/mol): 384,48</p>
<p>Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio CAS: 65039-09-0</p>	<p>IL-I-Cl</p>		<p>Apariencia: Sólido amarillento Peso molecular (g/mol): 146,62 Punto de fusión (°C): 77-79</p>
<p>Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio CAS: 370865-89-7</p>	<p>IL-I-DCA</p>		<p>Apariencia: Líquido incoloro Peso molecular (g/mol): 177,21 Densidad (25 °C) (g/cm<sup>3</sup>): 1,060</p>
<p>Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio CAS: 174899-83-3</p>	<p>IL-I-TFSI</p>		<p>Apariencia: Líquido incoloro Peso molecular (g/mol): 419,36 Densidad (20 °C) (g/cm<sup>3</sup>): 1,44</p>
<p>Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio CAS: 174501-65-6</p>	<p>IL-I-BF4</p>		<p>Apariencia: Líquido incoloro Peso molecular (g/mol): 226,02 Punto de fusión (°C): -71,0</p>
<p>Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio CAS: 174501-64-5</p>	<p>IL-I-PF6</p>		<p>Apariencia: Líquido incoloro Peso molecular (g/mol): 284 Densidad (20 °C) (g/cm<sup>3</sup>): 1,38</p>

#### 4.1.2. Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

Las resinas epoxi son polímeros termoestables de altas prestaciones que se caracterizan por tener al menos un grupo epoxi por molécula, el cual es necesario para que se produzca el entrecruzamiento. Para obtener el producto final es necesario curar el prepolímero, al cual también se le denomina resina epoxi. Las reacciones de curado más habituales se realizan normalmente usando aminas, anhídridos o ácidos como agentes de curado.

Una de las resinas epoxi más empleadas es la basada en el prepolímero de diglicidil éter de bisfenol A. Éste se sintetiza por reacción del bisfenol A con epiclorhidrina. Esta ha sido la resina epoxi utilizada en este trabajo (Figura 4.1), suministrada por Nazza. Esta resina es un líquido viscoso transparente a temperatura ambiente. Además, posee buena estabilidad UV, resistencia química, resistencia al calor con propiedades autoaislantes y presenta gran adhesión. Sus datos técnicos se presentan en la Tabla 4.2.

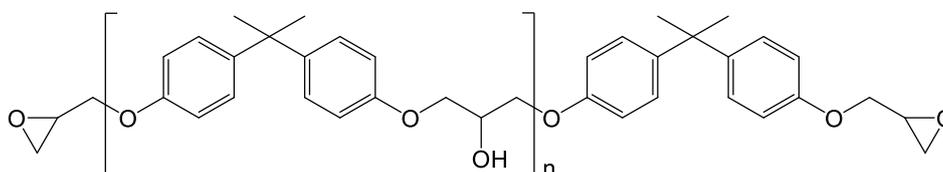


Figura 4.1. Estructura química del prepolímero de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Tabla 4.2. Propiedades del diglicidil éter de bisfenol A utilizado en este trabajo.

<b>Propiedades (unidades)</b>	
<b>Apariencia</b>	Líquido viscoso incoloro
<b>Densidad a 20°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,17
<b>Viscosidad a 25°C (mPa·s)</b>	11500-13500
<b>Equivalente epoxídico (g/equiv)</b>	184-190

El peso equivalente de la resina epoxi empleada se ha determinado mediante valoración por el método del cloruro de piridinio. Para realizar la valoración se pesaron

aproximadamente 3 meq de epoxi y se pusieron en un erlenmeyer de 250 mL de cuello esmerilado. Se añadieron 25 mL de una disolución de cloruro de piridinio 0,2 N. La mezcla se agitó y se calentó para facilitar la disolución de la resina epoxi. Después se calentó 25 minutos a reflujo y se dejó enfriar. Una vez frío, se añadieron 50 mL de metanol y 15 gotas de fenolftaleína. Esta disolución se valoró con NaOH 0,5 N en metanol previamente estandarizada con una disolución de hidrógenoftalato de potasio. Se determinó que el peso equivalente es de 186 g/equivalente.

### 4.1.3. Aminas

#### 4.1.3.1. 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS)

Uno de los agentes de curado utilizado como referencia ha sido la amina 4,4'-diaminodifenil sulfona, DDS, suministrada por Sigma-Aldrich. Se trata de una amina primaria aromática con una pureza del 97 % que a temperatura ambiente es un sólido blanco. Su estructura se muestra en la Figura 4.2 y sus propiedades en la Tabla 4.3.

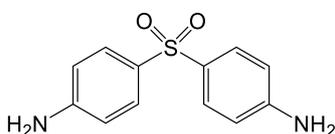


Figura 4.2. Estructura química de la 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS).

Tabla 4.3. Propiedades de la 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS) utilizada en este trabajo.

<b>Propiedades (unidades)</b>	
<b>Apariencia</b>	Sólido blanco
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	248,30
<b>Pureza (%)</b>	97
<b>Peso equivalente hidrógeno activo amina (g/equiv)</b>	64
<b>Punto de fusión (°C)</b>	172-175
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	250-350

#### 4.1.3.2. 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (Aradur)

Como agente de curado también se ha utilizado la diamina cicloalifática 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), Figura 4.3, fabricada por Huntsman bajo el nombre comercial ARADUR 2954. A temperatura ambiente la amina está en estado líquido y es incolora-amarillenta. En la Tabla 4.4 se presentan las propiedades del ARADUR 2954.

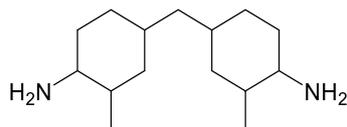


Figura 4.3. Estructura química del 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis(ciclohexilamina).

Tabla 4.4. Propiedades de la 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) utilizada en este trabajo.

<b>Propiedades (unidades)</b>	
<b>Apariencia</b>	Líquido incoloro
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	238,41
<b>Peso equivalente hidrógeno activo amina (g/equiv)</b>	59,7
<b>Punto de fusión (°C)</b>	-7,1
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	347
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,9456

Para determinar el peso equivalente de la amina se ha realizado una valoración según la norma ASTM D 2074-92. Para realizar la valoración se siguió el siguiente proceso: Primero se colocaron de 1 a 4 g en un erlenmeyer y se calentó a ebullición para eliminar el amoniaco libre. Una vez frío, se añadió azul de bromofenol como indicador y se valoró con HCl 0,2 N, previamente estandarizado con carbonato de sodio, hasta que el color viró a amarillo. El resultado del peso equivalente de hidrógeno activo amina obtenido fue de 59,7 g/equivalente.

#### 4.1.4. Polilactida (PLA)

El poli(ácido láctico) (Figura 4.4) es un poliéster alifático que se sintetiza por condensación del ácido láctico o por polimerización de apertura de anillo de la lactida y su isomería puede ser controlada en función de los isómeros L y D que se polimericen. Debido al agua formada durante el proceso de polimerización por condensación solo es posible obtener PLA de bajo peso molecular. Por lo tanto, el método utilizado para sintetizar PLA de alto peso molecular es la polimerización por apertura de anillo de la lactida.

Como el ácido láctico posee un centro quiral, es posible obtener PLA con diferentes porcentajes de isómeros D y L. Las propiedades del PLA, especialmente la cristalinidad, dependerán de la relación enantiomérica de los isómeros.

Se trata de un polímero que se obtiene a partir de fuentes renovables y que además es biodegradable, compostable y biocompatible. Debido a esto es muy empleado en el sector del embalaje y en medicina.

El PLA es un polímero termoplástico con altos valores de módulo y resistencia a la tracción, pero uno de sus mayores defectos es su fragilidad, por lo que es común mezclarlo con otros polímeros.

El PLA utilizado en este trabajo ha sido el INGENIO 3052D de Natureworks, diseñado para aplicaciones de moldeo por inyección, y sus propiedades se muestran en la Tabla 4.5.

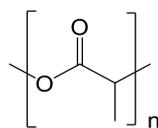


Figura 4.4. Estructura química del poli(ácido láctico) (PLA).

Tabla 4.5. Propiedades del PLA Ingeo 3052D.

Propiedades (unidades)		MÉTODO ASTM
MFI (g/10 min) (210 °C, 2,16 Kg)	14	D1238
Gravedad específica	1,24	D792
Viscosidad relativa	3,3	
Tensión de Yield (MPa)	62	D638
Deformación a rotura (%)	3,5	D638
Resistencia a la flexión (MPa)	108	D790
Módulo de flexión (MPa)	3600	D790
Resistencia al impacto Izod (J/m)	16,0	D256
Temperatura de fusión (°C)	145-160	D3418
Temperatura de transición vítrea (°C)	55-60	D3418
HDT (°C)	55	E2092

#### 4.1.5. Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)

La poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es un polímero termoplástico sintetizado a partir de la polimerización por apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona. Su estructura química se muestra en la Figura 4.5. Es un polímero fácil de procesar debido a que es térmicamente estable y tiene bajo punto de fusión.

La PCL utilizada en este trabajo ha sido la CAPA6800 fabricada por Perstorp e Ingevity. Sus propiedades se presentan en la Tabla 4.6.

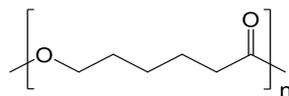


Figura 4.5. Estructura química de la Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL).

La PCL se considera un biopolímero ya que, a pesar de no ser sintetizada a partir de productos de origen renovable, es biodegradable. La gama CAPA tiene certificado de compostabilidad (EN 13432) y es 100 % biodegradable en tan solo 45 días.

Además, este polímero es compatible con otro tipo de biopolímeros como el PLA, PHA y el almidón, mejorando sus propiedades funcionales. La PCL es muy utilizada como modificador de impacto, como adhesivo y en envases alimentarios. Además, debido a su degradabilidad mediante hidrólisis y bioadsorbilidad, se utiliza como biomaterial en implantes.

Tabla 4.6. Propiedades de la PCL CAPA6800.

<b>Propiedades (unidades)</b>	
<b>Peso molecular <math>M_n</math> (g/mol)</b>	80000
<b>Punto de fusión (°C)</b>	58-60
<b>Deformación a rotura (%)</b>	800

#### 4.1.6. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono y consisten en láminas de grafeno enrolladas en forma cilíndrica con un diámetro nanométrico. En función del número de capas presentes los nanotubos se clasifican como de pared simple (SWCNT) cuando tienen una única capa, o de pared múltiple (MWCNT) cuando existen diferentes tubos concéntricos.

Las láminas de grafeno que constituyen los nanotubos están formadas por anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . En el caso de los MWCNT, el orbital libre forma enlaces de Van der Waals con los otros orbitales libres de las otras láminas.

Debido a su geometría, configuración electrónica y gran relación de aspecto, los nanotubos de carbono tienen excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Por ello, son muy utilizados para la síntesis de nanocompuestos poliméricos. La principal

desventaja es que, debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los diferentes nanotubos, estos tienden a agregarse. Para evitar esto los nanotubos se pueden modificar tanto química como físicamente como, por ejemplo, incluyendo grupos funcionales en su estructura o utilizando algún agente exfoliante.

Los nanotubos de carbono utilizados en este trabajo han sido los NC7000 suministrados por Nanocyl y sus propiedades se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Propiedades de los nanotubos de carbono NC7000.

<b>Propiedades (unidades)</b>	
<b>Diámetro medio (nm)</b>	9,5
<b>Longitud media (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,5
<b>Pureza (%)</b>	90
<b>Área superficial (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	250-300

## **4.2. Preparación de muestras**

### **4.2.1. Acondicionamiento del material**

Debido a la humedad que pueden absorber los materiales higroscópicos, es imprescindible secarlos antes de su procesado para evitar su degradación o reacciones no deseadas. En la Tabla 4.8 se muestra el proceso de acondicionamiento seguido para cada material.

Tabla 4.8. Acondicionamiento de los materiales empleados en este trabajo.

<b>Material</b>	<b>Acondicionamiento</b>
<b>PLA</b>	En deshumidificador una noche a 80 °C.
<b>PCL</b>	En estufa de ventilación forzada una noche a 40 °C.
<b>Líquidos iónicos</b>	Almacenamiento en desecador.
<b>DGEBA</b>	En estufa de vacío 1 h a 80 °C.
<b>DDS</b>	En estufa de vacío una noche a 80 °C.
<b>Aradur</b>	No requiere.
<b>CNT</b>	No requieren.

## **4.2.2. Preparación de muestras de los sistemas basados en resina epoxi**

### **4.2.2.1. Preparación de muestras resina epoxi/IL y resina epoxi/amina**

El procedimiento operativo seguido para preparar las muestras de resina epoxi curadas tanto con ILs como con aminas ha sido el siguiente:

1. Desgasificación de la resina epoxi en una estufa de vacío a 80 °C durante 1h.
2. Adición del líquido iónico o amina correspondiente:
  - a. Para los líquidos iónicos: Calentar la resina epoxi a 50 °C, añadir el líquido iónico y agitar con agitador mecánico durante 5 minutos.
  - b. Para DDS: Calentar la resina epoxi a 130 °C y agitar hasta la completa disolución.
  - c. Para Aradur: Calentar la resina epoxi a 70 °C y añadir la amina. Agitar suavemente durante 10 minutos.
3. Verter en moldes de silicona con geometría adecuada para obtener probetas para su posterior caracterización (ensayos de flexión, impacto y análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA) o entre los sustratos con los que se llevarán a cabo los ensayos de adhesión). El ciclo de curado aplicado depende del agente de

curado utilizado. En la Tabla 4.9 se detalla el ciclo de curado utilizado para cada agente de curado.

Tabla 4.9. Ciclo de curado para cada agente de curado.

<b>Agente de curado</b>	<b>Protocolo de curado</b>
<b>IL-P-TMPP</b>	2 h 80 °C / 2 h 120 °C / 1 h 150 °C / 1 h 170 °C
<b>IL-P-DCA</b>	2 h 120 °C / 2 h 140 °C / 1 h 170 °C
<b>IL-I-DCA</b>	2 h 110 °C / 1 h 140 °C / 1 h 170 °C
<b>DDS</b>	3 h 150 °C / 2 h 170 °C / 1 h 210 °C
<b>Aradur</b>	2 h 80 °C / 2 h 120 °C / 1 h 170 °C / 1 h 200 °C

#### **4.2.2.2. Preparación de muestras resina epoxi/PCL/IL**

El procedimiento operativo seguido para preparar las mezclas resina epoxi/PCL curadas con ILs ha sido el siguiente:

1. Desgasificación de la resina epoxi, 1 h a 80 °C en una estufa de vacío.
2. Preparación de la mezcla resina epoxi/PCL. Para ello, calentar en un baño la resina a 100 °C y añadir la PCL. Agitar hasta conseguir mezclar los dos componentes, (aproximadamente 2 h). Desgasificar a 80 °C en estufa de vacío.
3. Calentar en un baño la mezcla a 100 °C, añadir el líquido iónico y agitar hasta que se obtenga una mezcla homogénea. Verter en el molde o entre los sustratos de los ensayos de adhesión y aplicarle el ciclo de curado correspondiente mostrado en la Tabla 4.9.

#### **4.2.2.3. Preparación de los nanocompuestos de resina epoxi**

Los nanocompuestos resina epoxi/CNT y resina epoxi/PCL/CNT curados con ILs se han preparado siguiendo el protocolo que se detalla a continuación:

1. A la resina epoxi o mezcla epoxi/PCL se le añade la cantidad de CNT deseada y la muestra se somete a agitación intensa a alta velocidad (2000 rpm) durante 20 minutos.
2. A continuación, la mezcla se ultrasonica durante 20 minutos. Se ha utilizado un procesador ultrasónico Hielscher UP400s a una amplitud del 100%.
3. La adición del agente de curado se realiza para cada sistema tal como se ha explicado anteriormente en función de si contiene PCL o no.
4. La mezcla se vierte en moldes de silicona o entre los sustratos de los ensayos de adhesión y se le aplica el ciclo de curado correspondiente en función del líquido iónico.

### **4.2.3. Preparación de muestras de los sistemas basados en PLA**

Todos los sistemas termoplásticos preparados en esta Tesis han sido procesados en fundido, evitando así el uso de disolventes y reproduciendo los métodos de procesamiento de polímeros que se utilizan para producir estos materiales a escala industrial. El mezclado de los componentes se ha llevado a cabo mediante extrusión, mientras que para el conformado se ha empleado el moldeo por inyección y el moldeo por compresión.

#### **4.2.3.1. Mezclado en extrusora de doble husillo**

La técnica empleada para llevar a cabo el mezclado de los polímeros termoplásticos, así como la adición y distribución de los ILs y los CNT, ha sido la extrusión. Debido a la gran importancia del secado de los materiales previamente a su procesamiento, los materiales se han secado empleando las condiciones indicadas en la Tabla 4.8.

Antes de alimentarlos a la extrusora, los componentes se han premezclado manualmente en estado sólido.

El mezclado de los sistemas sin nanocarga se ha llevado a cabo en una extrusora Collin ZK 25T SCD 15 Teach-Line. Se trata de una extrusora de doble husillo, de tornillos engranados y que giran en sentido paralelo. El diámetro de los tornillos es de 25 mm y

tienen una relación longitud/diámetro (L/D) de 18. Se ha utilizado una temperatura de procesado de 180 °C y una velocidad de giro de tornillo de 200 rpm.

Para los sistemas con nanotubos de carbono se ha utilizado una extrusora Collin ZK25 de doble husillo, con los tornillos engranados y con giro paralelo. El diámetro de los husillos es de 25 y la relación L/D de 30. Al igual que en el caso anterior, la temperatura de procesado ha sido de 180 °C y la velocidad de giro de 200 rpm.

En ambos casos el extruido se ha enfriado en un baño de agua y se ha granceado con una granceadora Collin CSG-171/1.

#### **4.2.3.2. Moldeo por inyección**

Para la obtención de probetas estandarizadas con el objetivo de analizar sus propiedades se ha utilizado el moldeo por inyección. Al igual que ocurre con la extrusión, es de vital importancia secar bien los materiales previamente extruidos antes de introducirlos en la inyectora. Por ello, han sido secados a 80 °C en deshumidificador durante 24 horas.

En esta Tesis se ha utilizado una inyectora Battenfeld BA-230-E equipada con un tornillo de plastificación de 18 mm de diámetro y con una relación L/D de 17,8. La velocidad de inyección seleccionada ha sido de 10,2 cm<sup>3</sup>/s. La fuerza máxima de la unidad de cierre es de 23 toneladas. La temperatura de procesado seleccionada ha sido de 180 °C y la temperatura de molde de 20 °C.

El molde utilizado tiene cavidades para la obtención de probetas de tracción e impacto acordes con las dimensiones de las normas ASTM D-638 tipo IV y ASTM D-256, respectivamente.

#### **4.2.3.3. Moldeo por compresión**

El moldeo por compresión ha sido utilizado para la obtención de placas circulares de 70 mm de diámetro y 1 mm de espesor necesarias para las medidas de conductividad.

La máquina utilizada ha sido una prensa Collin P203E, la cual tiene dos platos calentables y un sistema de enfriamiento mediante agua.

La temperatura seleccionada ha sido de 180 °C y el protocolo seguido para la obtención de las placas ha sido el siguiente:

- Calentamiento del molde durante 2 minutos.
- Plastificación del material durante 2 minutos.
- Se aplica una presión de 200 bar durante 2 minutos.
- Se enfría durante 8 minutos y se desmoldea.

### **4.3. Técnicas de caracterización**

#### **4.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de caracterización térmica ampliamente utilizada para el estudio de las transiciones térmicas de los polímeros. Mediante esta técnica se analiza el flujo de calor que absorbe o emite una muestra para mantenerse a la misma temperatura que una cápsula vacía como referencia cuando son sometidas a un barrido de calentamiento, enfriamiento o isoterma. Es decir, se ajusta la potencia de calor necesaria para que la muestra a analizar y la referencia permanezcan a la misma temperatura.

Es por ello que se utiliza para el análisis de las transiciones térmicas, ya que es en este momento cuando se necesita un ajuste de la potencia de calor en función del carácter endotérmico o exotérmico de la transición térmica para mantener la muestra a la misma temperatura que la referencia.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica muy útil para analizar el curado de resinas epoxi ya que permite cuantificar el calor desprendido durante el curado debido al carácter exotérmico de la reacción. Mediante DSC también es posible determinar la temperatura de transición vítrea; sin embargo, debido a la baja intensidad de la señal en este trabajo se ha utilizado el DMTA para ello.

En el caso de los materiales termoplásticos, esta técnica nos permite determinar las temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión, así como las entalpías de fusión y cristalización. Al igual que con las resinas epoxi, en esta Tesis se ha empleado el DMTA para caracterizar las  $T_g$ s.

El análisis calorimétrico se ha llevado a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC 7 calibrado con un patrón de indio y realizando los barridos bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Las capsulas utilizadas han sido de aluminio y se ha empleado una cápsula vacía como referencia.

#### **4.3.1.1. Sistemas basados en resina epoxi**

Como se ha comentado anteriormente, la reticulación de la resina epoxi es un proceso exotérmico, por lo que se refleja como un mínimo en el termograma. Es posible analizar el curado mediante barridos dinámicos o isotermos.

Para realizar estos dos ensayos se han utilizado muestras de  $\approx 12$  mg recién preparadas (sin curar) para realizar y analizar el curado durante el barrido de calentamiento en el calorímetro.

##### **4.3.1.1.1. Barridos dinámicos**

En este tipo de barridos una muestra recién preparada se somete a un barrido de temperatura ascendente a una velocidad constante y se refleja el calor desprendido por la muestra en función de la temperatura. En este caso la velocidad de calentamiento ha sido de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en el rango de temperaturas de  $30$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para la caracterización de las propiedades térmicas de la PCL en mezclas epoxi/PCL curadas, se han realizado barridos dinámicos a  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en el rango de temperaturas de  $30$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

##### **4.3.1.1.2. Barridos isotermos**

En los barridos isotermos la muestra se somete a una temperatura constante y se analiza el calor desprendido en función del tiempo. En este tipo de barridos, si la temperatura

escogida es demasiado alta, el curado se produce a una velocidad demasiado alta para una correcta medición del calor real desprendido. Por otra parte, si la temperatura es demasiado baja, es posible que la sensibilidad del equipo sea insuficiente para detectar bien el calor desprendido.

Mediante barridos isotermos es posible analizar la conversión ( $\alpha$ ) (ecuación **(2)**) del proceso de curado ya que ésta es proporcional al calor desprendido:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{isotermo}}{\Delta H_{Total}} \quad (2)$$

Por otra parte, la velocidad de curado se puede obtener a partir de la variación de la conversión en función del tiempo (ecuación **(3)**):

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_{Total}} \quad (3)$$

El calor total de la reacción de curado ( $\Delta H_{Total}$ ) se ha determinado aplicando barridos isotermos consecutivos a temperaturas crecientes hasta la desaparición del pico exotérmico, de manera que el calor total de la reacción de curado corresponde a la suma del calor desprendido en cada una de las isotermas.

#### **4.3.1.2. Sistemas basados en PLA**

Para realizar el análisis calorimétrico de los sistemas termoplásticos se han utilizado muestras de entre 8 y 12 mg de peso de la parte central de las probetas inyectadas. Tanto los barridos de calentamiento como de enfriamiento se han realizado a 20 °C/min en un rango de temperaturas entre 30 °C y 250 °C. Únicamente se ha analizado el primer barrido de calentamiento para determinar las propiedades térmicas de las piezas inyectadas.

La fusión es un proceso endotérmico, por lo que en el termograma se refleja como un máximo, a partir del cual se puede determinar la temperatura de fusión (como la temperatura correspondiente al máximo), y la entalpía de fusión (como el área bajo el pico). Sin embargo, la cristalización se refleja como un mínimo ya que se trata de un proceso exotérmico. En este caso, la temperatura correspondiente al mínimo es la temperatura de cristalización y el área del pico, la entalpía de cristalización. Para el cálculo del grado de cristalinidad ( $\chi_c$ ) se ha utilizado la ecuación (4):

$$\% \chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\omega_f \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (4)$$

dónde  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión,  $\Delta H_{cc}$ , la entalpía de cristalización fría,  $\omega_f$  la fracción en peso del PLA y  $\Delta H_m^0$  la entalpía de fusión de PLA 100% cristalino (93,6 J/g) [320].

### **4.3.2. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA)**

El análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) es una técnica muy empleada para el estudio del comportamiento viscoelástico de los materiales y ampliamente utilizada para determinar tanto la  $T_g$  como otras transiciones secundarias de los polímeros, en función de la temperatura o la frecuencia.

El análisis consiste en aplicar una deformación o fuerza sinusoidal a una muestra y medir la respuesta también sinusoidal (en forma de fuerza o deformación) y el desfase ( $\delta$ ) entre ambas. Entre otros parámetros, mediante DMTA es posible obtener el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), el módulo de pérdidas ( $E''$ ) y la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), aplicando la ecuación (5):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5)$$

El pico de mayor intensidad (transición  $\alpha$ ) en la curva  $\tan \delta$  frente a la temperatura se asocia con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), donde se da el comienzo del mayor movimiento molecular. Debido a la gran sensibilidad del equipo, es posible determinar las temperaturas de transición vítrea con mayor precisión que mediante el DSC. Incluso es posible determinar otras transiciones secundarias de menor intensidad.

Esta técnica es muy empleada para el análisis de la miscibilidad de mezclas poliméricas ya que, en el caso de muestras inmiscibles, es posible determinar las  $T_g$ s correspondientes a cada componente, y en el caso de las miscibles, la  $T_g$  de la mezcla.

Por otra parte, como ya se ha comentado en la revisión bibliográfica, para los materiales termoestables es posible calcular la densidad de reticulación mediante la ecuación **(1)**. En este trabajo la  $T_r$  se ha fijado en 245 °C.

Los análisis dinámico-mecánicos tanto para los sistemas basados en epoxi como para los termoplásticos se han llevado a cabo en un DMTA Q800 de TA Instruments, con probetas rectangulares y en geometría single cantilever. Se ha utilizado una frecuencia de oscilación de 1 Hz, una amplitud de 15  $\mu\text{m}$  y una velocidad de calentamiento de 4 °C/min. Los sistemas basados en epoxi se han analizado en un rango de temperaturas entre -100 °C y 250 °C, mientras que las muestras termoplásticas se han estudiado en el rango entre -100 °C y 130 °C. Para alcanzar las temperaturas iniciales se ha utilizado un sistema de enfriamiento mediante nitrógeno líquido.

### **4.3.3. Ensayos de flexión**

Las propiedades mecánicas de los sistemas basados en la resina epoxi se han medido mediante ensayos de flexión. Para ello, se han utilizado probetas moldeadas acorde a la norma ISO 178 (10 x 4 x 80 mm) y una maquina universal de ensayos mecánicos Instron 5569 equipada con un dispositivo de tres puntos de apoyo. La separación entre apoyos ha sido de 64 mm y la velocidad de ensayo de 2 mm/min. Se han ensayado un mínimo de 5 probetas por sistema.

El cálculo de la resistencia a la flexión ( $\sigma_F$ ) y la deformación a rotura ( $\epsilon_F$ ) se ha realizado mediante las ecuaciones (6) y (7), respectivamente. El módulo en flexión ( $E_f$ ) se ha calculado mediante la pendiente de la recta tangente de la zona lineal dentro del límite elástico de la curva tensión-deformación (ecuación (8)).

$$\sigma_F = \frac{3F_{max}L}{2bh^2} \quad (6)$$

$$\epsilon_F (\%) = \frac{6sh}{L^2} \times 100 \quad (7)$$

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\epsilon_{f2} - \epsilon_{f1}} = \frac{FL^3}{4sbh^3} \quad (8)$$

Dónde,  $F$  es la fuerza,  $F_{max}$  es la fuerza máxima soportada por la muestra,  $L$  es la distancia entre apoyos,  $b$  es la anchura de la probeta,  $h$  el espesor y  $s$  la flecha.

#### **4.3.4. Ensayos de tracción**

Debido a los problemas de moldeo de los materiales termoestables, los ensayos de tracción se han realizado únicamente para los sistemas termoplásticos. Estos sistemas han sido moldeados por inyección obteniendo probetas según la norma ASTM D-638 tipo IV. Estas probetas han sido ensayadas en una máquina universal de ensayos mecánicos Instron 5569, a temperatura ambiente, utilizando una separación inicial de 64 mm y una velocidad de desplazamiento de puente de 10 mm/min. Se han ensayado un mínimo de 5 probetas por composición.

Los parámetros mecánicos determinados han sido el módulo de Young ( $E$ ), la tensión de fluencia ( $\sigma_y$ ) y la deformación a rotura ( $\epsilon_r$ ).

La tensión de rotura ( $\sigma_r$ ), la deformación a rotura ( $\varepsilon_r$ ) y la tensión de fluencia ( $\sigma_y$ ) se calculan a partir de la curva tensión-deformación mediante las expresiones (9), (10) y (11), respectivamente:

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0} \quad (9)$$

$$\varepsilon_r(\%) = \frac{\delta_r}{l_0} \times 100 \quad (10)$$

$$\sigma_y = \frac{F_y}{A_0} \quad (11)$$

dónde,  $F_r$  es la fuerza correspondiente al punto de rotura,  $\delta_r$  el alargamiento a rotura,  $F_y$  la fuerza de fluencia,  $A_0$  el área inicial de la sección transversal y  $l_0$  la longitud inicial de la probeta.

El módulo de Young se ha obtenido a partir de la pendiente máxima de la recta tangente a la zona lineal de la curva-tensión deformación.

#### 4.3.5. Ensayos de resistencia a la adhesión (lap shear strength)

El ensayo de resistencia a la adhesión mide la resistencia en cizalla de la unión de dos sustratos, por lo que es un ensayo adecuado para caracterizar un adhesivo.

Los sustratos utilizados para los ensayos de lap shear han sido suministrados por la empresa Rocholl GmbH. Se trata de sustratos de una aleación de aluminio 2024-T351 y que poseen unas dimensiones de 100 x 25 x 1,6 mm. Los sustratos han sido previamente limpiados con acetona antes de su utilización.

Las mezclas a ensayar se han preparado en función de su composición según los procesos explicados anteriormente. Una vez preparada la muestra, se reparte cubriendo uno de los extremos del sustrato y colocando otro sustrato en la parte superior (Figura 4.6). Posteriormente se introducen en la estufa y se sigue el protocolo de curado en función del líquido iónico utilizado como agente de curado (Tabla 4.9).

Las muestras han sido preparadas según la norma ASTM D-1002, con una superficie de adhesión de 12,5 x 25 mm. Los ensayos se han realizado en una máquina universal de ensayos mecánicos Instron 5569 con una velocidad de alargamiento de 1 mm/min. La resistencia en cizalla de la unión (lap shear strength) se puede calcular dividiendo la fuerza máxima del ensayo ( $F_{max}$ ) entre el área de adhesión (ecuación (12)).

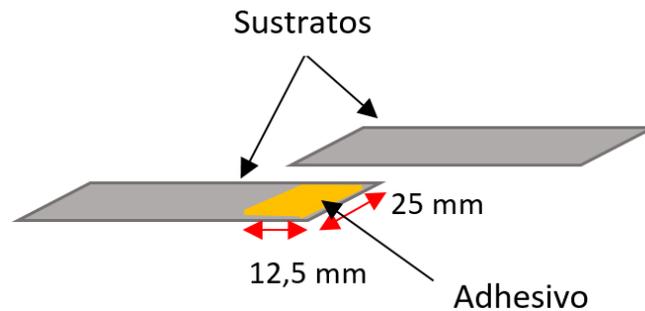


Figura 4.6. Modo de colocación de los sustratos para preparar las muestras para el ensayo de adhesión lap shear.

$$\text{Lap shear strength} = \frac{F_{max}}{\text{área de adhesión}} \quad (12)$$

## 4.3.6. Ensayos de impacto

### 4.3.6.1. Ensayos de impacto Charpy

Debido a la fragilidad de los materiales epoxídicos y a la necesidad de sujeción que requieren los ensayos Izod se ha optado por utilizar el ensayo tipo Charpy para determinar la resistencia a rotura por impacto de los sistemas basados en la resina

epoxi. Para ello se han moldeado probetas entalladas, siendo estas entallas de 2,54 mm de profundidad, 0,25 mm de radio y ángulo de 45 °. Los ensayos se han llevado a cabo a temperatura ambiente, en un péndulo CEAST 6548/000 y utilizando una maza Charpy de 2 J. Para cada composición se han ensayado un mínimo de 8 probetas.

#### 4.3.6.2. Ensayos de impacto Izod

Para el estudio de la resistencia al impacto de los sistemas termoplásticos se ha utilizado el ensayo tipo Izod a temperatura ambiente. Para ello se han inyectado probetas según la norma ASTM D256 y se han entallado en una entalladora CEAST AN50, siendo estas entallas de 2,54 mm de profundidad, 0,25 mm de radio y ángulo de 45 °. Los ensayos de impacto tipo Izod se han realizado en un péndulo CEAST 6548/000 utilizando una maza Izod de 1 J. Para cada composición se han ensayado un mínimo de 8 probetas.

#### 4.3.7. Medidas de conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos epoxi/CNT y epoxi/PCL/epoxi se ha determinado sobre muestras moldeadas por colada, obteniendo placas de aproximadamente 70 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Para los sistemas termoplásticos, el moldeo se ha realizado mediante compresión, obteniendo muestras de 70 mm de diámetro y 1,25 mm de espesor.

El equipo utilizado para las medidas de conductividad eléctrica está formado por una cámara portamuestras Keithley 8009 conectada a un picoamperímetro Keithley 6487. El voltaje y el tiempo de electrificación aplicados ha sido de 1 V y 1 minuto, respectivamente.

La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) ha sido calculada aplicando la ecuación (13):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\text{espesor de la muestra (cm)} \times I}{22,9 \times V} \quad (S/cm) \quad (13)$$

siendo  $\rho$  la resistividad,  $V$  el voltaje aplicado,  $I$  la intensidad leída en el picoamperímetro y 22,9 una constante geométrica.

El valor de percolación eléctrica se ha calculado mediante el ajuste de la ley potencial para concentraciones superiores a la de percolación ( $p > p_c$ ) (ecuación **(14)**):

$$\sigma(p) = B(p - p_c)^t \quad \text{(14)}$$

dónde  $\sigma(p)$  es la conductividad experimental,  $B$  es una constante de proporcionalidad,  $t$  el exponente crítico,  $p$  la concentración de nanocarga y  $p_c$  la concentración de percolación. Los datos experimentales se han ajustado representando  $\log(\sigma)$  frente a  $\log(p - p_c)$  y variando incrementalmente  $p_c$  hasta conseguir el mejor ajuste lineal.

#### **4.3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La morfología de los materiales estudiados en esta Tesis se ha analizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello, se ha observado la sección transversal de probetas fracturadas criogénicamente. El microscopio electrónico de barrido utilizado ha sido un Hitachi TM3030Plus utilizando un voltaje de 15 kV y un detector de electrones secundarios. Antes de la observación, a las muestras se les ha aplicado una fina capa de oro usando un Sputter Coater Microscience Division SC500.

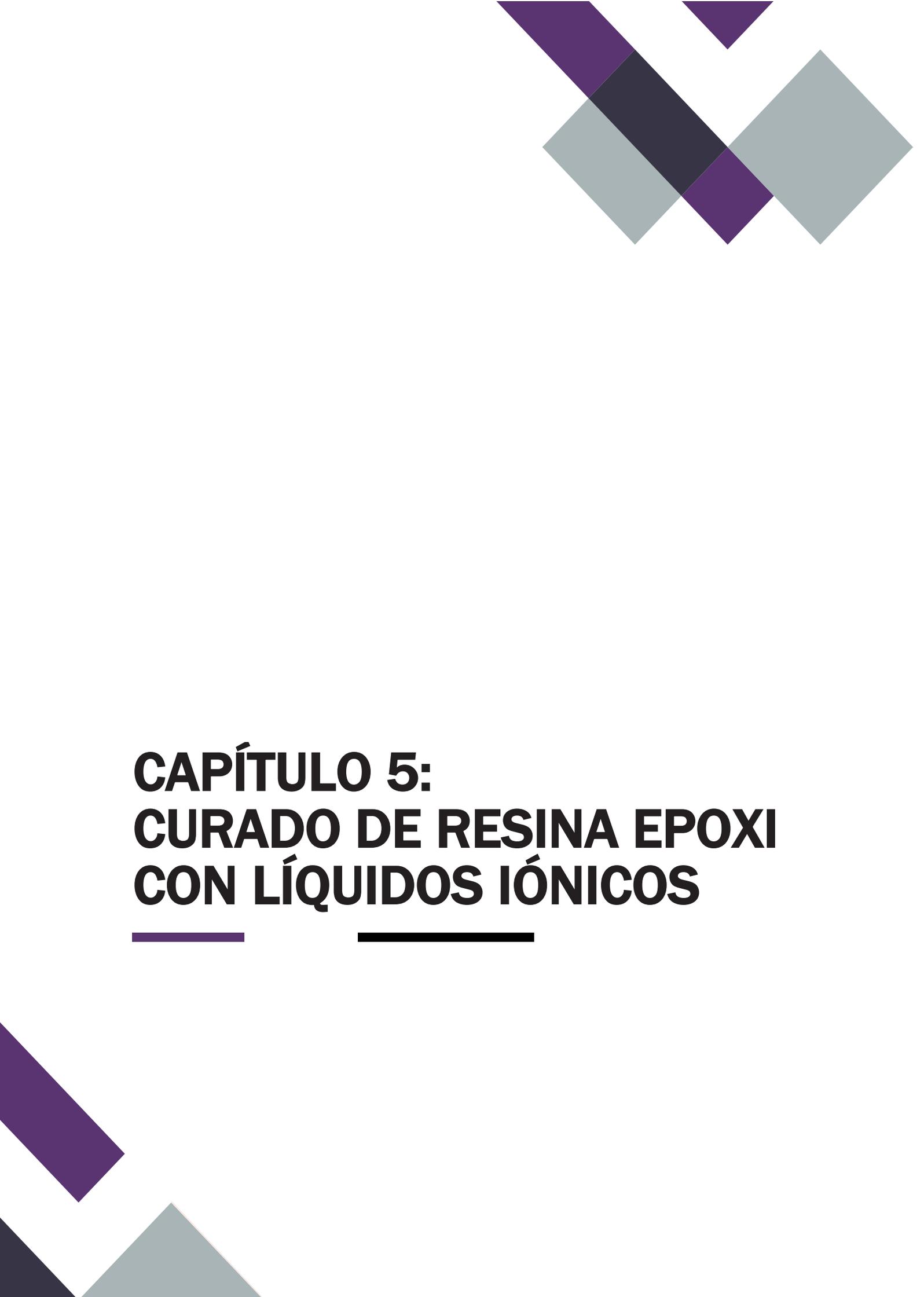
#### **4.3.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El nivel de dispersión y la localización de los CNT en los nanocompuestos se ha estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para cortar las muestras se ha utilizado un ultramicrotomo Leica EM UC6 con una cuchilla de diamante y realizando cortes con un ángulo de 45 °C. Para los sistemas termoplásticos el corte se ha realizado en condiciones criogénicas mientras que para los sistemas epoxi a temperatura ambiente. Las muestras han sido observadas en un microscopio Tecnai G2 20 Twin a un voltaje de 200 kV.

#### **4.3.10. Análisis termogravimétrico (TGA)**

La estabilidad térmica de los ILs se ha analizado mediante análisis termogravimétrico (TGA), usando una termobalanza TA TG-Q-500 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un rango de temperaturas de 40 °C a 800 °C, en atmósfera de aire.





# **CAPÍTULO 5: CURADO DE RESINA EPOXI CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

---

---



## 5. CURADO DE RESINA EPOXI CON LÍQUIDOS IÓNICOS

### 5.1. Introducción

Las resinas epoxi son materiales ampliamente utilizados debido a sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia química, estabilidad térmica y propiedades adhesivas. Por ello, son utilizadas como adhesivos, recubrimientos y nanocompuestos de altas prestaciones. Sin embargo, como se ha comentado en la revisión bibliográfica, los agentes de curado tradicionales son tóxicos y volátiles, lo que ha dado pie a la búsqueda de otros agentes más sostenibles que también sean capaces de promover el curado, siendo los líquidos iónicos uno de ellos.

Este capítulo de la Tesis doctoral describe el uso de diferentes líquidos iónicos como agentes de curado en adhesivos epoxi, así como la influencia del tipo y concentración de IL en sus propiedades. Para ello, se han estudiado diez líquidos iónicos como potenciales agentes de curado, escogiéndose los tres que muestran mejor capacidad de curado. Una vez seleccionados los tres mejores, se discute la influencia del tipo y concentración de IL en las propiedades térmicas, mecánicas y adhesivas de muestras curadas con ellos, comparando los resultados con muestras reticuladas con agentes de curado tradicionales.

### 5.2. Propiedades térmicas

La capacidad de curado de los líquidos iónicos se ha estudiado mediante DSC. Se han probado diez líquidos iónicos a diferentes concentraciones (5, 10, 15 y 20 phr). La Figura 5.1 muestra el flujo de calor frente a la temperatura para los diferentes ILs y concentraciones. Como se puede observar, independientemente de la concentración utilizada, únicamente los líquidos iónicos IL-P-TMPP, IL-P-DCA, IL-I-DCA e IL-I-Cl muestran el pico exotérmico relacionado con el calor desprendido durante el curado

debido a la apertura del anillo epoxi. Por lo tanto, de los diez ILs de partida únicamente IL-P-TMPP, IL-P-DCA, IL-I-DCA e IL-I-Cl actúan como agentes de curado efectivos de la DGEBA. Dada la importancia de que este curado sea reproducible en condiciones de fabricación industrial y no solo en el calorímetro, se han analizado los mismos líquidos iónicos y concentraciones a varias temperaturas para muestras curadas en estufa. En este caso los resultados fueron similares, ya que los mismos 4 fueron los únicos con los que se obtuvieron piezas sólidas.

Estos líquidos iónicos, IL-P-TMPP [27, 28, 30], IL-P-DCA [20, 29], IL-I-DCA [20] e IL-I-Cl [22], han sido descritos previamente como agentes capaces de promover el curado de las resinas epoxi. En bibliografía, IL-P-DEP [28, 30] e IL-I-BF<sub>4</sub> [23, 24] también se han descrito como agentes de curado eficaces de la DGEBA, produciendo la característica señal exotérmica a temperaturas superiores a 280 °C. Sin embargo, en este trabajo no se han considerado temperaturas superiores a 250 °C ya que presentan menor interés tecnológico. Por esta misma razón, y por la baja intensidad del pico exotérmico observado por DSC, el IL-I-Cl ha sido descartado igualmente, ya que la temperatura a la que se produce el máximo es aproximadamente 50-100 °C superior a la de los tres ILs anteriormente mencionados.

En conclusión, de los ILs estudiados, únicamente han sido seleccionados los líquidos iónicos IL-P-TMPP, IL-P-DCA e IL-I-DCA. Estos son, por tanto, los agentes de curado que se han utilizado en los sucesivos capítulos de la presente Tesis relacionados con los sistemas basados en resinas epoxi (capítulos 6, 7 y 8).

Con el objetivo de analizar en mayor detalle la influencia de la concentración de los ILs seleccionados en el curado de la resina epoxi, en la Figura 5.2 se muestran las curvas de flujo de calor frente a la temperatura obtenidas por DSC de los ILs seleccionados con intervalos de concentración más estrechos. Asimismo, la Tabla 5.1 recoge los valores de la temperatura “onset” (inicio del curado,  $T_0$ ), la temperatura correspondiente al máximo del pico exotérmico ( $T_{max}$ ) y la entalpía de curado ( $\Delta H$ ).

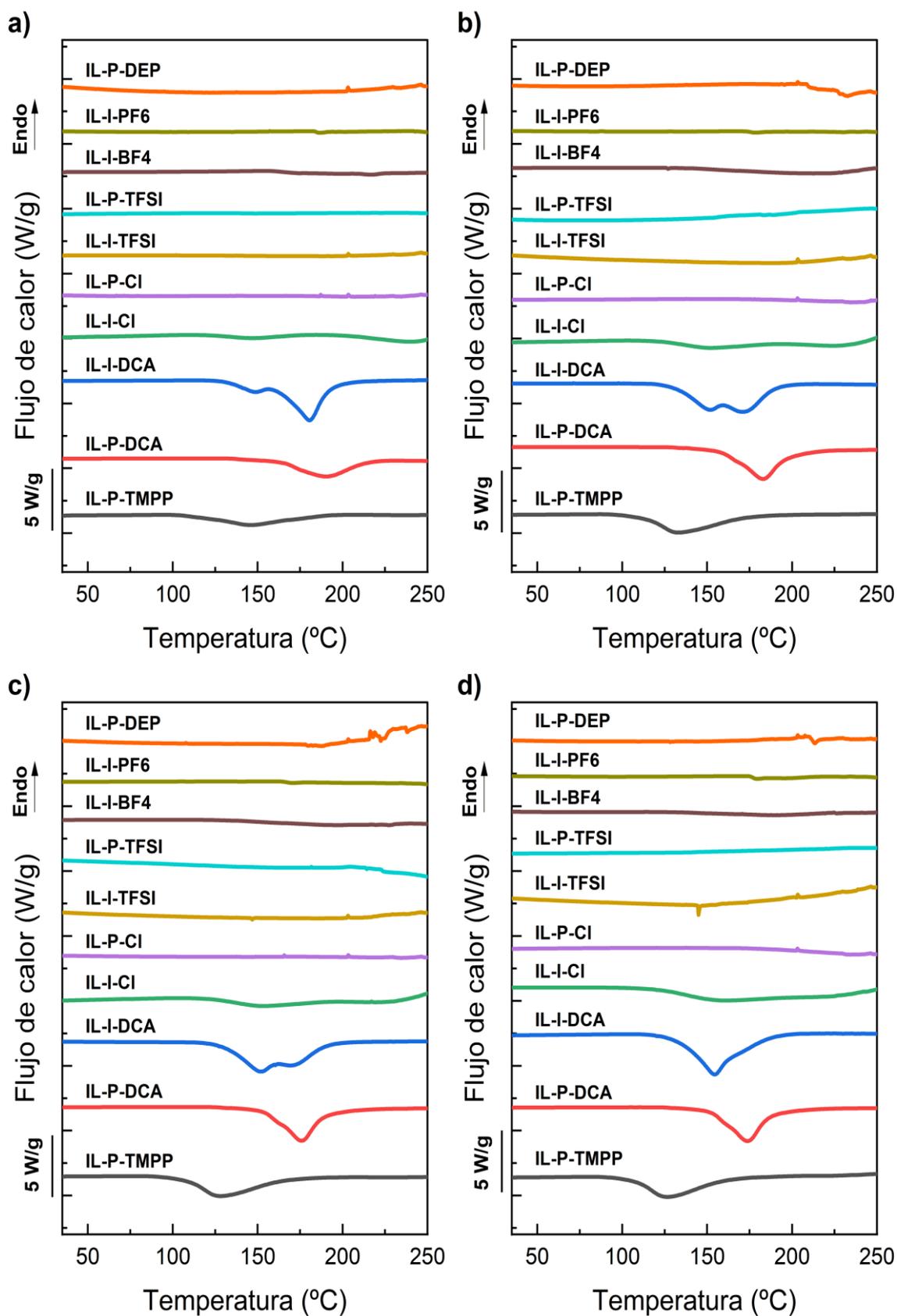


Figura 5.1. Termogramas DSC de los líquidos iónicos estudiados en concentraciones de: a) 5 phr, b) 10 phr, c) 15 phr y d) 20 phr.

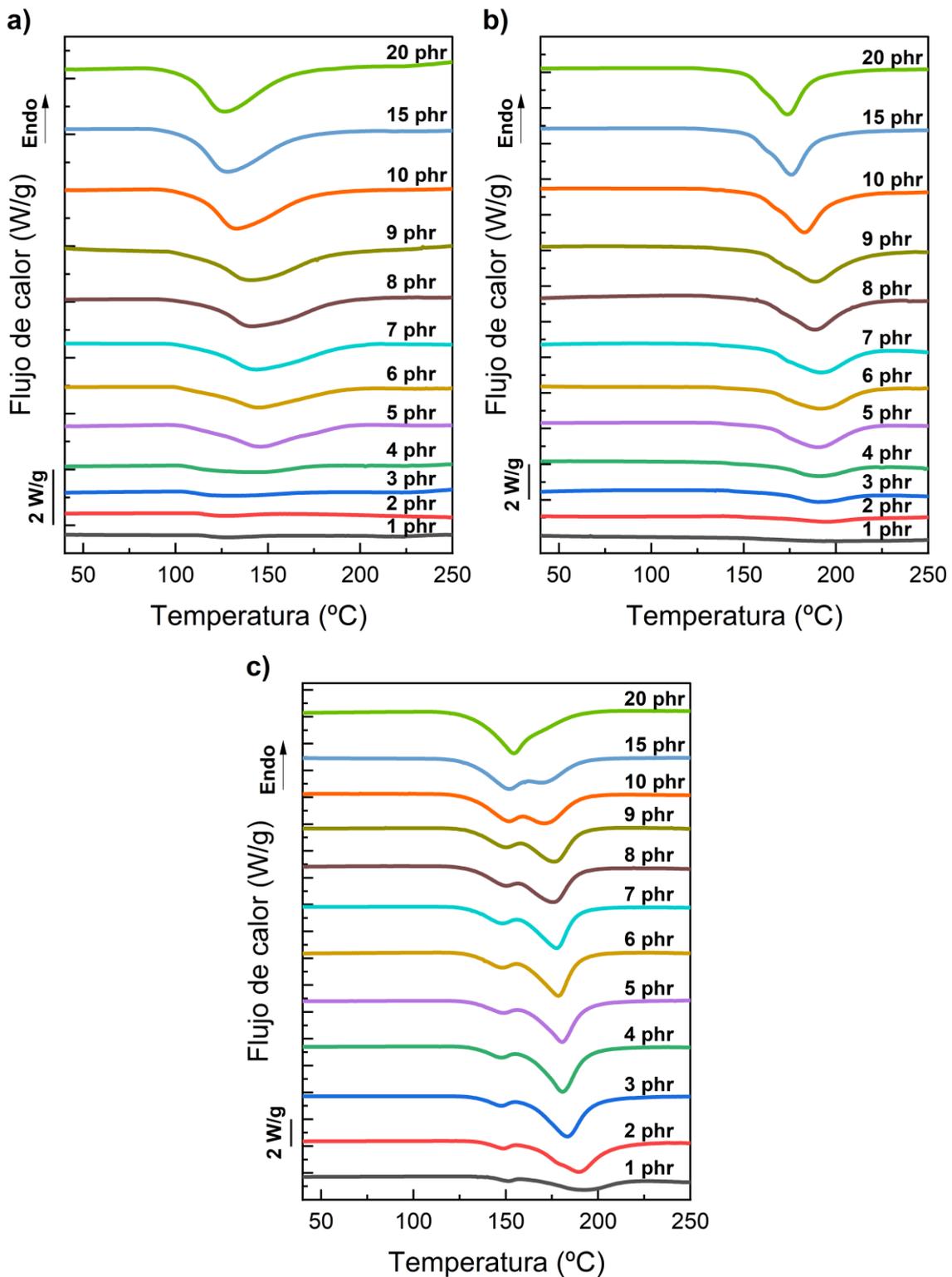


Figura 5.2. Termogramas DSC de los tres líquidos iónicos seleccionados en concentraciones 1-20 phr: a) IL-P-TMPP, b) IL-P-DCA y c) IL-I-DCA.

Tabla 5.1. Resultados calorimétricos de los sistemas epoxi/IL para los tres ILs seleccionados.  $T_o$ , temperatura onset;  $T_{max}$ , temperatura del máximo del pico exotérmico; y  $\Delta H$ , entalpía de curado. \* El cálculo no se pudo realizar debido a tratarse de picos muy anchos. \*\* La entalpía fue calculada como el área bajo los dos picos.

IL (phr)	$T_o$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_o$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_o$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
<i>IL-P-TMPP</i>			<i>IL-P-DCA</i>			<i>IL-I-DCA**</i>			
1	*	*	10	*	194	47	140/165	151/191	175
2	*	*	12	160	195	72	135/166	149/190	458
3	*	*	39	163	191	102	133/163	147/184	518
4	*	144	71	161	190	132	133/162	147/181	543
5	112	146	220	159	190	281	131/162	148/181	547
6	112	145	214	159	191	277	131/161	148/181	562
7	112	143	291	160	192	314	130/160	148/178	562
8	113	142	322	158	189	389	130/159	149/176	560
9	113	141	353	157	189	428	130/159	149/176	557
10	112	133	386	155	183	453	130/160	151/173	596
15	106	128	427	152	176	461	130/163	152/170	631
20	104	127	440	150	174	486	134	155	647

Como se puede observar, los tres líquidos iónicos son capaces de curar la resina epoxi incluso cuando se añaden en bajas concentraciones, lo que puede indicar que actúan más como un catalizador o iniciador que como un comonomero [27]. Esto pone de manifiesto una de las principales ventajas del curado con líquidos iónicos: la reducción de cantidad de agente de curado necesaria para un curado eficaz de la resina, ya que los agentes tradicionales actúan en proporción estequiométrica.

Además, para los tres ILs, el aumento de concentración provoca el descenso de  $T_o$  y  $T_{max}$ , mientras que incrementa la entalpía de curado. Como se ha explicado, el líquido iónico actúa abriendo anillos epoxi, los cuales luego proceden a la homopolimerización [19, 23,

26, 28, 29, 32]. Por lo tanto, la adición de concentraciones superiores de líquido iónico implica la apertura de más anillos epoxi y, por lo tanto, un descenso de las temperaturas  $T_0$  y  $T_{max}$ , y un aumento de la entalpía de curado [20, 23, 27, 29].

Por otra parte, se debe señalar el carácter bimodal del curado con el líquido iónico IL-I-DCA. Como se puede observar en la Figura 5.2c, la exoterma de curado presenta dos máximos, lo que podría indicar la existencia de más de un mecanismo de reacción. Con el aumento de concentración, la intensidad del segundo pico disminuye mientras que la intensidad del primero va aumentando hasta convertirse en unimodal para 20 phr. El carácter bimodal del curado con ILs de dicianamida está reportado en la bibliografía [20, 23, 25], así como con otros ILs basados en otros cationes y aniones [17, 18, 22, 23, 93]. Asimismo, se han reportado diferentes líquidos iónicos de imidazolio con los que se obtienen curvas bimodales, como por ejemplo, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [22], yoduro N,N'dioctadecilimidazolio [17] y tetrafluoroborato de 1-decil-metilimidazolio [23], y curvas con pequeños hombros con yoduro de 1,3-bis octadecilimidazolio [18], acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [93] y tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio [93]. Soares y col. [17] estudiaron un sistema utilizando yoduro N,N'dioctadecilimidazolio que mostró resultados similares a los aquí obtenidos para el IL-I-DCA, ya que con el aumento de la concentración de IL el primer pico crece y el segundo decrece hasta que a altas concentraciones el mecanismo pasa de ser bimodal a unimodal. Este comportamiento puede atribuirse o bien al anión dicianamida [25] o bien a los productos de descomposición del IL [17, 23], teniendo en cuenta las dos claras etapas de descomposición del mismo, como se discutirá más adelante (resultados de TGA, Figura 5.5). Es probable que se esté produciendo una competición entre ambas vías.

Para estudiar cómo la estructura química del IL y su concentración afectan a la conversión y la velocidad de reacción, se han realizado barridos isoterms de DSC. Para la selección de la temperatura a la que realizar estos barridos, se llevó a cabo un análisis sistemático de la velocidad y conversión de la reacción a 4 temperaturas distintas, seleccionándose finalmente la que resultó más adecuada para una correcta comparación de las cinéticas de las reacciones con los 3 ILs (110 °C).

La Figura 5.3 y Figura 5.4 muestran, respectivamente, la conversión y la velocidad de reacción en función del tiempo para los diferentes ILs a concentraciones de 5, 10, 15 y 20 phr. Como se puede observar, el líquido iónico más reactivo es el IL-P-TMPP, ya que muestra las mayores conversiones y velocidades de curado a cualquier concentración. Como se refleja en la Figura 5.4, mayores concentraciones de IL provocan mayores velocidades de curado.

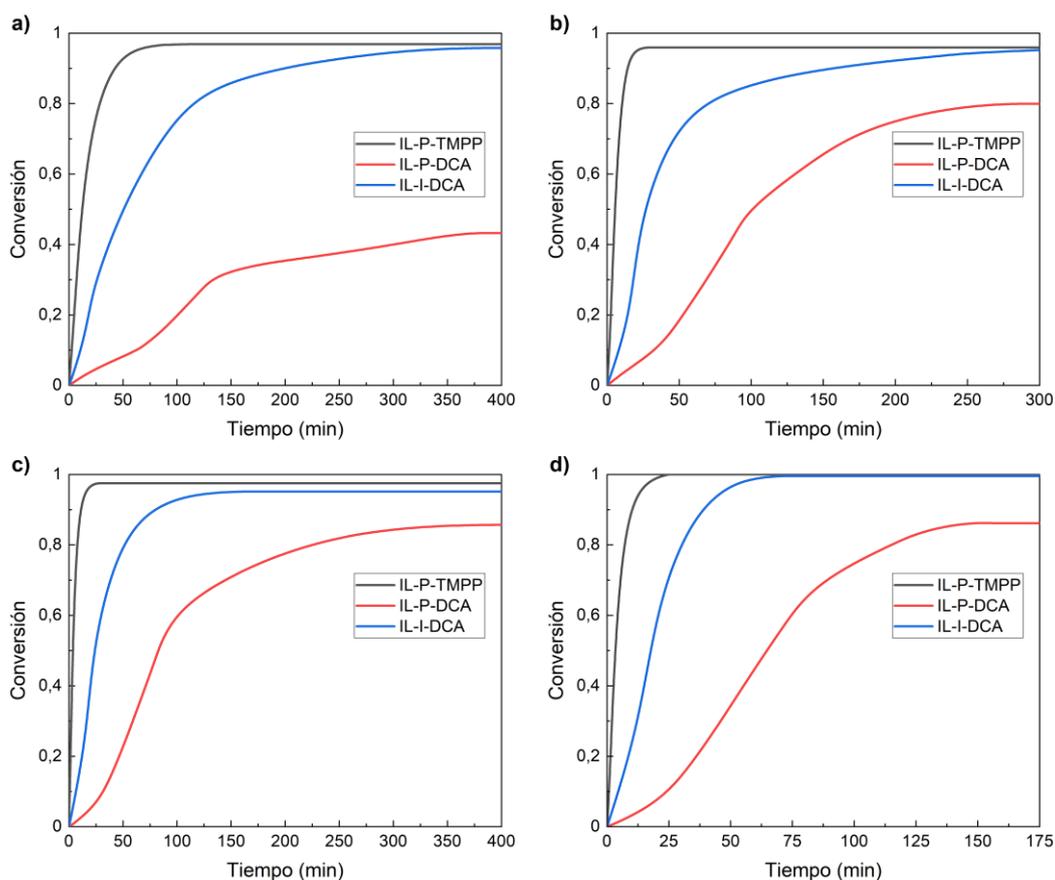


Figura 5.3. Conversión de la reacción de curado de la DGEBA con los ILs seleccionados: a) 5 phr, b) 10 phr, c) 15 phr y d) 20 phr.

Como se ha comentado anteriormente, la primera etapa de la reacción de curado con líquido iónico es la descomposición de éste [17, 20, 23]. Por lo tanto, una menor estabilidad térmica debe conducir a una reacción más rápida. La Figura 5.5 muestra las curvas obtenidas por termogravimetría de los tres ILs objeto de estudio. Como se puede observar, el IL-P-TMPP presenta la menor temperatura de inicio de degradación, seguido por IL-I-DCA e IL-P-DCA, siendo este último el más estable. Estos resultados son consistentes con los resultados de velocidad de reacción discutidos previamente, e

indican que la reactividad de los líquidos iónicos está relacionada con su estabilidad térmica [20, 23]. En bibliografía, también se reporta que la basicidad de los ILs está estrechamente relacionada con su reactividad [28, 30].

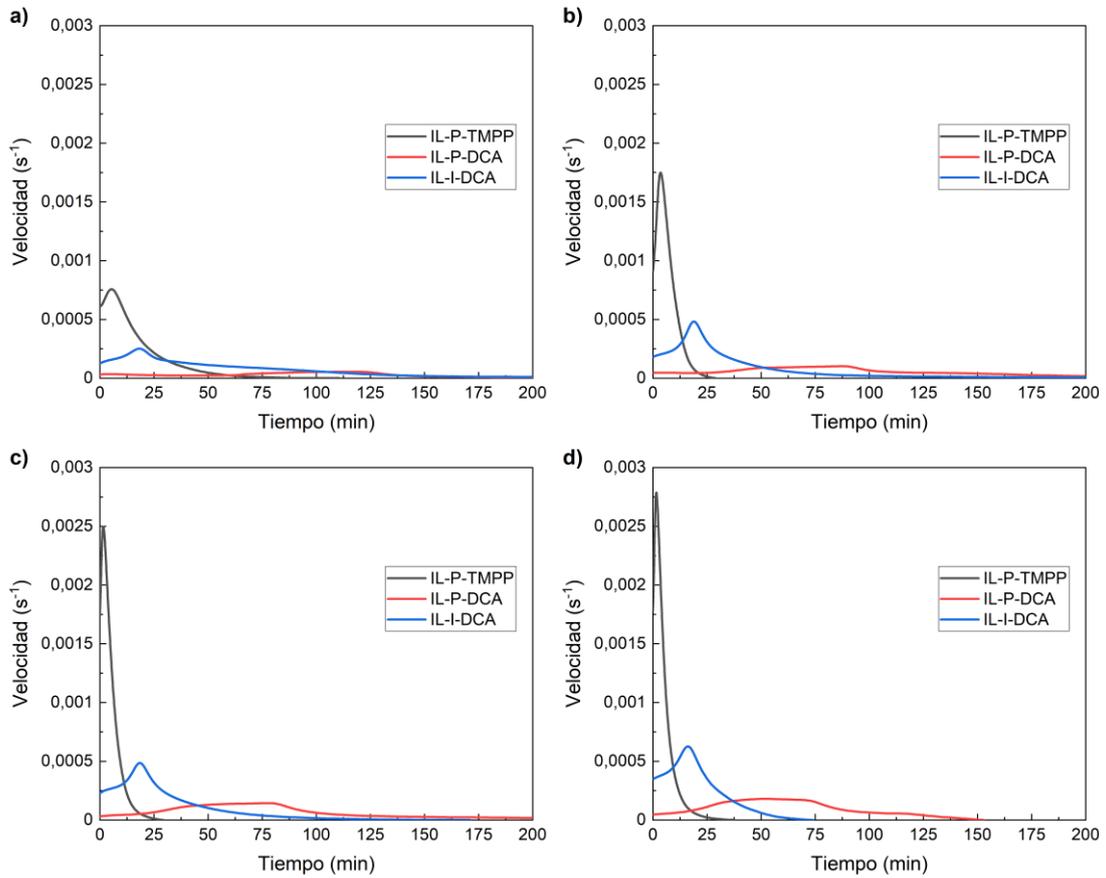


Figura 5.4. Velocidad de la reacción de curado de la DGEBA con los ILs seleccionados a concentraciones de: a) 5 phr, b) 10 phr, c) 15 phr y d) 20 phr.

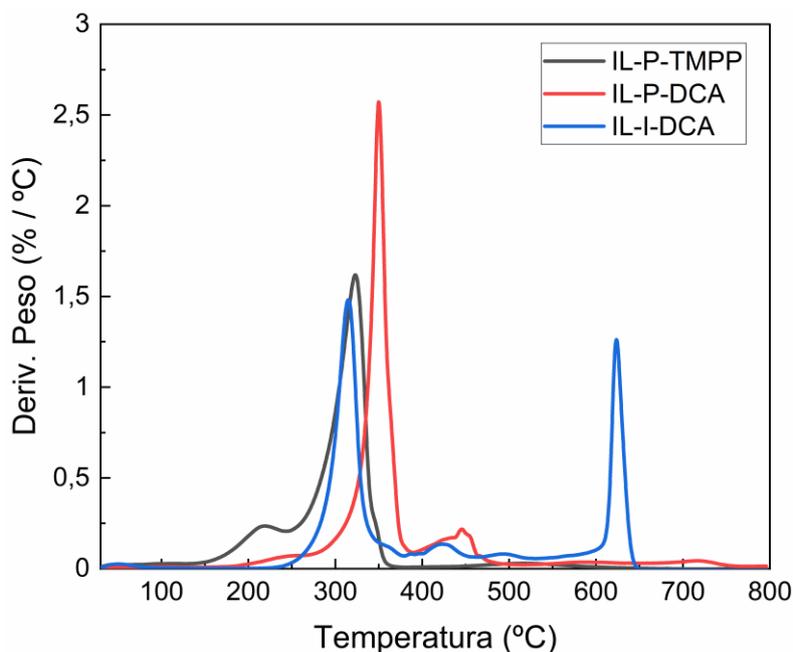


Figura 5.5. Análisis termogravimétrico en atmósfera de aire para los tres líquidos iónicos seleccionados.

El efecto del tipo de IL y su concentración en la  $T_g$  y en la densidad de reticulación ( $v_e$ ) se ha estudiado mediante análisis mecánico-dinámico. En la Figura 5.6 se muestran las curvas de tangente de pérdidas y módulo de almacenamiento ( $E'$ ) frente a la temperatura para los diferentes líquidos iónicos y concentraciones. En la Tabla 5.2 se recogen los valores de  $T_g$  y  $v_e$  obtenidos de esas curvas. Alguna de las curvas y valores de  $T_g$  y  $v_e$  obtenidos a muy bajas concentraciones de IL no se muestran ya que son muestras que no estaban completamente sólidas debido a un curado insuficiente. Asimismo, tampoco se muestran las curvas y valores correspondientes a concentraciones muy altas de ILs debido a que presentaban exudación del mismo.

Como se puede observar en la Figura 5.6, la mayoría de las curvas muestran un único pico principal de tangente de pérdidas, el cual corresponde a la transición  $\alpha$  ( $T_g$ ) de la resina epoxi curada, la cual está relacionada con el movimiento rotacional de los segmentos entre puntos de reticulación [380]. La señal a bajas temperaturas ( $\approx -50$  °C), de poca intensidad, es la transición  $\beta$ , que corresponde a movimientos de cadena de segmentos pequeños [381], generalmente asociados al movimiento del segmento  $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-}$  [382, 383].

Además, algunas de las curvas presentan hombros en el pico principal, o incluso dobles picos. La presencia de estos picos bimodales está generalmente relacionada con un curado incompleto de la resina epoxi y/o con la existencia de regiones con dos diferentes densidades de entrecruzamiento [27]. En la bibliografía también se reporta que la presencia de estos picos puede estar relacionada con una mala miscibilidad del IL [29] o con una mala distribución del líquido iónico libre [28]. Sin embargo, estos dos últimos casos han sido reportados para altas concentraciones de IL, mientras que en el presente trabajo los picos bimodales aparecen a bajas concentraciones de líquido iónico, desapareciendo para concentraciones mayores.

Como también se muestra en la Tabla 5.2, las muestras con bajas concentraciones de IL muestran bajos valores de  $T_g$ , módulo de almacenamiento y densidad de reticulación, lo cual está relacionado con una red deficientemente entrecruzada, causada por una concentración de IL insuficiente. A concentraciones superiores de IL, tanto la  $T_g$  como el módulo de almacenamiento, y por lo tanto la densidad de reticulación, alcanzan valores máximos, mientras que concentraciones superiores causan su decrecimiento. Esto indica que la mayor densidad de reticulación se alcanza a una determinada concentración de IL, a partir de la cual comienza a prevalecer el ya reportado efecto plastificante de los líquidos iónicos [20, 23, 27, 28].

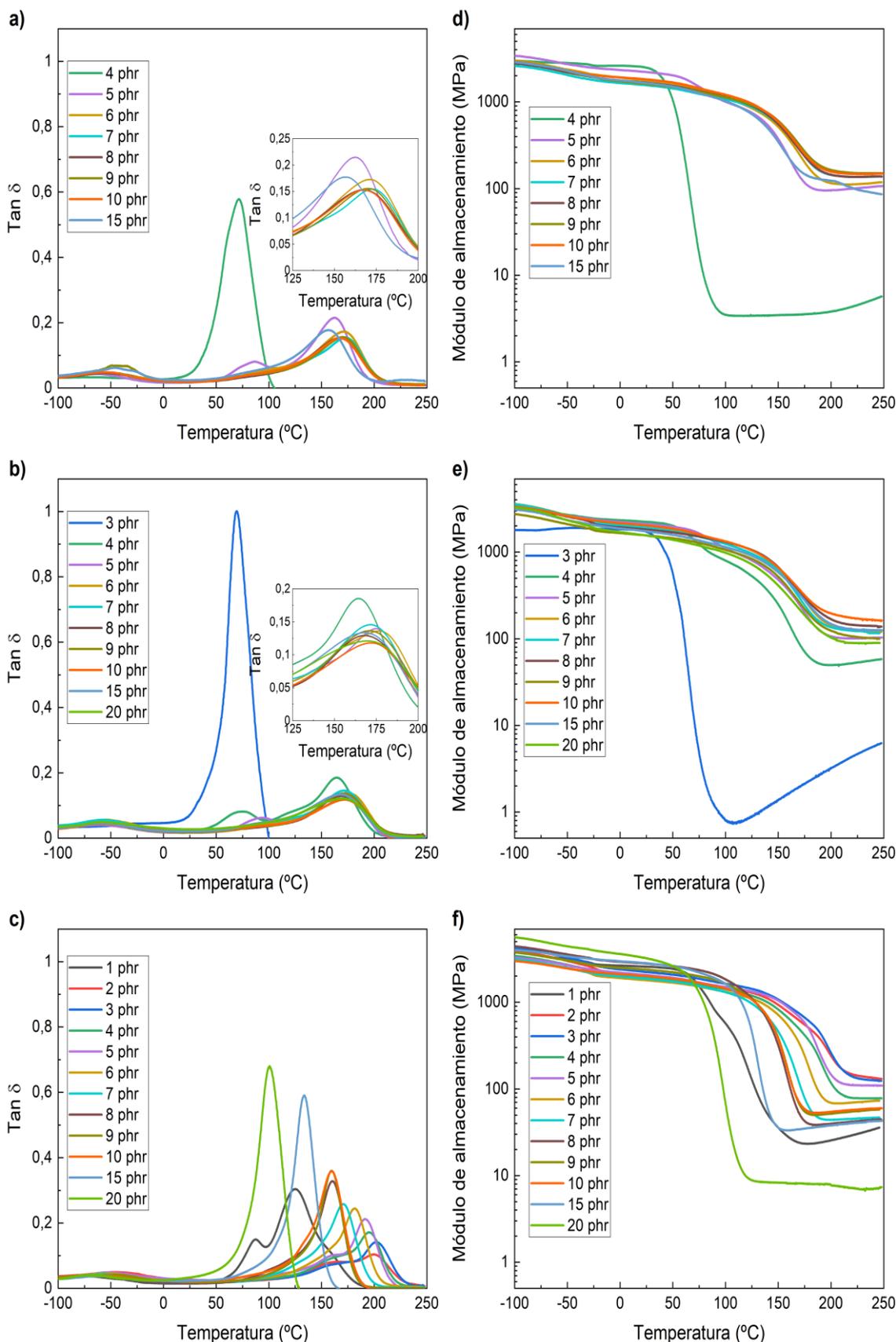


Figura 5.6. Curvas de  $\tan \delta$  (a, b, c) y módulo de almacenamiento (d, e, f) obtenidas por DMTA para IL-P-TMPP (a, d), IL-P-DCA (b, e) e IL-I-DCA (c, f) a diferentes contenidos de IL.

Tabla 5.2. Valores de  $T_g$ , módulo de almacenamiento en estado cauchoso (245 °C) y densidad de entrecruzamiento ( $v_e$ ) obtenidas por DMTA para los sistemas estudiados. Solo se ha considerado el pico principal.

IL (phr)	$T_g$ (°C)	Módulo (MPa)	$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )	IL (phr)	$T_g$ (°C)	Módulo (MPa)	$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )	IL (phr)	$T_g$ (°C)	Módulo (MPa)	$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )
<i>IL-P-TMPP</i>				<i>IL-P-DCA</i>				<i>IL-I-DCA</i>			
<b>1</b>				<b>1</b>				<b>1</b>	125	36	2753
<b>2</b>				<b>2</b>				<b>2</b>	200	132	10211
<b>3</b>				<b>3</b>	69	6	467	<b>3</b>	202	124	9617
<b>4</b>	72	6	427	<b>4</b>	164	58	4455	<b>4</b>	195	78	6030
<b>5</b>	162	106	8231	<b>5</b>	175	103	8003	<b>5</b>	192	109	8468
<b>6</b>	171	118	9101	<b>6</b>	177	121	9337	<b>6</b>	181	73	560
<b>7</b>	173	138	10659	<b>7</b>	172	116	8980	<b>7</b>	171	47	3622
<b>8</b>	167	138	10682	<b>8</b>	168	138	10668	<b>8</b>	160	44	3436
<b>9</b>	170	151	11672	<b>9</b>	171	100	7747	<b>9</b>	160	58	4478
<b>10</b>	168	149	11509	<b>10</b>	172	163	12616	<b>10</b>	160	60	4625
<b>15</b>	157	87	6745	<b>15</b>	168	125	9706	<b>15</b>	134	43	3295
<b>20</b>				<b>20</b>	169	90	6940	<b>20</b>	101	7	553
				<b><math>T_g</math> (°C)</b>				<b>Módulo (MPa)</b>			
<b>Aradur</b>				171				19			
<b>DDS</b>				223				20			
								<b><math>v_e</math> (mol/m<sup>3</sup>)</b>			
								1477			
								1518			

Cuando se comparan los tres ILs, como recoge la Tabla 5.2, el IL-I-DCA es capaz de curar la resina eficazmente a concentraciones inferiores, ya que los valores máximos de  $T_g$ , módulo y densidad de entrecruzamiento se alcanzan con la utilización de 2-3 phr. Incrementos de contenido de IL-I-DCA dan lugar a descensos graduales de los tres parámetros estudiados. Respecto a los líquidos iónicos de fosfonio, IL-P-TMPP e IL-P-DCA, es necesario emplear concentraciones superiores de IL, cercanos a 10 phr, para conseguir un entrecruzamiento eficaz. Como se puede observar, para estos dos ILs hay una concentración crítica de IL (5 phr para IL-P-TMPP y 4 phr para IL-P-DCA), por debajo de la cual no se consigue un curado eficaz. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, mayores contenidos de IL no producen una mayor efectividad del curado, probablemente debido al efecto plastificante del exceso de IL.

Por último, y como también muestra la Tabla 5.2, cuando se comparan los valores obtenidos con los que presentan las muestras curadas con agentes de curado tradicionales basados en amina, las muestras curadas con ILs muestran mayores valores de densidades de reticulación, pero similares  $T_g$ s. A pesar de que la temperatura de transición vítrea se ve mayormente afectada por la densidad de reticulación, la estructura química de la amina también debe tenerse en cuenta ya que pasa a formar parte de la red entrecruzada. Debido a esto, cuanto mayor sea la rigidez de la amina, mayor es la  $T_g$  de la muestra [384], apuntando a la posibilidad de obtener muestras con densidades de reticulación similares pero diferentes  $T_g$ s. En la literatura se reporta que muestras curadas con algunos ILs presentan mayores densidades de reticulación que algunas aminas [20, 28], incluso las aromáticas [30]. Como ya se ha comentado, estas diferencias pueden ser atribuidas a que mientras que la estructura de la amina pasa a formar parte de la red, la reacción mediante líquidos iónicos sucede por homopolimerización.

### 5.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las resinas epoxi curadas con los tres ILs seleccionados han sido evaluadas mediante ensayos de flexión y de resistencia al impacto (R.I.), mostrándose los resultados obtenidos en la Figura 5.7, Figura 5.8, Figura 5.9 y Figura

5.10 y en la Tabla 5.3. Se han estudiado 4 concentraciones diferentes (5, 10, 15 y 20 phr). Para el IL-P-TMPP, debido a los problemas de exudación comentados anteriormente, la máxima concentración estudiada ha sido 15 phr. Sin embargo, esta composición también muestra un cierto grado de exudación y coloración, probablemente debida a cierto grado de degradación causado por el exceso de IL. Nguyen y col. [28] observaron problemas de exudación similares a altos contenidos de IL. Además, con fines comparativos, también se han estudiado las propiedades mecánicas de los sistemas curados con endurecedores tradicionales. Los resultados obtenidos se incluyen como referencia (línea continua para el valor medio y zona sombreada para la desviación estándar).

Respecto a la influencia del contenido de IL en las propiedades mecánicas, no se ha observado ninguna tendencia evidente en ninguno de los tres líquidos iónicos estudiados, con los valores permaneciendo estables, salvo alguna excepción, dentro de la desviación estándar de la medida. Estos resultados indican que las propiedades mecánicas de las resinas epoxi curadas con líquidos iónicos no dependen de la densidad de reticulación una vez que se ha alcanzado un valor mínimo.

Al comparar los diferentes ILs, se observa que las muestras curadas con IL-I-DCA muestran las mejores propiedades. Esto es especialmente significativo para las propiedades de baja deformación, módulo y resistencia, pero también se ha observado en las propiedades de alta deformación. Es necesario comentar que las diferencias entre los diferentes ILs han sido pequeñas y, en la mayoría de los casos, cercanas a la desviación estándar de la medida.

Por último, cuando se comparan las propiedades mecánicas a las obtenidas con agentes de curado tradicionales, las muestras curadas con ILs muestran propiedades similares o incluso superiores, únicamente con alguna composición con peores resultados. Como se acaba de comentar, el IL-I-DCA es el IL que produce los mejores resultados, ya que sus propiedades son similares o incluso mejores que las obtenidas con cualquiera de las aminas.

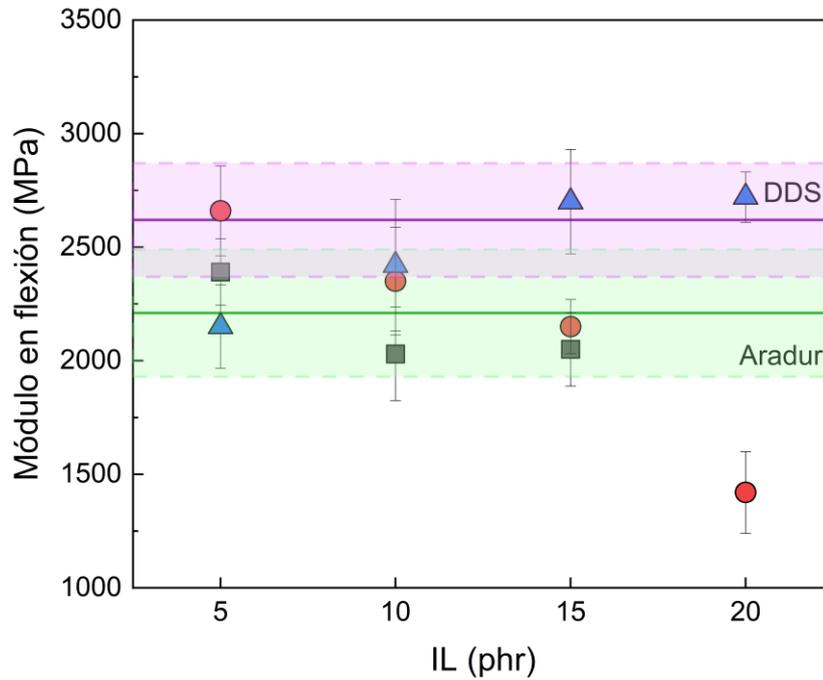


Figura 5.7. Módulo en flexión para las muestras curadas con los tres ILs seleccionados (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

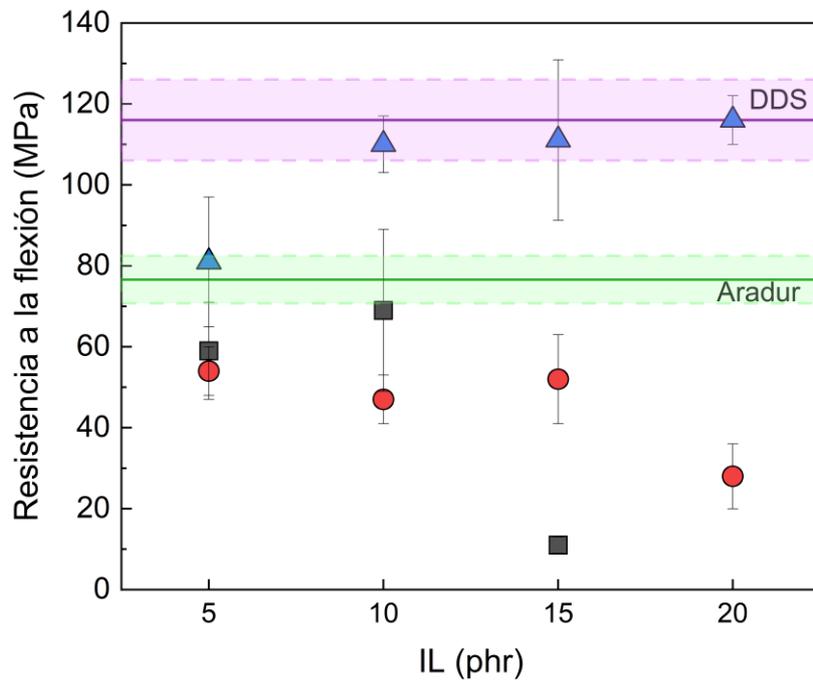


Figura 5.8. Resistencia a la flexión para las muestras curadas con los tres ILs seleccionados (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

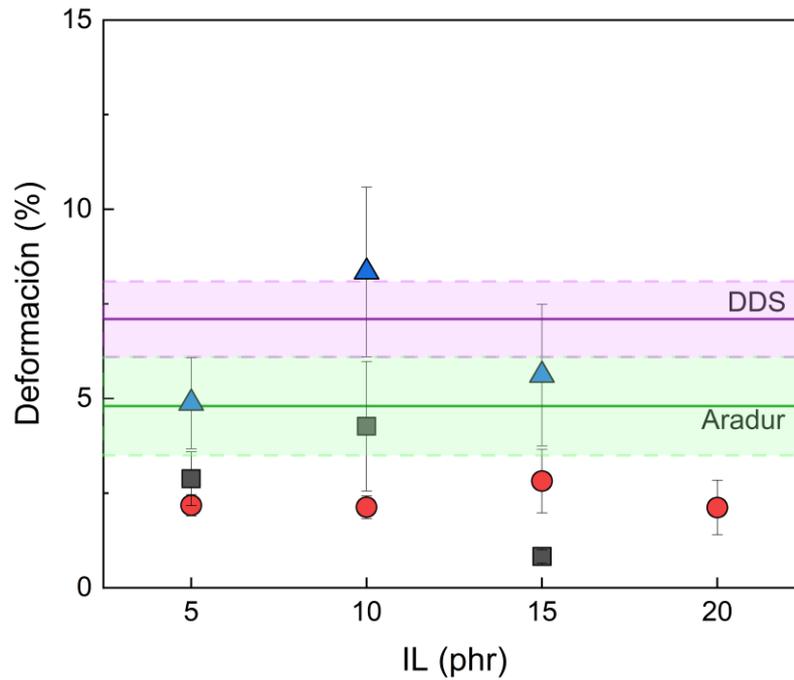


Figura 5.9. Deformación a rotura por flexión para las muestras curadas con los tres ILs seleccionados (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

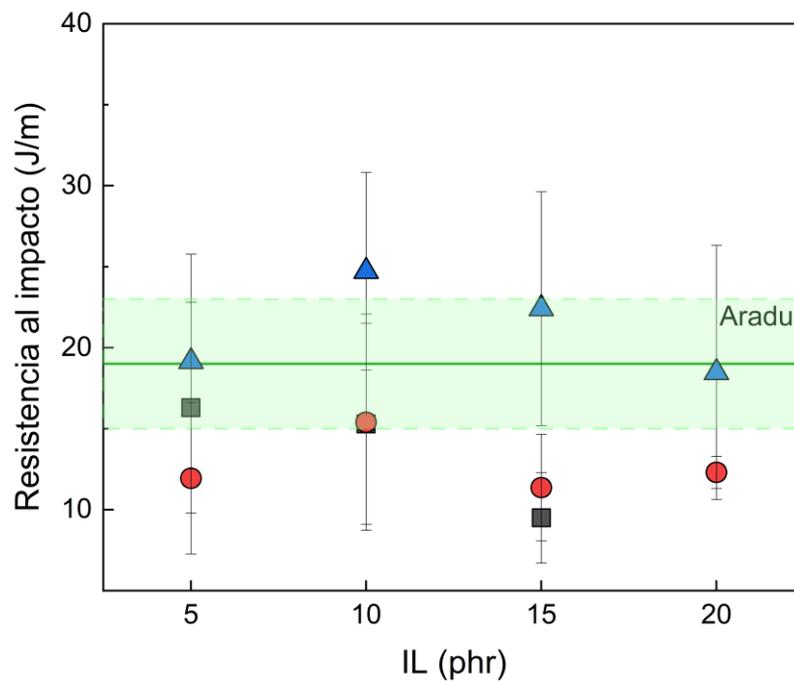


Figura 5.10. Resistencia al impacto para las muestras curadas con los tres ILs seleccionados (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

Tabla 5.3. Propiedades mecánicas de las muestras epoxi-IL. \*La muestra resbala antes de romper.

IL (phr)	Módulo (MPa)	Resistencia (MPa)	Deformación a rotura (%)	R.I. (J/m)
<b>IL-P-TMPP</b>				
5	2390 ± 150	64,4 ± 3,4	2,9 ± 0,7	16 ± 7
10	2030 ± 210	68,5 ± 19,7	4,3 ± 1,7	15 ± 6
15	2050 ± 160	10,8 ± 2,2	0,8 ± 0,2	10 ± 3
<b>IL-P-DCA</b>				
5	2660 ± 200	53,9 ± 5,8	2,2 ± 0,3	12 ± 5
10	2350 ± 240	47,1 ± 5,6	2,1 ± 0,3	15 ± 7
15	2150 ± 200	52,4 ± 11,3	2,8 ± 0,8	11 ± 3
20	1420 ± 180	28,0 ± 8,2	2,1 ± 0,7	12 ± 1
<b>IL-I-DCA</b>				
5	2150 ± 180	80,6 ± 16,0	4,9 ± 1,2	19 ± 7
10	2420 ± 290	111 ± 8	8,3 ± 2,2	25 ± 6
15	2700 ± 230	111 ± 20	5,6 ± 1,9	22 ± 7
20	2720 ± 110	115 ± 6	*	18 ± 8
<b>Aradur</b>	2210 ± 280	76,6 ± 5,9	4,8 ± 1,3	19 ± 4
<b>DDS</b>	2620 ± 250	116 ± 10	7,1 ± 1,0	

Por lo tanto, a la vista de las propiedades mecánicas, los líquidos iónicos IL-P-TMPP, IL-P-DCA e IL-I-DCA son unos prometedores candidatos para sustituir los agentes de curado tradicionales. Ello se debe a que no solo son capaces de reproducir las propiedades mecánicas de los sistemas epoxi curados con aminas, sino que también representan un paso hacia la sostenibilidad gracias a su carácter no volátil y al hecho de que se necesita una menor cantidad de agente de curado para producir un entrecruzamiento efectivo.

## 5.4. Propiedades adhesivas

Las propiedades adhesivas de los sistemas epoxi curados con diferentes concentraciones de los 3 ILs han sido estudiadas mediante ensayos de resistencia a la adhesión (lap-shear strength). La Figura 5.11 y la Tabla 5.4 muestran los resultados obtenidos. Las muestras que no curan lo suficiente como para adherir los dos sustratos no han podido ser ensayadas. Además, también se muestran los resultados obtenidos para las muestras curadas con las dos aminas con fines comparativos.

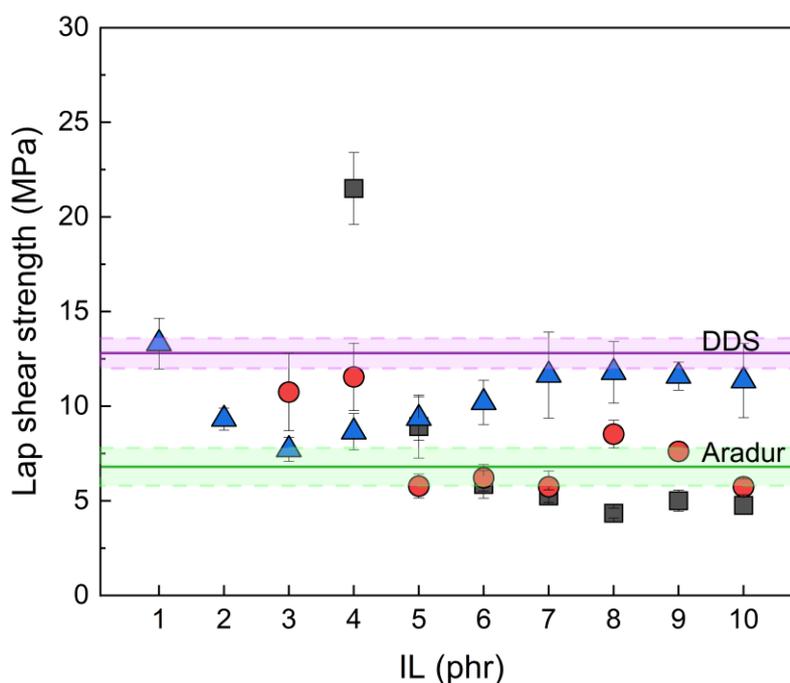


Figura 5.11. Resistencia a la adhesión para las muestras curadas con los tres ILs seleccionados (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

Tabla 5.4. Resistencia a la adhesión en función del agente de curado y concentración utilizado.

Concentración	IL-P-TMPP	IL-P-DCA	IL-I-DCA	Aradur	DDS
<b>Estequiométrica</b>				6,8 ± 1,0	12,8 ± 0,8
<b>1 phr</b>			13,3 ± 1,4		
<b>2 phr</b>			9,3 ± 0,6		
<b>3 phr</b>	1,6 ± 0,4	10,7 ± 2,0	7,7 ± 0,6		
<b>4 phr</b>	21,5 ± 1,9	11,5 ± 1,8	8,6 ± 1,0		
<b>5 phr</b>	8,9 ± 1,7	5,8 ± 0,6	9,4 ± 1,1		
<b>6 phr</b>	5,9 ± 0,7	6,2 ± 0,7	10,2 ± 1,2		
<b>7 phr</b>	5,3 ± 0,3	5,7 ± 0,8	11,6 ± 2,3		
<b>8 phr</b>	4,3 ± 0,3	8,5 ± 0,7	11,8 ± 1,6		
<b>9 phr</b>	5,0 ± 0,6	7,6 ± 0,5	11,6 ± 0,7		
<b>10 phr</b>	4,8 ± 0,5	5,7 ± 0,4	11,4 ± 2,0		

Como se puede observar, en muchas de las muestras se han alcanzado valores de adhesión similares a los de la mejor amina (DDS) y mejores que los conseguidos con Aradur. Esto es un resultado destacable ya que apunta a que los ILs son buenos candidatos para sustituir a las aminas en adhesivos epoxi. Además, como ejemplo, el valor de resistencia a la adhesión de la muestra curada con 4 phr de IL-P-TMPP es un 216 % superior a la conseguida con Aradur y un 68 % superior a la mostrada por la curada con DDS.

Al evaluar individualmente la influencia del contenido de los tres ILs, se observa que los mayores valores de adhesión se consiguen a bajas concentraciones de IL, independientemente de su estructura. Además, las composiciones que muestran mayores valores de resistencia a la adhesión (4 phr para IL-P-TMPP, 3-4 phr para IL-P-DCA y 1 phr para IL-I-DCA) corresponden, para cada IL, a los menores valores de densidad de reticulación (Tabla 5.2) en el rango de concentraciones estudiado (hasta 10 phr) en los ensayos de adhesión.

En la literatura se reporta que altas densidades de reticulación provocan descensos en la resistencia a la adhesión [181]. Además, González-García y col. [385] reportan que la  $T_g$  de la red epoxi influye significativamente en las propiedades adhesivas, siendo las muestras con bajas  $T_g$ s las que mayores valores de resistencia a la adhesión mostraron en su estudio. Esto es totalmente consistente con los valores de  $T_g$  obtenidos en este estudio (Tabla 5.2). Sin embargo, también hay referencias en los que se reporta lo contrario, es decir, que las altas  $T_g$ s pueden favorecer las propiedades adhesivas [386].

Otro factor que se debe considerar para la discusión de las propiedades adhesivas de las resinas epoxi es la presencia de grupos hidroxilo. Cuando se utilizan aminas como endurecedores, es bien sabido que se generan grupos hidroxilo en la estructura y que estos grupos favorecen la adhesión. Por el contrario, una red epoxi completamente curada por homopolimerización muestra menores valores de resistencia a la adhesión debido a la falta de grupos hidroxilo a esos niveles de curado [386]. Por lo tanto, se puede pensar que un curado incompleto vía homopolimerización, en este caso por las bajas concentraciones de IL, puede dar lugar a la presencia de algún grupo hidroxilo en la estructura favoreciendo la adhesión.

Es destacable que la concentración óptima de líquido iónico en el curado de resinas epoxi difiere en función de si se analizan las propiedades mecánicas o las adhesivas, lo que puede ser debido a que las especificaciones requeridas de estos materiales también son diferentes. Mientras que altas densidades de reticulación generalmente favorecen las propiedades mecánicas, las propiedades adhesivas requieren de bajas densidades de reticulación ya que la rigidez provoca un empeoramiento de las mismas.

En conclusión, los ILs son candidatos efectivos como agentes de curado para la obtención de adhesivos epoxi, ya que se han obtenido valores de resistencia a la adhesión similares o incluso significativamente superiores (en el caso de la DGEBA curada con 4 phr de IL-P-TMPP) que los obtenidos con los agentes de curado tradicionales.

## 5.5. Conclusiones

Se han analizado diferentes líquidos iónicos para estudiar su potencial uso como agentes de curado de resinas epoxi. Mediante la calorimetría diferencial de barrido se seleccionaron tres ILs para investigar el efecto de su estructura química y concentración en las propiedades térmicas, mecánicas y adhesivas. Los ILs han mostrado ser candidatos prometedores para sustituir a las aminas como endurecedores de resinas epoxi tanto para la obtención de piezas sólidas (ya que se han obtenido muestras con altas  $T_g$ s y densidades de entrecruzamiento incluso a bajos contenidos de IL) como para adhesivos epoxi con resistencias a la adhesión comparables o incluso superiores. Una de las principales ventajas de sustituir las aminas por ILs es el hecho de remplazar un agente volátil por uno que no lo es. Además, la cantidad requerida de IL es muy inferior a la correspondiente cantidad estequiométrica que se debe añadir cuando se utilizan aminas. Por lo tanto, su utilización implica un avance significativo hacia la fabricación de materiales más sostenibles.





**CAPÍTULO 6:  
MEZCLAS  
RESINA EPOXI/PCL CON  
LÍQUIDOS IÓNICOS**

---

---



## 6. MEZCLAS RESINA EPOXI/PCL CON LÍQUIDOS IÓNICOS

### 6.1. Introducción

Una de las principales desventajas de las resinas epoxi es su fragilidad. Por ello es habitual modificarlas para aumentar su tenacidad, para lo cual se han utilizado, entre otros, cauchos o aceites epoxidados. Sin embargo, una de las vías más eficaces para aumentar la tenacidad de resinas epoxi es la adición de un polímero termoplástico. Entre estos últimos, cabe destacar la PCL, un polímero biodegradable. Además de mejorar la tenacidad, se ha observado que la adición de polímeros termoplásticos implica, en algunos casos, la mejora de las propiedades adhesivas de las resinas epoxi debido a un aumento de la tenacidad y/o al descenso de la densidad de reticulación.

En este capítulo de la Tesis doctoral se estudian mezclas epoxi/PCL curadas con diferentes líquidos iónicos. Para ello, se han empleado los tres líquidos iónicos seleccionados en el capítulo anterior a una concentración de 10 phr y se han utilizado contenidos de PCL del 10, 20 y 30 %. Se ha analizado el efecto de la estructura química de los ILs seleccionados y el contenido de PCL sobre las propiedades térmicas, mecánicas y adhesivas.

### 6.2. Estructura de fases

La Figura 6.1 muestra las curvas de tangente de pérdidas y módulo de almacenamiento de las muestras curadas con ILs a diferentes contenidos de PCL. Como se puede observar en la Figura 6.1 a, b y c, independientemente del IL o del contenido de PCL utilizado, la curva de  $\tan \delta$  muestra un único pico principal, la transición  $\alpha$ , correspondiente a la temperatura de transición vítrea y que está relacionada con el movimiento rotacional de los segmentos entre puntos de reticulación. Tanto la temperatura de transición vítrea como la densidad de entrecruzamiento extraídas de estas curvas se recogen en la Tabla

6.1. Como también se puede observar en la Figura 6.1 a, b y c y en la Tabla 6.1, la posición del pico desciende con el aumento de contenido de PCL. El pico secundario a bajas temperaturas ( $\approx -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), cuya intensidad y posición disminuye al aumentar el contenido de PCL, corresponde a la transición  $\beta$  de la resina epoxi debida al movimiento del segmento  $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-}$  [382, 383].

La aparición de un único pico en las curvas de  $\tan \delta$  apunta al carácter monofásico de la mezcla epoxi/PCL, probablemente debido a la miscibilidad de ambos componentes en las concentraciones estudiadas [117, 118, 152]. Sin embargo, también debe considerarse la posibilidad de que se den reacciones de transesterificación, ya que han sido reportadas en sistemas epoxi/PCL, especialmente para mezclas curadas mediante polimerización catiónica [193-195], pero también con aminas [157], quedando la PCL químicamente unida en la red epoxi.

Los descensos de  $T_g$  y densidad de entrecruzamiento en mezclas DGEBA/PCL miscibles debido a la introducción de PCL han sido reportados en diferentes estudios con agentes de curado convencionales [117, 118, 152, 157], lo que ha sido atribuido al efecto plastificante que tienen las cadenas de PCL en la red epoxi.

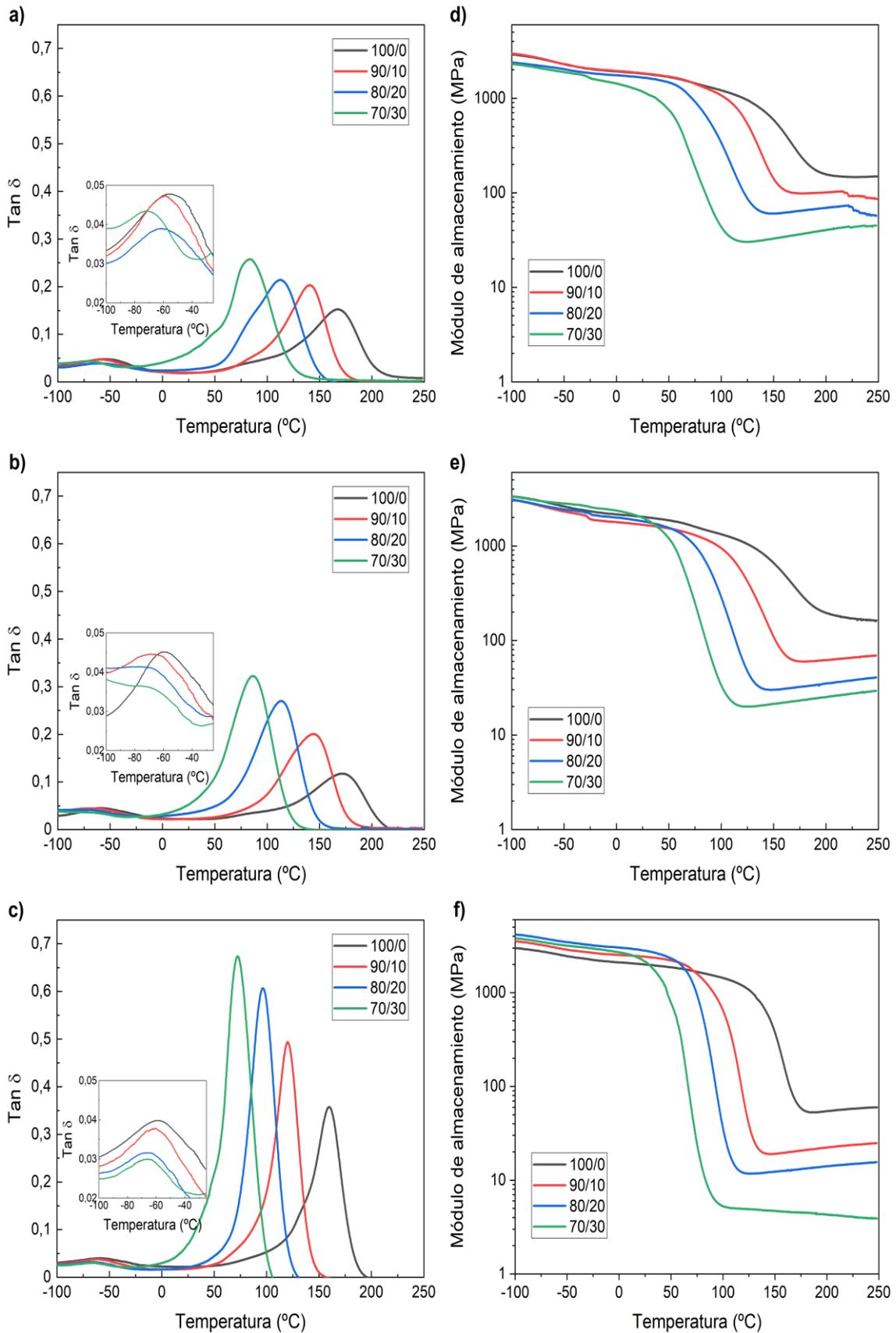


Figura 6.1. Curvas de  $\tan \delta$  (a, b, c) y módulo de almacenamiento (d, e, f) obtenidas por DMTA para IL-P-TMPP (a, d), IL-P-DCA (b, e) e IL-I-DCA (c, f) a diferentes contenidos de PCL.

Tabla 6.1. Valores de  $T_g$  y densidades de reticulación obtenidos por DMTA para las muestras epoxi/PCL/IL.

PCL (%)	$T_g$ (°C)	$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )	PCL (%)	$T_g$ (°C)	$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )	PCL (%)	$T_g$ (°C)	$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )
<b>IL-P-TMPP</b>			<b>IL-P-DCA</b>			<b>IL-I-DCA</b>		
<b>0</b>	168	11509	<b>0</b>	172	12616	<b>0</b>	160	4625
<b>10</b>	141	6756	<b>10</b>	144	5338	<b>10</b>	120	1912
<b>20</b>	112	4487	<b>20</b>	113	3117	<b>20</b>	96	1197
<b>30</b>	83	3462	<b>30</b>	86	2252	<b>30</b>	72	302
			$T_g$ (°C)			$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )		
<b>Aradur</b>			171			1477		
<b>DDS</b>			223			1518		

La posible cristalización de la PCL en las mezclas epoxi/PCL se ha estudiado mediante DSC. En la Figura 6.2 se muestran las curvas de flujo de calor frente a la temperatura a diferentes contenidos de PCL y curadas con los 3 ILs. Como se puede observar, ninguna de las curvas presenta el pico correspondiente a la fusión de la PCL, siendo esto indicativo de que la PCL no ha cristalizado.

En muestras epoxi/termoplástico, es necesario que los dominios de termoplástico tengan un tamaño límite mínimo para que se produzca la cristalización. Sin embargo, a veces es posible que se dé un pequeño grado de cristalización debido a una mínima separación de fases. [117]. Además, tanto para mezclas miscibles [156] como transesterificadas [387], la restricción de movimiento debido a las altas  $T_g$ s, superiores a la temperatura de cristalización, impiden la cristalización de la PCL. La ausencia de cristalización de la PCL es una evidencia adicional del carácter homogéneo y monofásico de las mezclas estudiadas, independientemente del contenido de PCL o líquido iónico utilizado.

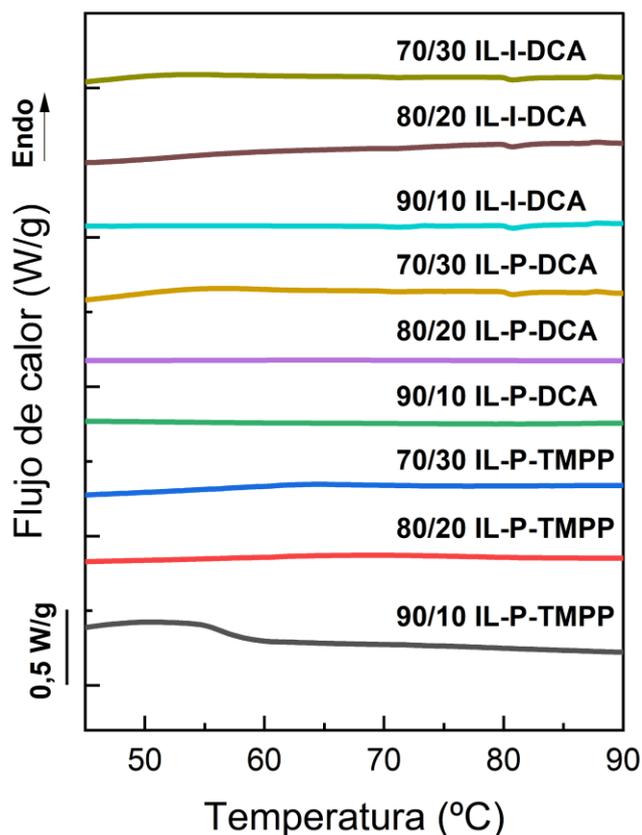


Figura 6.2. Termogramas DSC para las muestras epoxi/PCL a diferentes contenidos de PCL y curadas con líquidos iónicos.

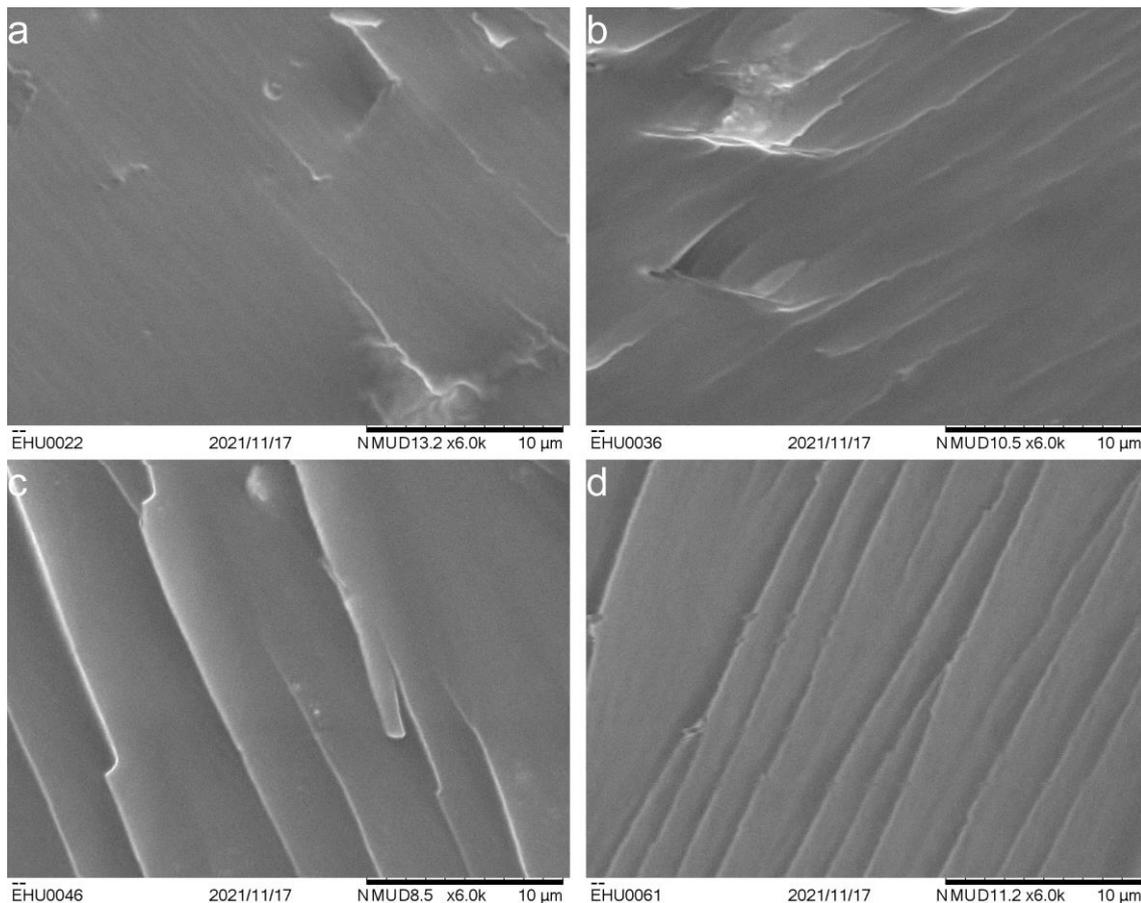
### 6.3. Morfología

La Figura 6.3 muestra las micrografías obtenidas por SEM de las muestras epoxi/PCL, a diferentes contenidos de PCL, curadas con ILs y fracturadas criogénicamente. Como se puede observar, todos los sistemas son monofásicos, lo que es consistente con los resultados presentados en el apartado anterior.

Las mezclas epoxi/PCL sin curar, independientemente del contenido de PCL, son totalmente miscibles en el estado amorfo, es decir, por encima del punto de fusión de la PCL [191]. Esto indica que, de ocurrir, la separación de fases ocurre durante el curado. En la literatura, para agentes de curado tradicionales, se han reportado mezclas epoxi/PCL tanto miscibles [117, 152, 156-158] como separadas en fases [117, 122, 153, 154, 192]. Incluso, es posible encontrar referencias en las que utilizando el mismo agente de curado se reporten sistemas miscibles [156, 157] o separados en fases [200,

388]. Esto se debe a que la separación de fases en sistemas epoxi/termoplástico depende tanto de factores cinéticos como termodinámicos, por lo que, influye tanto el agente de curado [117-121], como las condiciones de curado [118, 122, 123], el contenido de termoplástico [121, 192] e incluso el peso molecular del termoplástico [119, 120].

En cuanto a mezclas epoxi/termoplástico curadas con ILs, se han estudiado mezclas epoxi/PPE curadas con diferentes ILs [199], así como mezclas epoxi/PEI curadas con IL-P-DEP [200]. En el caso de la mezcla epoxi/PPE, se observó que diferentes ILs daban lugar a partículas de PPE de diferentes tamaños [199]. En el sistema epoxi/PEI curado con IL-P-DEP, se observó una completa miscibilidad de los componentes, lo que los autores atribuyeron a la capacidad del IL de disolver el termoplástico [200].



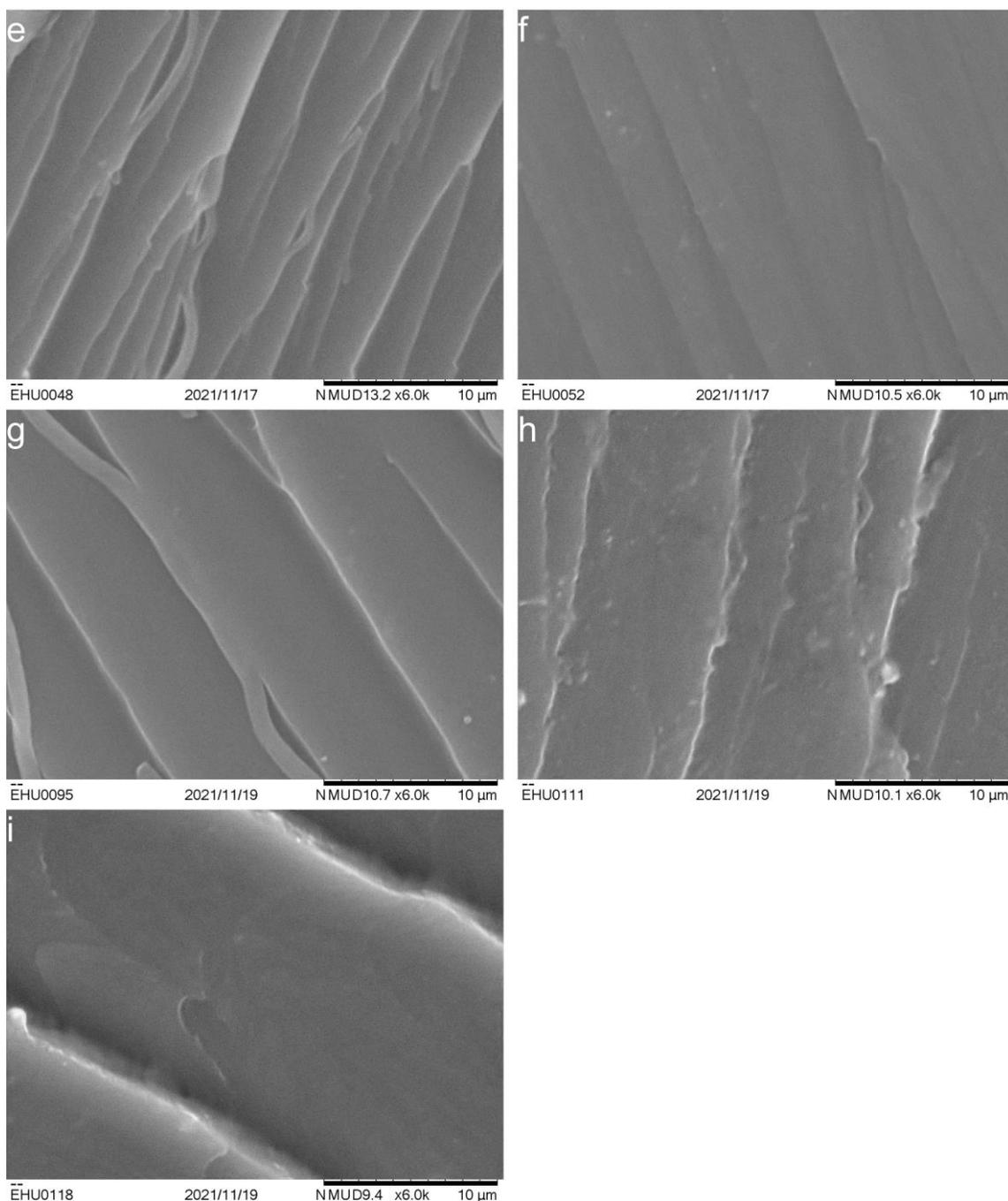


Figura 6.3. Micrografías SEM en función del contenido de PCL y tipo de líquido iónico: a) 90/10 IL-P-TMPP, b) 80/20 IL-P-TMPP, c) 70/30 IL-P-TMPP, d) 90/10 IL-P-DCA, e) 80/20 IL-P-DCA, f) 70/30 IL-P-DCA, g) 90/10 IL-I-DCA, h) 80/20 IL-I-DCA, e i) 70/30 IL-I-DCA.

## 6.4. Propiedades mecánicas

El efecto de la adición de PCL en las propiedades mecánicas de muestras epoxi/PCL curadas con IL ha sido estudiado mediante ensayos de flexión e impacto. Los resultados

se muestran en la Figura 6.4, Figura 6.5, Figura 6.6 y Figura 6.7 y también se recogen en la Tabla 6.2. Como se puede observar, tanto el tipo de IL como la concentración de PCL afectan las propiedades mecánicas.

Respecto a las propiedades mecánicas de baja deformación, la Figura 6.4 y Figura 6.5 y la Tabla 6.2 muestran que el incremento del contenido de PCL conlleva un descenso gradual del módulo de Young y de la resistencia en flexión, en concordancia con los resultados encontrados en la bibliografía [117, 153, 154]. Estos descensos varían en función del IL utilizado, siendo el IL-I-DCA el que da lugar a los mayores descensos, lo que es consistente con los resultados de  $T_g$  y densidad de reticulación expuestos anteriormente en la Tabla 6.1. A altos contenidos de PCL (30 %), los valores de módulo y resistencia son menores incluso que los previstos por la regla de aditividad en mezclas, mientras que a bajos contenidos de PCL (10 y 20 %), la mayoría de las composiciones muestran valores cercanos a los de los sistemas epoxi/IL sin PCL y muy superiores al comportamiento lineal. Sin embargo, en la evaluación de estos comportamientos debe también considerarse la alta desviación estándar de las medidas, lo que reduce la significancia de las tendencias mencionadas.

Respecto a las propiedades de alta deformación, como cabía esperar, la adición de PCL a la resina epoxi conlleva un aumento gradual tanto de la ductilidad como de la resistencia al impacto, aunque este comportamiento tiene ciertas variaciones en función del IL utilizado. Como se puede observar en la Figura 6.6, la ductilidad aumenta a altos contenidos de PCL independientemente del IL utilizado, pero este incremento es poco significativo para el IL-P-TMPP, notable para IL-P-DCA y sobresaliente para IL-I-DCA, con el cual las muestras resbalaban y no llegaban a romper.

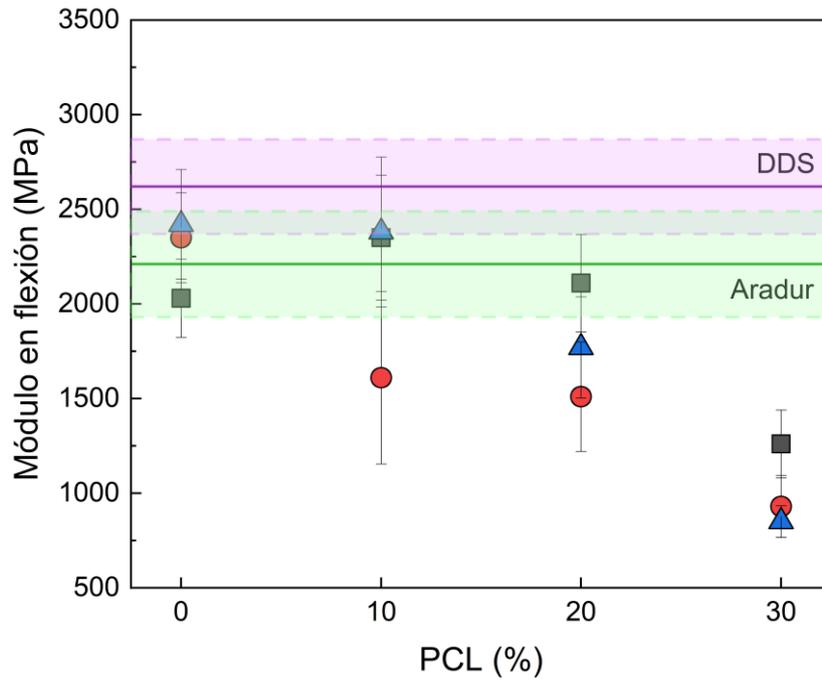


Figura 6.4. Módulo en flexión en función del contenido de PCL para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

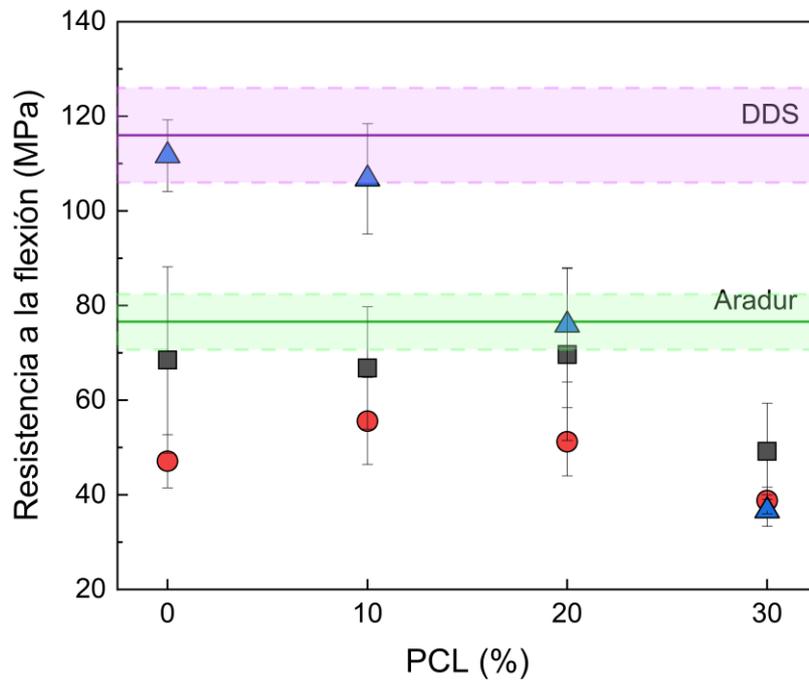


Figura 6.5. Resistencia a la flexión en función del contenido de PCL para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

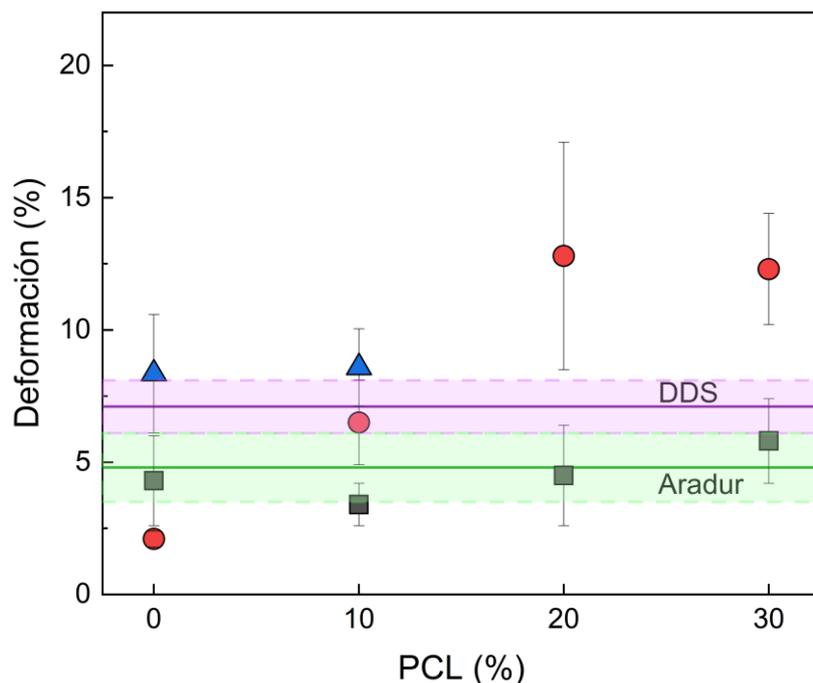


Figura 6.6. Deformación en flexión en función del contenido de PCL para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

Como puede verse en la Figura 6.7, la resistencia al impacto muestra un comportamiento similar al de la ductilidad, es decir, mejora con el contenido de PCL independientemente del líquido iónico utilizado. Al igual que con la ductilidad, los sistemas curados con IL-I-DCA son los que muestran mejores resultados. Así, la composición con un 30 % de PCL muestra un aumento del 115 % respecto a la resistencia al impacto del sistema epoxi/IL. Por lo tanto, el efecto de la adición de PCL en los sistemas epoxi curados con líquidos iónicos es similar al observado en sistemas epoxi/PCL curados con agentes tradicionales [118, 154]. La estructura del líquido iónico juega un papel esencial en la mejora de la tenacidad proporcionada por la PCL y en las propiedades mecánicas generales de las mezclas epoxi/PCL, siendo los sistemas curados con IL-I-DCA los que mejor balance de propiedades muestran.

Por ejemplo, la composición epoxi/PCL 80/20 curada con IL-I-DCA muestra un aumento del 110 % en la resistencia al impacto, es dúctil (no rompe en el ensayo de flexión), y los descensos en la resistencia y módulo a flexión son tan sólo del 1 y 20 % respectivamente en comparación a los resultados mostrados por el sistema tradicional epoxi/Aradur (19

J/m de resistencia al impacto, 4,8 % de deformación a rotura, 76,6 MPa de resistencia y 2210 MPa de módulo).

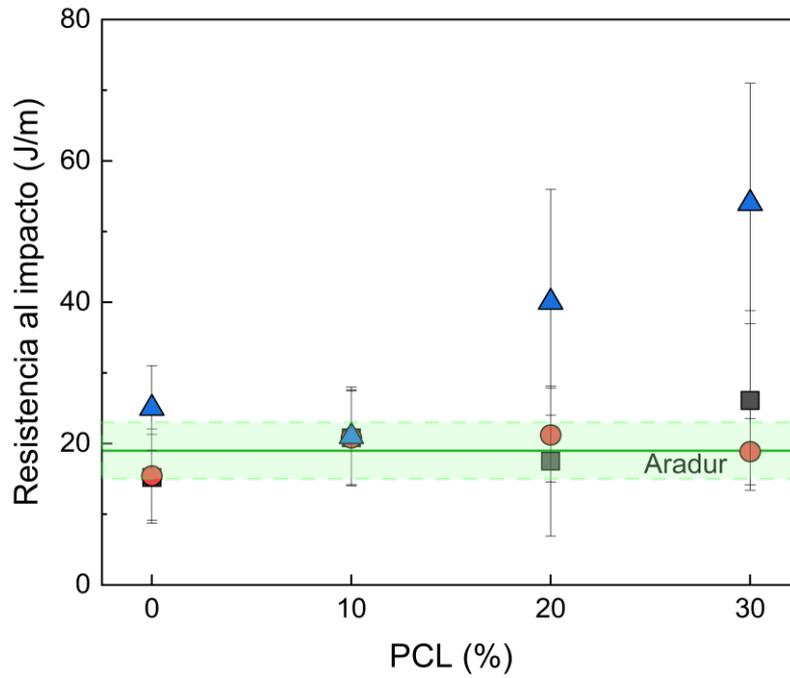


Figura 6.7. Resistencia al impacto en función del contenido de PCL para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

Tabla 6.2. Propiedades mecánicas de las muestras epoxi/PCL curadas con ILs. \*La muestra resbala antes de romper.

<b>PCL (%)</b>	<b>Módulo (MPa)</b>	<b>Resistencia (MPa)</b>	<b>Deformación (%)</b>	<b>R.I. (J/m)</b>
<b><i>IL-P-TMPP</i></b>				
<b>0</b>	2030 ± 210	68,5 ± 19,7	4,3 ± 1,7	15 ± 6
<b>10</b>	2350 ± 330	66,8 ± 2,0	3,4 ± 0,8	21 ± 7
<b>20</b>	2110 ± 260	69,7 ± 11,3	4,5 ± 1,9	18 ± 11
<b>30</b>	1260 ± 180	49,2 ± 2,9	5,8 ± 1,6	26 ± 13
<b><i>IL-P-DCA</i></b>				
<b>0</b>	2350 ± 240	47,1 ± 5,6	2,1 ± 0,3	15 ± 7
<b>10</b>	1610 ± 450	55,6 ± 9,2	6,5 ± 1,6	21 ± 7
<b>20</b>	1510 ± 290	51,2 ± 7,2	12,8 ± 4,4	21 ± 7
<b>30</b>	930 ± 160	38,8 ± 2,8	12,3 ± 2,1	62 ± 5
<b><i>IL-I-DCA</i></b>				
<b>0</b>	2420 ± 290	111 ± 8	8,3 ± 2,2	25 ± 6
<b>10</b>	2380 ± 400	107 ± 12	8,6 ± 1,5	21 ± 7
<b>20</b>	1770 ± 270	75,9 ± 12,1	*	40 ± 16
<b>30</b>	850 ± 80	36,6 ± 3,3	*	54 ± 17
<b><i>Aradur</i></b>	2210 ± 280	76,6 ± 5,9	4,8 ± 1,3	19 ± 4
<b><i>DDS</i></b>	2620 ± 250	116 ± 10	7,1 ± 1,0	

## **6.5. Propiedades adhesivas**

El efecto de la adición de PCL en las propiedades adhesivas de las muestras curadas con ILs se ha estudiado mediante ensayos de resistencia a la adhesión. La Figura 6.8 y la Tabla 6.3 muestran los resultados obtenidos para las muestras curadas con los tres ILs a diferentes contenidos de PCL. Además, se han añadido los resultados de los sistemas epoxi/amina estudiados con fines comparativos. Como se puede observar,

independientemente del líquido iónico utilizado, la adición de PCL mejora las propiedades adhesivas, con sucesivos aumentos de la resistencia a la adhesión a mayores contenidos de PCL. Los valores obtenidos para la mezcla epoxi/PCL 70/30 son un 129 %, 196 % y 88 % superiores que los correspondientes al sistema epoxi/IL para IL-P-TMPP, IL-P-DCA e IL-I-DCA, respectivamente. Para el máximo contenido de PCL y para el líquido iónico IL-I-DCA se ha obtenido un valor de  $21,5 \pm 3,5$  MPa. Al comparar este valor con los obtenidos con los sistemas tradicionales se observa un incremento del 216 % respecto al sistema epoxi/Aradur y del 68 % respecto al sistema epoxi/DDS. Esta mejora de las propiedades de adhesión con la adición de termoplásticos [177-180], cauchos y partículas core-shell [183, 184, 189, 190] o aceites [182, 185] ha sido reportada en la literatura, y generalmente es atribuida a una mejora de la tenacidad y/o al descenso de la densidad de reticulación, lo cual es completamente consistente con los resultados anteriormente presentados (Figura 6.7, Tabla 6.1).

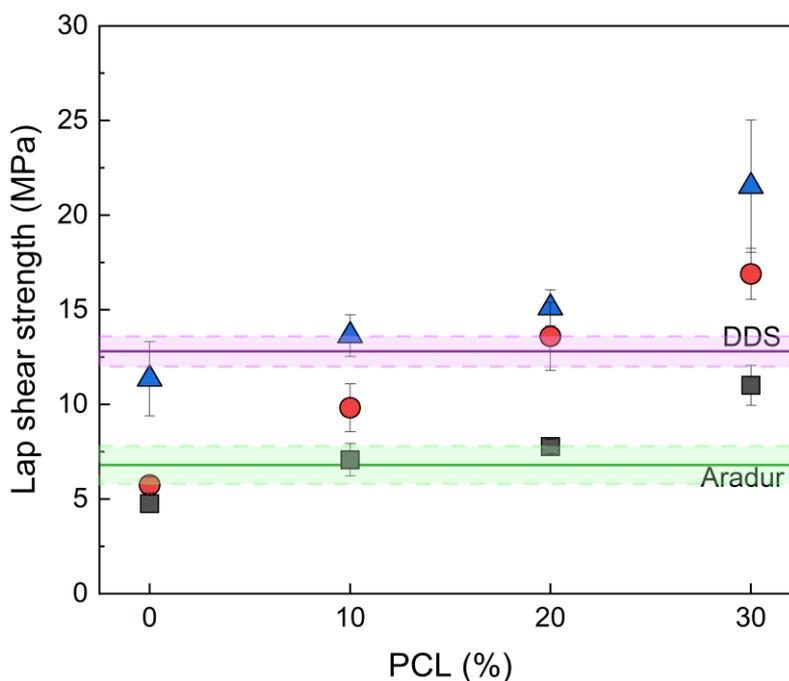


Figura 6.8. Resistencia a la adhesión en función del contenido de PCL para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

Tabla 6.3. Valores de resistencia a la adhesión en función de la concentración de PCL para los tres líquidos iónicos estudiados.

<b>PCL (%)</b>	<b>Resistencia a la adhesión (MPa)</b>	<b>PCL (%)</b>	<b>Resistencia a la adhesión (MPa)</b>	<b>PCL (%)</b>	<b>Resistencia a la adhesión (MPa)</b>
<b><i>IL-P-TMPP</i></b>		<b><i>IL-P-DCA</i></b>		<b><i>IL-I-DCA</i></b>	
<b>0</b>	4,8 ± 0,5	<b>0</b>	5,7 ± 0,4	<b>0</b>	11,4 ± 2,0
<b>10</b>	7,1 ± 0,9	<b>10</b>	9,8 ± 1,3	<b>10</b>	13,6 ± 1,1
<b>20</b>	7,8 ± 0,4	<b>20</b>	13,6 ± 1,8	<b>20</b>	15,1 ± 0,9
<b>30</b>	11,0 ± 1,1	<b>30</b>	16,9 ± 1,4	<b>30</b>	21,5 ± 3,5
<b>Resistencia a la adhesión (MPa) Aradur 6,8 ± 1,0</b>					
<b>Resistencia a la adhesión (MPa) DDS 12,8 ± 0,8</b>					

Kishi y col. [177] reportan un valor de resistencia al pelado 3 veces superior a la de la resina pura con la introducción de partículas de poliamida 12 pre-formadas. Karthikeyan y col. [178] reportan un aumento del 19 % en la resistencia a la adhesión con la introducción de un 10 % de polieteretercetona, mientras que concentraciones superiores implicaron descensos debido a la peor mojabilidad del adhesivo. Ekrem y col. [179] estudiaron la resistencia a la adhesión de una resina epoxi modificada con un mat de nanofibras electrohiladas de poli(alcohol vinílico) (PVA), consiguiendo una mejora de un 13,5 %. Por otra parte, Buonocore y col. [180] mejoraron la resistencia a la adhesión modificando la resina con un polímero hiper-ramificado, atribuyendo las mejoras obtenidas a la mejor interacción de los grupos terminales de dicho polímero con los sustratos.

Respecto a las propiedades adhesivas de las mezclas epoxi/PCL, se ha encontrado un único estudio en la literatura [193]. En dicho estudio se reportan mejoras de hasta el 50 % con la introducción tanto de una PCL reactiva como no reactiva. Por otra parte, Luo y col. [197, 198] probaron una estrategia distinta, al basarse en un sistema epoxi/PCL previamente curado y separado en fases y calentarlo posteriormente para fundir la fase PCL y que ésta actúe como adhesivo.

En conclusión, los sistemas epoxi/PCL/IL estudiados en esta Tesis doctoral muestran propiedades adhesivas muy mejoradas respecto a los sistemas tradicionales, lo que, considerando su también mayor interés desde el punto de vista de la sostenibilidad, los convierte en candidatos de gran interés para este tipo de aplicaciones.

## 6.6. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la adición de PCL, en concentraciones del 10, 20 y 30 %, a una DGEBA curada con tres líquidos iónicos diferentes. Se ha caracterizado la morfología, así como las propiedades térmicas, mecánicas y adhesivas de las mezclas. La caracterización mediante DSC, DMTA Y SEM han corroborado la miscibilidad y naturaleza monofásica de las muestras. Además, se ha observado que la adición de PCL conlleva descensos en la temperatura de transición vítrea y en la densidad de entrecruzamiento debido a la plastificación de la red, lo que también ha sido observado en los ensayos de flexión e impacto. La adición de bajas concentraciones de PCL no afecta significativamente a las propiedades mecánicas, mientras que concentraciones superiores producen aumentos de la ductilidad y tenacidad de los materiales. Este incremento es más notorio en el sistema curado con IL-I-DCA. Las propiedades adhesivas también se han visto significativamente mejoradas debido al descenso de la densidad de reticulación y al aumento de la tenacidad. Los resultados obtenidos en este estudio representan un importante avance hacia la obtención de materiales más sostenibles, debido a que la PCL, biodegradable, sustituye parte de la DGEBA y a que el curado se realiza con líquidos iónicos, los cuales, no son volátiles y se utilizan en concentraciones inferiores a las aminas





# **CAPÍTULO 7: NANOCOMPUESTOS RESINA EPOXI/CNT CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

---

---



## 7. NANOCOMPUESTOS RESINA EPOXI/CNT CON LÍQUIDOS IÓNICOS

### 7.1. Introducción

Los nanocompuestos basados en polímeros y nanotubos de carbono (CNT) se han investigado extensamente durante las últimas décadas ya que mediante la adición de pequeñas cantidades de CNT es posible dotar a los polímeros de semiconductividad, mejorando, a su vez, sus propiedades mecánicas.

Sin embargo, el inconveniente principal de los nanotubos de carbono es su gran tendencia a aglomerarse debido a su estructura electrónica. Esto repercute negativamente en la concentración de percolación eléctrica, es decir, la concentración mínima de CNT requerida para que se forme una red interconectada de nanotubos y, por tanto, para que el nanocompuesto muestre valores de conductividad eléctrica correspondientes a un material semiconductor. En este sentido, se ha comprobado que los líquidos iónicos son capaces de mejorar la dispersión de los nanotubos. Por tanto, si se consideran nanocompuestos basados en resinas epoxi, es posible que los ILs cumplan una doble función, actuando tanto como agentes de curado de la resina epoxi, como agentes dispersantes de los CNT.

Este capítulo de la Tesis doctoral se centra en la preparación de nanocompuestos epoxi/CNT curados con ILs y en el estudio del efecto del tipo de IL y la concentración de CNT en las propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas y adhesivas. Para ello, se han empleado los tres ILs seleccionados anteriormente, en una concentración de 10 phr, y se ha variado el contenido de CNT.

### 7.2. Propiedades térmicas

La Figura 7.1 muestra la tangente de pérdidas y el módulo de almacenamiento obtenidos por DMTA frente a la temperatura en función del contenido de nanotubos de carbono

para cada líquido iónico. Los valores de  $T_g$  y densidad de reticulación obtenidos a partir de estas curvas se muestran en la Tabla 7.1.

Como puede verse en la Figura 7.1 a, b y c, y en la Tabla 7.1, la adición de CNT a la resina epoxi de este trabajo no da lugar a variaciones significativas de la  $T_g$  o densidad de entrecruzamiento, en el rango de concentración de CNT estudiado y para ninguno de los tres ILs. De hecho, aunque pueden apreciarse ligeros aumentos y descensos en ambas propiedades, estos apenas son significativos y no muestran una tendencia clara. Puede afirmarse, por tanto, que en las condiciones del presente estudio la adición de CNT apenas influye en la reacción de curado de los sistemas epoxi/IL.

En la literatura no existe un consenso acerca del efecto de la adición y concentración de CNT en las propiedades mecánico-dinámicas de resinas epoxi. En sistemas curados con aminas, mientras que algunos autores reportan disminuciones de la  $T_g$  con la adición de los nanotubos [231, 232, 251], otros reportan aumentos [217, 218, 222, 228, 230, 281] o ambos en función de las condiciones [219, 220]. Uno de los principales factores a la hora de analizar la influencia de los nanotubos en la  $T_g$  de las muestras es la dispersión y la adhesión de los nanotubos con la matriz [222]. Generalmente, la disminución de la  $T_g$  con la adición de nanotubos se argumenta en base al impedimento estérico que éstos ejercen sobre la reacción de curado de la resina [276, 279]. Los aumentos de  $T_g$ , en cambio, se suelen relacionar con la reducción de la movilidad de las cadenas, efecto que se ve favorecido cuando existe mejor dispersión y mayor adhesión con la matriz. Por ello, en algunos casos se opta por utilizar nanocargas funcionalizadas [217-219, 280, 281].

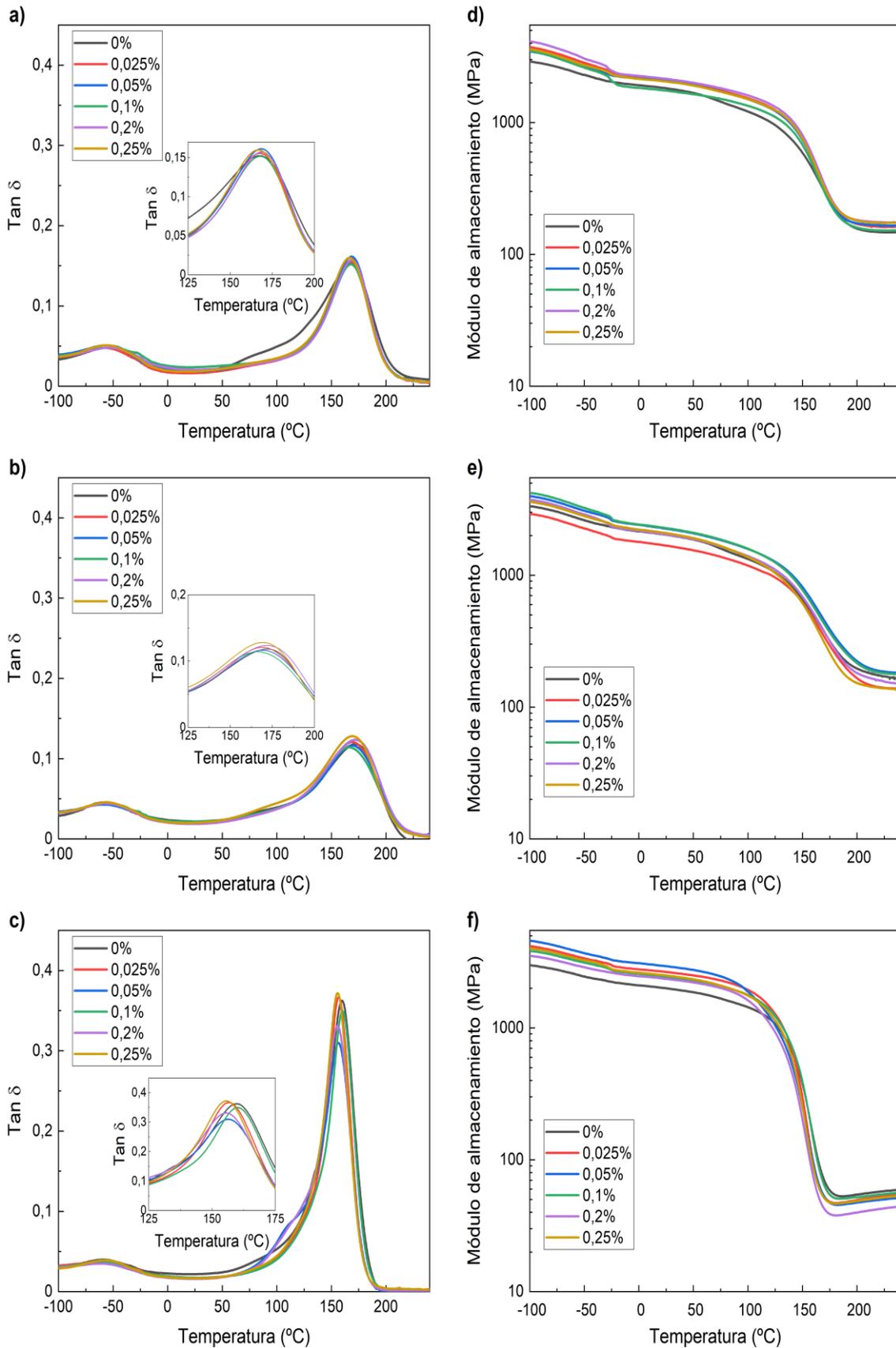


Figura 7.1. Curvas de  $\tan \delta$  (a, b, c) y módulo de almacenamiento (d, e, f) obtenidas por DMTA para IL-P-TMPP (a, d), IL-P-DCA (b, e) e IL-I-DCA (c, f) a diferentes concentraciones de CNT.

Tabla 7.1. Valores de la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación en función del contenido de CNT. \* y \*\*: valores tomados a temperaturas inferiores a 245 °C debido a la degradación de las muestras.

CNT (%)	T <sub>g</sub> (°C)	v <sub>e</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	CNT (%)	T <sub>g</sub> (°C)	v <sub>e</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	CNT (%)	T <sub>g</sub> (°C)	v <sub>e</sub> (mol/m <sup>3</sup> )
<b>IL-P-TMPP</b>			<b>IL-P-DCA</b>			<b>IL-I-DCA</b>		
<b>0</b>	168	11509	<b>0</b>	172	12616	<b>0</b>	160	4625
<b>0,025</b>	168	12610	<b>0,025</b>	169	10828*	<b>0,025</b>	157	4310
<b>0,05</b>	169	12660	<b>0,05</b>	169	14146**	<b>0,05</b>	156	4015
<b>0,1</b>	168	11847	<b>0,1</b>	166	13669	<b>0,1</b>	160	4398
<b>0,2</b>	169	13594	<b>0,2</b>	173	11437	<b>0,2</b>	155	3599
<b>0,25</b>	167	13590	<b>0,25</b>	170	10448	<b>0,25</b>	155	4158

En muestras epoxi/amina/nanotubos/IL también se han reportado tanto aumentos [314] como disminuciones [310, 312, 313] de la T<sub>g</sub>. En este caso es aún más difícil de generalizar debido a que las propiedades dependen tanto de la amina como del tipo y concentración de IL utilizados. Además, como ya ha sido indicado, el líquido iónico también puede actuar como plastificante, disminuyendo la T<sub>g</sub>. Asimismo, también se reportan tanto aumentos [313, 314], disminuciones [310] y no variaciones [312] del módulo de almacenamiento en el estado vítreo.

En muestras epoxi/CNT en las que el IL actúa simultáneamente como agente de curado y como agente dispersante se sigue el mismo patrón, con descensos [20, 41] y aumentos [39, 40] en la T<sub>g</sub> y descensos [20, 39, 41] y aumentos [40] en el módulo. Por ejemplo, al comparar los nanocompuestos respecto al sistema epoxi/IL sin CNT se observó que, con la adición de nanotubos, la T<sub>g</sub> apenas variaba, aumentando únicamente 3 °C para la muestra con un 1% de CNT [39]. En otro estudio [20], para el sistema epoxi/IL-I-DCA, observaron que mientras la introducción de un 0,25 % de CNT hacía descender la T<sub>g</sub> 12 °C, las muestras con 0,50 y 1,00 % presentaban valores similares a la resina epoxi. Soares y col. [41] compararon diferentes métodos de dispersión en muestras epoxi/CNT/IL y

vieron que las muestras preparadas mediante el método de dispersión más eficaz mostraban valores menores de  $T_g$ , mientras que en las preparadas por otros métodos no se observaban variaciones significativas.

Santos y col. [40] también analizaron cómo afecta el método de dispersión a la temperatura de transición vítrea y el módulo de almacenamiento en estado cauchoso. Respecto al módulo de almacenamiento, se observaron valores inferiores cuanto peor fue la dispersión de nanotubos. Tanto en este estudio como en el de Soares y col. [41] se ha constatado que la molienda de los CNT junto con el IL es uno de los métodos de dispersión más eficaz.

En esta Tesis doctoral no ha habido tiempo de analizar el efecto del proceso de dispersión de los CNT (molienda). Sin embargo, debido a su demostrada eficacia, sería un factor interesante para estudios posteriores.

### 7.3. Nanoestructura

La nanoestructura de los sistemas estudiados, en particular el nivel de dispersión de los CNT, ha sido analizada por microscopía electrónica de barrido (TEM). Puesto que el objetivo principal de esta caracterización es llevar a cabo una comparación entre los diferentes sistemas estudiados y dada la complejidad de la técnica, se observó una única composición para cada sistema, concretamente un contenido de CNT del 0,2 %, que es el que se seleccionó posteriormente para el estudio del sistema epoxi/PCL/CNT del capítulo 8.

La Figura 7.2 muestra, a modo de ejemplo, la nanoestructura observada para el sistema epoxi/CNT/IL-P-DCA. Como puede verse en la figura, los CNT pueden encontrarse bien en forma de agregados (Figura 7.2a) o bien homogéneamente dispersos (Figura 7.2b). Esto es algo que se repite en los sistemas con los IL-P-TMPP (Figura 7.3) e IL-I-DCA (Figura 7.4) e incluso en el sistema epoxi/amina de referencia (Figura 7.5).

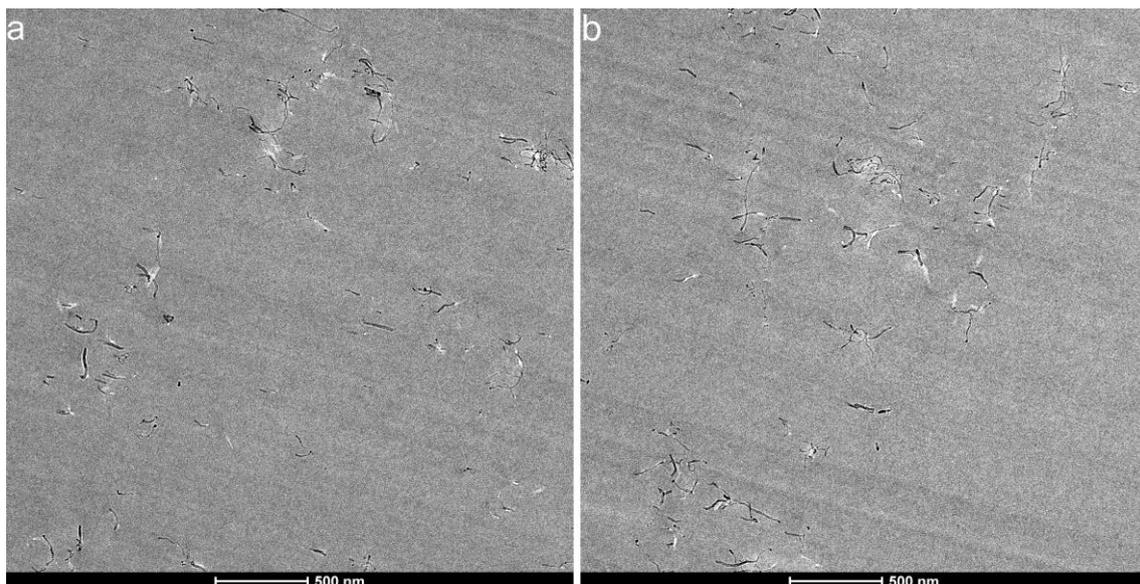


Figura 7.2. Micrografía TEM de la muestra epoxi/CNT curada con IL-P-DCA.

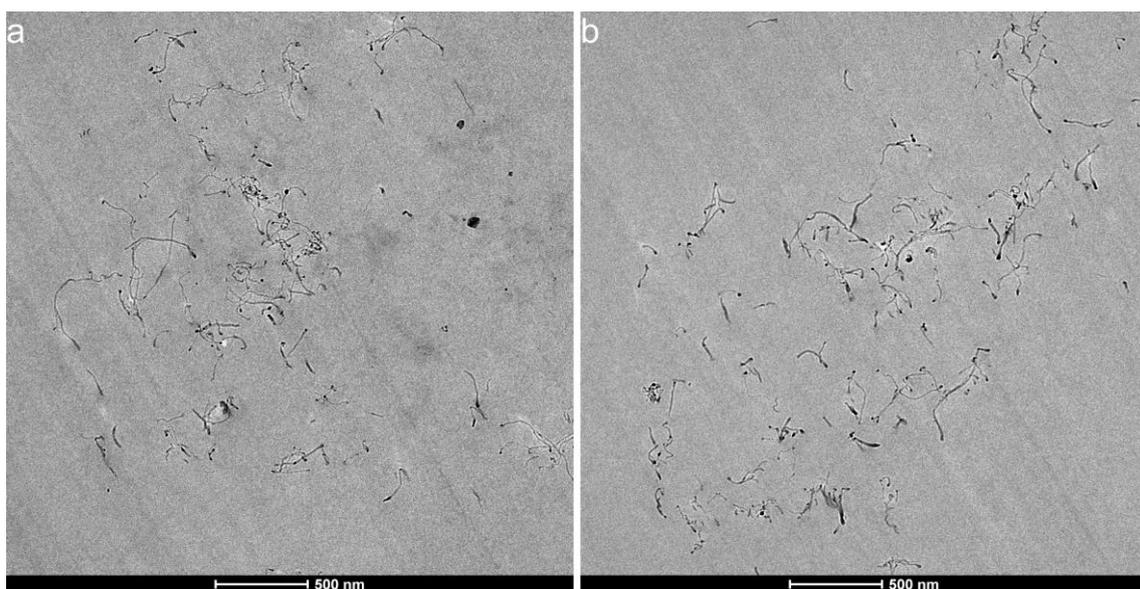


Figura 7.3. Micrografía TEM de la muestra epoxi/CNT curada con IL-P-TMPP.

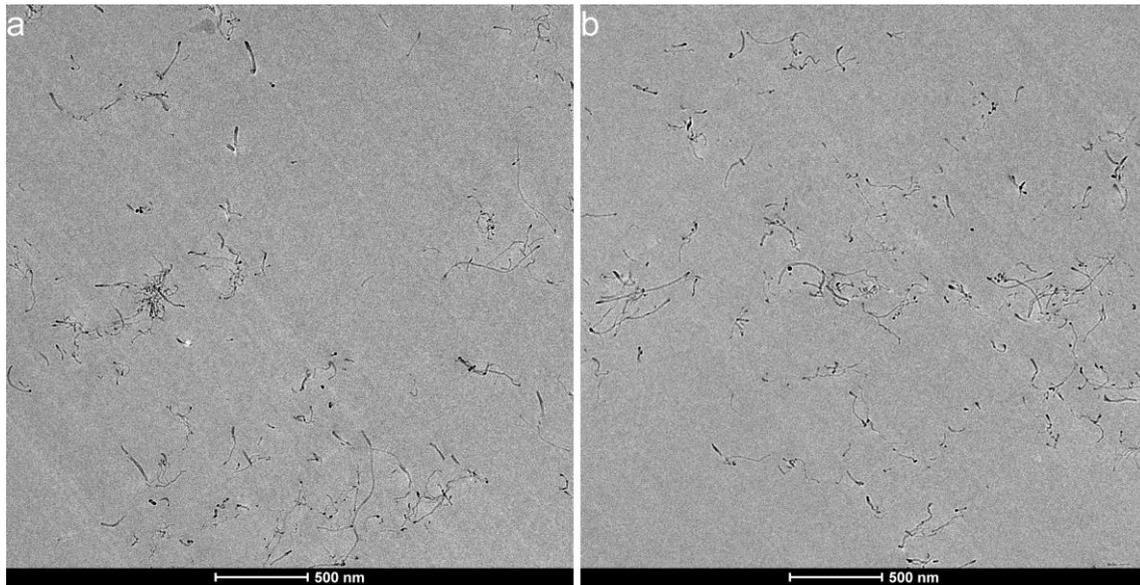


Figura 7.4. Micrografía TEM de la muestra epoxi/CNT curada con IL-I-DCA.

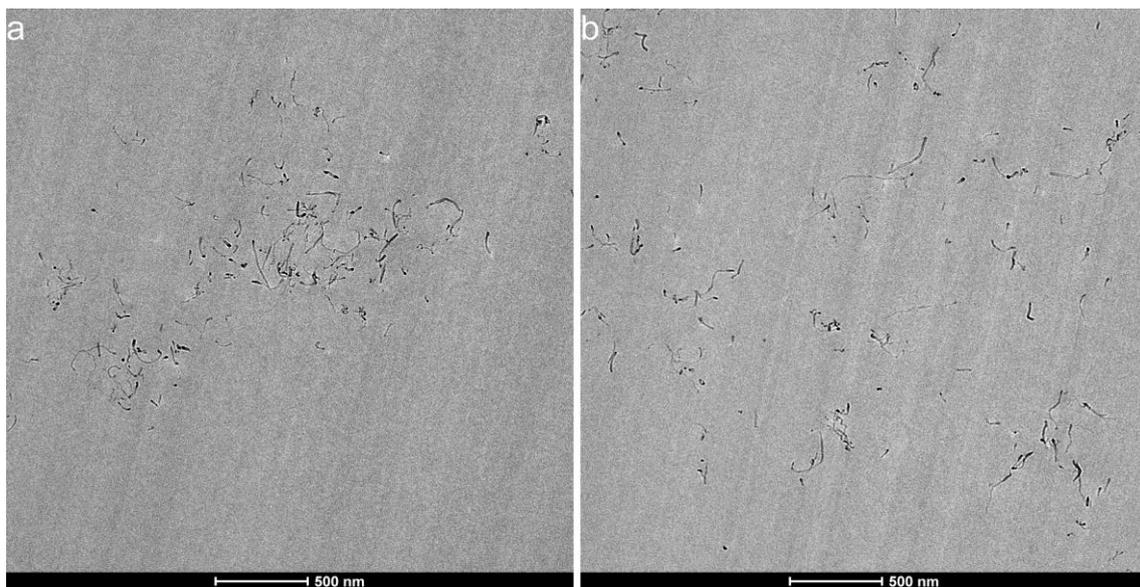


Figura 7.5. Micrografía TEM de la muestra epoxi/CNT curada con Aradur.

Por tanto, la caracterización de la dispersión de los CNT y la comparación entre los diferentes sistemas requiere de una observación sistemática de toda la superficie de la muestra y de una valoración general del número y tamaño de agregados presentes, no resultando sencilla la presentación de micrografías representativas, algo que en todo caso se ha intentado en las Figuras 7.2 a 7.5. La conclusión final de esta observación sistemática, y que las figuras pretenden mostrar, es una dispersión de los CNT muy similar entre los sistemas epoxi/IL-P-TMPP, epoxi/IL-I-DCA y el epoxi/amina de

referencia, mientras que el sistema epoxi/IL-P-DCA muestra una evidente mejora de dicha dispersión. Como se discutirá más adelante en el apartado correspondiente, este resultado concuerda con el comportamiento eléctrico observado en los diferentes sistemas.

## **7.4. Propiedades mecánicas**

La Figura 7.6, Figura 7.7 y Figura 7.8 muestran, respectivamente, el módulo de elasticidad, resistencia y deformación a rotura, obtenidos mediante ensayos de flexión, frente a la concentración de CNT para los tres ILs analizados. Las figuras muestran, asimismo, los valores correspondientes a los sistemas epoxi/amina utilizados como referencia en este trabajo (línea continua correspondiente al valor medio y banda sombreada correspondiente a la desviación estándar). Todos los valores correspondientes a estas propiedades, además de la resistencia al impacto, para todas las composiciones estudiadas se resumen en la Tabla 7.2. Como puede verse en la Figura 7.6 y en la Tabla 7.2, los valores de módulo obtenidos son similares para los 3 ILs objeto de estudio y no muestran variaciones significativas tras la adición de CNT respecto a la muestra sin ellos. Tan sólo a las mayores concentraciones de CNT (0,2 y 0,25 %) y con el IL-I-DCA se observan aumentos que superan la alta desviación estándar de la medida. Sin embargo, estos aumentos no parecen estar relacionados ni con una mayor densidad de reticulación (Tabla 7.1) ni con una mejor dispersión de los CNT, respecto a los otros ILs, como se ha descrito en el apartado anterior. Por otra parte, cuando los valores obtenidos se comparan con los correspondientes a los sistemas tradicionales epoxi/amina, no se aprecian diferencias significativas.

Con respecto a la resistencia a la flexión, como puede verse en la Figura 7.7 y Tabla 7.2, la adición de CNT a los sistemas epoxi/IL no dibuja una tendencia clara. Independientemente del IL utilizado, teniendo en cuenta la alta desviación estándar de la medida, se observan aumentos y descensos de la resistencia, sin que se observe una tendencia inequívoca. Al igual que en el caso del módulo, las composiciones curadas con el IL-I-DCA son las que mayores valores absolutos presentan, en comparación con los otros dos ILs, sin que exista una aparente relación con los valores de  $T_g$  o densidad de

entrecruzamiento mostradas en la Tabla 7.1. En cualquier caso, es muy destacable que los valores absolutos obtenidos son, como en el caso del módulo, similares, e incluso superiores, a los obtenidos para sistemas epoxi/amina tradicionales.

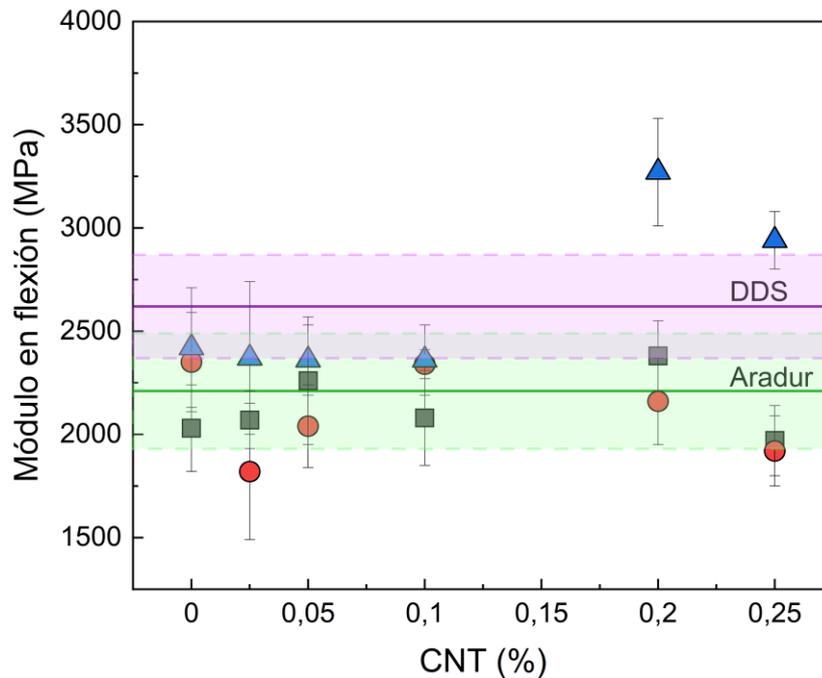


Figura 7.6. Módulo en flexión frente al contenido de nanotubos para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

Con respecto a las propiedades de alta deformación, la Figura 7.8 y Tabla 7.2 muestran que la deformación a rotura de las composiciones con CNT disminuye, con independencia del IL empleado, respecto a la correspondiente composición sin CNT. Este no es un resultado sorprendente ya que, como se comentará a continuación, las propiedades de alta deformación son las más propensas a ser afectadas negativamente por la adición de nanocargas, ya que actúan como concentradores de tensiones e iniciadores de la rotura. Como puede verse en la figura, aunque los valores de las composiciones sin CNT son comparables a los de los sistemas tradicionales epoxi/amina, las composiciones con CNT muestran valores inferiores, como consecuencia de que están siendo comparadas con composiciones sin CNT.

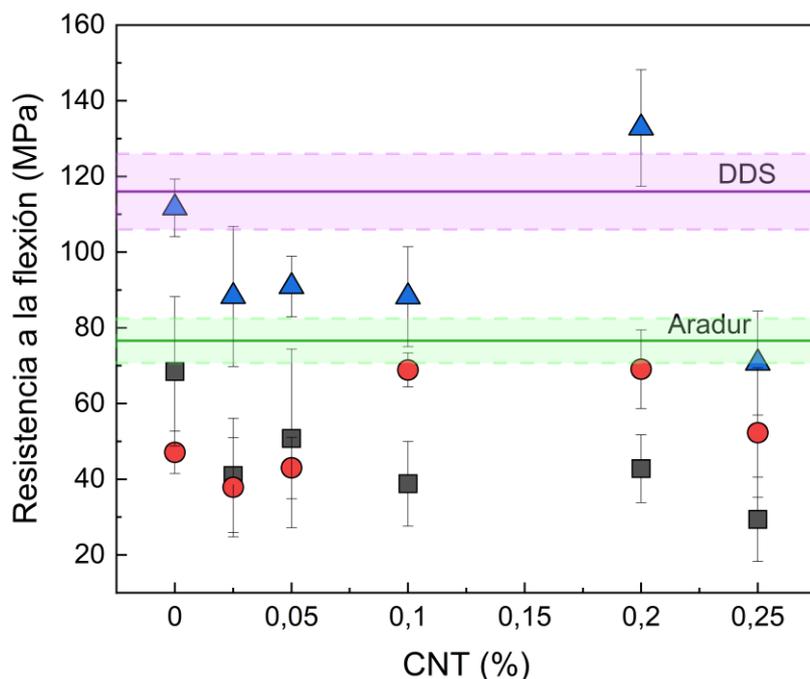


Figura 7.7. Resistencia a la flexión frente al contenido en nanotubos para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

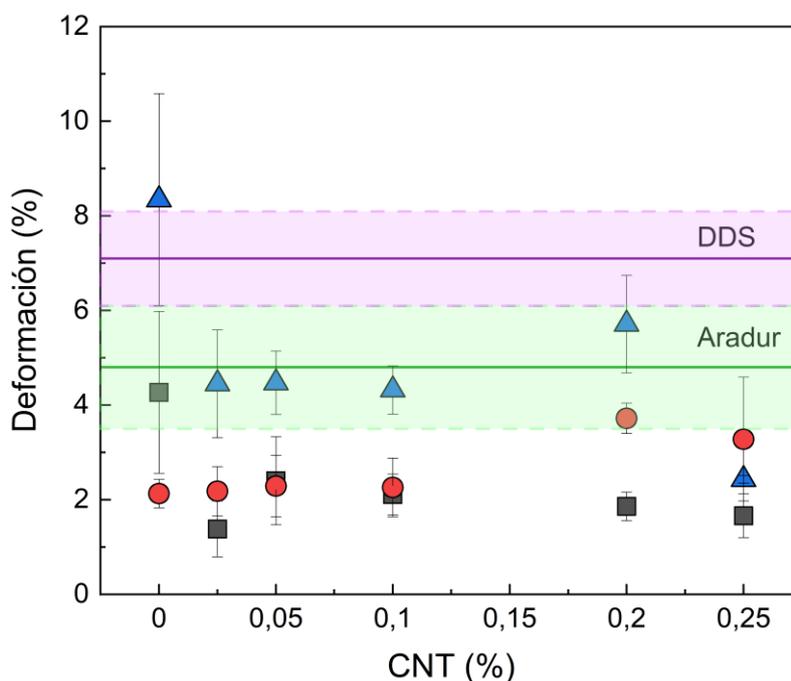


Figura 7.8. Deformación por flexión frente al contenido de nanotubos para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

Finalmente, la Figura 7.9 y Tabla 7.2 muestran los valores de resistencia al impacto de las composiciones estudiadas. Como cabía esperar, siendo también una propiedad de alta deformación, el comportamiento es similar al de la deformación a rotura, con descensos incluso más acusados en este caso al aumentar la concentración de CNT. En materiales inherentemente frágiles, como las resinas epoxi, es evidente que la presencia de concentradores de tensiones e iniciadores de la rotura, como es el caso de los CNT, juega un papel todavía más determinante en una propiedad donde la mayor parte de la energía necesaria para la rotura está más relacionada con la iniciación de la grieta que con su propagación.

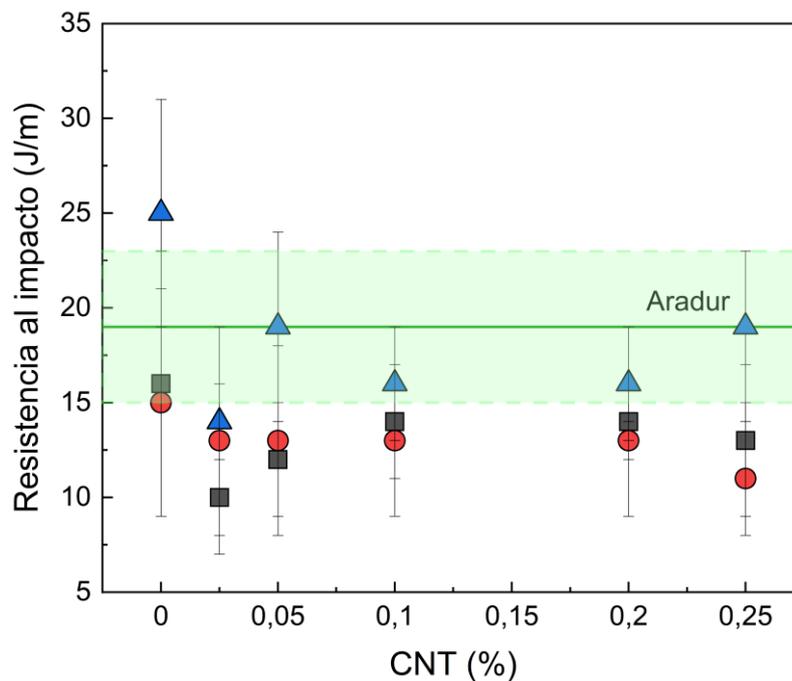


Figura 7.9. Resistencia al impacto frente al contenido en nanotubos para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con la amina Aradur de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar). La muestra curada con DDS no se ha podido ensayar debido a dificultades con el moldeo.

Tabla 7.2. Propiedades mecánicas de los sistemas curados con líquidos iónicos.

<b>CNT (%)</b>	<b>Módulo (MPa)</b>	<b>Resistencia (MPa)</b>	<b>Deformación (%)</b>	<b>R.I. (J/m)</b>
<b><i>IL-P-TMPP</i></b>				
<b>0</b>	2030 ± 210	68,5 ± 19,7	4,3 ± 1,7	15 ± 6
<b>0,025</b>	2060 ± 140	41,0 ± 15,1	1,4 ± 0,6	10 ± 2
<b>0,05</b>	2260 ± 310	50,8 ± 23,6	2,4 ± 0,9	12 ± 3
<b>0,1</b>	2070 ± 230	38,8 ± 11,1	2,1 ± 0,4	14 ± 3
<b>0,2</b>	2380 ± 170	42,8 ± 9,0	1,9 ± 0,3	14 ± 5
<b>0,25</b>	1970 ± 170	29,4 ± 6,4	1,7 ± 0,5	13 ± 4
<b><i>IL-P-DCA</i></b>				
<b>0</b>	2350 ± 240	47,1 ± 5,6	2,1 ± 0,3	15 ± 7
<b>0,025</b>	1820 ± 330	37,9 ± 13,1	2,2 ± 0,5	13 ± 6
<b>0,05</b>	2040 ± 200	43,0 ± 8,1	2,3 ± 0,7	13 ± 5
<b>0,1</b>	2340 ± 70	68,9 ± 4,5	2,3 ± 0,6	13 ± 4
<b>0,2</b>	2160 ± 210	69,1 ± 10,4	3,7 ± 0,3	13 ± 1
<b>0,25</b>	1920 ± 170	52,3 ± 17,1	3,3 ± 1,3	11 ± 3
<b><i>IL-I-DCA</i></b>				
<b>0</b>	2420 ± 290	111 ± 8	8,3 ± 2,2	25 ± 6
<b>0,025</b>	2370 ± 370	88,8 ± 18,5	4,5 ± 1,1	14 ± 2
<b>0,05</b>	2360 ± 170	90,9 ± 8,0	4,8 ± 0,7	19 ± 5
<b>0,1</b>	2360 ± 170	88,2 ± 13,2	4,3 ± 0,5	16 ± 3
<b>0,2</b>	3270 ± 260	133 ± 15	5,7 ± 1,0	16 ± 3
<b>0,25</b>	2940 ± 140	70,7 ± 13,7	2,4 ± 0,1	19 ± 4

La bibliografía sobre resinas epoxi modificadas con CNT es extensa. En los casos en que los CNT se han añadido a sistemas tradicionales epoxi/amina, en general, puede decirse

que los aumentos de la rigidez (módulo, ya sea en tracción o en flexión) y de la resistencia son marginales, poco significativos respecto a la resina no modificada, e incluso en algunos casos, inferiores, en línea con lo observado en el presente apartado. Es habitual utilizar concentraciones de CNT bajas, inferiores al 2 % ya que, a mayores concentraciones se forman agregados de CNT que hacen disminuir las propiedades. Por tanto, una buena dispersión de los CNT es fundamental [285-287] para una mejora efectiva. A las mencionadas bajas concentraciones de CNT, sin funcionalización y utilizando métodos de dispersión convencionales (sonicación, agitación, calandrado), los mayores aumentos de módulo han sido del 30 % [389], del 29 % [390] en tracción y 28 % en flexión [391]. Respecto a la resistencia a la tracción, algunos de los mayores aumentos encontrados han sido del 29 % con un 3 % de MWCNT [392], de un 16 % para un 1,0 % de SWCNT [390] y de un 21 % para un 0,5 % de MWCNT funcionalizados con ozono [246]. Sin embargo, como ha quedado dicho, estos aumentos de módulo y de resistencia son excepcionales y los que se reportan habitualmente son mucho menos pronunciados, no significativos respecto a la epoxi o incluso inferiores [287].

Cuando los líquidos iónicos se han utilizado conjuntamente con otros agentes de curado, se ha estudiado su efecto dispersante y su influencia en las propiedades mecánicas. Así, Hammed y col. [314] analizaron el efecto de los líquidos iónicos en la dispersión de nanotubos y su efecto en las propiedades de fractura y mecánicas en muestras curadas con 4,4'-metilendianilina. Respecto a  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ , observaron que, debido a la buena dispersión obtenida gracias al IL, aumentan con la adición de nanotubos, obteniendo los mayores valores para una concentración del 0,7 %. Respecto a la resistencia a la tracción y el módulo de Young, los mayores valores se obtuvieron para un 0,5 % de nanotubos, con mejoras respecto a la epoxi de partida del 23 % y 13 %, respectivamente. Por lo tanto, se observa que los líquidos iónicos actúan como buenos dispersantes, mejorando la mojabilidad y la adhesión de las nanocargas y aumentando la tenacidad de las muestras sin sacrificar otras propiedades mecánicas. Chen y col. [393] también vieron como las propiedades de fractura se ven mejoradas en las muestras con nanotubos modificados con ILs en comparación a los nanotubos sin modificar.

En otro sistema epoxi/amina, Kleinschmidt y col. [318] estudiaron el efecto de diferentes funcionalizaciones de los nanotubos junto con diferentes agentes dispersantes; acetona, dodecilsulfato de sodio y el líquido iónico IL-I-TFSI. De entre los tres agentes, las muestras con nanotubos modificados con el IL fueron las que mejores propiedades mecánicas presentaron. Gholami y col. [319] observaron que la resistencia a la tracción aumentó con el contenido de IL por la mejora de la dispersión de los nanotubos, pero, que a partir de cierto valor crítico descendió, debido al efecto plastificante causado por el mismo.

También hay estudios en los que los nanotubos de carbono se han funcionalizado covalentemente con ILs [394, 395]. Wang et al. [395] reportan que la resistencia a la tracción aumentó con el contenido en nanotubos, obteniendo aumentos de hasta el 37 % respecto a la resina con un 1,0 %. Chen et al. [394] compararon las propiedades de fractura  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  de muestras con nanotubos y nanotubos covalentemente funcionalizados con ILs, obteniendo valores superiores con estos últimos para todo el rango de composiciones analizadas.

Respecto al empleo de los ILs como agentes dispersantes y de curado para el estudio de las propiedades mecánicas, pocos autores los han empleado simultáneamente. Se han encontrado referencias con diferentes compuestos como por ejemplo; organoarcillas [396], sílice [315], partículas core-shell [96], nanoláminas de nitruro de boro [397], o nanotubos carbono [398]. En este único estudio en el que se analizan las propiedades mecánicas de sistemas epoxi/nanotubos en los que los ILs se utilizaron como agentes dispersantes y agentes de curado sin la necesidad de añadir un agente de curado tradicional, al comparar muestras epoxi-IL y epoxi-IL-SWCNT curado con IL-I-DCA, observaron un aumento del módulo de Young con la concentración de nanotubos. Sin embargo, se observó que a partir del 1 % el incremento en la concentración no suponía prácticamente ningún cambio significativo en el módulo, lo que probablemente sea debido a una deficiente dispersión de los CNT a esas concentraciones.

En conclusión, en los sistemas estudiados en la presente Tesis la dispersión de los CNT indicada por la presencia de los ILs no ha sido suficiente para dar lugar a mejoras

significativas en las propiedades mecánicas, ni siquiera en el caso del sistema con IL-P-DCA, dónde se observó el mejor nivel de dispersión de los CNT.

## 7.5. Propiedades adhesivas

Los valores de resistencia a la adhesión en función del contenido de CNT para los tres ILs estudiados se muestran gráficamente en la Figura 7.10 y se recogen en la Tabla 7.3. Como puede verse, independientemente del IL empleado, la adición de CNT al sistema epoxi/IL conlleva ligeros aumentos de esta propiedad incluso a la menor concentración empleada (0,025 %), no registrándose sucesivos incrementos a mayores concentraciones de CNT. En algún caso (IL-P-DCA), el aumento alcanza valores cercanos al 30 % aunque, en general, son bastante menores. A pesar de todo, en el caso del IL-I-DCA, donde el máximo incremento no supera el 17 %, los valores absolutos son similares a los correspondientes al mejor de los sistemas epoxi/amina utilizados como referencia.

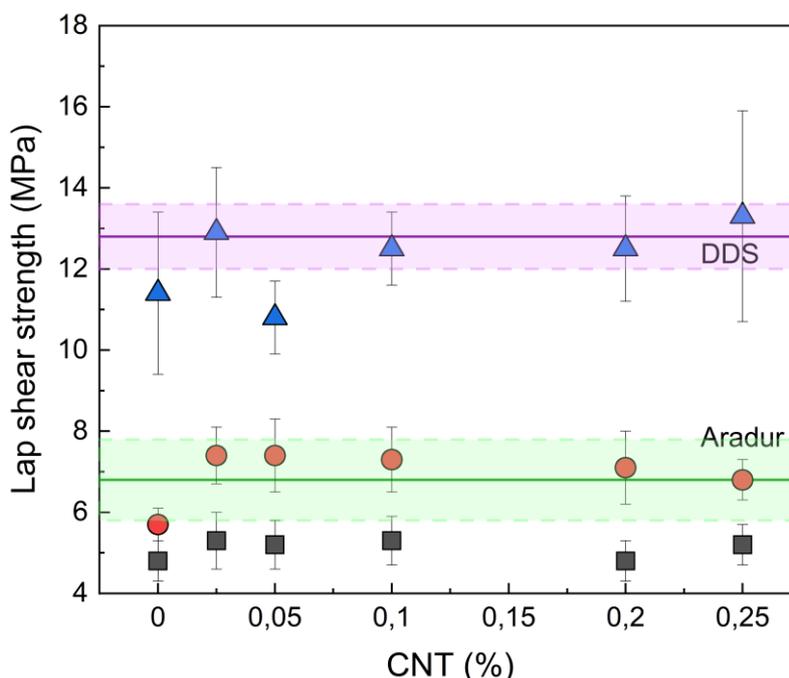


Figura 7.10. Resistencia a la adhesión frente al contenido de nanotubos para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)) y con las dos aminas de referencia (línea continua para la media y zona sombreada para la desviación estándar).

Tabla 7.3. Resistencia a la adhesión de los sistemas epoxi/CNT curados con ILs.

<b>CNT (%)</b>	<b>Resistencia a la adhesión (MPa)</b>	<b>CNT (%)</b>	<b>Resistencia a la adhesión (MPa)</b>	<b>CNT (%)</b>	<b>Resistencia a la adhesión (MPa)</b>
<b><i>IL-P-TMPP</i></b>		<b><i>IL-P-DCA</i></b>		<b><i>IL-I-DCA</i></b>	
<b>0</b>	4,8 ± 0,5	<b>0</b>	5,7 ± 0,4	<b>0</b>	11,4 ± 2,0
<b>0,025</b>	5,3 ± 0,7	<b>0,025</b>	7,4 ± 0,7	<b>0,025</b>	12,9 ± 1,6
<b>0,05</b>	5,2 ± 0,6	<b>0,05</b>	7,4 ± 0,9	<b>0,05</b>	10,8 ± 0,9
<b>0,1</b>	5,3 ± 0,6	<b>0,1</b>	7,3 ± 0,8	<b>0,1</b>	12,5 ± 0,9
<b>0,2</b>	4,8 ± 0,5	<b>0,2</b>	7,1 ± 0,9	<b>0,2</b>	12,5 ± 1,3
<b>0,25</b>	5,2 ± 0,5	<b>0,25</b>	6,8 ± 0,5	<b>0,25</b>	13,3 ± 2,6

En bibliografía se ha visto que la introducción de nanotubos de carbono generalmente aumenta los valores de resistencia a la adhesión [294-301], en la mayoría de los casos alcanzando valores máximos para concentraciones intermedias y descendiendo a concentraciones superiores. También existen estudios que reportan lo contrario [302]. Sin embargo, este descenso apenas es significativo teniendo en cuenta la mejora en otras propiedades (eléctricas y mecánicas) aportadas al material. Mientras que a pequeñas concentraciones se obtienen mejores dispersiones y por lo tanto mejor adhesión interfacial y buena transmisión del esfuerzo a las nanocargas, a concentraciones superiores aumentan los aglomerados y, por lo tanto, empeoran las propiedades.

Al igual que ocurre con las demás propiedades, los valores de resistencia a la adhesión dependen del tipo de epoxi, el agente de curado, el ciclo de curado, de las características de las nanocargas y su grado de dispersión, y del sustrato. Esto hace que resulte difícil realizar una comparación exhaustiva de los valores reportados en los diferentes estudios de la bibliografía. En todo caso, se ha observado que los máximos valores de resistencia a la adhesión se alcanzan con concentraciones de 0,5-1,0 % en peso de CNT [295-298, 300, 302].

Alves y col. [311], en un sistema epoxi/amina, comprobaron que, respecto a la epoxi sin nanocarga, la preparación de muestras mediante un masterbatch de CNT dio lugar a mayores valores de resistencia a la adhesión debido a la mejora de la dispersión. Además, reportan que la introducción de 5 phr de líquido iónico hizo descender los valores más de un 50 % respecto a la composición del masterbatch debido al efecto lubricante de los ILs.

En el presente estudio, la máxima concentración de CNT estudiada ha sido del 0,25 %. En comparación con otros trabajos, se encuentra en el rango bajo de concentraciones objeto de estudio, lo que puede justificar los limitados incrementos en las propiedades de adhesión observados en este capítulo. En cualquier caso, mayores concentraciones quedan fuera del objeto de este trabajo, ya que, además de suponer importantes dificultades experimentales debido al incremento de viscosidad de las mezclas, se encuentran por encima de la concentración necesaria para la percolación eléctrica, como se verá en el siguiente apartado.

A pesar de las mencionadas limitadas mejoras observadas en las propiedades de adhesión, merece la pena destacar que otras propiedades mecánicas apenas se han visto afectadas. Teniendo en cuenta, como se verá en el próximo apartado, el carácter conductor de estos adhesivos, el empleo de líquidos iónicos como agentes de curado en adhesivos epoxi/CNT supone un avance hacia la creación de materiales más sostenibles.

## **7.6. Propiedades eléctricas**

La Figura 7.11 muestra los valores de conductividad eléctrica frente al contenido de CNT para los tres ILs estudiados. En primer lugar, y como puede verse, la adición de CNT a los sistemas epoxi/IL objeto de estudio da lugar a incrementos de esta propiedad de 5 órdenes de magnitud a muy bajas concentraciones de CNT y de hasta 7 órdenes de magnitud a mayores concentraciones, lo que supone para estos materiales el paso de ser considerado aislante eléctrico a semiconductor.

La denominada percolación eléctrica es uno de los parámetros eléctricos utilizados en la caracterización del comportamiento eléctrico de este tipo de sistemas, ya que se

considera la concentración mínima del componente conductor para que éste forme una red física en la que todas las partículas entren en contacto entre sí, permitiendo la conducción de electrones. La concentración de percolación suele calcularse utilizando la ecuación **(14)**.

La Tabla 7.4 muestra los valores de percolación eléctrica obtenidos para los tres ILs estudiados y del sistema epoxi/Aradur, como referencia, de acuerdo con la ecuación **(14)**. Como puede verse, la percolación eléctrica se sitúa en todos los casos a contenidos de CNT muy bajos, similares o inferiores a los del sistema epoxi/amina de referencia. Particularmente el sistema epoxi/IL-P-DCA muestra un valor de percolación extremadamente bajo, probablemente como consecuencia de que la composición con el mínimo contenido de CNT (0,025 %) ya es semiconductora. De hecho, el cálculo de la  $p_c$  para este sistema debe considerarse una aproximación, ya que no se dispone de composiciones aislantes a bajos contenidos de CNT.

Estos resultados concuerdan con la mejora de la dispersión de los CNT observada en este sistema respecto a los otros dos ILs y respecto al epoxi/amina de referencia. A diferencia de lo que ocurre en las propiedades mecánicas, incluso una pequeña mejora en la dispersión de las nanocargas conductoras puede suponer la diferencia entre la creación o no de un camino conductor y, por tanto, de una transición prematura hacia la semiconductividad.

Además, a mayores concentraciones de CNT (0,1-0,2 %) los dos sistemas obtenidos con ILs basados en fosfonio muestran valores de conductividad dos órdenes de magnitud superiores al de imidazolio, lo que podría indicar que las largas cadenas presentes en los ILs de fosfonio son eficaces previniendo la reaglomeración de los CNT a altas concentraciones.

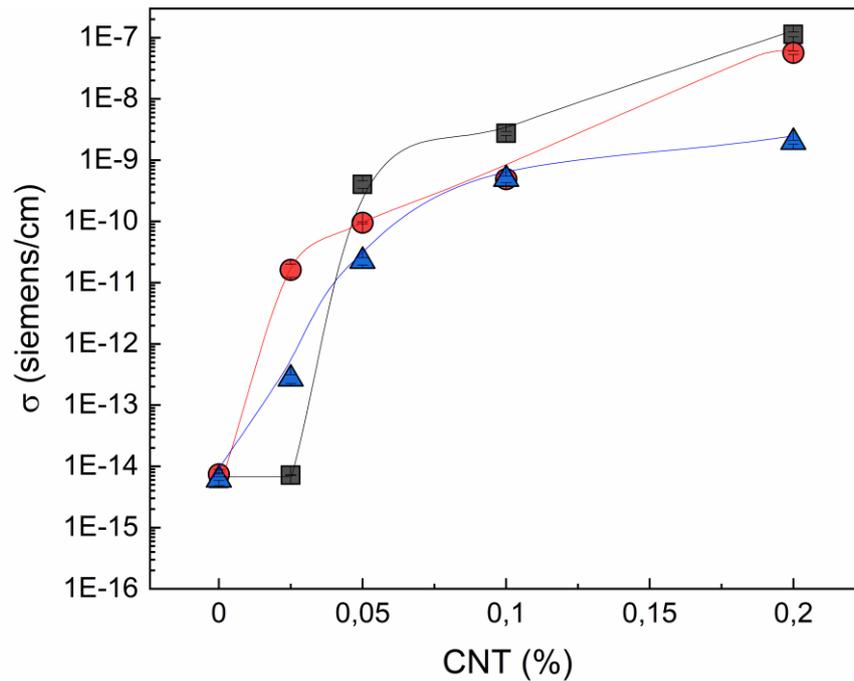


Figura 7.11. Conductividad eléctrica frente a la concentración de nanotubos para las muestras curadas con los tres ILs objeto de estudio (IL-P-TMPP (■), IL-P-DCA (●) e IL-I-DCA (▲)).

Tabla 7.4. Valores de percolación eléctrica.

IL	$p_c$ (%CNT)
IL-P-TMPP	0,025
IL-P-DCA	0,001
IL-I-DCA	0,02
Aradur	0,025

La bibliografía recoge los diversos factores que pueden influir significativamente en la formación de esta red percolada, siendo el nivel de dispersión y la relación de aspecto de los nanotubos algunos de los más importantes. Debido a esto, para sistemas epoxi se encuentran datos de percolación muy diferentes en bibliografía. Los valores reportados pocas veces sobrepasan el 1-2 % en peso [283], siendo los valores 0,1-1 % en peso los más frecuentes [221, 239, 245, 252, 255, 284] e incluso se encuentran valores tan pequeños como 0,04 % [242, 259] o 0,001 % [241]. Muchos de estos valores se encuentran resumidos en un buen trabajo de Bauhofer y col. [282].

Respecto a la capacidad de los ILs como agentes dispersante de los CNT, se ha observado que su empleo mejora las propiedades conductoras de los sistemas epoxi/CNT [20, 312]. Lopes Pereira y col. [312] observaron incrementos de 3 órdenes de magnitud al comparar muestras epoxi/CNT con y sin ILs. Los valores de conductividad en este estudio fueron mayores que los observados por Maka y col. [20], probablemente porque el protocolo empleado de mezclado entre los CNT y el IL, molienda de los CNT junto con el IL, se ha mostrado más eficaz en la obtención de mejores dispersiones. Por ejemplo, la preparación de nanocompuestos mediante calandrado, ha permitido obtener valores de percolación tan bajos como 0,005 % en peso [317] y 0,000086 % en volumen [315].

En conclusión, aunque en el presente trabajo se han obtenido muy bajos valores de percolación eléctrica, la bibliografía recoge valores incluso inferiores, probablemente debido al empleo de protocolos de mezclado y adición de CNT y el IL más eficaces, como la molienda conjunta de los CNT y el IL. Esta posibilidad ofrece interesantes oportunidades para futuros trabajos. En cualquier caso, en este apartado ha quedado recogida, por primera vez, la posibilidad de obtener sistemas semiconductores y con propiedades de adhesión mejoradas, basados en resinas epoxi sin el empleo de agentes de curado tradicionales.

## **7.7. Conclusiones**

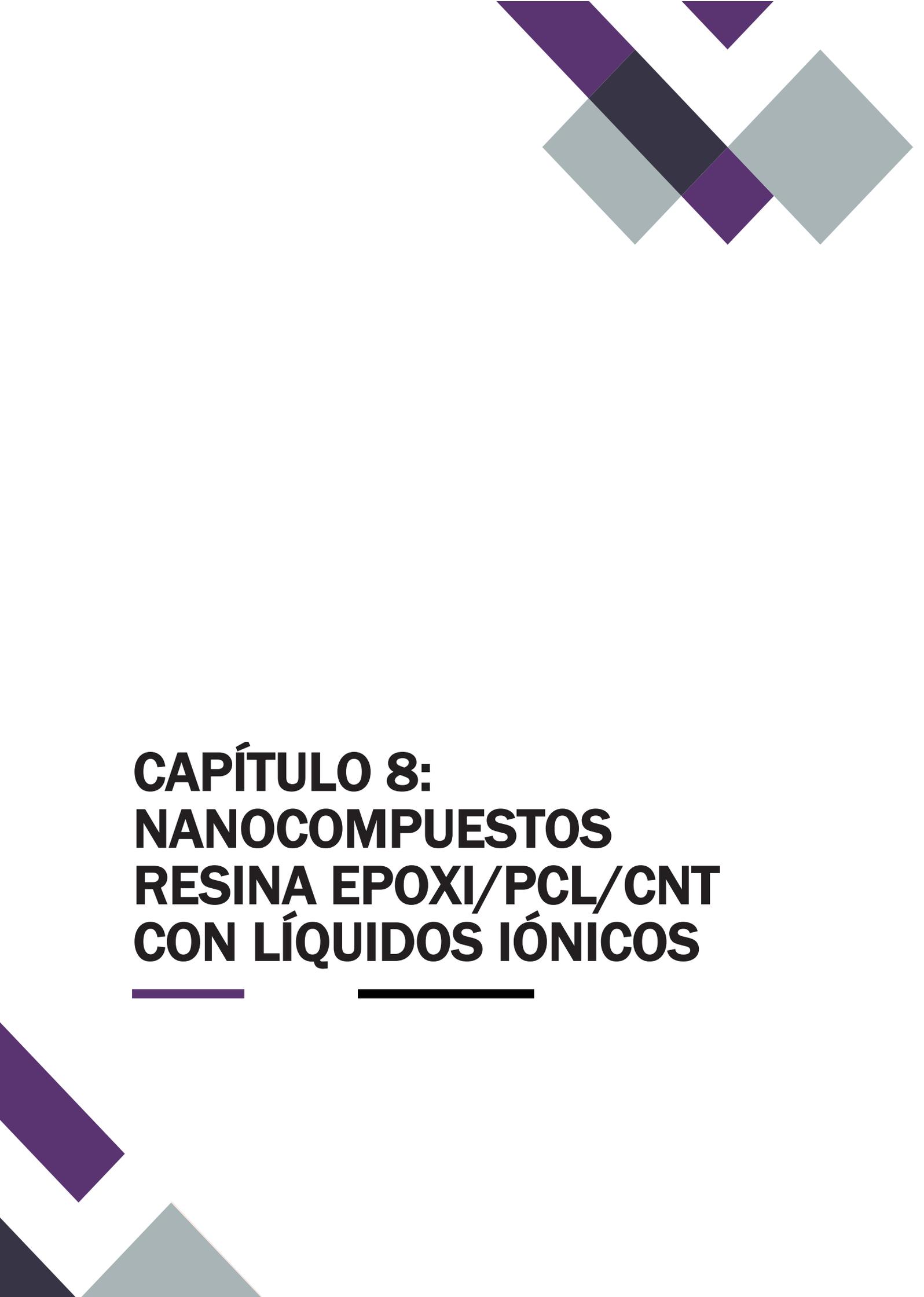
En este apartado se han obtenido y caracterizado nanocompuestos epoxi/nanotubos curados con tres líquidos iónicos diferentes y libres de agentes de curado tradicionales. Se ha visto que la adición de los nanotubos no afecta significativamente a las propiedades térmicas. Además, la adición de nanotubos mejora o no llega a afectar las propiedades mecánicas de baja deformación respecto a las muestras sin CNT y también respecto a la resina curada con agentes tradicionales. Por ejemplo, para las muestras curadas con IL-I-DCA, se ha visto que la adición de un 0,2 % de CNT mejora tanto el módulo como la resistencia en flexión.

También se ha demostrado que la adición de CNT a los sistemas epoxi/IL da lugar a mejoras en las propiedades de adhesión (resistencia a la adhesión), con incrementos de

hasta un 30 % para determinadas composiciones. Por último, se ha conseguido semiconductividad en uno de estos sistemas a contenidos de CNT tan bajos como 0,025 %, probablemente debido a una mejor dispersión de los CNT, y en todos los casos para las composiciones con 0,05 %.

Todos estos resultados suponen un paso adelante en la posible sustitución de los agentes de curado tradicionales por los más sostenibles y menos volátiles líquidos iónicos, ya que usando estos últimos se han obtenido materiales con un perfil de propiedades similar e incluso superior a los primeros. En el próximo capítulo de esta Tesis se pretende analizar si la adición de PCL a estos sistemas epoxi/CNT/IL permite obtener materiales con un todavía mejor balance de propiedades, manteniendo la semiconductividad lograda en el presente capítulo gracias a la presencia de los CNT. Dada la complejidad del sistema a estudiar, epoxi/CNT/PCL/IL, se ha seleccionado un único contenido de CNT (0,2 %), dada la semiconductividad y buen balance de propiedades mostrado por esta composición.





# **CAPÍTULO 8: NANOCOMPUESTOS RESINA EPOXI/PCL/CNT CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

---

---



## 8. NANOCOMPUESTOS RESINA EPOXI/PCL/CNT CON LÍQUIDOS IÓNICOS

### 8.1. Introducción

En el capítulo 5 de la presente Tesis se ha demostrado que los ILs son agentes de curado eficaces para las resinas epoxi, dando lugar a sistemas con propiedades comparables a las curadas con agentes tradicionales. Además, en los capítulos 6 y 7 se han modificado con éxito las propiedades mecánicas, adhesivas y eléctricas de estos sistemas mediante la adición, respectivamente, de PCL y CNT. En el presente capítulo se pretenden combinar, mediante la adición conjunta de PCL y CNT a sistemas epoxi curados con ILs, los beneficios de los resultados obtenidos hasta ahora. Para ello, se han seleccionado los contenidos de ambos que han mostrado un balance más equilibrado del conjunto de propiedades estudiadas: un 20 % de PCL y un 0,2 % de CNT. Es bien sabido que la adición conjunta de termoplásticos y nanocargas a las resinas epoxi tiene como objetivo mejorar su tenacidad, a la vez de reforzarlas mecánicamente, así como dotarlas de propiedades conductoras. Además, se debe tener en cuenta que la adición de la nanocarga puede modificar la morfología de la mezcla.

Por tanto, en el presente capítulo de la Tesis, se analizarán la morfología generada y las propiedades térmicas, mecánicas, adhesivas y eléctricas de los nanocompuestos epoxi/PCL/CNT curados con diferentes ILs. El objetivo principal es obtener materiales y adhesivos conductores, manteniendo o mejorando el resto de las propiedades y aprovechando las mejoras obtenidas en la resistencia a la adhesión debido a la incorporación de PCL.

### 8.2. Estructura de fases

La Figura 8.1 muestra las curvas de tangente de pérdidas y módulo de almacenamiento obtenidos por DMTA de los sistemas estudiados. La Tabla 8.1 recoge los valores de

temperatura de transición vítrea y densidad de entrecruzamiento obtenidos a partir de estas curvas.

Como puede verse, la adición conjunta de PCL y CNT al sistema epoxi/IL, independientemente del IL utilizado, da lugar a variaciones de la  $T_g$  y de la densidad de entrecruzamiento que son el resultado de la simple suma de los efectos independientes de ambos componentes, descritos en los capítulos 6 y 7. De hecho, en los sistemas epoxi/PCL/CNT/IL, se observa la misma disminución de ambas propiedades que se describió en los sistemas epoxi/PCL/IL respecto al sistema sin PCL (capítulo 6) y la adición de CNT no da lugar a cambios adicionales (capítulo 7).

Además, también puede observarse que, cualquiera que sea el IL utilizado, los sistemas epoxi/PCL/CNT/IL muestran un único pico principal de  $\tan \delta$ , correspondiente a la  $T_g$ , indicando la existencia de una única fase. Por tanto, puede concluirse que la adición conjunta de PCL y CNT a la resina epoxi no modifica el comportamiento monofásico que se estableció en las mezclas epoxi/PCL del capítulo 6.

En bibliografía sólo se han encontrado estudios donde investigan la adición de CNT a sistemas epoxi/PCL separados en fases, por lo que los cambios de  $T_g$  suelen estar relacionados con el efecto de la nanocarga en la morfología. Se han reportado descensos en la  $T_g$  [305, 307, 399, 400], que han sido relacionados con la miscibilización parcial del termoplástico en la resina epoxi, como consecuencia de la presencia de la nanocarga. En sistemas epoxi/PEI/MWCNT se han visto pequeños aumentos en la  $T_g$  de la epoxi y pequeñas disminuciones en la  $T_g$  correspondiente a la PEI [401]. Otros autores no reportan variaciones de  $T_g$  con la introducción de nanocargas en los sistemas epoxi/termoplástico [402, 403]. Zheng y col. [404] observaron que la adición de nanotubos funcionalizados con grupos COOH provoca un acercamiento de los picos correspondientes a las  $T_g$  de la epoxi y PES debido al efecto compatibilizante de la nanocarga funcionalizada.

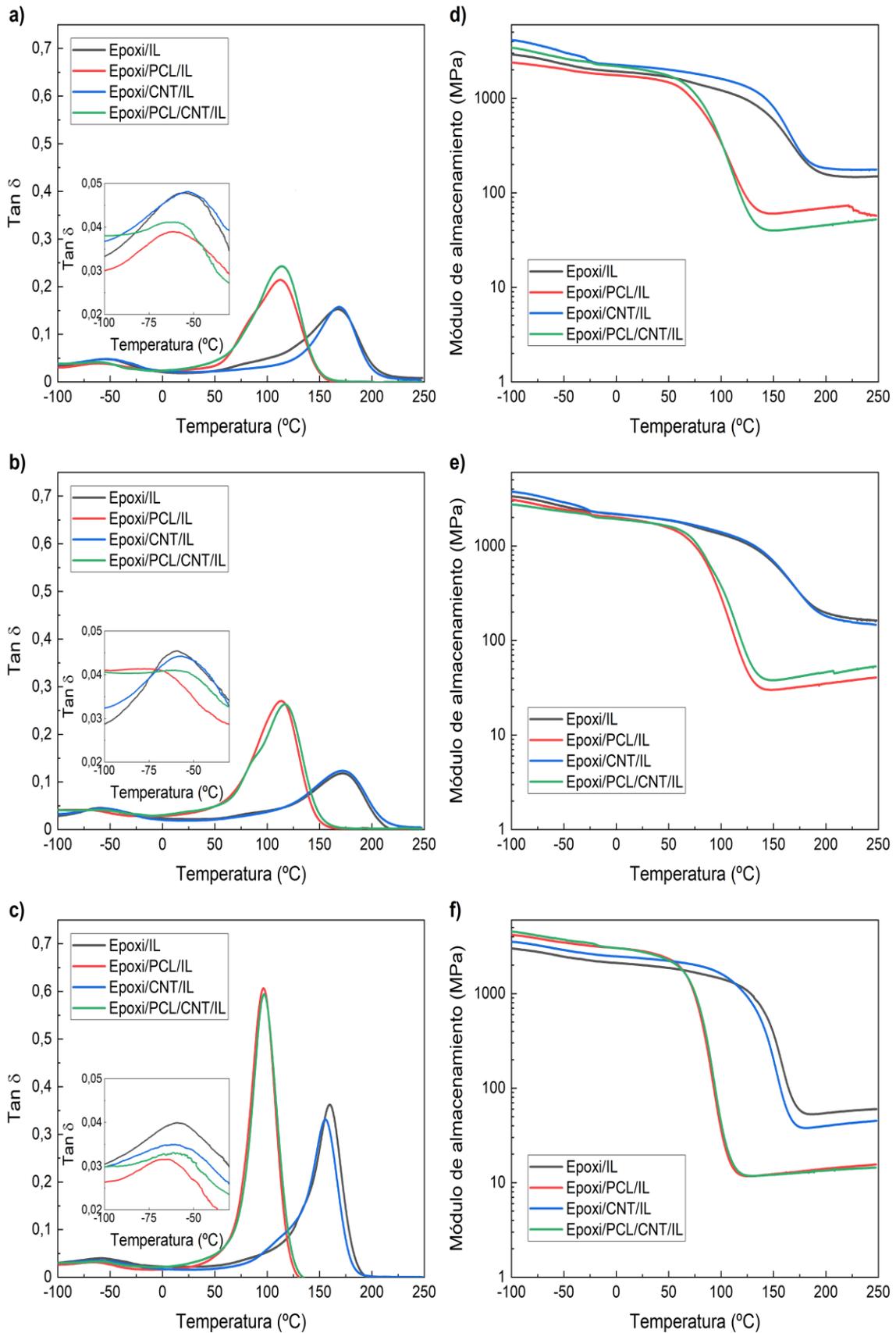


Figura 8.1.  $\text{Tan } \delta$  (a, b, c) y módulo de almacenamiento (d, e, f) de los sistemas epoxi/PCL/CNT/IL para IL-P-TMPP (a, d), IL-P-DCA (b, e) e IL-I-DCA (c, f).

Tabla 8.1. Valores de  $T_g$  y densidad de reticulación para los sistemas epoxi/PCL/CNT/IL.

<b>Sistema</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>v_e</math> (mol/m<sup>3</sup>)</b>
<b><i>IL-P-TMPP</i></b>		
<b>Epoxi/IL</b>	168	11509
<b>Epoxi/PCL/IL</b>	112	4487
<b>Epoxi/CNT/IL</b>	169	13594
<b>Epoxi/PCL/CNT/IL</b>	115	4012
<b><i>IL-P-DCA</i></b>		
<b>Epoxi/IL</b>	172	12616
<b>Epoxi/PCL/IL</b>	113	3117
<b>Epoxi/CNT/IL</b>	173	11437
<b>Epoxi/PCL/CNT/IL</b>	117	4079
<b><i>IL-I-DCA</i></b>		
<b>Epoxi/IL</b>	160	4625
<b>Epoxi/PCL/IL</b>	96	1197
<b>Epoxi/CNT/IL</b>	155	3599
<b>Epoxi/PCL/CNT/IL</b>	97	1116

En la Figura 8.2 se muestran las curvas de flujo de calor frente a la temperatura obtenidas por DSC de las muestras epoxi/PCL/CNT para los tres ILs estudiados. A pesar de que el sistema correspondiente al IL-P-DCA muestra una pequeña señal, apenas significativa, puede observarse la ausencia general de picos endotérmicos correspondientes a la fusión de la PCL, lo que indica que este componente de la mezcla no ha cristalizado durante su preparación. Como ya se comentó en el capítulo 6, este resultado apunta a la no separación de fases epoxi/PCL, consecuencia de la miscibilidad y/o reacción entre ambos.

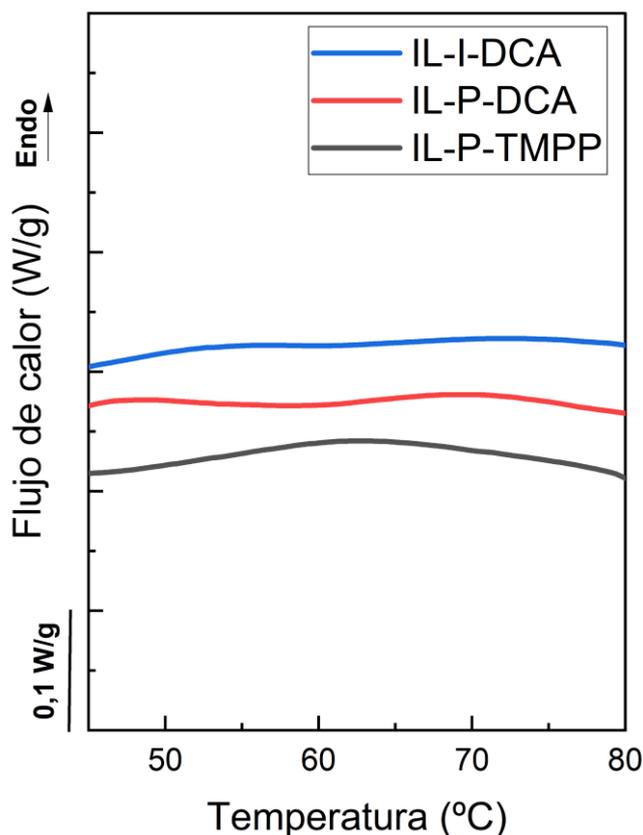


Figura 8.2. Termogramas DSC de los sistemas epoxi/PCL/CNT/IL.

### 8.3. Morfología y nanoestructura

La Figura 8.3 muestra las micrografías obtenidas por SEM de las muestras epoxi/PCL/CNT fracturadas criogénicamente para los tres líquidos iónicos estudiados. Tal y como han indicado los resultados de DMTA y DSC previamente comentados y de acuerdo con lo observado en el capítulo 6 para las mezclas epoxi/PCL sin CNT, no se observa separación de fases en la matriz polimérica, y, por tanto, se mantiene la miscibilidad epoxi/PCL a pesar de la presencia de CNT. La bibliografía recoge numerosos sistemas en los que la presencia de nanocargas ha modificado la morfología de mezclas epoxi/termoplástico en general [401, 405, 406] y epoxi/PCL en particular [196, 304-307]. Por ejemplo, se han visto cambios en el tamaño de la fase dispersa [404], un ligero aumento de la solubilidad del termoplástico en la epoxi [307] o morfologías que no se ven afectadas [399, 403] por la adición de CNT.

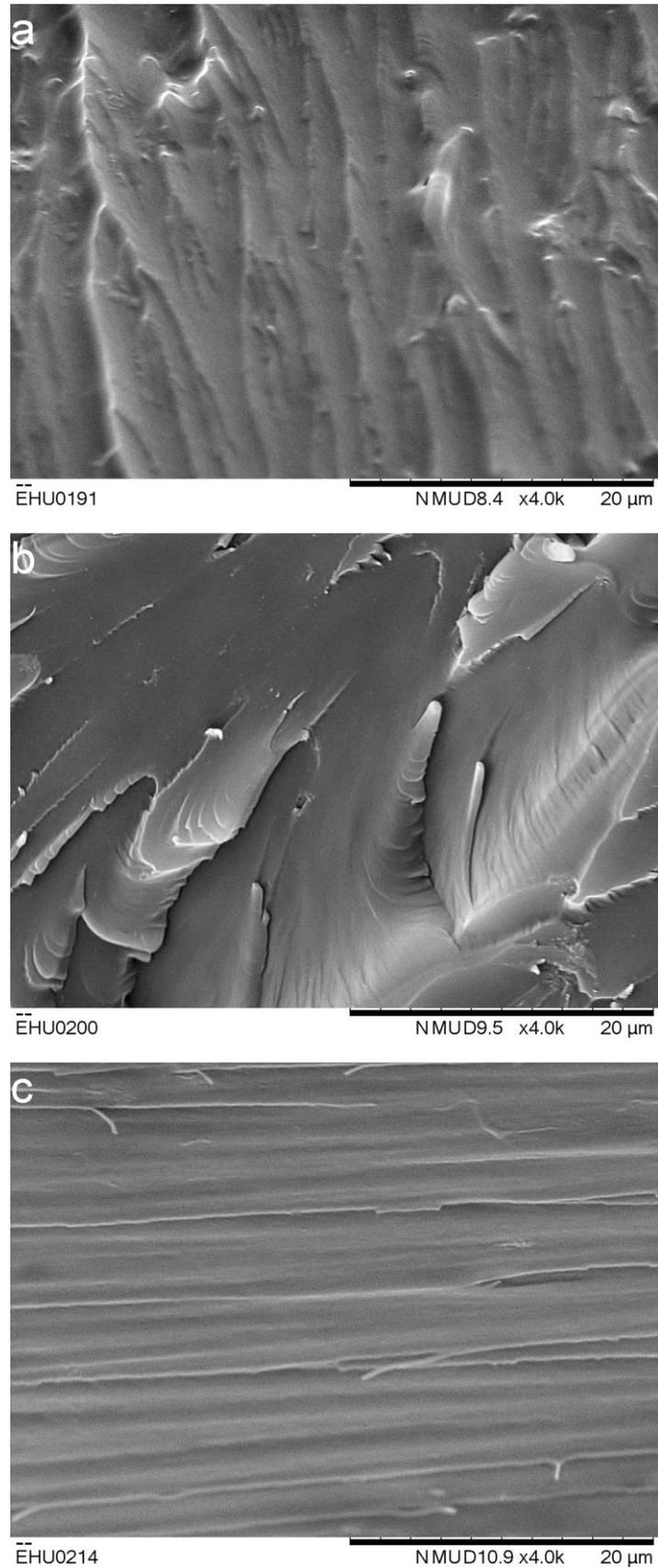


Figura 8.3. Micrografías SEM de las muestras epoxi/PCL/CNT/IL: a) IL-P-TMPP, b) IL-P-DCA y c) IL-I-DCA.

Concretamente en mezclas epoxi/PCL, se reporta que la adición de nanofibras de carbono [196, 304] a una mezcla epoxi/PCL curada con una amina alifática alteraba significativamente la morfología, que ya mostraba separación de fases durante el curado antes de la adición de la nanocarga. Se observaron cambios en el tamaño de las fases, e incluso distintas geometrías de fases, lo que los autores relacionaron con un impedimento y/o reducción en la velocidad de separación, inducido por la presencia de la nanocarga.

Rotrekl y col. [305] prepararon muestras ternarias de DGEBA/PCL/arcilla curadas con DDS con diferentes concentraciones de PCL y una montmorillonita (MMT) modificada con una sal de amonio cuaternario. Observaron que la adición de arcilla modificó significativamente la morfología de las muestras, ya que en este caso ocurren dos procesos simultáneamente. Por una parte, la arcilla tiene efecto nucleante, lo que favorece la separación de fases. Por otra parte, aparece también el denominado efecto “*pinning*”, por el que la arcilla impide la completa separación de fases. Los autores observaron que a bajas concentraciones de PCL (5-10 %), la adición de la arcilla provocaba un refinamiento de la fase PCL. Sin embargo, la adición a concentraciones superiores, en las cuales la morfología formada en los sistemas sin arcilla era co-continua, provocó el cambio a una morfología en la que la resina epoxi era la fase continua con pequeños dominios de PCL.

Las mezclas DGEBA/PCL/celulosa nanofibrilada (NFC) curadas con DDS fueron analizadas por Zhang y col. [306]. Al igual que en los casos anteriores, la adición de la celulosa nanofibrilada supone variaciones en la morfología. Además, observaron que las nanofibras se situaban tanto en las fases ricas en epoxi como en PCL, y que además actuaban de unión entre las dos fases. También se reporta [307] que la adición de MWCNT (hasta un 0,2 %) a mezclas DGEBA/PCL curadas con DDS aumentó la miscibilidad de la PCL en la resina epoxi.

En conclusión, y a pesar de los numerosos resultados que acaban de comentarse, la adición de CNT a los tres sistemas estudiados en el presente trabajo, con independencia del IL utilizado, no ha provocado ningún cambio morfológico en la mezcla epoxi/PCL,

manteniéndose en todo caso la naturaleza monofásica que se observó en el sistema correspondiente sin CNT.

Respecto a la nanoestructura, la Figura 8.4 muestra las micrografías obtenidas por TEM para los tres sistemas estudiados en este apartado. Como ya se comentó en el apartado 7.3, no resulta sencillo presentar micrografías totalmente representativas del conjunto de la superficie observada, dado que, al igual que en los sistemas epoxi/CNT/IL (sin PCL), se observan aglomerados de CNT distribuidos por la superficie junto con CNT bien dispersados. Sin embargo, las micrografías de la Figura 8.4 muestran principalmente aglomerados puesto que el número y tamaño de los mismos respecto al sistema sin PCL, es claramente superior, indicando una evidente peor dispersión de los CNT en estos sistemas epoxi/PCL/CNT, independientemente del IL empleado.

Sin duda, este hecho debe estar relacionado con el efecto que la adición de PCL provoca en la viscosidad de las mezclas durante su preparación. Efectivamente, la adición de PCL a la resina epoxi durante dicha preparación dio lugar a evidentes incrementos de la viscosidad de las mezclas, lo que sin duda impactó en una peor dispersión de los CNT incorporados.

Precisamente el empleo de los ILs como agentes de curado fue una ayuda en este procedimiento experimental de mezclado y preparación de las muestras, ya que su adición dio lugar a descensos de viscosidad, facilitando el mezclado.

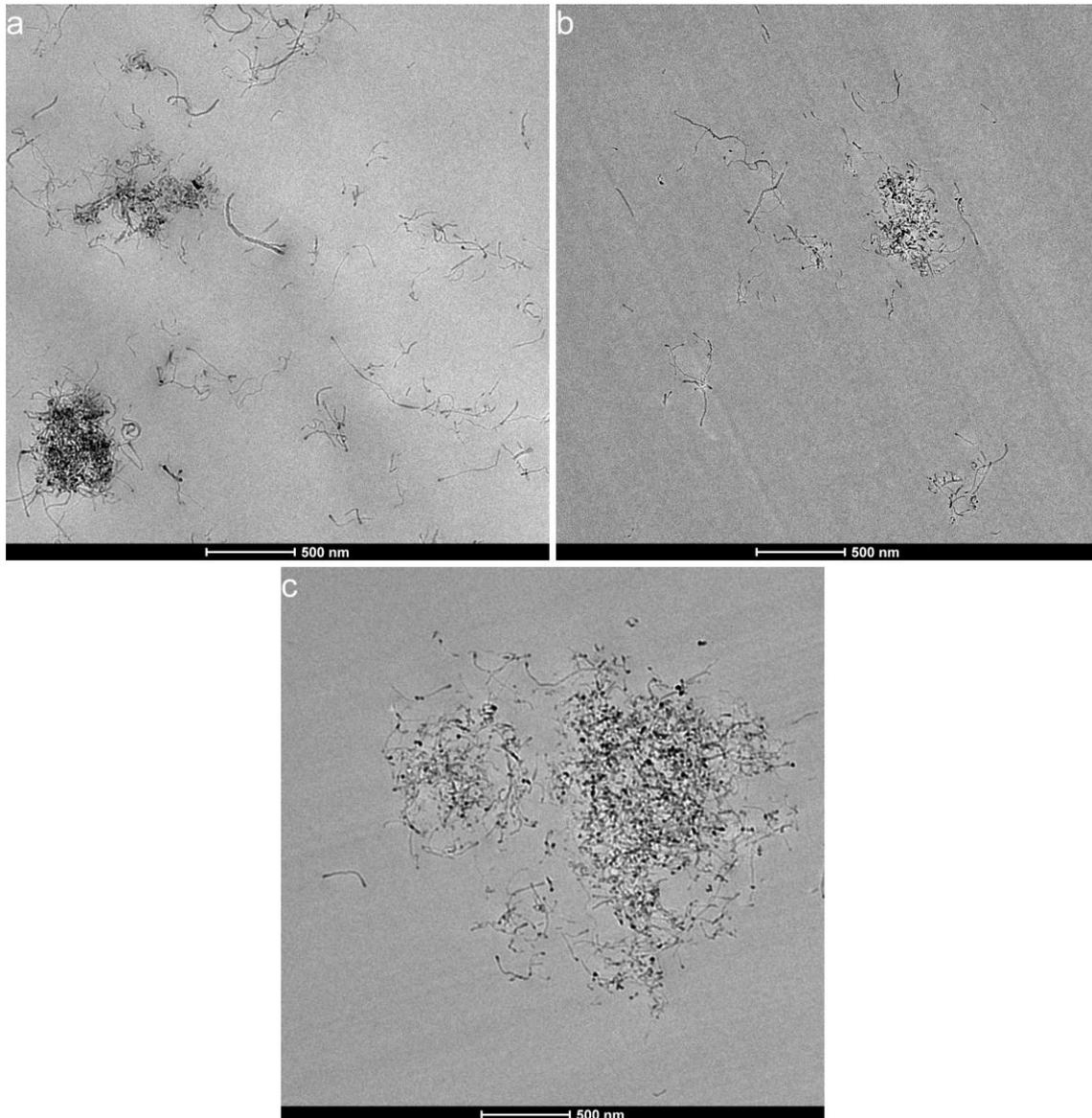


Figura 8.4. Micrografías TEM de los sistemas epoxi/PCL/CNT/IL: a) IL-P-TMPP, b) IL-P-DCA y c) IL-I-DCA.

Asimismo, si se comparan los sistemas con los diferentes ILs, como puede verse en la Figura 8.4, el nivel de dispersión alcanzado en cada caso no es el mismo, siendo algo mejor en el caso del IL-P-DCA, intermedio para el IL-P-TMPP y con el IL-I-DCA mostrando el peor comportamiento. Estos resultados coinciden con las observaciones experimentales durante la preparación de las muestras, ya que los ILs, dieron lugar a descensos diferentes, y en línea con la dispersión de los CNT aquí mostrada, de la viscosidad de la mezcla epoxi/PCL. A modo de ejemplo, la Figura 8.5 muestra una zona en la que los CNT se encuentran bien dispersados en el sistema con IL-P-DCA.

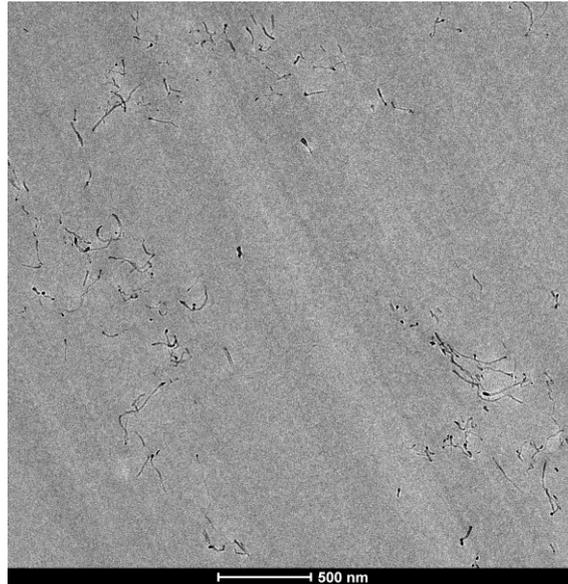


Figura 8.5. Micrografía TEM de la buena dispersión mostrada por la muestra epoxi/PCL/CNT curada con IL-P-DCA.

## **8.4. Propiedades mecánicas**

Las Figura 8.6, Figura 8.7, Figura 8.8 y Figura 8.9 muestran las propiedades mecánicas en flexión (módulo, resistencia y deformación a rotura, respectivamente) e impacto de los sistemas objeto de estudio. Para cada uno de los tres líquidos iónicos analizados, se muestra la propiedad correspondiente al sistema epoxi/IL, epoxi/PCL/IL, epoxi/CNT/IL y epoxi/PCL/CNT/IL con fines comparativos. Todos los valores mostrados en las figuras se recogen en la Tabla 8.2.

Con respecto a las propiedades de baja deformación, es decir, módulo de elasticidad y resistencia, es interesante subrayar que en todos los sistemas estudiados se observan aumentos respecto a la composición correspondiente con PCL y sin CNT, sistema con el que la comparación resulta más procedente. Aunque las diferencias en algunos casos son poco significativas, la tendencia general, como se ha comentado, se observa en ambas propiedades y para los tres líquidos iónicos, siendo el IL-P-DCA el que muestra aumentos más significativos en ambas propiedades.

Cuando la comparación se lleva a cabo con los sistemas sin PCL, resulta más complicado deducir tendencias generales, dado el alto impacto que este componente provoca en

las propiedades de baja deformación. Es reseñable, sin embargo, que cuando se comparan los sistemas epoxi/PCL/CNT/IL con los sistemas epoxi/IL de referencia, los valores de módulo y resistencia son comparables e incluso, salvo en alguna excepción, mayores en los sistemas con PCL y CNT. Este resultado es especialmente relevante, teniendo en cuenta las mejoras en otras propiedades que la adición conjunta de PCL y CNT provoca, como se comentará en los siguientes apartados.

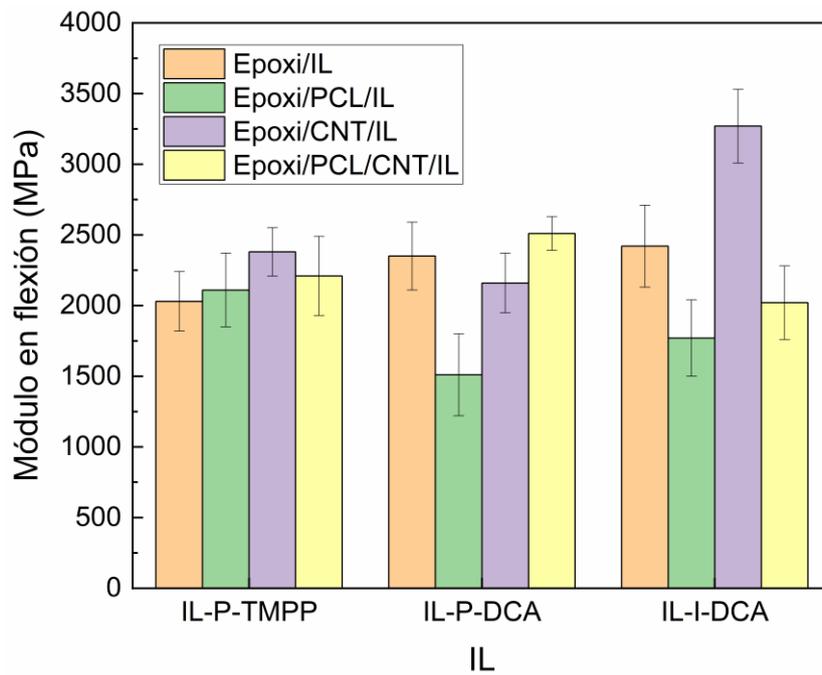


Figura 8.6. Módulo en flexión de los sistemas objeto de estudio.

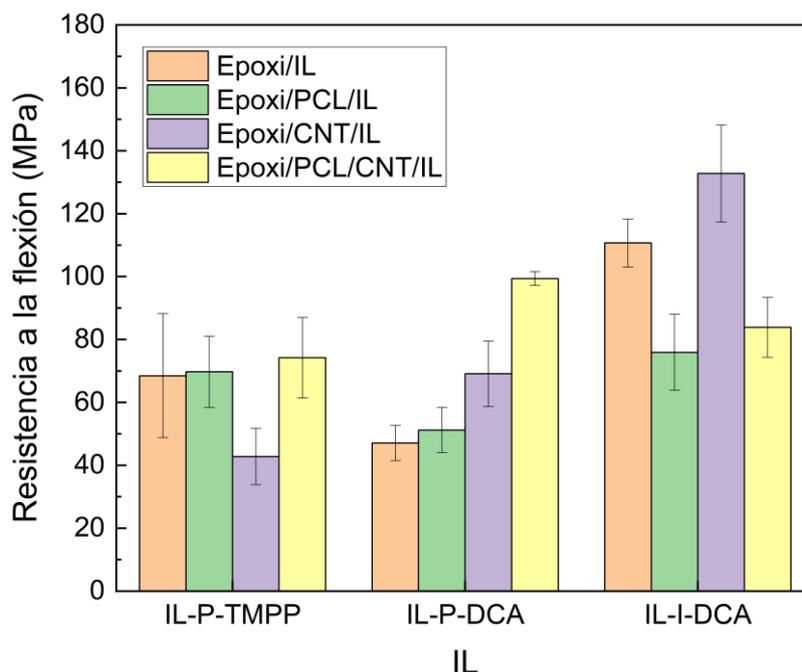


Figura 8.7. Resistencia a la flexión de los sistemas objeto de estudio.

Respecto a las propiedades de alta deformación, deformación a rotura y resistencia al impacto, mostradas en las Figura 8.8 y Figura 8.9, respectivamente, como cabía esperar, la adición de CNT da lugar a descensos cuando los valores se comparan con los correspondientes al sistema epoxi/PCL sin nanocarga. Es conocido, y ya ha sido comentado en el capítulo 7, que estas partículas actúan como concentradores de tensiones [399] promoviendo la generación de grietas y la rotura prematura de las muestras. Sin embargo, merece la pena detenerse en dos comparaciones relevantes: 1) los descensos observados respecto a los sistemas epoxi/PCL sin CNT no son dramáticos en la gran mayoría de los casos, situándose muchos de ellos dentro de la desviación estándar de la medida, y 2) cuando los resultados se comparan con los correspondientes al sistema epoxi/IL sin modificar, los valores de deformación a rotura y resistencia al impacto son, en la gran mayoría de los casos, superiores, y para algunos casos concretos, el incremento es muy notable. A modo de ejemplo, la deformación a rotura de los sistemas epoxi/PCL/CNT con IL-P-DCA o con IL-I-DCA es un 214 % y 80 %, respectivamente, superior al correspondiente valor del sistema epoxi/IL, y la resistencia al impacto del sistema epoxi/PCL/CNT con IL-I-DCA es un 32 % superior a su correspondiente sistema de referencia.

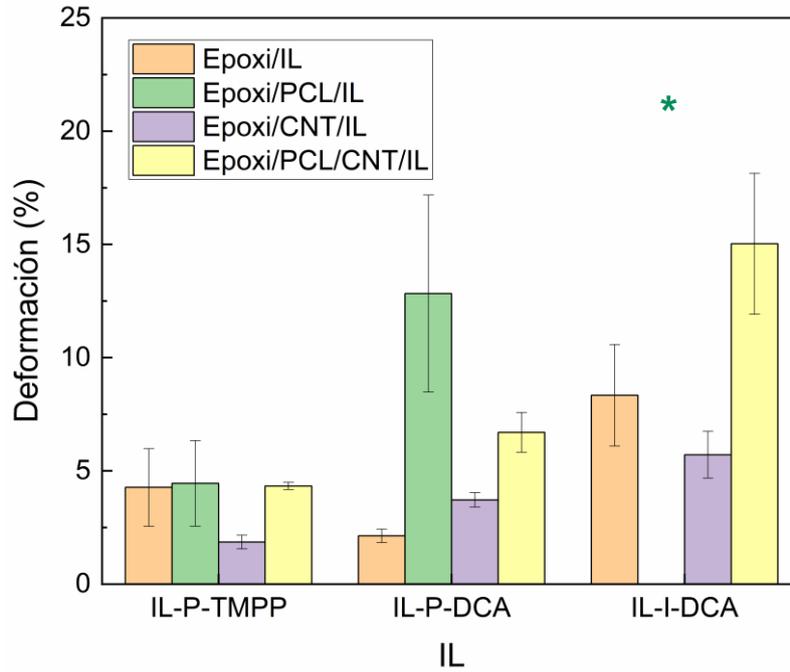


Figura 8.8. Deformación a rotura por flexión de los sistemas objeto de estudio. \*La muestra resbala antes de romper.

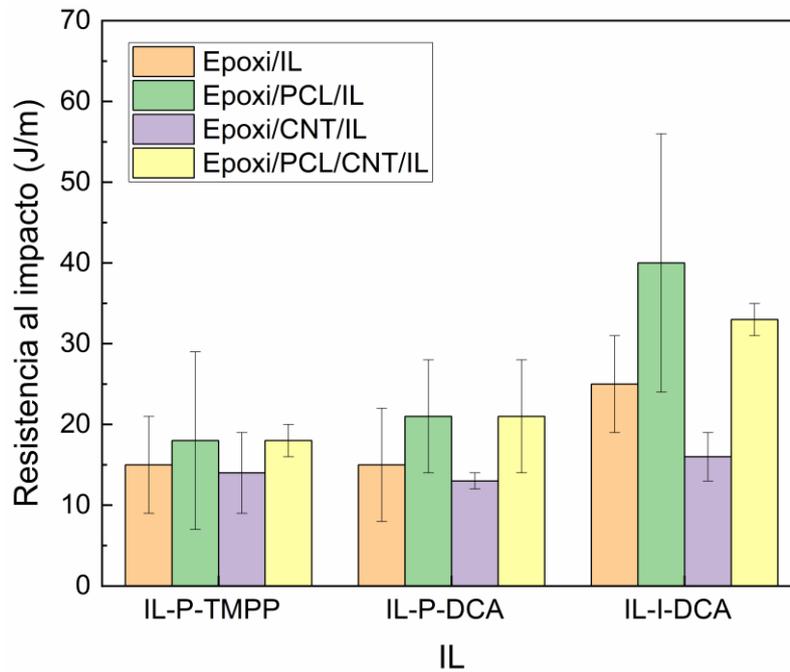


Figura 8.9. Resistencia al impacto de los sistemas objeto de estudio.

Tabla 8.2. Propiedades mecánicas de los sistemas objeto de estudio. \*La muestra resbala antes de romper.

<b>Sistema</b>	<b>Módulo (MPa)</b>	<b>Resistencia (MPa)</b>	<b>Deformación (%)</b>	<b>R.I. (J/m)</b>
<b><i>IL-P-TMPP</i></b>				
<b>Epoxi/IL</b>	2030 ± 210	68,5 ± 19,7	4,3 ± 1,7	15 ± 6
<b>Epoxi/PCL/IL</b>	2110 ± 260	69,7 ± 11,3	4,5 ± 1,9	18 ± 11
<b>Epoxi/CNT/IL</b>	2380 ± 170	42,8 ± 9,0	1,9 ± 0,3	14 ± 5
<b>Epoxi/PCL/CNT/IL</b>	2210 ± 280	74,2 ± 12,8	4,3 ± 0,2	18 ± 2
<b><i>IL-P-DCA</i></b>				
<b>Epoxi/IL</b>	2350 ± 240	47,1 ± 5,6	2,1 ± 0,3	15 ± 7
<b>Epoxi/PCL/IL</b>	1510 ± 290	51,2 ± 7,2	12,8 ± 4,4	21 ± 7
<b>Epoxi/CNT/IL</b>	2160 ± 210	69,1 ± 10,4	3,7 ± 0,3	13 ± 1
<b>Epoxi/PCL/CNT/IL</b>	2510 ± 120	99,4 ± 2,2	6,7 ± 0,9	21 ± 7
<b><i>IL-I-DCA</i></b>				
<b>Epoxi/IL</b>	2420 ± 290	111 ± 8	8,3 ± 2,2	25 ± 6
<b>Epoxi/PCL/IL</b>	1770 ± 270	75,9 ± 12,1	*	40 ± 16
<b>Epoxi/CNT/IL</b>	3270 ± 260	133 ± 15	5,7 ± 1,0	16 ± 3
<b>Epoxi/PCL/CNT/IL</b>	2020 ± 260	83,9 ± 9,5	15,0 ± 3,1	33 ± 2

Como se ha comentado en el apartado de morfología, la bibliografía recoge que las nanocargas pueden afectar la morfología de los sistemas epoxi/PCL y, por lo tanto, influir en las propiedades mecánicas, tanto por este cambio generado como por su refuerzo mecánico. La introducción de nanotubos de carbono en sistemas epoxi/termoplástico suele implicar la mejora del módulo [405, 406] y resistencia a la tracción [402, 404-406], aunque también hay estudios que reportan disminuciones de la resistencia a la tracción, lo que se atribuye a que los nanotubos puedan actuar como concentradores de tensiones [399].

En sistemas epoxi/PCL/CNT curados con DDS y separados en fases [307], se ha observado que la adición de CNT provoca dos efectos contrapuestos: 1) el conocido refuerzo mecánico de los CNT por su naturaleza rígida y 2) una mayor miscibilización, ya comentada en el apartado de morfología, de la PCL en la fase epoxi, lo que reduce la densidad de reticulación y las propiedades mecánicas. Debido a que con pequeñas concentraciones se obtuvieron mejoras, pero con la adición de mayores concentraciones el módulo de Young y la resistencia a la tracción disminuían, los autores concluyeron que el efecto de miscibilización era el predominante.

Rotrekl y col. [305] estudiaron la adición de una organoarcilla al sistema epoxi/PCL. Como se ha explicado anteriormente, las nanocargas pueden interferir impidiendo una completa separación de fases, produciendo menos partículas dispersas y/o de menor tamaño. Debido a ello, al igual que en el caso anterior, la adición de la nanocarga puede causar un aumento de las propiedades debido al refuerzo mecánico y/o diferentes variaciones debido al impedimento para la completa separación de fases.

En conclusión, y antes de pasar a discutir las propiedades de adhesión y eléctricas, los sistemas epoxi/PCL/CNT/IL analizados en el presente apartado proponen un balance de propiedades mecánicas muy interesante, ya que muestran propiedades de baja deformación superiores o, en el peor de los casos, comparables a los sistemas correspondientes de referencia (epoxi/IL o epoxi/PCL/IL), mientras que mantienen, siquiera parcialmente, los beneficios obtenidos por la presencia de la PCL en las propiedades de alta deformación, mejorando por tanto los valores del sistema epoxi/IL correspondiente.

## 8.5. Propiedades adhesivas

La Figura 8.10 muestra la resistencia a la adhesión, medida a través del ensayo lap-shear, de los sistemas epoxi/PCL/CNT con los tres ILs objeto de estudio. Se incluyen también los sistemas de referencia epoxi/IL, epoxi/PCL/IL y epoxi/CNT/IL con fines comparativos. Los valores numéricos de todos los sistemas se resumen en la Tabla 8.3. Como puede verse y ya se comentó en los capítulos 6 y 7, la adición por separado tanto de PCL como

de CNT a los sistemas epoxi/IL, con independencia del IL empleado, da lugar a incrementos de la resistencia a la adhesión, siendo la PCL el componente que provoca mayores aumentos. Respecto a los sistemas epoxi/PCL/CNT del presente capítulo, puede observarse en la Figura 8.10 y Tabla 8.3 que el efecto beneficioso de la adición de ambos componentes a la resina epoxi es prácticamente aditivo y, en algún caso (IL-I-DCA), sinérgico. Efectivamente, estos sistemas muestran para cualquier IL empleado, los mayores valores de resistencia a la adhesión respecto a los correspondientes sistemas epoxi/IL, epoxi/PCL/IL y epoxi/CNT/IL. Sirva como ejemplo la comparativa con el sistema epoxi/IL de referencia, para con el cual los aumentos de resistencia a la adhesión han sido del 73 %, 140 % y 86 %, para IL-P-TMPP, IL-P-DCA y IL-I-DCA, respectivamente. Como ya se ha comentado en los capítulos correspondientes, la adición de PCL, a través de un descenso de densidad de reticulación y/o un aumento de la tenacidad del adhesivo [177, 178, 181-188] o la adición de CNT [294-301], habitualmente da lugar a mejoras de esta propiedad.

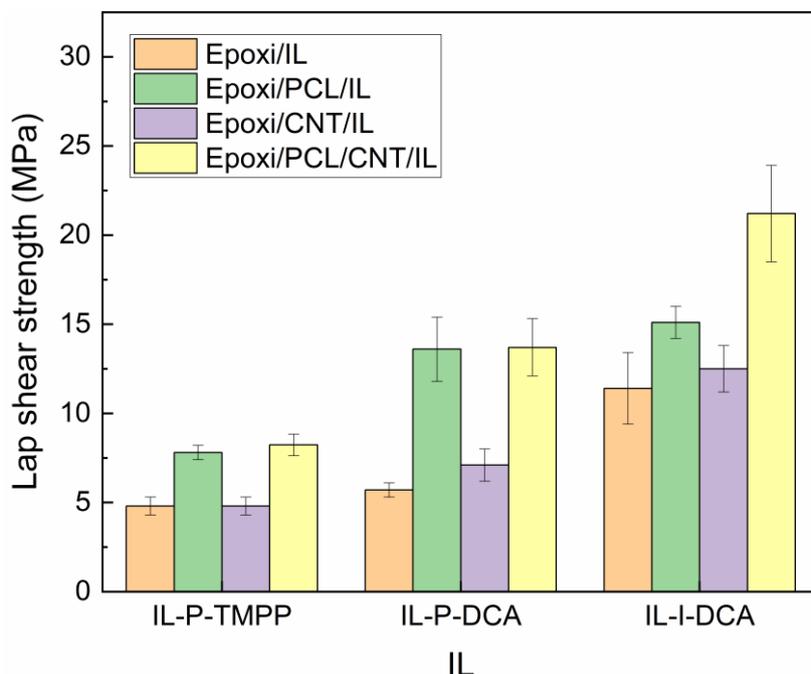


Figura 8.10. Resistencia a la adhesión de los cuatro sistemas objeto de estudio.

Tabla 8.3. Valores de resistencia a la adhesión de los sistemas objeto de estudio.

Sistema	Resistencia a la adhesión (MPa)
<b>IL-P-TMPP</b>	
Epoxi/IL	4,8 ± 0,5
Epoxi/PCL/IL	7,8 ± 0,4
Epoxi/CNT/IL	4,8 ± 0,5
Epoxi/PCL/CNT/IL	8,3 ± 0,6
<b>IL-P-DCA</b>	
Epoxi/IL	5,7 ± 0,4
Epoxi/PCL/IL	13,6 ± 1,8
Epoxi/CNT/IL	7,1 ± 0,9
Epoxi/PCL/CNT/IL	13,7 ± 1,6
<b>IL-I-DCA</b>	
Epoxi/IL	11,4 ± 2,0
Epoxi/PCL/IL	15,1 ± 0,9
Epoxi/CNT/IL	12,5 ± 1,3
Epoxi/PCL/CNT/IL	21,2 ± 2,7

## 8.6. Propiedades eléctricas

La Figura 8.11 y la Tabla 8.4 muestran los valores de conductividad eléctrica de los sistemas epoxi/PCL/CNT y los de referencia epoxi/CNT para los tres ILs estudiados. Como puede verse, para los tres ILs, los valores de conductividad disminuyen con la adición de la PCL, siendo el descenso más acusado, de 2 órdenes de magnitud, el correspondiente al IL-I-DCA.

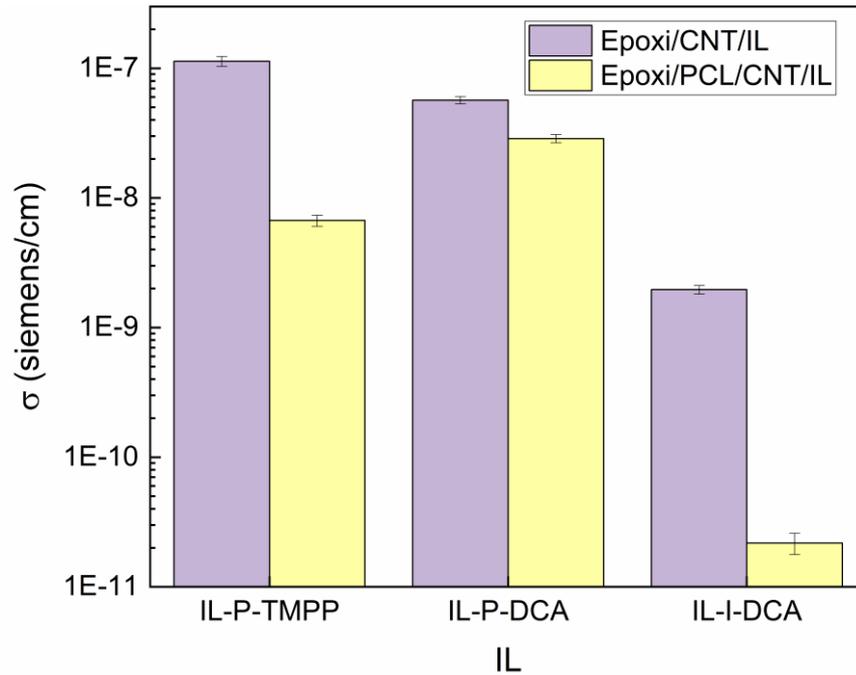


Figura 8.11 Conductividad eléctrica de los sistemas objeto de estudio.

Tabla 8.4. Valores de conductividad de los sistemas epoxi/CNT/IL y epoxi/PCL/CNT/IL.

Sistema	$\sigma$ (siemens/cm)
<b>IL-P-TMPP</b>	
Epoxi/CNT/IL	1,14E-07 ± 9,95E-09
Epoxi/PCL/CNT/IL	1,69E-08 ± 6,56E-10
<b>IL-P-DCA</b>	
Epoxi/CNT/IL	5,67E-08 ± 3,60E-09
Epoxi/PCL/CNT/IL	2,87E-08 ± 2,08E-09
<b>IL-I-DCA</b>	
Epoxi/CNT/IL	1,96E-09 ± 1,48E-010
Epoxi/PCL/CNT/IL	2,18E-11 ± 4,06E-12

La bibliografía recoge resultados diversos tras la adición de un termoplástico al sistema epoxi/CNT o epoxi/nanocarga conductora. Por ejemplo, en un sistema epoxi/PCL separado en fases, se vio que la adición de partículas de nanoplaquetas de grafeno (GNP)

[400] promovía la solubilidad de la PCL, y por tanto disminuyeron el tamaño de las partículas aislantes de PCL, por lo que la percolación eléctrica disminuía y la conductividad aumentaba. El caso de un sistema epoxi/PEI/MWCNT [401] no es representativo, puesto que los CNT se localizaron en la fase PEI. En este caso, se observó un efecto de exclusión de volumen (mayor concentración de CNT en la fase PEI), que favoreció la transferencia electrónica por unidad de masa. Sí es más representativo el sistema epoxi/PES/MWCNT [405], ya que los CNT se localizaron selectivamente en la fase epoxi. En este caso, por el mismo efecto de exclusión de volumen recién comentado, la concentración efectiva de CNT en la fase epoxi aumentó, favoreciendo la conductividad. Evidentemente, es necesaria una morfología co-continua de la fase epoxi, o casi co-continua, para la creación del camino conductor. También hay casos en que la introducción de un termoplástico, una PA12, elevó significativamente (de 0,05 % a 0,7 %) la concentración de CNT necesaria para la percolación eléctrica, lo que los autores atribuyeron a colisiones entre las partículas del termoplástico y los CNT durante el mezclado [402].

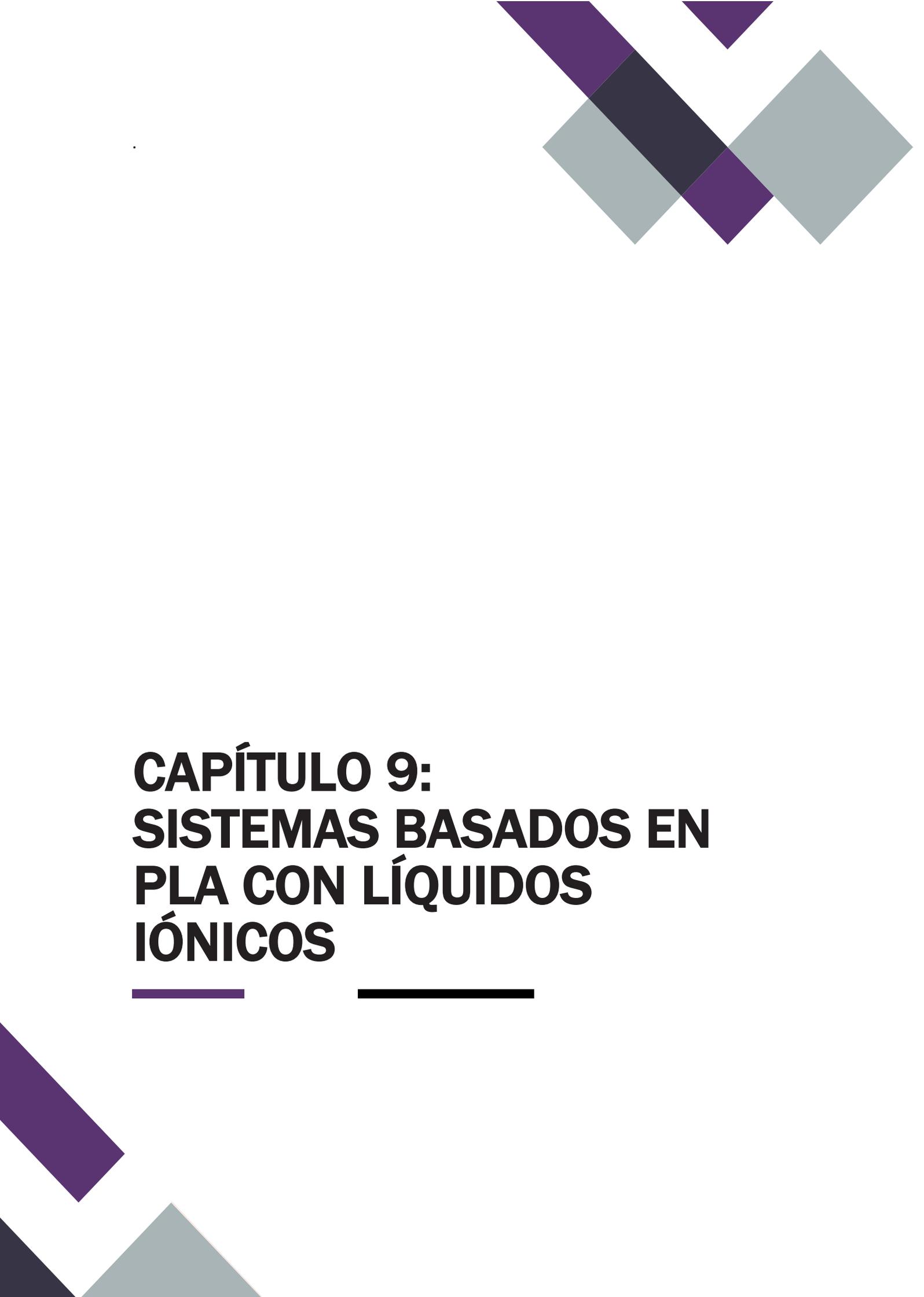
Como ya se ha comentado en distintos apartados, los sistemas epoxi/PCL de esta Tesis son monofásicos, por lo que los efectos anteriormente mencionados (exclusión de volumen, solubilización del termoplástico, colisiones...) no pueden justificar nuestros resultados. En cualquier caso, la observada disminución de la conductividad con la adición de PCL dada la naturaleza monofásica de la mezcla, debe estar relacionada con una peor dispersión de los CNT en el sistema epoxi/PCL/IL respecto al sistema epoxi/IL, tal y como se ha discutido y demostrado en el apartado 8.3. Morfología y nanoestructura. Efectivamente, el sistema con IL-P-DCA es el que menor descenso y mejor dispersión muestra y el IL-I-DCA el que sufre un mayor descenso y peor dispersión.

En cualquier caso, es relevante reseñar que, a pesar de los descensos, se mantiene el carácter semiconductor en los sistemas con PCL.

## **8.7. Conclusiones**

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la adición de un 0,2 % de nanotubos de carbono a una mezcla epoxi/PCL 80/20 curada con 10 phr de los tres ILs objeto de estudio.

Se ha comprobado que las propiedades térmicas y el comportamiento de fases de las mezclas epoxi/PCL no se ven afectados por la presencia de CNT. Sin embargo, el balance de propiedades mecánicas, adhesivas y eléctricas de estos sistemas es muy interesante. Esto es debido a que, en general, las propiedades mecánicas de baja deformación mejoran con respecto a las de los sistemas epoxi/IL y epoxi/PCL/IL de referencia, mientras que las propiedades de alta deformación mejoran parcialmente o se mantienen respecto a los sistemas epoxi/IL o epoxi/PCL/IL, respectivamente. Además, las propiedades de adhesión mejoran gracias a la adición combinada de PCL y CNT, superando a cualquiera de los sistemas de referencia. En cuanto a las propiedades eléctricas, si bien es cierto que los valores de conductividad eléctrica descienden respecto al sistema sin PCL, se mantienen en niveles aceptables, ya que los sistemas retienen su naturaleza semiconductor.



# **CAPÍTULO 9: SISTEMAS BASADOS EN PLA CON LÍQUIDOS IÓNICOS**





## 9. SISTEMAS BASADOS EN PLA CON LÍQUIDOS IÓNICOS

En los capítulos precedentes de esta Tesis, se ha estudiado el empleo de líquidos iónicos en sistemas basados en un componente termoestable, una resina epoxi. Se ha estudiado su potencial uso como agente de curado sustitutivo de agentes tradicionales (capítulo 5), como agente de curado y posible compatibilizador en mezclas epoxi/PCL (capítulo 6) y conjuntamente como agente de curado, posible compatibilizador y agente dispersante en sistemas epoxi/CNT (capítulo 7) y epoxi/PCL/CNT (capítulo 8). En este capítulo, se pretende extender este estudio a mezclas y nanocompuestos basados exclusivamente en componentes termoplásticos, limitando, por tanto, su rol al de posibles agentes compatibilizantes y/o dispersantes, efectos que ya han sido reportados en bibliografía, como ya se ha comentado en el capítulo 3.

Para llevar a cabo este estudio, se ha seleccionado una mezcla de termoplásticos que está siendo objeto de amplio estudio en los últimos años, como es la mezcla PLA/PCL. Este gran interés tecnológico se debe a que el poli(ácido láctico) o polilactida (PLA) es un poliéster de origen renovable, biodegradable y biocompatible, que tiene excelentes propiedades mecánicas de módulo y resistencia. Sin embargo, una de sus principales desventajas es su gran fragilidad, por lo que es habitual preparar mezclas poliméricas de PLA con otros polímeros, entre los que destaca la PCL, con el objetivo de aumentar su tenacidad. La PCL es un poliéster de origen petroquímico, biodegradable y biocompatible de gran tenacidad. Las mezclas PLA/PCL son inmiscibles, por lo que, para la obtención de propiedades óptimas, fundamentalmente ductilidad y tenacidad, es necesario el control del tamaño, dispersión y adhesión de las partículas de PCL.

En el presente capítulo de la Tesis se analiza el posible efecto compatibilizante de dos ILs, el IL-I-TFSI y el IL-I-BF<sub>4</sub>, sobre la mezcla PLA/PCL de composición 70/30. No es la única composición que se ha estudiado, ya que también la 80/20 ha sido analizada en las mismas condiciones. Sin embargo, dado que los resultados obtenidos han sido similares para ambas y que la composición finalmente seleccionada para el estudio del

sistema ternario PLA/PCL/CNT (capítulo 9.2) fue la 70/30, en el presente apartado sólo se muestran los resultados correspondientes a esta composición.

Por otra parte, se ha llevado a cabo un estudio preliminar de los efectos que la adición de los ILs empleados tienen sobre el PLA puro, como referencia para la posterior comparación con las mezclas PLA/PCL modificadas con ellos. Los resultados de este estudio se irán comentando a lo largo de la discusión de los correspondientes a las mezclas. Finalmente, cabe mencionar que en este apartado sólo se muestran los resultados obtenidos con dos ILs, habiéndose descartado los obtenidos con otros, que también han sido testados, pero que provocaban la degradación de los materiales poliméricos.

## **9.1. Mezclas PLA/PCL con líquidos iónicos**

### **9.1.1. Estructura de fases**

La Figura 9.1 muestra las curvas de tangente de pérdidas frente a la temperatura obtenidas por DMTA para las mezclas PLA/PCL con los dos ILs seleccionados. Se muestran también, como referencia, las curvas correspondientes a la mezcla PLA/PCL sin ILs y al PLA puro con los mismos contenidos de IL.

Como puede verse, las curvas muestran dos señales. La de mayor intensidad se sitúa a temperaturas próximas a los 70 °C y corresponde a la transición  $\alpha$ ,  $T_g$ , del PLA. La de menor intensidad se sitúa aproximadamente a -40 °C y corresponde al solapamiento de la transición  $\alpha$ ,  $T_g$ , de la PCL y la transición  $\beta$  del PLA [407]. Debido a la baja intensidad de esta señal, consecuencia del menor contenido de PCL en las mezclas y a la baja intensidad de la transición  $\beta$  del PLA, se ofrece una ampliación de las mismas en las correspondientes figuras de la derecha de la Figura 9.1. La posición de los máximos de los picos correspondientes se muestra en la Tabla 9.1, aunque los valores correspondientes a la señal de baja temperatura deben considerarse como una aproximación, debido a la ya mencionada baja intensidad y el alto nivel de ruido de la curva.

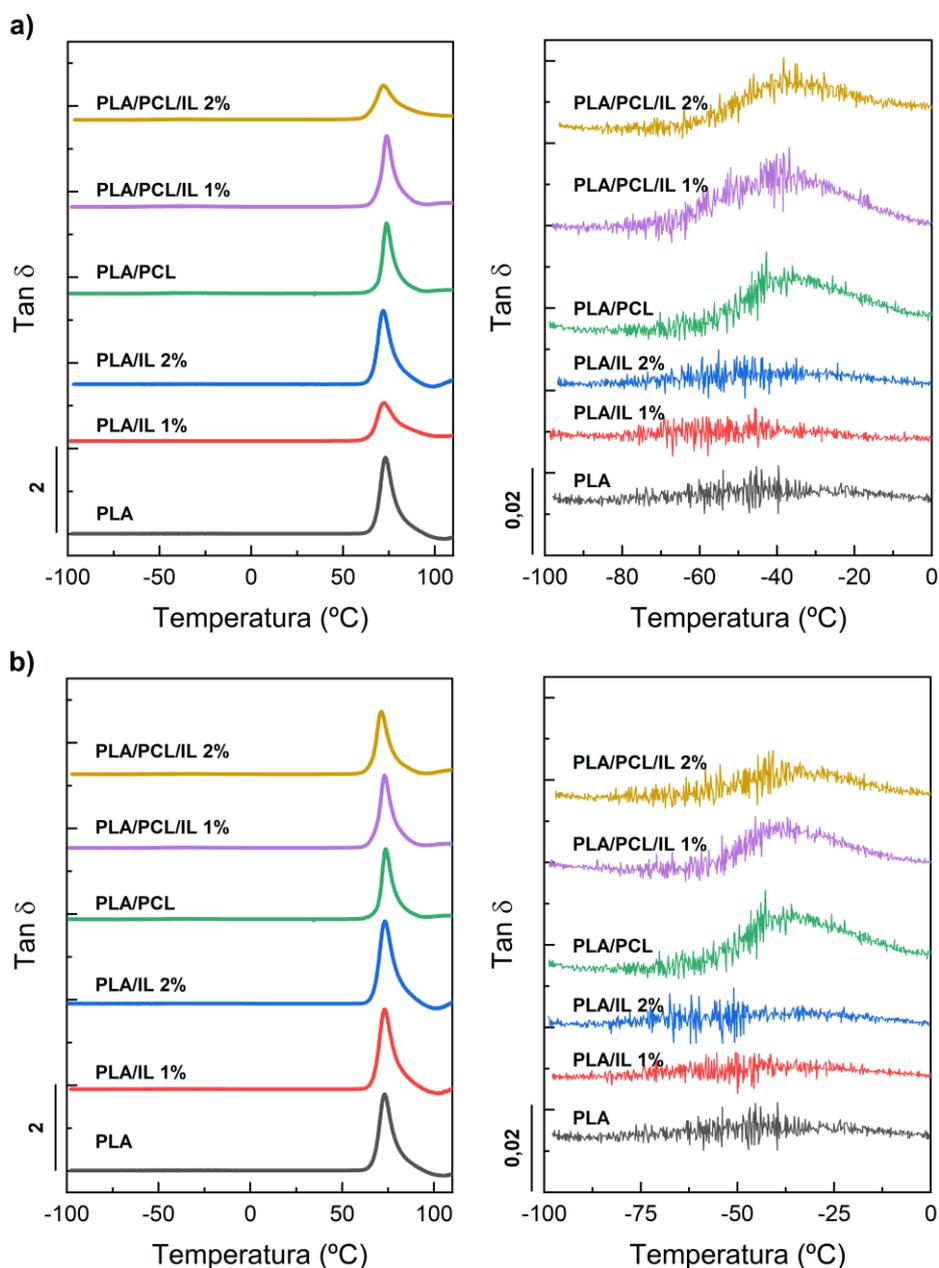


Figura 9.1. Curvas de  $\text{Tan } \delta$  vs  $T$  de las mezclas PLA/PCL con a) IL-I-TFSI y b) IL-I-BF<sub>4</sub>. Se muestra también las curvas de la mezcla PLA/PCL sin ILs y del PLA puro con los mismos contenidos de IL, como referencia. Las figuras de la derecha muestran las ampliaciones de los correspondientes picos de baja temperatura.

En cualquier caso, la presencia de estas dos señales diferenciadas en temperaturas próximas a las de los componentes puros indica la existencia de dos fases y, por tanto, inmiscibilidad entre el PLA y la PCL en todos los sistemas estudiados. En lo que respecta a la mezcla PLA/PCL sin ILs, éste es el resultado habitual recogido en bibliografía [325, 326, 328, 331-334, 408-410].

La adición de ILs a la mezcla no parece modificar la mencionada inmiscibilidad PLA/PCL, ya que la posición de los dos picos apenas varía respecto a la mezcla sin ILs. Sin embargo, tal y como se ve en la Tabla 9.1, sí que se observa un ligero descenso, apenas significativo, en la posición de las dos señales tras la adición de los ILs. En el caso de la señal correspondiente a la PCL, ya se ha comentado que los valores mostrados en la Tabla 9.1 son sólo una aproximación, pero en cualquier caso, el mencionado descenso no puede atribuirse a una mejora en la compatibilidad con el PLA o parcial miscibilización, que en todo caso, daría lugar a un ascenso de la  $T_g$ . Sí que podría atribuirse a esta causa el descenso observado en la  $T_g$  correspondiente al PLA. Sin embargo, dado que los mismos descensos de  $T_g$  ( $\approx 1-2$  °C) se observan cuando estos ILs se adicionaron al PLA puro, resulta más lógico atribuirlos a un efecto plastificador del IL en el polímero, efecto que puede también aplicarse a la PCL.

Tabla 9.1. Posición de los máximos de las señales de las curvas de Tan  $\delta$  obtenidas por DMTA.

<b>Composición</b>	<b><math>T_g</math> PLA (°C)</b>	<b><math>T_g</math> PCL (°C)</b>
<b>PLA</b>	73,0	
<b>PLA/PCL</b>	73,8	-35,3
<b>PLA/IL-I-TFSI (1 %)</b>	72,3	
<b>PLA/IL-I-TFSI (2 %)</b>	72,0	
<b>PLA/PCL/IL-I-TFSI (1 %)</b>	73,3	-37,3
<b>PLA/PCL/IL-I-TFSI (2 %)</b>	71,9	-37,5
<b>PLA/IL-I-BF4 (1 %)</b>	72,9	
<b>PLA/IL-I-BF4 (2 %)</b>	73,0	
<b>PLA/PCL/IL-I-BF4(1 %)</b>	73,0	-39,5
<b>PLA/PCL/IL-I-BF4 (2 %)</b>	70,8	-38,6

En bibliografía no se han encontrado estudios que reporten grandes variaciones de  $T_g$  en mezclas poliméricas con ILs [79-81], seguramente, al igual que en los sistemas aquí analizados, por las bajas concentraciones de IL utilizadas ( $\leq 1\%$ ). Lins y col. [79]

analizaron diferentes ILs en mezclas PBAT/PLA obteniendo, respecto al valor de los componentes puros, un descenso de la  $T_g$  del PLA de 6 °C y un aumento similar de la  $T_g$  del PBAT con el líquido iónico IL-P-TMPP. Sin embargo, los autores no encuentran significativo este cambio, debido a que la propia mezcla PBAT/PLA muestra la misma tendencia (+6 °C para PBAT y -2 °C para PLA). Por lo tanto, las variaciones fueron atribuidas a la miscibilidad parcial de los dos componentes, sin que ésta se vea significativamente afectada por la presencia de IL.

Zhou y col. [411], también en mezclas PBAT/PLA, reportan descensos de 4-6 °C para la fase PLA para contenidos del 0,4 % de distintos ILs, siendo el que contiene un catión con sustituyentes más cortos el que mayores descensos provoca.

Sí que se han reportado, en cambio, descensos de  $T_g$  con la adición de ILs a diferentes matrices como PVC [73, 76] y PMMA [74, 75], habiendo sido estas mezclas preparadas por casting [73-75] o por procesado en fundido [76]. En estos estudios se llegan a reportar descensos de  $T_g$  lineales con el contenido de IL. Es necesario destacar que los grandes descensos en  $T_g$ , hasta de 70 °C, vistos en estos estudios se debieron a los altos contenidos de IL, en algunos casos hasta del 50 % [75].

Park y Xanthos [72, 77] comprobaron que la incorporación de dos líquidos iónicos en concentraciones de 5 y 10 % provocaba un efecto plastificante del PLA. Chen y col. [71] estudiaron la adición al PLA de diferentes ILs de imidazolio con diferentes cationes y aniones en concentraciones de 10 % y 20 % y observaron ascensos o descensos de la  $T_g$  en función del IL empleado. Xu y col. [412] observaron que la temperatura de transición vítrea del PLA desciende con el contenido de IL, llegando a observar un descenso de 4,5 °C con 5 phr. Los autores atribuyen este efecto a un aumento de la movilidad de las cadenas, es decir, a un efecto plastificante, al debilitarse la interacción de las propias cadenas entre sí.

La Figura 9.2 muestra los termogramas correspondientes al primer barrido de calentamiento obtenidos por DSC de los sistemas PLA/PCL con los dos ILs seleccionados. Se muestran también, como referencia, los termogramas correspondientes al PLA puro, a los sistemas PLA/IL con contenidos del 1 y 2 % y a la mezcla PLA/PCL sin ILs. La Tabla

9.2 recoge los parámetros calorimétricos más relevantes obtenidos a partir de estas curvas. Por claridad, se han omitido los correspondientes a los sistemas PLA/IL.

Como puede verse en la Figura 9.2 y en la Tabla 9.2, el termograma correspondiente al PLA puro muestra la señal correspondiente a la  $T_g$  a aproximadamente 70 °C, un ancho pico exotérmico correspondiente a la cristalización durante el propio barrido de calentamiento (cristalización fría) centrado en unos 140 °C y un pico endotérmico a 161 °C, correspondiente a la fusión de la fase cristalina. El cálculo del porcentaje de cristalinidad del material corresponde a la sustracción de las entalpías de fusión y cristalización fría y, como puede verse en la Tabla 9.2, el PLA puro es un material completamente amorfo, resultado habitual para este tipo de grados comerciales [327, 333, 413-415] y especialmente en muestras moldeadas por inyección, donde las velocidades de enfriamiento son muy elevadas.

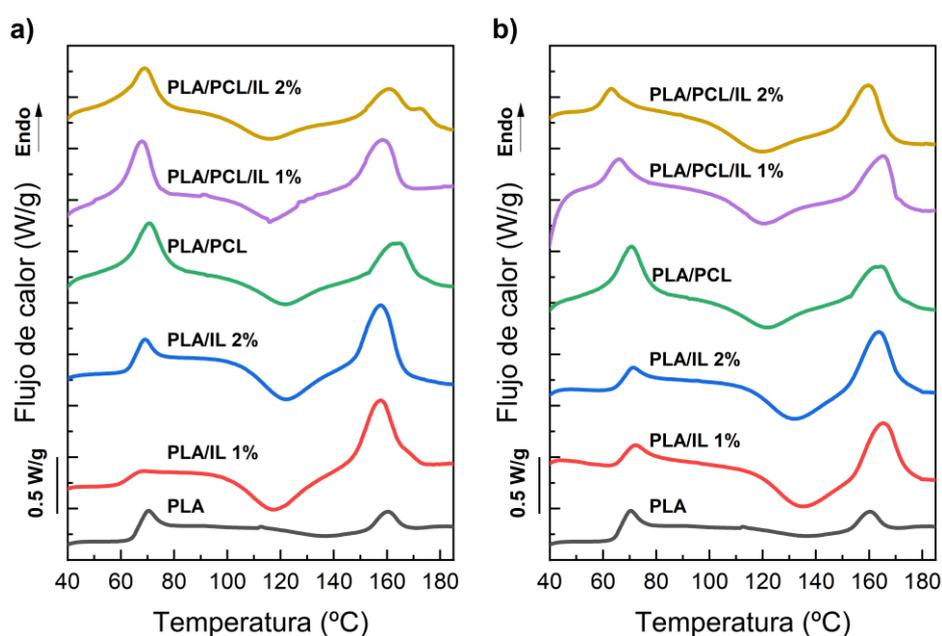


Figura 9.2. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de las mezclas PLA/PCL con a) IL-I-TFSI y b) IL-I-BF<sub>4</sub>. Se muestran también los termogramas de la mezcla PLA/PCL sin ILs y la del PLA puro con los mismos contenidos de IL, como referencia.

Tabla 9.2. Temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de cristalización fría ( $T_{cc}$ ), entalpía de cristalización fría ( $\Delta H_{cc}$ ), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) del PLA puro, de la mezcla PLA/PCL sin ILs y de las mezclas PLA/PCL con los dos ILs seleccionados.

Muestra	$T_m$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA	161,1	137,7	4	4	$\approx 0$
PLA/PCL (70/30)	164,1	120,9	14	14	$\approx 0$
PLA/PCL/IL-I-TFSI (1%)	158,4	115,7	18	19	1
PLA/PCL/IL-I-TFSI (2%)	158,7	113,9	13	13	1
PLA/PCL/IL-I-BF4 (1%)	165,7	122,23	14	15	1
PLA/PCL/IL-I-BF4 (2%)	159,2	118,6	15	16	1

Respecto a la mezcla PLA/PCL sin ILs, puede verse en la Figura 9.2 que el termograma es similar al del PLA puro, ya que la  $T_g$  de la PCL se encuentra a temperaturas inferiores a la de ambiente y su posible pico de fusión (habitualmente un pico ancho y poco definido a  $\approx 60$  °C) se solapa con la señal de la  $T_g$  del PLA. Puede verse en la Tabla 9.2 que ni la temperatura de fusión ni la naturaleza amorfa del PLA se ven alteradas por la presencia de PCL. Sin embargo, la temperatura de cristalización fría ( $T_{cc}$ ) sufre un importante descenso, y la entalpía de cristalización fría ( $\Delta H_{cc}$ ) y, consecuentemente, la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) un aumento significativo, lo que indica que la PCL está actuando como agente nucleante del PLA durante el barrido de calentamiento. Este es un resultado habitual, ya recogido en bibliografía [327, 328, 331, 333].

Debe subrayarse, sin embargo, que debido a que el final de la señal correspondiente a la cristalización fría se solapa con el inicio de la correspondiente fusión, el cálculo de ambas entalpías y por tanto del porcentaje de cristalinidad, no resulta sencillo y debe tomarse como una mera aproximación con alto error experimental.

Con respecto a las mezclas PLA/PCL/IL, como puede verse en la Figura 9.2 y en la Tabla 9.2, el comportamiento apenas difiere del de la mezcla PLA/PCL. Las únicas variaciones observadas, poco significativas para ambos ILs aunque algo mayores en el caso del IL-I-TFSI, corresponden a ligeros descensos de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y de la  $T_{cc}$ ,

y ligeros incrementos de la  $\Delta H_{cc}$  y  $\Delta H_m$ . Teniendo en cuenta que efectos muy similares se observaron en el caso del PLA puro con estos ILs, estas variaciones en las mezclas PLA/PCL/IL deben atribuirse a un efecto plastificante de los ILs en la matriz de PLA, como consecuencia de un aumento de movilidad de las cadenas poliméricas. De hecho, resultados similares (descensos de  $T_m$  y aumentos de  $\Delta H_{cc}$ ) ya han sido reportados en bibliografía para el PLA [412] o poliamidas [416]. Finalmente, cabe reseñar la presencia de un pico de fusión adicional en el termograma de la mezcla PLA/PCL/IL-I-TFSI al 2 %. Este mismo efecto fue observado también en mezclas PBAT/PLA [79, 80] y los autores lo atribuyeron a la presencia de una nueva región cristalina, proponiendo un posible efecto nucleante de los ILs. La presencia de un pico de fusión adicional también puede ser debido a la recristalización del PLA, lo que ya ha sido reportado para mezclas PLA/PCL [333].

Otros resultados recogidos en bibliografía para mezclas de termoplásticos con ILs muestran descensos de las  $T_{cc}$  de ambas fases en el sistema PA/PP/IL-P-TMPP y PA/PP/IL-P-TFSI y descensos de hasta 7-10 °C en la  $T_m$  de la poliamida para contenidos de IL de 10-20 % [78]. Los autores no atribuyen estas variaciones al efecto plastificante de los ILs, sino a una mayor miscibilidad de las dos fases producida por las interacciones intermoleculares entre los ILs y las fases de PP y PA. Concretamente proponen interacciones intermoleculares entre los grupos funcionales de los aniones y la poliamida, y entre las largas cadenas de los cationes con la fase PP. Por su parte, en las ya comentadas mezclas PBAT/PLA [79, 80], la adición de ILs no produce diferencias significativas en las temperaturas ni en las entalpías de cristalización y fusión de ambos componentes. Tan sólo se reportan ligeros descensos de la  $T_{cc}$  y ligeros aumentos de la  $T_m$  de la fase PBAT. Lopes Pereira y col. [81] no observaron ningún cambio significativo en la  $T_m$  o en la  $T_{cc}$  con la incorporación de ILs, tipo ácidos de Bronsted, a una mezcla PLA/EVA.

### **9.1.2. Morfología**

La Figura 9.3 muestra las micrografías de SEM para muestras fracturadas criogénicamente de la mezcla PLA/PCL y de las mezclas PLA/PCL/IL con contenidos de IL

del 1 y 2 %. Como puede verse en la Figura 9.3a, la mezcla PLA/PCL sin ILs muestra una morfología matriz/fase dispersa tipo “sea-island” donde la matriz es el componente mayoritario (PLA). El tamaño de partícula de la fase dispersa PCL ya es extraordinariamente pequeño (muy inferior a  $1\ \mu\text{m}$ ), incluso para esta mezcla sin modificar, de acuerdo con lo recogido en bibliografía [333].

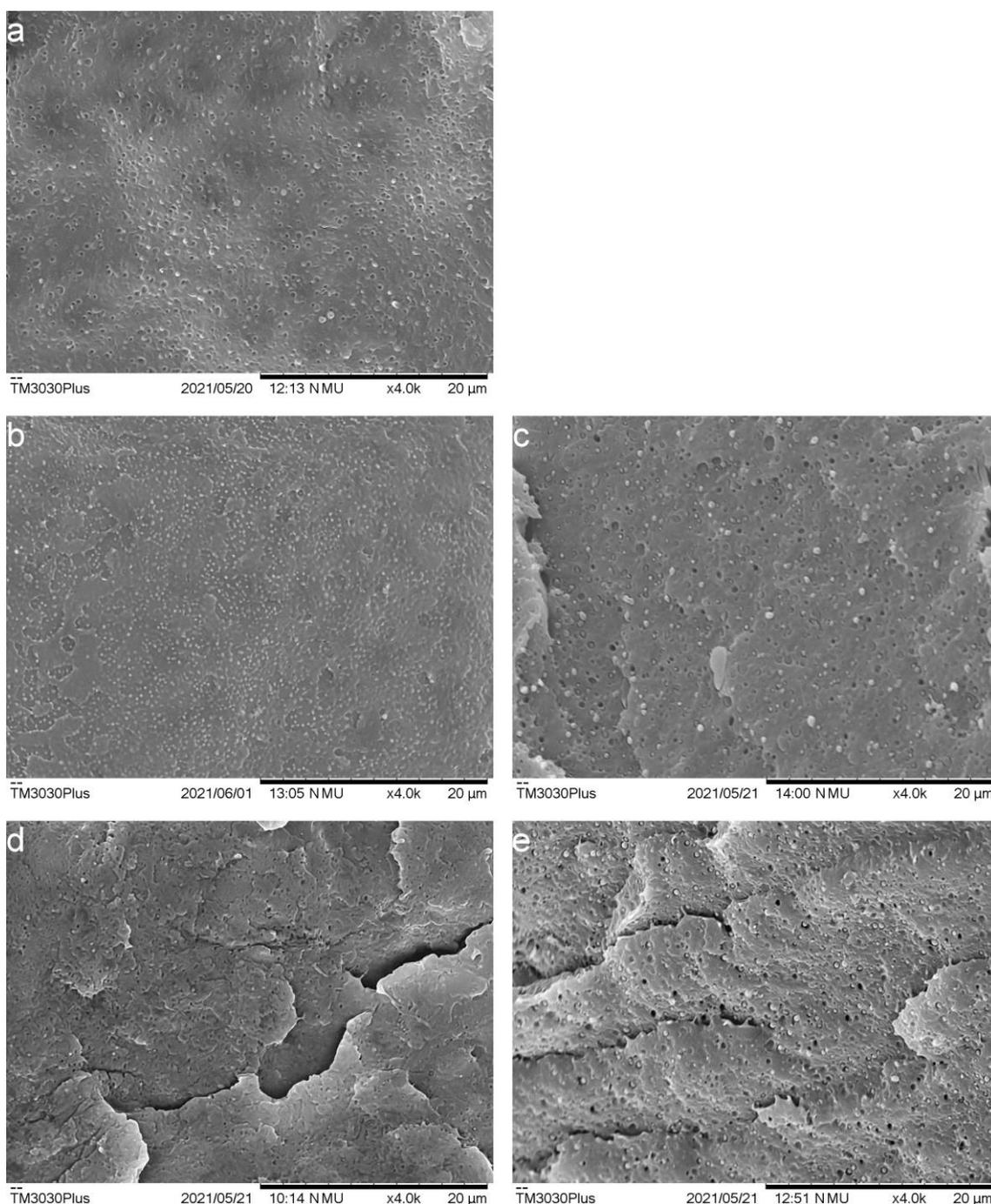


Figura 9.3. Micrografías SEM de las muestras: a) PLA/PCL, b) PLA/PCL/IL-I-TFSI 1%, c) PLA/PCL/IL-I-TFSI 2%, d) PLA/PCL/IL-I-TFSI 1% y e) PLA/PCL/IL-I-BF<sub>4</sub> 2 %.

Como puede verse en la Figura 9.3b, c, d y e, la adición de los ILs no provoca cambios morfológicos apreciables, manteniéndose la misma morfología matriz/fase dispersa de la mezcla PLA/PCL sin ILs y el muy pequeño tamaño de partícula de la fase dispersa.

En bibliografía se ha reportado que la adición de ILs a mezclas termoplásticas causa, generalmente, una reducción y homogeneización de tamaño de la fase dispersa [60, 78, 81, 83]. Este refinamiento y homogeneización se atribuye a la localización de los ILs en la interfase entre los dos polímeros, de tal manera que se impide la coalescencia de la fase dispersa, promoviendo la formación de partículas de menor tamaño.

Yousfi y col. [78] estudiaron la introducción de IL-P-TFSI e IL-P-TMPP en una mezcla polimérica PP/PA. Los autores reportan que la introducción de únicamente un 1 % en peso de los ILs llegó a reducir el tamaño de partícula de la fase dispersa de 27  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ . Además, observaron que la introducción de un 10 % en peso de IL producía mejoras adicionales mientras que llegar al 20 % daba lugar a un aumento del tamaño de partícula.

Lins y col. [79] estudiaron una mezcla PBAT/PLA compatibilizada con diferentes líquidos iónicos, reportando una reducción y homogeneización de tamaño de las partículas de PLA, atribuido a una reducción de la tensión interfacial. Además, para alguno de los ILs empleados obtuvieron un cambio de forma de las partículas de PLA, pasando a presentar una forma fibrilada. Los autores atribuyeron estas diferencias a la diferente interacción de los ILs con el grupo carbonilo de estos polímeros.

En mezclas PLA/EVA [81] con ILs ácidos de Bronsted también se ha observado la misma tendencia, una reducción y homogeneización de las partículas de EVA dispersas. Los autores opinan que esto se debe a la localización de los ILs en la interfase entre los dos polímeros, actuando, por lo tanto, como agentes compatibilizantes interfaciales mediante interacciones iónicas-dipolo entre el catión de los ILs y los grupos polares del EVA y PLA.

En conclusión, el efecto compatibilizante, con reducción y homogeneización del tamaño de partícula, reportado en bibliografía para otras mezclas termoplásticas no se ha

observado en las mezclas PLA/PCL del presente estudio. Este hecho probablemente esté relacionado con el muy pequeño tamaño de partícula intrínseco de esta mezcla sin agentes modificantes, indicativo de una buena compatibilidad entre ambos componentes, incluso en ausencia de éstos.

### 9.1.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas en tracción y la resistencia al impacto del PLA puro, de la mezcla PLA/PCL sin ILs y de las mezclas PLA/PCL con los dos ILs estudiados se recogen en la Tabla 9.3. La Figura 9.4 muestra, a modo de ejemplo, las curvas tensión-deformación representativas del PLA puro, mezcla PLA/PCL y PLA/PCL con un 2 % de los dos ILs. Como puede verse en los valores de la Tabla 9.3 y en la Figura 9.4, la adición de PCL al PLA, como ha sido ampliamente reportado en bibliografía [327, 330, 333, 343], provoca descensos aproximadamente proporcionales al contenido de PCL en las propiedades de baja deformación, módulo y resistencia, mientras que mejora significativamente las propiedades de alta deformación, ductilidad y resistencia al impacto.

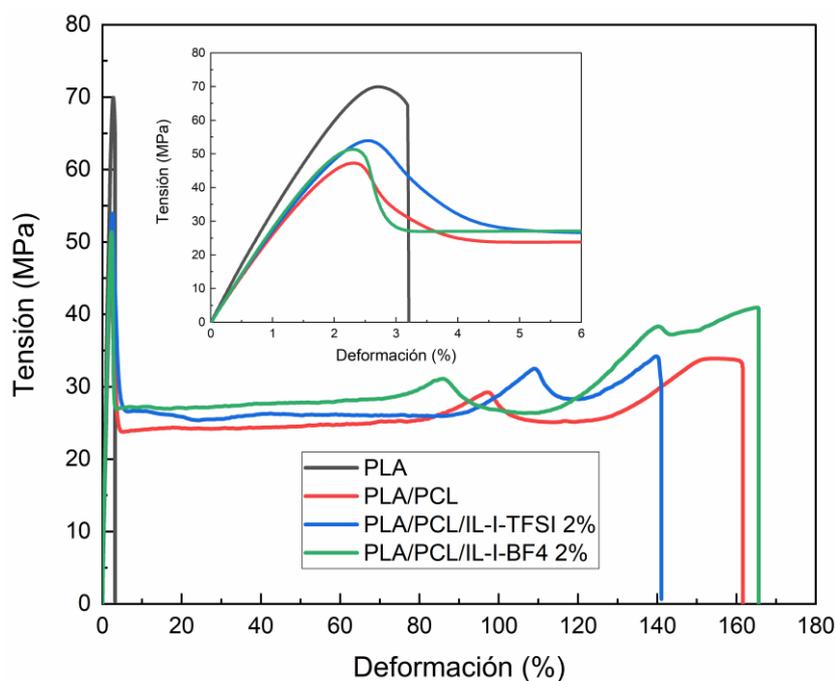


Figura 9.4. Curvas tensión-deformación para el PLA puro, PLA/PCL y PLA/PCL con un 2 % de cada uno de los ILs.

Tabla 9.3. Propiedades mecánicas del PLA puro, de la mezcla PLA/PCL y de las mezclas PLA/PCL/IL estudiadas.

	<b>Módulo elástico (MPa)</b>	<b>Tensión de fluencia (MPa)</b>	<b>Deformación a rotura (%)</b>	<b>Resistencia al impacto (J/m)</b>
<b>PLA</b>	3735 ± 30	67,7 ± 0,9	3,0 ± 0,1	12 ± 1
<b>PLA/PCL</b>	2800 ± 90	46,8 ± 1,2	161 ± 12	32 ± 3
<b>PLA/PCL/IL-I-TFSI 1%</b>	2830 ± 70	44,5 ± 2,0	166 ± 14	37 ± 5
<b>PLA/PCL/IL-I-TFSI 2%</b>	2870 ± 10	53,3 ± 1,0	137 ± 20	39 ± 1
<b>PLA/PCL/IL-I-BF4 1%</b>	2670 ± 30	45,1 ± 1,0	138 ± 44	30 ± 3
<b>PLA/PCL/IL-I-BF4 2%</b>	2930 ± 10	50,9 ± 0,6	163 ± 10	26 ± 2

Por su parte, puede observarse que la adición de ILs a las mezclas PLA/PCL, independientemente de su naturaleza o contenido, apenas da lugar a variaciones significativas de las propiedades mecánicas de referencia. Así, con ligeras variaciones dependiendo de la composición, tanto la rigidez como la tensión de fluencia, la ductilidad o la resistencia al impacto son muy similares en las mezclas PLA/PCL con y sin ILs. Estos resultados están en consonancia con los mostrados en los apartados precedentes 9.1.1. y 9.1.2., donde ha quedado descrita la ausencia de efecto compatibilizador de los dos ILs estudiados en la mezcla PLA/PCL. Ni siquiera el ligero efecto plastificante de los ILs en la matriz de PLA, descrito en el apartado 9.1.1. y que también se observó cuando se adicionaron ILs al PLA puro (ligeros descensos de módulo y resistencia a la tracción) parece observarse en las propiedades mecánicas de este sistema. Probablemente la propia adición de un 30 % de PCL al PLA, que tiene efecto en las propiedades mecánicas similar al de la plastificación, esté eclipsando y enmascarando el poco efecto significativo de la adición de los ILs.

Respecto a los resultados recogidos en bibliografía, la mejora de las propiedades de alta deformación, como la deformación y especialmente la resistencia al impacto, es muy dependiente del tamaño de partícula del componente tenaz de la mezcla polimérica [417]. Además, se ha comprobado que el tamaño de partícula idóneo para la mejora de

la resistencia al impacto es función de la cristalinidad [325]. Bai y col. [331] comprobaron que a baja cristalinidad del PLA la resistencia al impacto se ve favorecida con tamaños de partícula de PCL mayores mientras que a altas cristalinidades son preferibles tamaños menores. De esta forma, para una composición 80/20 y alta cristalinidad la resistencia al impacto se vio favorecida para tamaños de partícula inferiores a 0,5  $\mu\text{m}$ , mientras que a bajas cristalinidades se necesitaban partículas de más de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Sin embargo, se debe resaltar que la combinación de factores, cristalinidad y tamaño de partícula, necesarios para la mejora de la resistencia al impacto es difícil de conseguir, ya que, las temperaturas y tiempos requeridos para aumentar la cristalinidad del PLA favorecen la formación de partículas de mayor tamaño.

En bibliografía se reporta tanto la mejora de las propiedades de alta deformación con la introducción de líquidos iónicos [78, 79] como la no influencia [81]. Para las propiedades de baja deformación, como la resistencia y el módulo, es posible encontrar tanto aumentos [79, 81] como descensos [78]. Yousfi y col. [78] analizaron la influencia del tipo y concentración de IL en las propiedades mecánicas de una mezcla PP/PA, en la que, como ya se comentó anteriormente, el tamaño de partícula disminuyó muy significativamente con la adición de los ILs. Observaron que al introducir un 1 % de cualquiera de los dos ILs se obtuvieron grandes aumentos de la deformación a rotura, del 1400 % y del 1200 % para un 1 % de IL-P-TMPP e IL-P-TFSI, respectivamente. Además, a esta misma concentración, mientras que el IL-P-TFSI causaba descensos del 25 % en el módulo de Young, el IL-P-TMPP solo provocó un descenso del 6,5 %; lo que los autores atribuyen a la diferente localización de los ILs. Con respecto a la tensión de fluencia, sorprendentemente y sin que los autores ofrezcan una justificación, ésta aumentó un 25 % en el caso del IL-P-TMPP y un 14 % para el IL-P-TFSI. Mayores concentraciones de los ILs dieron lugar a descensos muy significativos del módulo, llegando a ser incluso inferior a la mezcla PP/PA de referencia. Los autores lo atribuyen al efecto plastificante del IL en la poliamida.

En mezclas PBAT/PLA se ha estudiado el efecto de la introducción de 1 % de diferentes ILs sobre las propiedades mecánicas [79]. Para todos los ILs estudiados los autores observaron aumentos del módulo de Young (desde un 17 % a un 87 %) y de la

deformación a rotura, llegando a obtener valores de deformación un 50 % superiores a los de la mezcla PBAT/PLA. Estos dos resultados fueron atribuidos a dos factores; a) la reducción del tamaño la fase dispersa de PLA y de una mayor adhesión interfacial y b) a la reacción de transesterificación entre los dos polímeros provocada por la presencia de los ILs. Además, vieron que, en algún caso, se obtenía una morfología fibrilar del PLA, siendo estas muestras las que mayor aumento de módulo presentan. La combinación de la estructura fibrilar y partículas esféricas es la que mejor balance de propiedades mostró, ya que se observaron aumentos tanto de módulo como de deformación.

Lopes Pereira y col. [81] estudiaron las propiedades mecánicas de muestras PLA/EVA/IL en las cuales los ILs eran líquidos iónicos del tipo ácidos de Bronsted, capaces de producir la transesterificación entre los dos polímeros. Los autores reportan que la adición de los ILs dio lugar a aumentos de la resistencia (6-45 %) y módulo (16-36 %) pero descensos de la deformación a rotura (9-15 %).

En resumen, ninguno de los ILs estudiados en el presente trabajo ha mostrado capacidad compatibilizadora en la mezcla PLA/PCL 70/30, objeto de estudio. Se han obtenido evidencias de un ligero efecto plastificante de los ILs sobre la matriz PLA y quizá sobre la fase dispersa PCL, pero ni la morfología ni las propiedades mecánicas han resultado afectadas significativamente. En el siguiente apartado, se pretende evaluar la capacidad dispersante de las nanocargas, para lo que uno de los dos líquidos iónicos, el IL-I-TFSI ha sido seleccionado y será adicionado al sistema PLA/PCL/CNT en una proporción del 2 %.

## **9.2. Nanocompuestos basados en PLA con líquidos iónicos**

Como ha quedado dicho, en el presente capítulo se analiza el efecto de la adición de ILs a nanocompuestos basados, primero en PLA y, posteriormente, en mezclas PLA/PCL. El posible efecto compatibilizador de estas sustancias sobre la mezcla PLA/PCL, como se ha visto en el apartado anterior, es poco significativo, por lo que resta evaluar su posible efecto dispersante de la nanocarga, en este caso, de los CNT, y si éste da lugar a mejoras significativas de las propiedades mecánicas o eléctricas de estos sistemas.

Dada la complejidad de los sistemas analizados, tres componentes en el caso PLA/CNT/IL y cuatro en el caso PLA/PCL/CNT/IL, se ha fijado la cantidad de IL a añadir en un 2 % (capítulo 9.1) y la composición de la mezcla PLA/PCL en un 70/30. Con el objetivo de seleccionar un único contenido también de CNT, se llevó a cabo un trabajo preliminar, en el que se estudió el comportamiento del sistema PLA/CNT con contenidos de CNT del 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 1 y 2 % en peso.

Los resultados de estos sistemas se muestran a continuación, pero no serán discutidos en detalle, mencionándose únicamente las conclusiones principales. Éstas se utilizarán como referencia durante la discusión de los resultados correspondientes a los sistemas con IL.

La Tabla 9.4, Tabla 9.5 y Tabla 9.6 muestran, respectivamente, los valores de  $T_g$  obtenidos por DMTA, los principales parámetros calorimétricos obtenidos por DSC y las propiedades mecánicas de los sistemas PLA/CNT estudiados. La Figura 9.5 muestra los valores de conductividad eléctrica obtenidos en función del contenido de CNT.

Tabla 9.4. Temperaturas de transición vítrea de los nanocompuestos PLA/CNT en función del contenido de CNT obtenidas mediante DMTA.

<b>CNT (%)</b>	<b><math>T_g</math> PLA (°C)</b>
<b>0</b>	73,0
<b>0,15</b>	72,2
<b>0,20</b>	72,9
<b>0,25</b>	72,3
<b>0,30</b>	72,7
<b>0,50</b>	72,8
<b>1,0</b>	73,0
<b>2,0</b>	72,8

Tabla 9.5. Temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de cristalización fría ( $T_{cc}$ ), entalpía de cristalización fría ( $\Delta H_{cc}$ ), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) del PLA y nanocompuestos PLA/CNT obtenidas por DSC.

<b>CNT (%)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>T_{cc}</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_{cc}</math> (J/g)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>PLA</b>	161,1	137,7	4	4	$\approx 0$
<b>0,15</b>	160,7	127,4	19	23	3
<b>0,2</b>	161,4	129,2	15	18	3
<b>0,25</b>	159,7	129,6	11	16	5
<b>0,30</b>	157,1	123,7	20	23	3
<b>0,5</b>	156,9	126,2	17	20	3
<b>1,0</b>	161,2	132,9	10	13	3
<b>2,0</b>	158,1	116,2	23	25	2

Como puede verse, la adición de CNT al PLA no afecta significativamente a la  $T_g$ , la  $T_m$ , ni al porcentaje de cristalinidad de la matriz polimérica, que se mantiene prácticamente amorfa. Tan sólo se observa el ya conocido efecto nucleante de los CNT en determinadas matrices termoplásticas y, concretamente, en el PLA [349, 358, 359, 418], dado que la  $T_{cc}$  disminuye y las  $\Delta H_{cc}$  y  $\Delta H_m$  aumentan significativamente.

Tampoco las propiedades mecánicas se ven significativamente afectadas, probablemente debido a los reducidos porcentajes de CNT empleados. Respecto a la conductividad eléctrica, la Figura 9.5 muestra que se produce una transición aislante-semiconductor para contenidos de CNT tan bajos como 0,25 %. La concentración de percolación eléctrica, entre el 0,2 y 0,25 %, está en línea con los valores más bajos reportados en bibliografía para este sistema [355, 419, 420].

Tabla 9.6. Propiedades mecánicas del sistema PLA/CNT.

CNT %	Módulo (MPa)	Tensión de fluencia (MPa)	Deformación a rotura (%)	Resistencia al impacto (J/m)
0,0	3735 ± 30	67,7 ± 0,9	3,0 ± 0,1	12 ± 1
0,15	3710 ± 20	63,1 ± 0,6	3,5 ± 0,3	13 ± 6
0,2	3710 ± 70	65,5 ± 0,7	6,4 ± 2,4	13 ± 3
0,25	3740 ± 30	66,5 ± 0,6	5,2 ± 1,7	12 ± 1
0,30	3730 ± 30	63,5 ± 0,7	3,1 ± 0,2	14 ± 4
0,50	3720 ± 61	64,7 ± 0,9	3,1 ± 0,2	13 ± 4
1,0	3790 ± 70	64,0 ± 2,9	2,8 ± 0,3	12 ± 4
2,0	3830 ± 130	66,1 ± 1,2	2,8 ± 0,1	11 ± 1

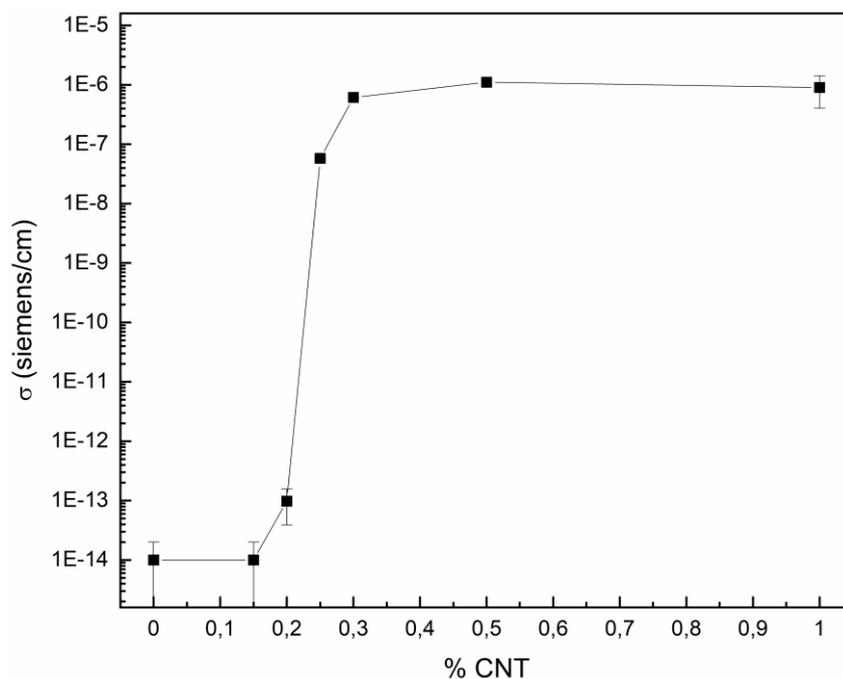


Figura 9.5. Conductividad eléctrica de los nanocompuestos PLA/CNT en función del contenido de CNT.

A la vista de los resultados aquí resumidos para el sistema PLA/CNT, se seleccionó un contenido de CNT del 0,2 %, que corresponde a la composición aislante más próxima a

la semiconductividad, para evaluar si la adición de ILs a este sistema, y también al basado en PLA/PCL, conlleva una mejora de sus propiedades, gracias al ya mencionado posible efecto dispersante de las nanocargas.

### **9.2.1. Estructura de fases**

A continuación, por tanto, se describen los resultados obtenidos para los sistemas PLA/CNT/IL y PLA/PCL/CNT/IL con un contenido de CNT e IL en ambos sistemas del 0,2 % y 2 % respectivamente, y un contenido de PCL en el segundo del 30 %. La interpretación y discusión de estos resultados han supuesto un importante desafío en la redacción de este apartado de la presente Tesis, ya que en el sistema ternario PLA/CNT/IL debe valorarse la influencia combinada de la adición de CNT e IL al PLA, siendo los sistemas de referencia, por tanto, el PLA puro, PLA/CNT y PLA/IL. Respecto al sistema cuaternario PLA/PCL/CNT/IL, son tres los componentes que modifican la matriz de PLA y por tanto, los sistemas de referencia se multiplican, añadiendo a los mencionados en el sistema ternario, los PLA/PCL, PLA/PCL/IL y PLA/PCL/CNT. Por tanto, y en aras de presentar una discusión coherente, se subrayarán tan sólo las correspondencias más procedentes y relevantes en cada caso.

La Figura 9.6 muestra las curvas de  $\tan \delta$  frente a la temperatura de los sistemas PLA/CNT/IL y PLA/PCL/CNT/IL obtenidos por DMTA, junto con los del PLA puro, PLA/CNT y PLA/PCL/CNT como referencia. La Tabla 9.7 recoge los valores correspondientes a la  $T_g$  del PLA de estos sistemas. Como puede verse, las variaciones son poco significativas en todos los casos y sólo los sistemas con IL muestran un ligero descenso, apenas significativo. De cualquier forma, este descenso puede estar más relacionado con el efecto plastificante del IL sobre la matriz de PLA, que ya se observó en el sistema PLA/IL. Al igual que en el sistema PLA/CNT sin ILs, la adición de la nanocarga no parece ejercer un efecto significativo sobre la  $T_g$  del PLA, y por tanto, sobre la movilidad de las cadenas. Otros sistemas ternarios a los que se añadieron ILs, como es el caso del PLA/EVA/CNT/IL [65], mostraron resultados similares.

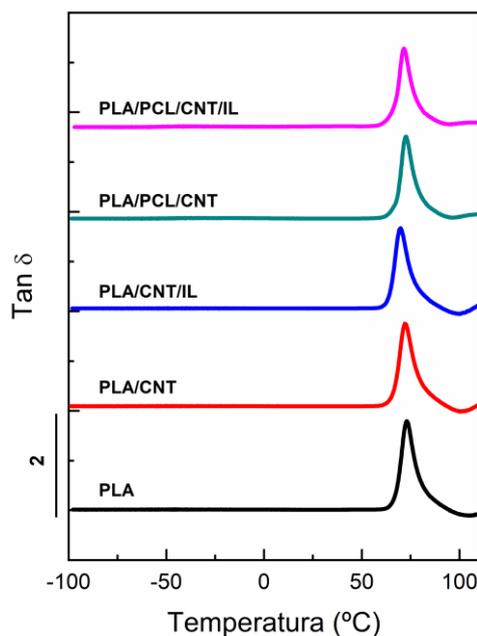


Figura 9.6. Curvas de tangente de pérdidas frente a temperatura para los nanocompuestos PLA y PLA/PCL.

Tabla 9.7. Temperaturas de transición vítrea del PLA para los diferentes sistemas obtenidas por DMTA.

SISTEMA	T <sub>g</sub> PLA
PLA	73,0
PLA/CNT	72,9
PLA/CNT/IL	69,4
PLA/PCL	73,8
PLA/PCL/IL	71,9
PLA/PCL/CNT	72,3
PLA/PCL/CNT/IL	72,5

La Figura 9.7 muestra los primeros barridos de calentamiento obtenidos por DSC de los mismos sistemas mostrados en la Figura 9.6, mientras que la Tabla 9.8 muestra los principales parámetros obtenidos de estas curvas para todos los sistemas. Como se puede ver, la naturaleza amorfa o casi amorfa (ya se mencionó previamente la dificultad experimental de este cálculo) se mantiene en todos los casos, incluso con la presencia

combinada de los diferentes componentes, principalmente PCL y CNT, que actúan como agentes nucleantes. Como ya se ha comentado, éste es un resultado lógico dadas las altas velocidades de enfriamiento presentes en el proceso de moldeo por inyección mediante el cual se han obtenido las muestras. En general, puede decirse que la adición de IL no conlleva ningún efecto significativo en el comportamiento térmico respecto a los correspondientes sistemas de referencia.

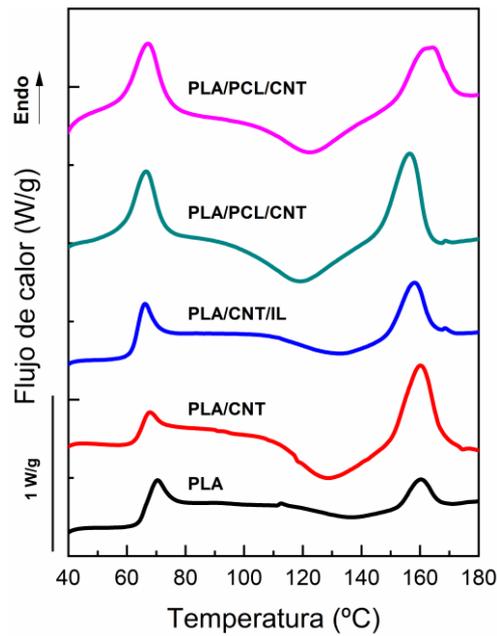


Figura 9.7. Curvas de flujo de calor frente a temperatura para los diferentes sistemas objeto de estudio.

Tabla 9.8. Temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de cristalización fría ( $T_{cc}$ ), entalpía de cristalización fría ( $\Delta H_{cc}$ ), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de los sistemas objeto de estudio.

CNT (%)	$T_m$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA	161,1	137,7	4	4	≈ 0
PLA/CNT	161,4	129,2	15	18	3
PLA/CNT/IL	161,1	133,1	7	12	5
PLA/PCL	164,1	120,9	14	14	≈ 0
PLA/PCL/IL	158,7	113,9	13	13	1
PLA/PCL/CNT	156,1	116,6	15	18	5
PLA/PCL/CNT/IL	158,9	116,3	11	13	3

### 9.2.2. Morfología

Con el fin de caracterizar la morfología de estos sistemas en presencia de CNT, ésta fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 9.8 y Figura 9.9 muestran las micrografías obtenidas a diferentes aumentos para los sistemas PLA/CNT y PLA/CNT/IL, respectivamente. Como puede verse, se observa una clara mejora de la dispersión de los CNT en la matriz de PLA en presencia del IL, dado el menor número y tamaño de los agregados de CNT presentes en la Figura 9.9 en comparación con la Figura 9.8.

Como ya se ha comentado, en bibliografía se recogen diversos estudios en los que la adición de líquidos iónicos a sistemas polímero/CNT provoca una disminución del tamaño de los agregados [37, 46, 49, 51, 52, 56-59, 64, 66]. En el caso de los ILs basados en imidazolio, como el IL empleado en este trabajo, este efecto puede deberse a la interacción  $\pi$ -catión [33, 34] o a la rotura de las fuerzas atractivas  $\pi$ - $\pi$  que existen entre los nanotubos [35].

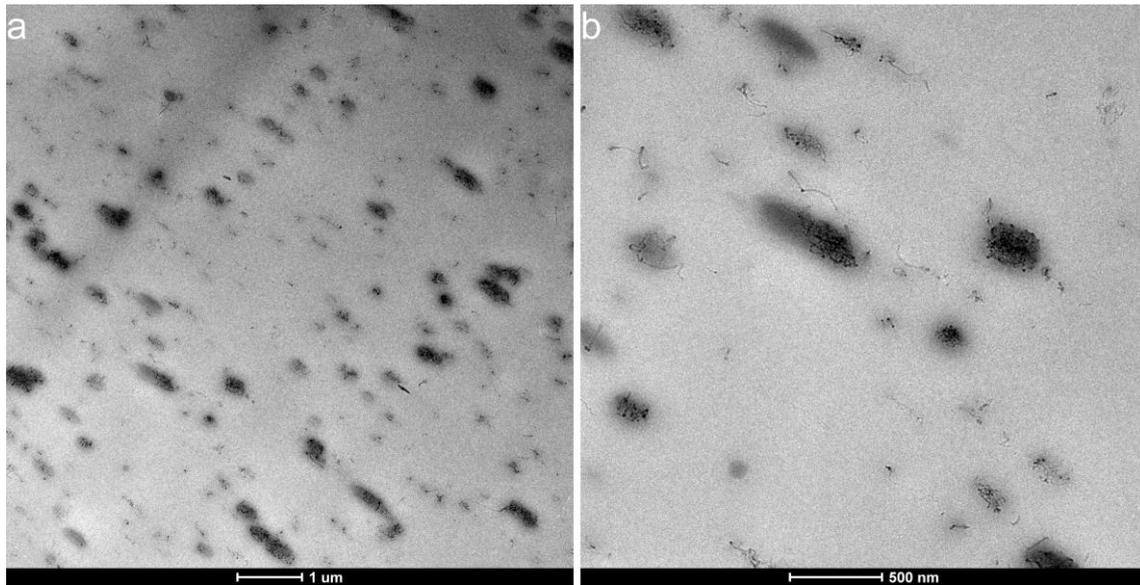


Figura 9.8. Micrografías TEM del sistema PLA/CNT obtenidas a a) 5000 y b) 14500 aumentos

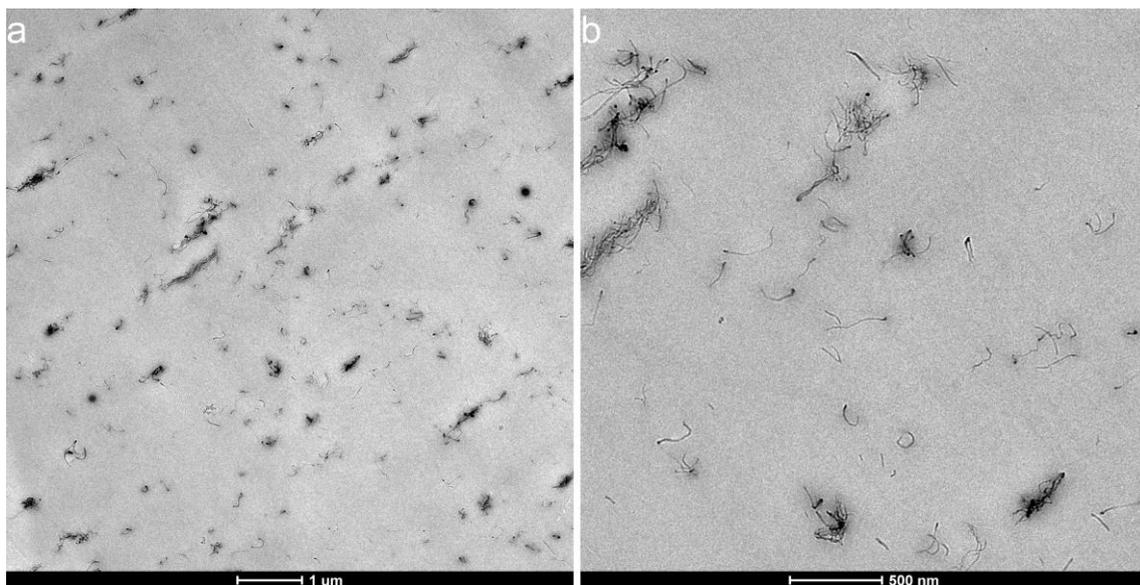


Figura 9.9. Micrografías TEM del sistema PLA/CNT/IL obtenidas a a) 5000 y b) 14500 aumentos.

Con respecto a los sistemas con PCL, la Figura 9.10 y Figura 9.11 muestran las micrografías de TEM a diferentes aumentos correspondientes a los sistemas PLA/PCL/CNT y PLA/PCL/CNT/IL, respectivamente. Comenzando con el sistema sin IL de la Figura 9.10, puede verse que: 1) la morfología matriz/fase dispersa tipo “sea-island” de la mezcla PLA/PCL sin CNT (capítulo 9.1) ha pasado a ser una morfología casi co-continua en presencia de CNT y 2) los CNT parecen localizarse preferentemente en la fase PCL (fase oscura en la micrografía por su mayor densidad electrónica) y no en el PLA

(fase luminosa de menor densidad electrónica). Esta localización preferente en la PCL está relacionada con una menor tensión interfacial entre los CNT y este polímero respecto a la correspondiente PLA/CNT [370]. Por su parte, es conocido que la adición de cargas en general, y concretamente de nanocargas como los CNT, pueden provocar cambios en la morfología de una mezcla [60, 365, 367, 370, 376, 421, 422], pudiendo disminuir o aumentar el tamaño de partícula de la fase dispersa o derivar hacia morfologías co-continuas, como en el presente caso.

Respecto al sistema con IL de la Figura 9.11, la presencia del IL parece provocar un cambio adicional de la morfología respecto a la del sistema PLA/PCL/CNT de la Figura 9.10. Aunque se sigue observando una morfología con tendencia hacia la co-continuidad, las fases de PCL son de mayor tamaño y menos interconectadas entre sí. Como ha quedado descrito en el apartado correspondiente a la mezcla PLA/PCL/IL, el posible efecto compatibilizante del IL fue descartado e incluso, en este sistema con CNT, parece estar resultando perjudicial para la morfología de la mezcla PLA/PCL. Respecto a los CNT, éstos siguen localizados preferentemente en la fase PCL, y resulta complicado, dada la falta de contraste entre la fase PCL (oscura) y los propios CNT, establecer si su nivel de dispersión ha mejorado respecto al sistema PLA/PCL/CNT sin IL.

Como ya se ha comentado anteriormente, la adición de ILs a nanocompuestos de mezclas poliméricas pueden producir cambios morfológicos, generalmente provocando una reducción adicional de la fase dispersa [60, 65] a la ya provocada por la nanocarga, aunque otros autores no observan esta mejora adicional [69]. Soares y col. [60] observaron que la adición de CNT sin modificar producía un refinamiento de la fase PLA en la estructura co-continua de una mezcla PP/PLA. Además, la adición de CNT modificados con IL producía un refinamiento adicional, provocando una morfología similar a la sea-island con pequeños dominios de PLA. También observaron que la adición del IL provocaba una mejor dispersión de los CNT. Wang y col. [64], en una mezcla PLA/EMA-GMA, reportan la reducción del tamaño de la fase dispersa con la utilización de un 2 % de CNT e ILs y el cambio a una estructura co-continua para un 4 % de CNT y un 2 % de IL.

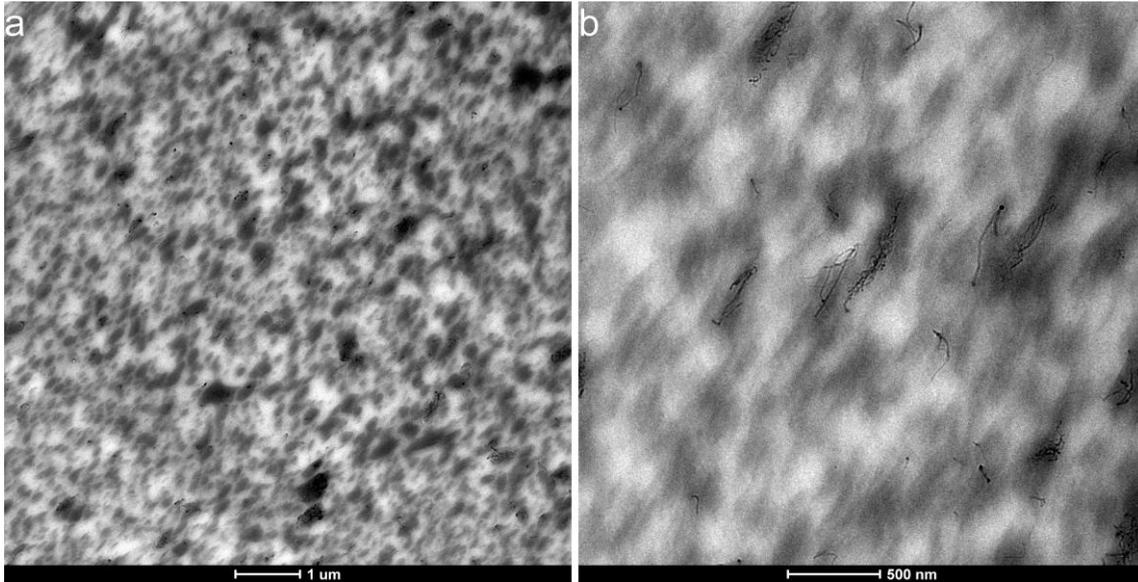


Figura 9.10. Micrográficas TEM del sistema PLA/PCL/CNT obtenidas a a) 5000 y b) 14500 aumentos.

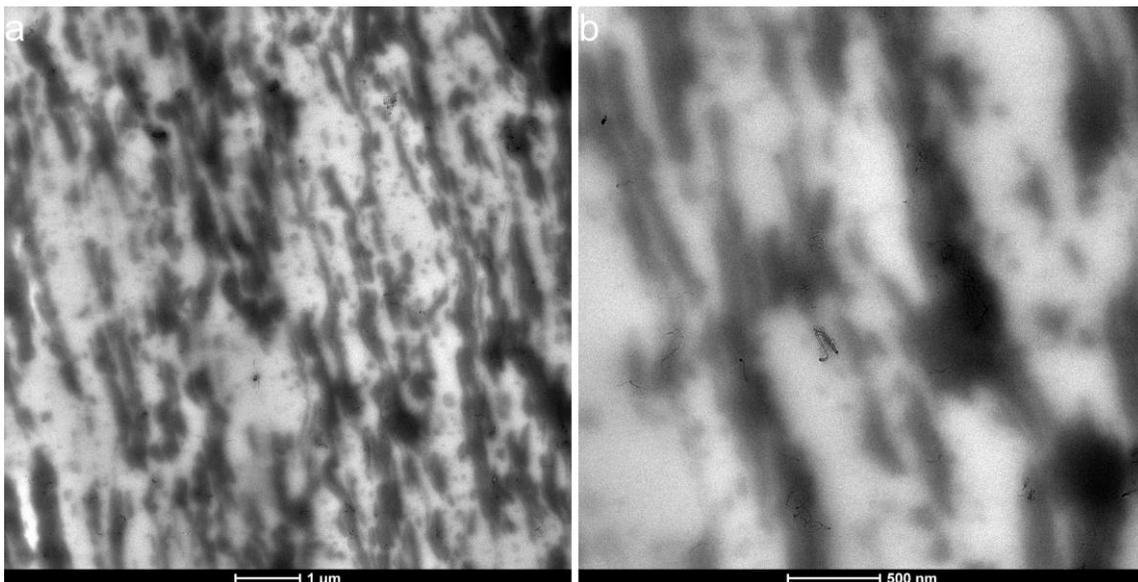


Figura 9.11. Micrográficas TEM del sistema PLA/PCL/CNT/IL obtenidas a a) 5000 y b) 14500 aumentos.

### **9.2.3. Propiedades mecánicas**

La Figura 9.12, Figura 9.13, Figura 9.14 y Figura 9.15 muestran, respectivamente, el módulo de Young, tensión de fluencia, deformación a rotura y resistencia al impacto de los nanocompuestos con IL y el PLA puro y nanocompuestos sin IL como referencia. La

Tabla 9.9 recoge todos estos valores junto con los correspondientes al resto de sistemas de referencia.

Con respecto al sistema PLA/CNT/IL, puede verse que la adición de IL no da lugar a cambios significativos en ninguna de las propiedades estudiadas respecto al sistema sin IL. Dada la mejora de la dispersión de los CNT en presencia del IL observada en el apartado anterior (morfología), podría haberse esperado un mejor comportamiento mecánico. De hecho, en bibliografía se han reportado aumentos de la deformación a rotura [45, 46] y de la tenacidad [46] al añadir ILs a nanocompuestos termoplástico/CNT. Además, debido al efecto contrapuesto entre la mejora de la dispersión y efecto plastificante, optimizando el contenido de IL es posible mejorar las propiedades tanto de baja como de alta deformación [45, 70]. Las concentraciones de CNT utilizadas en estos trabajos son de 1-2 % en peso con una relación IL:CNT de 1:1 a 5:1 [45, 46]. También se han observado aumentos de hasta un 29 % en la resistencia y de un 8,5 % en el módulo para un 0,1 % de CNT modificados en proporción IL:CNT 6:1; decreciendo la resistencia a concentraciones de CNT superiores [70]. Probablemente el contenido de IL empleado en el presente trabajo (2 % frente al 0,2 % de CNT, es decir, una relación IL:CNT de 10:1) sea demasiado elevado y el efecto plastificante de éste esté enmascarando el efecto que tendría sobre las propiedades mecánicas la mejor dispersión observada de los CNT.

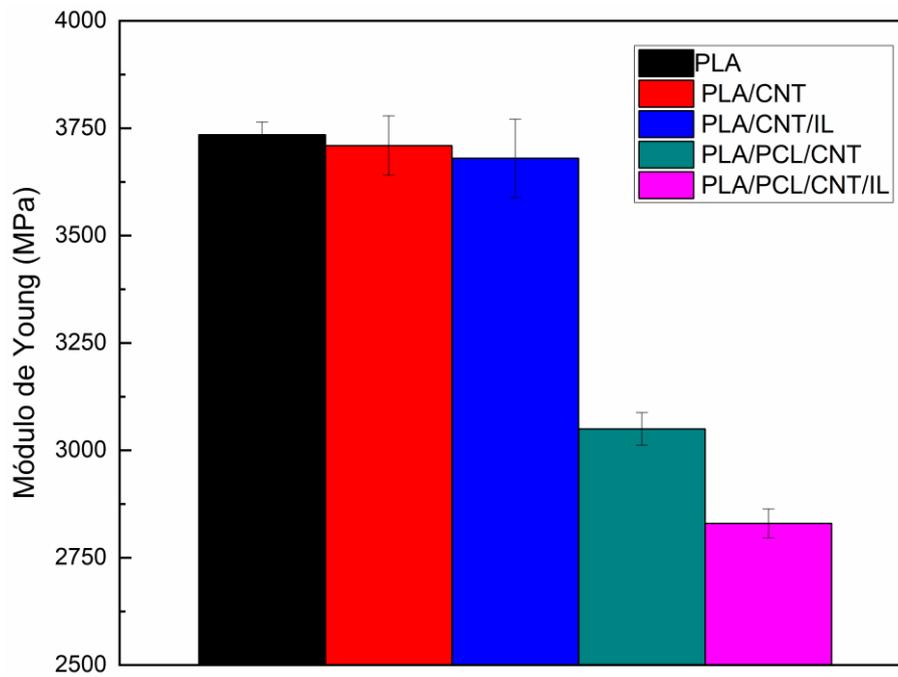


Figura 9.12. Módulo de Young para los sistemas objeto de estudio.

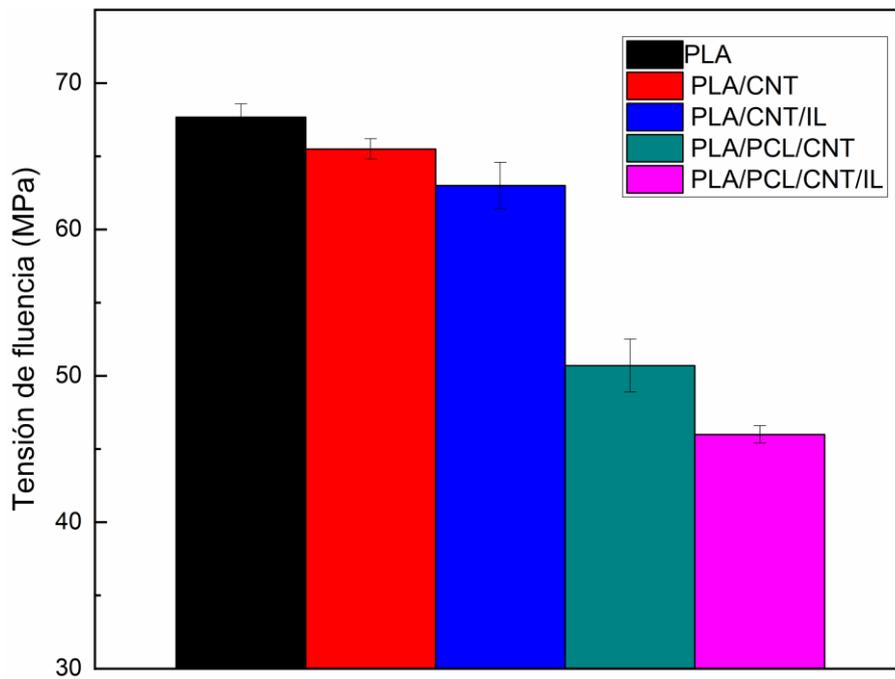


Figura 9.13. Tensión de fluencia para los sistemas objeto de estudio.

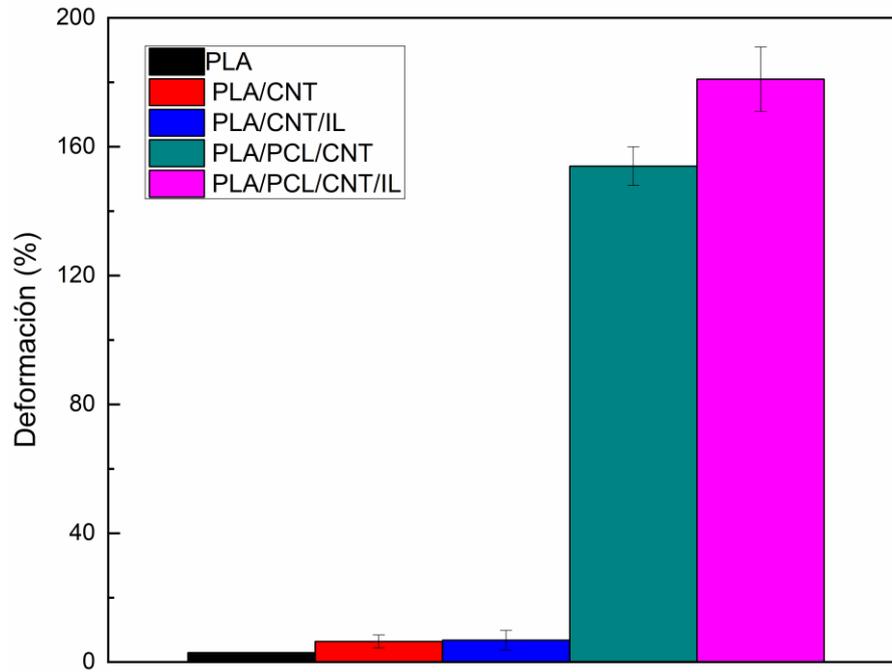


Figura 9.14. Deformación a rotura para los sistemas objeto de estudio.

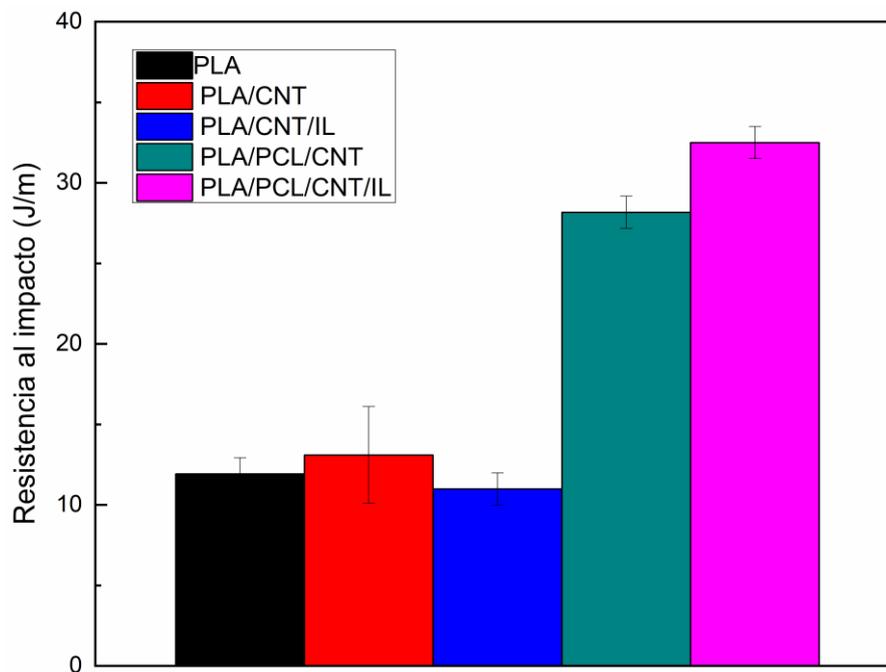


Figura 9.15. Resistencia al impacto para los sistemas objeto de estudio.

Tabla 9.9. Propiedades mecánicas.

	<b>Módulo (MPa)</b>	<b>Tensión de fluencia (Mpa)</b>	<b>Deformación (%)</b>	<b>Resistencia al impacto (J/m)</b>
<b>PLA</b>	3735 ± 30	67,7 ± 0,9	3,0 ± 0,1	12 ± 1
<b>PLA/CNT</b>	3710 ± 70	65,5 ± 0,7	6,4 ± 2,4	13 ± 3
<b>PLA/CNT/IL</b>	3680 ± 90	63,0 ± 1,6	6,8 ± 3,3	11 ± 1
<b>PLA/PCL</b>	2800 ± 90	46,8 ± 1,2	161 ± 12	32 ± 3
<b>PLA/PCL/IL</b>	2870 ± 10	53,3 ± 1,0	137 ± 20	39 ± 1
<b>PLA/PCL/CNT</b>	3050 ± 40	50,7 ± 1,8	154 ± 6	28 ± 1
<b>PLA/PCL/CNT/IL</b>	2830 ± 30	46,0 ± 0,6	181 ± 10	33 ± 1

Francis y Thomas [70] reportan que el aumento del módulo de Young y la resistencia en nanocompuestos polímero/CNT es función tanto de las interacciones interfaciales como de la disponibilidad del área interfacial total. Respecto a los ILs, los autores explican que los agregados disminuyen debido a la interacción  $\pi$ -catión, ya que mejoran las interacciones interfaciales entre el nanotubo y la matriz. Por lo tanto, a bajos contenidos de nanotubos, los ILs son capaces de exfoliar los CNT mientras que, a mayores concentraciones, la dispersión cambia de exfoliada a intercalada e interconectada debido al descenso de la distancia entre nanotubos. Por lo tanto, parece evidente que la relación CNT:IL así como el contenido de CNT es un factor clave para una transmisión de la carga a los CNT eficiente y por lo tanto, para la mejora de las propiedades.

Respecto a los sistemas con PCL, la adición del IL al sistema PLA/PCL/CNT provoca descensos y aumentos, respectivamente, de las propiedades de baja y alta deformación, si bien las diferencias son poco significativas. A la hora de justificar estos resultados, debe tenerse en cuenta, en primer lugar, que los CNT se encuentran localizados preferentemente en la fase dispersa de PCL, que es la fase flexible y que menos contribuye a sostener los esfuerzos aplicados durante el ensayo. Por tanto, una posible mejor dispersión de los CNT como consecuencia de la adición de IL es poco probable que

haya afectado a las propiedades mecánicas. Por otra parte, el posible efecto plastificante del IL en la matriz de PLA podría justificar este comportamiento, pero ya ha quedado demostrado en el sistema PLA puro con ILs, que el efecto sobre las propiedades mecánicas ha sido muy bajo. Por último, puede considerarse el cambio morfológico antes mencionado en el sistema PLA/PCL/CNT como consecuencia de la adición del IL. En cualquier caso, como ha quedado dicho en líneas anteriores, las diferencias observadas entre ambos sistemas apenas superan la desviación estándar de las propias medidas.

En un sistema PLA/EMA-GMA [64] se reporta que la adición de CNT modificados con IL no influyó significativamente en la resistencia, pero aumentó la deformación a rotura por el efecto plastificante causado por el IL. Por otra parte, en el sistema PLA/EVA/CNT, en comparación a los nanotubos sin modificar, los modificados con ILs no causaron variaciones significativas. Sin embargo, a altas concentraciones de IL las propiedades se vieron deterioradas debido a que el IL utilizado degradó el PLA, provocando reacciones de transesterificación.

#### **9.2.4. Propiedades eléctricas**

La Figura 9.16 muestra los valores de conductividad eléctrica de los nanocompuestos con y sin ILs. Como puede verse, la adición de IL provoca efectos contrarios sobre los sistemas PLA/CNT y PLA/PCL/CNT. En el primer caso, la presencia de líquido iónico convierte el sistema PLA/CNT, aislante, en semiconductor. Sin ninguna duda, esto se debe al efecto dispersante del IL sobre los CNT, que ya fue demostrado y comentado en el apartado de morfología, con la presencia de un menor número y tamaño de los agregados observados. Como se ha comentado durante toda la Tesis, una de las principales características de los líquidos iónicos es que actúan como agentes dispersantes de las nanocargas, reduciendo los valores de percolación [37, 50, 69] y aumentando los valores de conductividad [37, 44, 49, 50, 69].

Antes de analizar el efecto de la adición del IL sobre el sistema PLA/PCL/CNT, merece la pena detenerse primero en el propio sistema PLA/PCL/CNT sin ILs. Y es que, como

consecuencia de la adición de PCL, el sistema PLA/CNT pasa de ser aislante a ser semiconductor. Este comportamiento también ha sido recogido en bibliografía [367, 376], principalmente para morfologías co-continuas como las aquí descritas. Es necesario recordar que en las mezclas PLA/PCL, los CNT se han localizado preferentemente en la fase minoritaria, la PCL, aumentando por tanto su concentración efectiva. Puesto que esta fase, además, es, o se acerca bastante, a la co-continuidad, la transición a un material semiconductor está justificada. Como se ha comentado en la revisión bibliográfica, en literatura se reportan concentraciones de percolación tan bajas como de 0,025 % en peso [369] en muestras en las cuales los nanotubos se localizan en una de las fases de la morfología co-continua, lo que es conocido como “doble percolación” [369, 376].

Más complejo resulta, sin embargo, el análisis del comportamiento del sistema PLA/PCL/CNT tras la adición del IL. Como puede verse, tras la adición de IL, el material pasa de ser semiconductor a ser aislante. Respecto al sistema PLA/PCL/CNT sin IL, el único cambio que puede justificar este comportamiento es el cambio hacia una morfología más gruesa y menos continua, discutido en el apartado de morfología. De hecho, como se ha comentado, en el sistema PLA/PCL/CNT (con y sin IL), los CNT se encuentran localizados en la fase PCL minoritaria. Por tanto, parece que la “pérdida” de la continuidad en dicha fase, observada en el sistema con IL, es la causante de la rotura del camino conductor formado por los CNT, necesario para que un nanocompuesto polimérico ofrezca valores de conductividad eléctrica correspondientes a un material semiconductor. Resulta llamativo, aunque plenamente justificado, que la misma presencia del IL dé lugar a la transición aislante-semiconductor en el sistema PLA/CNT (debido al efecto dispersante del IL), pero haga perder la naturaleza semiconductor a al sistema PLA/PCL/CNT debido al cambio en la morfología de la fase dispersa, que es la que contiene los CNT.

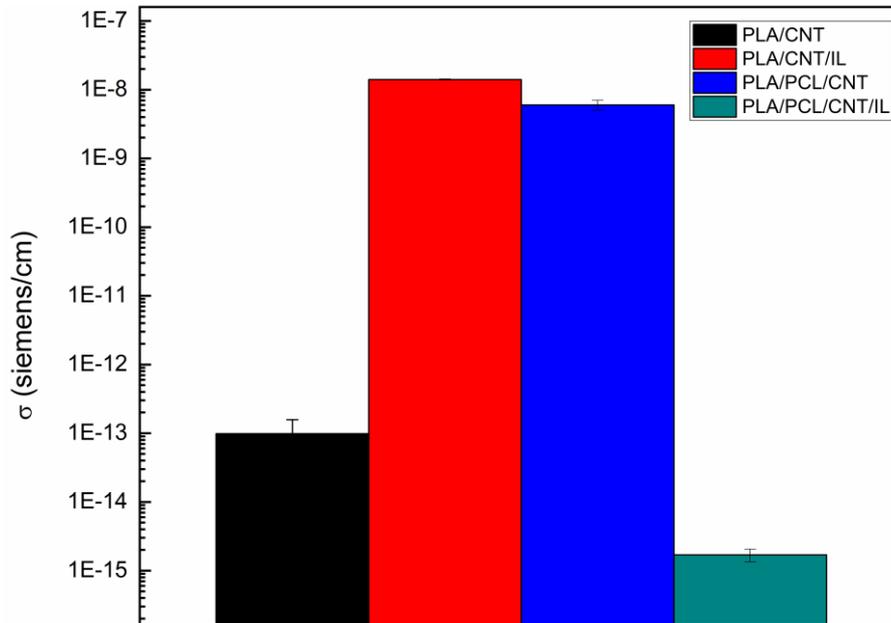


Figura 9.16. Conductividad eléctrica de los sistemas objeto de estudio.

### 9.3. Conclusiones

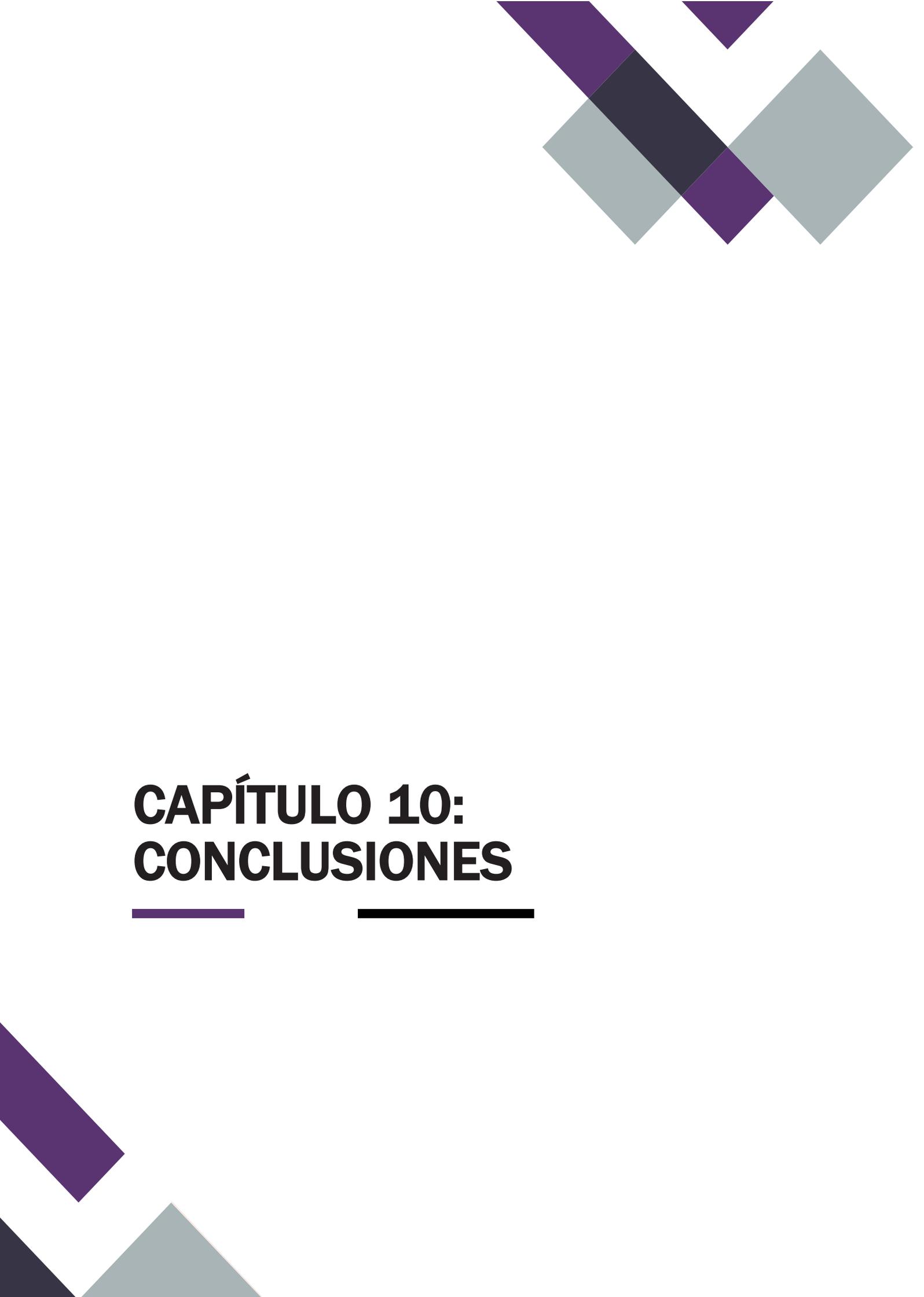
En este capítulo se ha estudiado el empleo de líquidos iónicos como agentes compatibilizantes en mezclas PLA/PCL y como agentes compatibilizantes y dispersantes en nanocompuestos PLA/PCL/CNT.

Se ha visto que, con los ILs y concentraciones estudiadas, no se da ningún efecto compatibilizante efectivo del sistema PLA/PCL, ya que ni la morfología ni las propiedades mecánicas sufren cambios significativos. Sin embargo, sí se han obtenido indicios de que los líquidos iónicos puedan estar actuando tanto como plastificantes como agentes nucleantes.

Respecto a la utilización de líquidos iónicos en nanocompuestos, su empleo en nanocompuestos PLA/CNT ha supuesto una mejora de la dispersión y una, consecuentemente, reducción de la percolación eléctrica.

En cuanto a los sistemas ternarios, PLA/PCL/CNT, la introducción de PCL al sistema PLA/CNT también ha conllevado la reducción de la percolación, así como, el aumento de las propiedades de alta deformación debido al carácter dúctil de la PCL. Sin embargo, la

introducción de IL al sistema PLA/PCL/CNT/IL ha supuesto un cambio de morfología, pasando de una estructura casi co-continua para el sistema PLA/PCL/CNT a una con fases de PCL de mayor tamaño y menos interconectas. Debido a la localización de los CNT en la fase PCL, este cambio morfológico ha supuesto la pérdida del carácter semiconductor del sistema. Además, la adición de IL a los sistemas PLA/PCL/CNT conlleva descensos en las propiedades de baja deformación y aumentos de las propiedades de alta deformación, los cuales pueden ser debidos tanto al efecto plastificante del IL como al cambio morfológico producido



# **CAPÍTULO 10: CONCLUSIONES**

---

---



## 10. CONCLUSIONES

Estos son las principales conclusiones que se pueden extraer de la presente Tesis doctoral:

1. Los ILs han demostrado ser candidatos alternativos como endurecedores de resinas epoxi para la obtención tanto de piezas sólidas (altas  $T_g$ s y densidades de entrecruzamiento y propiedades mecánicas comparables) como de adhesivos (resistencias a la adhesión similares o superiores). Además, suponen un avance hacia materiales más sostenibles dado su carácter no volátil y, aunque la concentración necesaria para alcanzar el valor óptimo de cada propiedad (mecánica o adhesiva) varía, que se requieren en cantidades muy inferiores a las estequiométricas.

2. La adición de PCL a la resina epoxi curada con ILs ha dado lugar a sistemas miscibles, independientemente del IL y del porcentaje de PCL empleado. Se han observado descensos en la  $T_g$  y densidad de entrecruzamiento, consecuencia del efecto plastificante de la PCL. Las propiedades mecánicas de baja deformación disminuyen y las de alta deformación aumentan con el porcentaje de PCL, pudiéndose obtener composiciones con un balance de propiedades de gran interés. Las propiedades adhesivas mejoran significativamente, tanto respecto a los sistemas sin PCL como respecto a los curados con agentes tradicionales, como consecuencia de la mejor tenacidad y/o menor densidad de entrecruzamiento.

3. La adición de nanotubos de carbono no afecta significativamente a las propiedades térmicas de las resinas epoxi curadas con ILs. Respecto a la nanoestructura, tanto los sistemas curados con IL-P-TMPP e IL-I-DCA como con el agente tradicional de referencia, muestran un grado de dispersión similar, mientras que las muestras curadas con IL-P-DCA muestran una mejor dispersión. Las propiedades mecánicas de baja deformación mejoran o no son afectadas significativamente por la adición de CNT, mientras que las propiedades de adhesión muestran incrementos de hasta un 30 % en alguno de los casos. Para todos los sistemas se ha conseguido semiconductividad a bajas concentraciones de CNT (0,05 %), llegando incluso a obtenerla a un 0,025 % de CNT para

el IL-P-DCA. Por lo tanto, en estos sistemas también se ha demostrado la aptitud de los ILs para sustituir a los agentes de curado tradicionales.

4. La adición de CNT a las mezclas epoxi/PCL curadas con ILs no modifica la miscibilidad de las mismas. La presencia de PCL, por el contrario, dificulta la dispersión de los CNT, en mayor o menor medida en función del IL empleado. Las propiedades mecánicas de baja deformación y la resistencia a la adhesión mejoran y las de alta deformación mejoran o, en el peor de los casos, se mantienen, respecto a los sistemas epoxi/IL o epoxi/PCL/IL de referencia. Por último, si bien es cierto que los valores de conductividad eléctrica descienden respecto al sistema sin PCL, los materiales siguen mostrando carácter semiconductor.

5. Los líquidos iónicos no ejercen el esperado efecto compatibilizante en las mezclas PLA/PCL, debido, probablemente, a la buena compatibilidad ya presente en el sistema inicial. Sin embargo, los ILs sí ejercen un efecto nucleante y un ligero efecto plastificante. Respecto al empleo de IL en nanocompuestos PLA/CNT, se ha visto que se mejora el nivel de dispersión y se reduce la concentración de percolación. Sin embargo, la introducción de IL en el sistema PLA/PCL/CNT provoca el efecto contrario, perdiendo el carácter semiconductor de la muestra PLA/PCL/CNT de partida. La causa más probable es el cambio morfológico observado en la mezcla PLA/PCL ya que las fases de PCL (en las que se localizan los CNT) presentan mayor tamaño y están menos interconectadas. Por último, la adición de IL al sistema PLA/PCL/CNT provoca descensos de las propiedades de baja deformación y aumentos de las propiedades de alta deformación, los cuales podrían estar relacionados tanto con el efecto plastificante de los ILs como con el cambio de morfología observado.



# **CAPÍTULO 11: BIBLIOGRAFÍA**

---

---



## 11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.D. Patel, J.M. Lee, Applications of ionic liquids, *Chem. Rec.*, 12(3), 329-355, **(2012)**.
- [2] J.P. Hallett, T. Welton, Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2, *Chem. Rev.*, 111(5), 3508-3576, **(2011)**.
- [3] T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, 99(8), 2071-2083, **(1999)**.
- [4] P. Lozano, Enzymes in neoteric solvents: from one-phase to multiphase systems, *Green Chem.*, 12(4), 555-569, **(2010)**.
- [5] P. Sun, D.W. Armstrong, Ionic liquids in analytical chemistry, *Anal. Chim. Acta*, 661(1), 1-16, **(2010)**.
- [6] J.K. Lee, M.J. Kim, Ionic liquid-coated enzyme for biocatalysis in organic solvent, *J. Org. Chem.*, 67(19), 6845-6847, **(2002)**.
- [7] Z.S. Qureshi, K.M. Deshmukh, B.M. Bhanage, Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis, *Clean Technol. Environ. Policy*, 16(8), 1487-1513, **(2014)**.
- [8] P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 39(21), 3772-3789, **(2000)**.
- [9] J.F. Wishart, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.*, 2(9), 956-961, **(2009)**.
- [10] M.M. Hossain, L. Aldous, Ionic liquids for lignin processing: dissolution, isolation, and conversion, *Aust. J. Chem.*, 65(11), 1465-1477, **(2012)**.
- [11] M. Watanabe, M.L. Thomas, S.G. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices, *Chem. Rev.*, 117(10), 7190-7239, **(2017)**.
- [12] D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, J.H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C.A. Angell, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.*, 7(1), 232-250, **(2014)**.
- [13] J.M. Lu, F. Yan, J. Texter, Advanced applications of ionic liquids in polymer science, *Prog. Polym. Sci.*, 34(5), 431-448, **(2009)**.
- [14] P.C. Marr, A.C. Marr, Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry, *Green Chem.*, 18(1), 105-128, **(2016)**.
- [15] B. Sasikumar, G. Arthanareeswaran, A.F. Ismail, Recent progress in ionic liquid membranes for gas separation, *J. Mol. Liq.*, 266, 330-341, **(2018)**.
- [16] D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Prog. Polym. Sci.*, 36(12), 1629-1648, **(2011)**.
- [17] B.G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gerard, Synthesis and characterization of epoxy/MCDEA networks modified with imidazolium-based ionic liquids, *Macromol. Mater. Eng.*, 296(9), 826-834, **(2011)**.

- [18] B.G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gerard, Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids, *Polymer*, 53(1), 60-66, **(2012)**.
- [19] B.G. Soares, A.A. Silva, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gerard, New epoxy/Jeffamine networks modified with ionic liquids, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131(3), 39834, **(2014)**.
- [20] H. Maka, T. Szychaj, M. Zenker, High performance epoxy composites cured with ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.*, 31, 192-198, **(2015)**.
- [21] H. Maka, T. Szychaj, W. Sikorski, Deep eutectic ionic liquids as epoxy resin curing agents, *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, 19(8), 682-692, **(2014)**.
- [22] H. Maka, T. Szychaj, Epoxy resin crosslinked with conventional and deep eutectic ionic liquids, *Polimery*, 57(6), 456-462, **(2012)**.
- [23] H. Maka, T. Szychaj, R. Pilawka, Epoxy resin/ionic liquid systems: The influence of imidazolium cation size and anion type on reactivity and thermomechanical properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(14), 5197-5206, **(2012)**.
- [24] K. Kowalczyk, T. Szychaj, Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins, *Polimery*, 48(11-12), 833-835, **(2003)**.
- [25] M.A.M. Rahmathullah, A. Jeyarajasingam, B. Merritt, M. VanLandingham, S.H. McKnight, G.R. Palmese, Room temperature ionic liquids as thermally latent initiators for polymerization of epoxy resins, *Macromolecules*, 42(9), 3219-3221, **(2009)**.
- [26] Y. Yin, M.H. Liu, W. Wei, C.M. Zheng, J. Gao, W.X. Zhang, C.B. Zheng, P.Y. Deng, Y. Xing, DGEBA/imidazolium ionic liquid systems: the influence of anions on the reactivity and properties of epoxy systems, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 32(10), 1114-1127, **(2018)**.
- [27] A.A. Silva, S. Livi, D.B. Netto, B.G. Soares, J. Duchet, J.F. Gerard, New epoxy systems based on ionic liquid, *Polymer*, 54(8), 2123-2129, **(2013)**.
- [28] T.K.L. Nguyen, S. Livi, S. Pruvost, B.G. Soares, J. Duchet-Rumeau, Ionic liquids as reactive additives for the preparation and modification of epoxy networks, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 52(24), 3463-3471, **(2014)**.
- [29] S. Livi, A.A. Silva, Y. Thimont, T.K.L. Nguyen, B.G. Soares, J.F. Gerard, J. Duchet-Rumeau, Nanostructured thermosets from ionic liquid building block-epoxy prepolymer mixtures, *RSC Adv.*, 4(53), 28099-28106, **(2014)**.
- [30] T.K.L. Nguyen, S. Livi, B.G. Soares, S. Pruvost, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gerard, Ionic liquids: a new route for the design of epoxy networks, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4(2), 481-490, **(2016)**.
- [31] M. Leclere, S. Livi, M. Marechal, L. Picard, J. Duchet-Rumeau, The properties of new epoxy networks swollen with ionic liquids, *RSC Adv.*, 6(61), 56193-56204, **(2016)**.
- [32] F.C. Binks, G. Cavalli, M. Henningsen, B.J. Howlin, I. Hamerton, Investigating the mechanism through which ionic liquids initiate the polymerisation of epoxy resins, *Polymer*, 139, 163-176, **(2018)**.
- [33] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes, *Science*, 300(5628), 2072-2074, **(2003)**.

- [34] H.B. Kim, J.S. Choi, S.T. Lim, H.J. Choi, H.S. Kim, Preparation and nanoscopic internal structure of single-walled carbon nanotube-ionic liquid gel, *Synth. Met.*, 154(1-3), 189-192, **(2005)**.
- [35] J.Y. Wang, H.B. Chu, Y. Li, Why single-walled carbon nanotubes can be dispersed in imidazolium-based ionic liquids, *ACS Nano*, 2(12), 2540-2546, **(2008)**.
- [36] S. Bose, A.R. Bhattacharyya, R.A. Khare, A.R. Kulkarni, T. Umasankar Patro, P. Sivaraman, Tuning the dispersion of multiwall carbon nanotubes in co-continuous polymer blends: a generic approach, *Nanotechnology*, 19(33), 335704, **(2008)**.
- [37] J.P. Soares Da Silva, B.G. Soares, S. Livi, G.M.O. Barra, Phosphonium-based ionic liquid as dispersing agent for MWCNT in melt-mixing polystyrene blends: rheology, electrical properties and EMI shielding effectiveness, *Mater. Chem. Phys.*, 189, 162-168, **(2017)**.
- [38] B.G. Soares, Ionic liquid: a smart approach for developing conducting polymer composites A review, *J. Mol. Liq.*, 262, 8-18, **(2018)**.
- [39] H. Maka, T. Szychaj, R. Pilawka, Epoxy resin/phosphonium ionic liquid/carbon nanofiller systems: chemorheology and properties, *Express Polym. Lett.*, 8(10), 723-732, **(2014)**.
- [40] D.F. Santos, A.P.A. Carvalho, B.G. Soares, Phosphonium-based ionic liquid as crosslinker/dispersing agent for epoxy/carbon nanotube nanocomposites: electrical and dynamic mechanical properties, *J. Mater. Sci.*, 55(5), 2077-2089, **(2020)**.
- [41] B.G. Soares, N. Riany, A.A. Silva, G.M.O. Barra, S. Livi, Dual-role of phosphonium-based ionic liquid in epoxy/MWCNT systems: electric, rheological behavior and electromagnetic interference shielding effectiveness, *Eur. Polym. J.*, 84, 77-88, **(2016)**.
- [42] A. Ahmad, H. Mahmood, N. Mansor, T. Iqbal, M. Moniruzzaman, Ionic liquid assisted polyetheretherketone-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites: an environmentally friendly approach, *J. Appl. Polym. Sci.*, 138(14), 138:e50159, **(2021)**.
- [43] A. Mandal, A.K. Nandi, Ionic liquid integrated multiwalled carbon nanotube in a poly(vinylidene fluoride) matrix: formation of a piezoelectric beta-polymorph with significant reinforcement and conductivity improvement, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(3), 747-760, **(2013)**.
- [44] C. Xing, L. Zhao, J. You, W. Dong, X. Cao, Y. Li, Impact of ionic liquid-modified multiwalled carbon nanotubes on the crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride), *J. Phys. Chem. B*, 116(28), 8312-8320, **(2012)**.
- [45] M. Sharma, S. Sharma, J. Abraham, S. Thomas, G. Madras, S. Bose, Flexible EMI shielding materials derived by melt blending PVDF and ionic liquid modified MWNTs, *Mater. Res. Express*, 1(3), 035003, **(2014)**.
- [46] K. Ke, P. Poetschke, S. Gao, B. Voit, An ionic liquid as interface linker for tuning piezoresistive sensitivity and toughness in poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(6), 5437-5446, **(2017)**.

- [47] A. Bahader, H. Gui, Y. Li, P. Xu, Y. Ding, Crystallization kinetics of PVDF filled with multi wall carbon nanotubes modified by amphiphilic ionic liquid, *Macromol. Res.*, 23(3), 273-283, **(2015)**.
- [48] G.-X. Chen, S. Zhang, Z. Zhou, Q. Li, Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) composites based on Bucky gels of carbon nanotubes with ionic liquids, *Polym. Composite.*, 36(1), 94-101, **(2015)**.
- [49] D. Steinhauser, K. Subramaniam, A. Das, G. Heinrich, M. Kluepel, Influence of ionic liquids on the dielectric relaxation behavior of CNT based elastomer nanocomposites, *Express Polym. Lett.*, 6(11), 927-936, **(2012)**.
- [50] L. Zhao, Y. Li, X. Cao, J. You, W. Dong, Multifunctional role of an ionic liquid in melt-blended poly(methyl methacrylate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Nanotechnology*, 23(25), 255702, **(2012)**.
- [51] F.J. Carrión, C. Espejo, J. Sanes, M.D. Bermúdez, Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics, *Compos. Sci. Technol.*, 70(15), 2160-2167, **(2010)**.
- [52] S. Bellayer, J.W. Gilman, N. Eidelman, S. Bourbigot, X. Flambard, D.M. Fox, H.C. De Long, P.C. Trulove, Preparation of homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotube/polystyrene nanocomposites via melt extrusion using trialkyl imidazolium compatibilizer, *Adv. Funct. Mater.*, 15(6), 910-916, **(2005)**.
- [53] D. Wei, J.K. Baral, R. Osterbacka, A. Ivaska, Memory effect in an ionic liquid matrix containing single-walled carbon nanotubes and polystyrene, *Nanotechnology*, 19(5), 055203, **(2008)**.
- [54] C. Espejo, F.J. Carrión-Vilches, M.D. Bermúdez, Viscoelastic properties and long-term stability of polystyrene-carbon nanotube nanocomposites. Effect of the nature of the carbon nanotubes and modification by ionic liquid, *Polym. Degrad. Stab.*, 103, 42-48, **(2014)**.
- [55] M.D. Bermúdez, F.J. Carrión, C. Espejo, E. Martínez-López, J. Sanes, Abrasive wear under multiscratching of polystyrene+single-walled carbon nanotube nanocomposites. Effect of sliding direction and modification by ionic liquid, *Appl. Surf. Sci.*, 257(21), 9073-9081, **(2011)**.
- [56] C. Espejo, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez, Scratch resistance of new polystyrene nanocomposites with ionic liquid-modified multi-walled carbon nanotubes, *Tribol. Lett.*, 52(2), 271-285, **(2013)**.
- [57] P. Xu, H. Gui, Y. Hu, A. Bahader, Y. Ding, Dielectric properties of polypropylene-based nanocomposites with ionic liquid-functionalized multiwalled carbon nanotubes, *J. Electron. Mater.*, 43(7), 2754-2758, **(2014)**.
- [58] J.P. Soares da Silva, B.G. Soares, A.A. Silva, S. Livi, Double percolation of melt-mixed PS/PBAT blends loaded with carbon nanotube: effect of molding temperature and the non-covalent functionalization of the filler by ionic liquid, *Front. Mater.*, 6, article 191, **(2019)**.

- [59] E.C. Lopes Pereira, B.G. Soares, A.A. Silva, J.M. Farias da Silva, G.M.O. Barra, S. Livi, Conductive heterogeneous blend composites of PP/PA12 filled with ionic liquids treated-CNT, *Polym. Test.*, 74, 187-195, (2019).
- [60] B.G. Soares, E. Cordeiro, J. Maia, E.C.L. Pereira, A.A. Silva, The effect of the noncovalent functionalization of CNT by ionic liquid on electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of semi-biodegradable polypropylene/poly(lactic acid) composites, *Polym. Composite.*, 41(1), 82-93, (2020).
- [61] G.P. Kar, S. Biswas, R. Rohini, S. Bose, Tailoring the dispersion of multiwall carbon nanotubes in co-continuous PVDF/ABS blends to design materials with enhanced electromagnetic interference shielding, *J. Mater. Chem. A*, 3(15), 7974-7985, (2015).
- [62] C. Xing, Y. Wang, X. Huang, Y. Li, J. Li, Poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with simultaneous organic nanodomains and inorganic nanoparticles, *Macromolecules*, 49(3), 1026-1035, (2016).
- [63] F.J. Carrión, J. Sanes, M.-D. Bermúdez, A. Arribas, New single-walled carbon nanotubes–ionic liquid lubricant. Application to polycarbonate–stainless steel sliding contact, *Tribol. Lett.*, 41(1), 199-207, (2011).
- [64] P. Wang, Y.Y. Zhou, X.H. Hu, F. Wang, J.L. Chen, P. Xu, Y.S. Ding, Improved mechanical and dielectric properties of PLA/EMA-GMA nanocomposites based on ionic liquids and MWCNTs, *Compos. Sci. Technol.*, 200, 108347, (2020).
- [65] E.C.L. Pereira, M. da Silva, K. Pontes, B.G. Soares, Influence of protonic ionic liquid on the dispersion of carbon nanotube in PLA/EVA blends and blend compatibilization, *Front. Mater.*, 6, article 334, (2019).
- [66] A. Mandal, A.K. Nandi, Ionic liquid integrated multiwalled carbon nanotube in a poly(vinylidene fluoride) matrix: formation of a piezoelectric  $\beta$ -polymorph with significant reinforcement and conductivity improvement, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(3), 747-760, (2013).
- [67] Y. Chen, J. Tao, L. Deng, L. Li, J. Li, Y. Yang, N.M. Khashab, Polyetherimide/bucky gels nanocomposites with superior conductivity and thermal stability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(15), 7478-7484, (2013).
- [68] M. Qiu, B. Zhang, H. Wu, L. Cao, X. He, Y. Li, J. Li, M. Xu, Z. Jiang, Preparation of anion exchange membrane with enhanced conductivity and alkaline stability by incorporating ionic liquid modified carbon nanotubes, *J. Membrane Sci.*, 573, 1-10, (2019).
- [69] B.G. Soares, L.F. Calheiros, A.A. Silva, T. Indrusiak, G.M.O. Barra, S. Livi, Conducting melt blending of polystyrene and EVA copolymer with carbon nanotube assisted by phosphonium-based ionic liquid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135(24), 45564, (2018).
- [70] E. Francis, S. Thomas, Chapter 6 - Morphology-correlated mechanical properties of ionic liquid-modified multiwalled carbon nanotubes/poly(vinyl chloride) nanocomposites, in: *Fundamentals and Properties of Multifunctional Nanomaterials*, S. Thomas, N. Kalarikkal, A.R. Abraham (Eds.), Elsevier, 2021, pp. 119-142.
- [71] B.-K. Chen, T.-Y. Wu, Y.-M. Chang, A.F. Chen, Ductile polylactic acid prepared with ionic liquids, *Chem. Eng. J.*, 215, 886-893, (2013).

- [72] K. Park, J.U. Ha, M. Xanthos, Ionic liquids as plasticizers/lubricants for polylactic acid, *Polym. Eng. Sci.*, 50(6), 1105-1110, **(2010)**.
- [73] M. Rahman, C.S. Brazel, Ionic liquids: new generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride), *Polym. Degrad. Stab.*, 91(12), 3371-3382, **(2006)**.
- [74] M.P. Scott, C.S. Brazel, M.G. Benton, J.W. Mays, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Application of ionic liquids as plasticizers for poly(methyl methacrylate), *Chem. Commun.*, 1370-1371, **(2002)**.
- [75] M.P. Scott, M. Rahman, C.S. Brazel, Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA, *Eur. Polym. J.*, 39(10), 1947-1953, **(2003)**.
- [76] S.Y. Choi, H. Rodriguez, A. Mirjafari, D.F. Gilpin, S. McGrath, K.R. Malcolm, M.M. Tunney, R.D. Rogers, T. McNally, Dual functional ionic liquids as plasticisers and antimicrobial agents for medical polymers, *Green Chem.*, 13(6), 1527-1535, **(2011)**.
- [77] K. Park, M. Xanthos, Ionic liquids as additives for thermoplastics, **(2007)**.
- [78] M. Yousfi, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, Ionic liquids: a new way for the compatibilization of thermoplastic blends, *Chem. Eng. J.*, 255, 513-524, **(2014)**.
- [79] L.C. Lins, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gerard, Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA), *RSC Adv.*, 5(73), 59082-59092, **(2015)**.
- [80] B. Megevand, S. Pruvost, L.C. Lins, S. Livi, J.-F. Gerard, J. Duchet-Rumeau, Probing nanomechanical properties with AFM to understand the structure and behavior of polymer blends compatibilized with ionic liquids, *RSC Adv.*, 6(98), 96421-96430, **(2016)**.
- [81] E.C.L. Pereira, J.M.F. da Silva, R.B. Jesus, B.G. Soares, S. Livi, Bronsted acidic ionic liquids: New transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends, *Eur. Polym. J.*, 97, 104-111, **(2017)**.
- [82] E. Leroy, P. Jacquet, G. Coativy, A.L. Reguerre, D. Lourdin, Compatibilization of starch-zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer, *Carbohydr. Polym.*, 89(3), 955-963, **(2012)**.
- [83] M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, J. Crepin-Leblond, M. Greenhill-Hooper, J. Duchet-Rumeau, Ionic compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using an ionic liquids/nanotalc filler combination: morphology, thermal and mechanical properties, *RSC Adv.*, 5(57), 46197-46205, **(2015)**.
- [84] C. Verma, L.O. Olasunkanmi, E.D. Akpan, M.A. Quraishi, O. Dagdag, M. El Gouri, E.-S.M. Sherif, E.E. Ebenso, Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: a review, *Reactive and Functional Polymers*, 156, 104741, **(2020)**.
- [85] A. Kausar, Performance of corrosion protective epoxy blend-based nanocomposite coatings: a review, *Polym-Plast. Tech. Mater.*, 59(6), 658-673, **(2020)**.
- [86] Z. Ahmadi, Nanostructured epoxy adhesives: a review, *Prog. Org. Coat.*, 135, 449-453, **(2019)**.
- [87] S. Maggiore, M.D. Banea, P. Stagnaro, G. Luciano, A review of structural adhesive joints in hybrid joining processes, *Polymers*, 13(22), 3961, **(2021)**.

- [88] R. Wazalwar, M. Sahu, A.M. Raichur, Mechanical properties of aerospace epoxy composites reinforced with 2D nano-fillers: current status and road to industrialization, *Nanoscale Advances*, 3(10), 2741-2776, (2021).
- [89] M. Dong, H. Zhang, L. Tzounis, G. Santagiuliana, E. Bilotti, D.G. Papageorgiou, Multifunctional epoxy nanocomposites reinforced by two-dimensional materials: a review, *Carbon*, 185, 57-81, (2021).
- [90] H. Maka, T. Szychaj, K. Kowalczyk, Imidazolium and deep eutectic ionic liquids as epoxy resin crosslinkers and graphite nanoplatelets dispersants, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131(12), 40401, (2014).
- [91] L.C.O. da Silva, B.G. Soares, New all solid-state polymer electrolyte based on epoxy resin and ionic liquid for high temperature applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135(9), 45838, (2018).
- [92] F.C. Binks, G. Cavalli, M. Henningsen, B.J. Howlin, I. Hamerton, Examining the effects of storage on the initiation behaviour of ionic liquids towards the cure of epoxy resins, *React. Funct. Polym.*, 133, 9-20, (2018).
- [93] F.C. Binks, G. Cavalli, M. Henningsen, B.J. Howlin, I. Hamerton, Examining the kinetics of the thermal polymerisation behaviour of epoxy resins initiated with a series of 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *Thermochim. Acta*, 663, 19-26, (2018).
- [94] F.C. Binks, G. Cavalli, M. Henningsen, B.J. Howlin, I. Hamerton, Examining the nature of network formation during epoxy polymerisation initiated with ionic liquids, *Polymer*, 150, 318-325, (2018).
- [95] B.G. Soares, A.A. Silva, J. Pereira, S. Livi, Preparation of epoxy/Jeffamine networks modified with phosphonium based ionic liquids, *Macromol. Mater. Eng.*, 300(3), 312-319, (2015).
- [96] T.K.L. Nguyen, B.G. Soares, J. Duchet-Rumeau, S. Livi, Dual functions of ILs in the core-shell particle reinforced epoxy networks: curing agent vs dispersion aids, *Compos. Sci. Technol.*, 140, 30-38, (2017).
- [97] R. Sonnier, L. Dumazert, S. Livi, T.K.L. Nguyen, J. Duchet-Rumeau, H. Vahabi, P. Laheurte, Flame retardancy of phosphorus-containing ionic liquid based epoxy networks, *Polym. Degrad. Stab.*, 134, 186-193, (2016).
- [98] C. Maton, N. De Vos, C.V. Stevens, Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools, *Chem. Soc. Rev.*, 42(13), 5963-5977, (2013).
- [99] Y.Y. Cao, T.C. Mu, Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(20), 8651-8664, (2014).
- [100] A. Farkas, P.F. Strohm, Imidazole catalysis in curing of epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12(1), 159-168, (1968).
- [101] J.M. Barton, P.M. Shepherd, Curing reaction of an epoxide resin with 2-ethyl-4-methylimidazole, a calorimetric study of kinetics of formation of epoxide-imidazole adducts, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 176(4), 919-930, (1975).

- [102] F. Ricciardi, W.A. Romanchick, M.M. Joullie, Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy-resins, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 21(5), 1475-1490, **(1983)**.
- [103] V. Jisova, Curing mechanism of epoxides by imidazoles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34(7), 2547-2558, **(1987)**.
- [104] Y.R. Ham, S.H. Kim, Y.J. Shin, D.H. Lee, M. Yang, J.H. Min, J.S. Shin, A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16(4), 556-559, **(2010)**.
- [105] S.D. Chambreau, J.A. Boatz, G.L. Vaghjiani, C. Koh, O. Kostko, A. Golan, S.R. Leone, Thermal decomposition mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid, *J. Phys. Chem. A*, 116(24), 5867-5876, **(2012)**.
- [106] J.T. Wan, C. Li, Z.Y. Bu, C.J. Xu, B.G. Li, H. Fan, A comparative study of epoxy resin cured with a linear diamine and a branched polyamine, *Chem. Eng. J.*, 188, 160-172, **(2012)**.
- [107] K. Matsumoto, T. Endo, Confinement of ionic liquid by networked polymers based on multifunctional epoxy resins, *Macromolecules*, 41(19), 6981-6986, **(2008)**.
- [108] D. Ratna, A.K. Banthia, Rubber toughened epoxy, *Macromol. Res.*, 12(1), 11-21, **(2004)**.
- [109] D. Ratna, A.K. Banthia, Toughened epoxy adhesive modified with acrylate based liquid rubber, *Polym. Int.*, 49(3), 281-287, **(2000)**.
- [110] J.S. Jayan, A. Saritha, K. Joseph, Innovative materials of this era for toughening the epoxy matrix: a review, *Polym. Composite.*, 39, E1959-E1986, **(2018)**.
- [111] Y. Chen, L.T. Yang, J.H. Wu, L.J. Ma, D.E. Finlow, S.Q. Lin, K.M. Song, Thermal and mechanical properties of epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113(2), 939-945, **(2013)**.
- [112] D. Ratna, Mechanical properties and morphology of epoxidized soybean-oil-modified epoxy resin, *Polym. Int.*, 50(2), 179-184, **(2001)**.
- [113] S.J. Park, F.L. Jin, J.R. Lee, Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 374(1-2), 109-114, **(2004)**.
- [114] N.R. Paluvai, S. Mohanty, S.K. Nayak, Fabrication and evaluation of acrylated epoxidized castor oil-toughened diglycidyl ether of bisphenol A nanocomposites, *Can. J. Chem. Eng.*, 93(12), 2107-2116, **(2015)**.
- [115] S.J. Park, F.L. Jin, J.R. Lee, Effect of biodegradable epoxidized castor oil on physicochemical and mechanical properties of epoxy resins, *Macromol. Chem. Phys.*, 205(15), 2048-2054, **(2004)**.
- [116] J.C. Hedrick, N.M. Patel, J.E. McGrath, Toughening of epoxy-resin networks with functionalized engineering thermoplastics, *Adv. Chem. Ser.*, (233), 293-304, **(1993)**.
- [117] J. Parameswaranpillai, S.K. Sidhardhan, S. Jose, N. Hameed, N.V. Salim, S. Siengchin, J. Pionteck, A. Magueresse, Y. Grohens, Miscibility, phase morphology, thermomechanical, viscoelastic and surface properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone) modified

- epoxy systems: effect of curing agents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55(38), 10055-10064, **(2016)**.
- [118] X. Luo, X.-F. Liu, X.-M. Ding, L. Chen, S.-C. Chen, Y.-Z. Wang, Effects of curing temperature on the structure and properties of epoxy resin-poly( $\epsilon$ -caprolactam) blends, *Polymer*, 228, 123940, **(2021)**.
- [119] R.S. Raghava, Development and characterization of thermosetting thermoplastic polymer blends for applications in damage-tolerant composites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 26(1), 65-81, **(1988)**.
- [120] R.S. Raghava, Role of matrix-particle interface adhesion on fracture-toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 25(5), 1017-1031, **(1987)**.
- [121] C.B. Bucknall, I.K. Partridge, Phase-separation in cross-linked resins containing polymeric modifiers, *Polym. Eng. Sci.*, 26(1), 54-62, **(1986)**.
- [122] J.L. Chen, F.C. Chang, Temperature-dependent phase behavior in poly( $\epsilon$ -caprolactone)-epoxy blends, *Polymer*, 42(5), 2193-2199, **(2001)**.
- [123] P.M. Remiro, C. Marieta, C. Riccardi, I. Mondragon, Influence of curing conditions on the morphologies of a PMMA-modified epoxy matrix, *Polymer*, 42(25), 9909-9914, **(2001)**.
- [124] J. Cui, W.J. Chen, Z.C. Zhang, S.J. Li, Studies on the phase separation of polyetherimide-modified epoxy resin .1. Effect of curing rate on the phase structure, *Macromol. Chem. Phys.*, 198(6), 1865-1872, **(1997)**.
- [125] J. Cui, Y.F. Yu, S.J. Li, Studies on the phase separation of polyetherimide-modified epoxy resin, 3 - Part 1 - Morphology development of the blend during curing, *Macromol. Chem. Phys.*, 199(8), 1645-1649, **(1998)**.
- [126] L.Q. Peng, J. Cui, S.J. Li, Studies on the phase separation of a polyetherimide-modified epoxy resin, 4(a) - Kinetic effect on the phase separation mechanism of a blend at different cure rates, *Macromol. Chem. Phys.*, 201(6), 699-704, **(2000)**.
- [127] C.B. Bucknall, A.H. Gilbert, Toughening tetrafunctional epoxy-resins using polyetherimide, *Polymer*, 30(2), 213-217, **(1989)**.
- [128] J. Cui, Y.F. Yu, W.J. Chen, S.J. Li, Studies on the phase separation of polyetherimide-modified epoxy resin .2. Effect of molecular weight of PEI on the structure formation, *Macromol. Chem. Phys.*, 198(10), 3267-3276, **(1997)**.
- [129] C.B. Bucknall, I.K. Partridge, Phase-separation in epoxy-resins containing polyethersulfone, *Polymer*, 24(5), 639-644, **(1983)**.
- [130] J. Cui, Y.F. Yu, S.J. Li, Studies on the phase separation of polyetherimide modified tetrafunctional epoxy resin. III. Morphology development of the blend during curing, *J. Sci. Macromol. Sci. Pure*, A35(4), 649-656, **(1998)**.
- [131] Y.F. Yu, J. Cui, W.J. Chen, S.J. Li, Studies on the phase separation of polyetherimide modified tetrafunctional epoxy resin. II. Effects of the molecular weight, *J. Sci. Macromol. Sci. Pure*, A35(1), 121-135, **(1998)**.

- [132] M. Naffakh, M. Dumon, J.F. Gerard, Study of a reactive epoxy-amine resin enabling in situ dissolution of thermoplastic films during resin transfer moulding for toughening composites, *Compos. Sci. Technol.*, 66(10), 1376-1384, **(2006)**.
- [133] C. Gauthier, A. Bonnet, R. Gaertner, H. Sautereau, Creep behaviour of polymer blends based on epoxy matrix and intractable high  $T_g$  thermoplastic, *Polym. Int.*, 53(5), 541-549, **(2004)**.
- [134] D.J. Hourston, J.M. Lane, The toughening of epoxy-resins with thermoplastics. 1. Trifunctional epoxy-resin polyetherimide blends, *Polymer*, 33(7), 1379-1383, **(1992)**.
- [135] X.-m. Xie, H. Yang, Phase structure control of epoxy/polysulfone blends — Effects of molecular weight of epoxy resins, *Mater. Design.*, 22(1), 7-9, **(2001)**.
- [136] I. Martinez, M.D. Martin, A. Eceiza, P. Oyanguren, I. Mondragon, Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. Relationships between curing conditions, morphology and ultimate behavior, *Polymer*, 41(3), 1027-1035, **(2000)**.
- [137] J.L. Hedrick, I. Yilgor, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics. 1. Phenolic hydroxyl terminated poly(aryl ether sulfone)-epoxy systems, *Polym. Bull.*, 13(3), 201-208, **(1985)**.
- [138] J.L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J.C. Hedrick, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics. 1. Synthesis, morphology, physical behavior and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulfone) modified epoxy networks, *Polymer*, 32(11), 2020-2032, **(1991)**.
- [139] D. Olmos, K. Bagdi, J. Mozco, B. Pukanszky, J. Gonzalez-Benito, Morphology and interphase formation in epoxy/PMMA/glass fiber composites: effect of the molecular weight of the PMMA, *J. Colloid Interface Sci.*, 360(1), 289-299, **(2011)**.
- [140] B. Das, D. Chakraborty, A.K. Hajra, S. Sinha, Epoxy poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks morphology, mechanical and thermal-properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53(11), 1491-1496, **(1994)**.
- [141] T. Iijima, A. Sugizaki, W. Fukuda, M. Tomoi, Modification of aromatic diamine-cured epoxy resins by poly(oxymethylene) or hybrid modifiers containing poly(oxymethylene), *Polym. Int.*, 44(2), 125-133, **(1997)**.
- [142] Q.P. Guo, X.S. Peng, Z.J. Wang, Phase-separation during crosslinking of epoxy-resin poly(ethylene oxide) blends, *Polym. Bull.*, 21(6), 593-598, **(1989)**.
- [143] Q.P. Guo, X.S. Peng, Z.J. Wang, The miscibility and morphology of epoxy resin poly(ethylene oxide) blends, *Polymer*, 32(1), 53-57, **(1991)**.
- [144] X.L. Luo, S.X. Zheng, N.B. Zhang, D.Z. Ma, Miscibility of epoxy-resins poly(ethylene oxide) blends cured with phthalic-anhydride, *Polymer*, 35(12), 2619-2623, **(1994)**.
- [145] M.C. Chen, D.J. Hourston, W.B. Sun, Miscibility and fracture-behavior of an epoxy-resin bisphenol-A polycarbonate blend, *Eur. Polym. J.*, 28(12), 1471-1475, **(1992)**.
- [146] V. Di Liello, E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, Toughening of highly crosslinked epoxy resins by reactive blending with bisphenol A polycarbonate. II. Yield and fracture behavior, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 32(3), 409-419, **(1994)**.

- [147] B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, A.C. Taylor, Toughness of syndiotactic polystyrene/epoxy polymer blends: microstructure and toughening mechanisms, *Polymer*, 46(18), 7352-7369, **(2005)**.
- [148] C.F. Korenberg, A.J. Kinloch, A.C. Taylor, J. Schut, Toughness of syndiotactic polystyrene (sPS)/epoxy blends, *J. Mater. Sci. Lett.*, 22(7), 507-512, **(2003)**.
- [149] M.J. Abad, L. Barral, J. Cano, J. Lopez, P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, Thermal decomposition behavior and the mechanical properties of an epoxy/cycloaliphatic amine resin with ABS, *Eur. Polym. J.*, 37(8), 1613-1623, **(2001)**.
- [150] J. Cano, A. Torres, M.J. Abad, L. Barral, F.J. Diez, J. Lopez, C. Ramirez, Characterization of an ABS-modified epoxy system, *Polym. Int.*, 51(11), 1268-1276, **(2002)**.
- [151] L. Barone, S. Carciotto, G. Cicala, A. Recca, Thermomechanical properties of epoxy/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Polym. Eng. Sci.*, 46(11), 1576-1582, **(2006)**.
- [152] J.N. Clark, J.H. Daly, A. Garton, Hydrogen-bonding in epoxy-resin poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29(11), 3381-3390, **(1984)**.
- [153] A. Cohades, E. Manfredi, C.J.G. Plummer, V. Michaud, Thermal mending in immiscible poly( $\epsilon$ -caprolactone)/epoxy blends, *Eur. Polym. J.*, 81, 114-128, **(2016)**.
- [154] S.K. Siddhamalli, Toughening of epoxy/polycaprolactone composites via reaction induced phase separation, *Polym. Composite.*, 21(5), 846-855, **(2000)**.
- [155] A. Noshay, L.M. Robeson, Epoxy/modifier block copolymers, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 12(3), 689-705, **(1974)**.
- [156] Q. Guo, C. Harrats, G. Groeninckx, H. Reynaers, M.H.J. Koch, Miscibility, crystallization and real-time small-angle X-ray scattering investigation of the semicrystalline morphology in thermosetting polymer blends, *Polymer*, 42(14), 6031-6041, **(2001)**.
- [157] J.L. Chen, H.M. Huang, M.S. Li, F.C. Chang, Transesterification in homogeneous poly( $\epsilon$ -caprolactone)-epoxy blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71(1), 75-82, **(1999)**.
- [158] Y. Ni, S.X. Zheng, Influence of intramolecular specific interactions on phase behavior of epoxy resin and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends cured with aromatic amines, *Polymer*, 46(15), 5828-5839, **(2005)**.
- [159] S. Zheng, H. Zheng, Q. Guo, Epoxy resin/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends cured with 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane. I. Miscibility and crystallization kinetics, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 41(10), 1085-1098, **(2003)**.
- [160] S. Zheng, Q. Guo, C.-M. Chan, Epoxy resin/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends cured with 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane. II. Studies by Fourier transform infrared and carbon-13 cross-polarization/magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 41(10), 1099-1111, **(2003)**.
- [161] A. Romo-Urbe, Dynamic mechanical thermal analysis of epoxy/thermoplastic blends, in: Handbook of epoxy blends, J. Parameswaranpillai, N. Hameed, J. Pionteck, E.M. Woo (Eds.), Springer International Publishing, **2017**, pp. 675-706.

- [162] R.J.J. Williams, B.A. Rozenberg, J.P. Pascault, Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers, *Polymer Analysis - Polymer Physics*, 128, 95-156, **(1997)**.
- [163] J.H. Hodgkin, G.P. Simon, R.J. Varley, Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review, *Polym. Adv. Technol.*, 9(1), 3-10, **(1998)**.
- [164] A.J. Kinloch, M.L. Yuen, S.D. Jenkins, Thermoplastic-toughened epoxy polymers, *J. Mater. Sci.*, 29(14), 3781-3790, **(1994)**.
- [165] R.D. Brooker, A.J. Kinloch, A.C. Taylor, The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers, *The Journal of Adhesion*, 86(7), 726-741, **(2010)**.
- [166] V. Diliello, E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, Toughening of highly cross-linked thermosetting resins by blending with thermoplastic polyether imide, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 213, 93-111, **(1993)**.
- [167] K. Mimura, H. Ito, H. Fujioka, Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins, *Polymer*, 41(12), 4451-4459, **(2000)**.
- [168] A.J. Mackinnon, S.D. Jenkins, P.T. McGrail, R.A. Pethrick, Cure and physical-properties of thermoplastic modified epoxy-resins based on polyethersulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58(13), 2345-2355, **(1995)**.
- [169] A.J. Mackinnon, S.D. Jenkins, P.T. McGrail, R.A. Pethrick, A dielectric, mechanical, rheological, and electron-microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy-resin, *Macromolecules*, 25(13), 3492-3499, **(1992)**.
- [170] D.J. Hourston, J.M. Lane, N.A. Macbeath, Toughening of epoxy-resins with thermoplastics. 2. Tetrafunctional epoxy-resins polyetherimide blends, *Polym. Int.*, 26(1), 17-21, **(1991)**.
- [171] B.G. Min, J.H. Hodgkin, Z.H. Stachurski, Reaction-mechanisms, microstructure, and fracture properties of thermoplastic polysulfone-modified epoxy-resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50(6), 1065-1073, **(1993)**.
- [172] M. Rutnakornpituk, Thermoplastic toughened epoxy networks and their toughening mechanisms in some systems, *Naresuan University Journal: Science and Technology (NUJST)*, 13(1), 73-83, **(2013)**.
- [173] B.G. Min, Z.H. Stachurski, J.H. Hodgkin, Microstructural effects and the toughening of thermoplastic modified epoxy-resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50(9), 1511-1518, **(1993)**.
- [174] S.J. Wu, T.K. Lin, S.S. Shyu, Cure behavior, morphology, and mechanical properties of the melt blends of epoxy with polyphenylene oxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75(1), 26-34, **(2000)**.
- [175] A. Murakami, D. Saunders, K. Ooishi, T. Yoshiki, M. Saitoo, O. Watanabe, M. Takezawa, Fracture-behavior of thermoplastic modified epoxy-resins, *J. Adhesion*, 39(4), 227-242, **(1992)**.
- [176] R.A. Pearson, Toughening epoxies using rigid thermoplastic particles – A review, *Adv. Chem. Ser.*, 233, 405-425, **(1993)**.

- [177] H. Kishi, K. Uesawa, S. Matsuda, A. Murakami, Adhesive strength and mechanisms of epoxy resins toughened with pre-formed thermoplastic polymer particles, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 19(15), 1277-1290, (2005).
- [178] L. Karthikeyan, T.M. Robert, D. Mathew, D.D. Suma, D. Thomas, Novel epoxy resin adhesives toughened by functionalized poly (ether ether ketone)s, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 106, 102816, (2021).
- [179] M. Ekrem, A. Avci, Effects of polyvinyl alcohol nanofiber mats on the adhesion strength and fracture toughness of epoxy adhesive joints, *Compos. Part B Eng.*, 138, 256-264, (2018).
- [180] G.G. Buonocore, L. Schiavo, I. Attianese, A. Borriello, Hyperbranched polymers as modifiers of epoxy adhesives, *Compos. Part B Eng.*, 53, 187-192, (2013).
- [181] D. Ratna, Modification of epoxy resins for improvement of adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 17(12), 1655-1668, (2003).
- [182] D. Ratna, A.K. Banthia, Epoxidized soybean oil toughened epoxy adhesive, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 14(1), 15-25, (2000).
- [183] D. Quan, N. Murphy, A. Ivankovic, Fracture behaviour of a rubber nano-modified structural epoxy adhesive: bond gap effects and fracture damage zone, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 77, 138-150, (2017).
- [184] D. Quan, N. Murphy, A. Ivankovic, Fracture behaviour of epoxy adhesive joints modified with core-shell rubber nanoparticles, *Eng. Fract. Mech.*, 182, 566-576, (2017).
- [185] F.L. Jin, S.J. Park, Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 478(1-2), 402-405, (2008).
- [186] H.Z. Zhou, H.Y. Liu, H.M. Zhou, Y. Zhang, X.P. Gao, Y.W. Mai, On adhesive properties of nano-silica/epoxy bonded single-lap joints, *Mater. Design.*, 95, 212-218, (2016).
- [187] D. Quan, D. Carolan, C. Rouge, N. Murphy, A. Ivankovic, Mechanical and fracture properties of epoxy adhesives modified with graphene nanoplatelets and rubber particles, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 81, 21-29, (2018).
- [188] D. Quan, D. Carolan, C. Rouge, N. Murphy, A. Lyankoyic, Carbon nanotubes and core-shell rubber nanoparticles modified structural epoxy adhesives, *J. Mater. Sci.*, 52(8), 4493-4508, (2017).
- [189] W.D. Bascom, R.L. Cottington, Effect of temperature on adhesive fracture behaviour of an elastomer epoxy resin, *J. Adhesion*, 7(4), 333-346, (1976).
- [190] P.S. Achary, P.B. Latha, R. Ramaswamy, Room temperature curing of CTBN-toughened epoxy adhesive with elevated-temperature service capability, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41(1-2), 151-162, (1990).
- [191] P.M. Remiro, M.M. Cortazar, M.E. Calahorra, M.M. Calafel, Miscibility and crystallization of an amine-cured epoxy resin modified with crystalline poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Macromol. Chem. Phys.*, 202(7), 1077-1088, (2001).

- [192] J.L. Chen, F.C. Chang, Phase separation process in poly( $\epsilon$ -caprolactone)-epoxy blends, *Macromolecules*, 32(16), 5348-5356, **(1999)**.
- [193] A. Arnebold, S. Wellmann, A. Hartwig, Partially crystalline epoxy networks with superior mechanical and adhesion properties, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 30(9), 960-971, **(2016)**.
- [194] H. Lutzen, T.M. Gesing, B.K. Kim, A. Hartwig, Novel cationically polymerized epoxy/poly( $\epsilon$ -caprolactone) polymers showing a shape memory effect, *Polymer*, 53(26), 6089-6095, **(2012)**.
- [195] A. Iregui, L. Irusta, L. Martin, A. Gonzalez, Analysis of the process parameters for obtaining a stable electrospun process in different composition epoxy/poly  $\epsilon$ -caprolactone blends with shape memory properties, *Polymers*, 11(3), 15, **(2019)**.
- [196] J. Zhang, C.H. Wang, H.T. Niu, A. Gestos, T. Lin, X.G. Wang, Thermally mendable epoxy resin strengthened with carbon nanofibres, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 55, 45-52, **(2013)**.
- [197] X.F. Luo, R.Q. Ou, D.E. Eberly, A. Singhal, W. Viratyporn, P.T. Mather, A thermoplastic/thermoset blend exhibiting thermal mending and reversible adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1(3), 612-620, **(2009)**.
- [198] X.F. Luo, K.E. Lauber, P.T. Mather, A thermally responsive, rigid, and reversible adhesive, *Polymer*, 51(5), 1169-1175, **(2010)**.
- [199] T.K.L. Nguyen, S. Livi, B.G. Soares, H. Benes, J.F. Geerard, J. Duchet-Rumeau, Toughening of epoxy/ionic liquid networks with thermoplastics based on Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5(1), 1153-1164, **(2017)**.
- [200] N. Halawani, R. Donato, H. Benes, J. Brus, L. Kobera, S. Pruvost, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gerard, S. Livi, Thermoset-thermoplastic-ionic liquid ternary hybrids as novel functional polymer materials, *Polymer*, 218, 123507, **(2021)**.
- [201] A. Krishnan, S. Shandilya, P. Gupta, B. H S, A review on applications of carbon nanotubes in automobiles, *IJMET*, 11, 204-210, **(2020)**.
- [202] L. Vertuccio, L. Guadagno, G. Spinelli, P. Lamberti, M. Zarrelli, S. Russo, G. Iannuzzo, Smart coatings of epoxy based CNTs designed to meet practical expectations in aeronautics, *Compos. Part B Eng.*, 147, 42-46, **(2018)**.
- [203] A. Bhat, S. Budholiya, S.A. Raj, M.T.H. Sultan, D. Hui, A.U.M. Shah, S.N.A. Safri, Review on nanocomposites based on aerospace applications, *Nanotechnology Reviews*, 10(1), 237-253, **(2021)**.
- [204] A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad, Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites, *Polym- Plast. Technol.*, 55(11), 1167-1191, **(2016)**.
- [205] M. Loos, J. Yang, I. Manas, D. Feke, Epoxy/carbon nanotube composites for wind turbine blades, Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings, 1, 541-546, **(2011)**.
- [206] E. Sancaktar, L. Bai, Electrically conductive epoxy adhesives, *Polymers*, 3(1), 427-466, **(2011)**.

- [207] I. Ahmad Mir, D. Kumar, Carbon nanotube-filled conductive adhesives for electronic applications, *Nanoscience Methods*, 1(1), 183-193, **(2012)**.
- [208] N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, P.C. Eklund, Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites, *Nano Lett.*, 6(6), 1141-1145, **(2006)**.
- [209] 13 - Polymers for aerospace structures, in: Introduction to Aerospace Materials, A.P. Mouritz (Ed.), Woodhead Publishing, **2012**, pp. 268-302.
- [210] P. Garg, B.P. Singh, G. Kumar, T. Gupta, I. Pandey, R.K. Seth, R.P. Tandon, R.B. Mathur, Effect of dispersion conditions on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes based epoxy resin composites, *J. Polym. Res.*, 18(6), 1397-1407, **(2011)**.
- [211] L.D. Cividanes, E.A.N. Simonetti, J.I.S. de Oliveira, A.A. Serra, J.C.D. Barboza, G.P. Thim, The sonication effect on CNT-epoxy composites finally clarified, *Polym. Composite.*, 38(9), 1964-1973, **(2017)**.
- [212] M.R. Saeb, F. Najafi, E. Bakhshandeh, H.A. Khonakdar, M. Mostafaiyan, F. Simon, C. Scheffler, E. Mader, Highly curable epoxy/MWCNTs nanocomposites: an effective approach to functionalization of carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.*, 259, 117-125, **(2015)**.
- [213] C. Schilde, M. Schlomann, A. Overbeck, S. Linke, A. Kwade, Thermal, mechanical and electrical properties of highly loaded CNT-epoxy composites - A model for the electric conductivity, *Compos. Sci. Technol.*, 117, 183-190, **(2015)**.
- [214] S.H. Zeng, M.X. Shen, S.N. Chen, L. Yang, F.L. Lu, Y.J. Xue, Mechanical and thermal properties of carbon nanotube- and graphene-glass fiber fabric-reinforced epoxy composites: a comparative study, *Text. Res. J.*, 89(12), 2353-2363, **(2019)**.
- [215] M.K. Shukla, K. Sharma, Effect of functionalized graphene/CNT ratio on the synergetic enhancement of mechanical and thermal properties of epoxy hybrid composite, *Mater. Res. Express*, 6(8), 085318, **(2019)**.
- [216] G. Gkikas, A.S. Paipetis, Optimisation and analysis of the reinforcement effect of carbon nanotubes in a typical matrix system, *Meccanica*, 50(2), 461-478, **(2015)**.
- [217] A. Hameed, M. Islam, I. Ahmad, N. Mahmood, S. Saeed, H. Javed, Thermal and mechanical properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites reinforced with pristine and functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Polym. Composite.*, 36(10), 1891-1898, **(2015)**.
- [218] F.H. Gojny, K. Schulte, Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites, *Compos. Sci. Technol.*, 64(15), 2303-2308, **(2004)**.
- [219] R. Konnola, K. Joseph, Effect of side-wall functionalisation of multi-walled carbon nanotubes on the thermo-mechanical properties of epoxy composites, *RSC Adv.*, 6(28), 23887-23899, **(2016)**.
- [220] J.D. Fidelus, E. Wiesel, F.H. Gojny, K. Schulte, H.D. Wagner, Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 36(11), 1555-1561, **(2005)**.

- [221] N.J. Heeder, A. Shukla, V. Chalivendra, S. Yang, K. Park, Electrical response of carbon nanotube reinforced nanocomposites under static and dynamic loading, *Exp. Mech.*, 52(3), 315-322, **(2012)**.
- [222] G. Gkikas, N.M. Barkoula, A.S. Paipetis, Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy, *Compos. Part B Eng.*, 43(6), 2697-2705, **(2012)**.
- [223] A. Papadopoulos, G. Gkikas, A.S. Paipetis, N.M. Barkoula, Effect of CNTs addition on the erosive wear response of epoxy resin and carbon fibre composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 84, 299-307, **(2016)**.
- [224] S.M. Kurd, S. Hassanifard, S. Hartmann, Fracture toughness of epoxy-based stepped functionally graded materials reinforced with carbon nanotubes, *Iran. Polym. J.*, 26(4), 253-260, **(2017)**.
- [225] G. Gkikas, C. Saganas, S.A. Grammatikos, G.M. Maistros, N.M. Barkoula, A.S. Paipetis, Dispersion monitoring of carbon nanotube modified epoxy systems, Conference on Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems, San Diego, CA, 2012.
- [226] D.G. Bekas, A.S. Paipetis, Study of the effect of damage on the electrical impedance of carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites, *J. Sensors*, 2015, **(2015)**.
- [227] R.D. Farahani, H. Dalir, M. Levesque, D. Therriault, Asme, Mechanical properties of three-dimensional microstructures infiltrated by carbon nanotube/epoxy nanocomposite under shear flow, *Proceedings of the Asme International Mechanical Engineering Congress and Exposition (Imece 2010)*, 10, 689-694, **(2012)**.
- [228] G. Gkikas, D.D. Douka, N.M. Barkoula, A.S. Paipetis, Nano-enhanced composite materials under thermal shock and environmental degradation: a durability study, *Compos. Part B Eng.*, 70, 206-214, **(2015)**.
- [229] J.M. Gonzalez-Dominguez, M. Gonzalez, A. Anson-Casaos, A.M. Diez-Pascual, M.A. Gomez, M.T. Martinez, Effect of various aminated single-walled carbon nanotubes on the epoxy cross-linking reactions, *J. Phys. Chem. C*, 115(15), 7238-7248, **(2011)**.
- [230] S.N. Patankar, R. Mohan, A.D. Kelkar, R. Vaidyanathan, Processing and characterization of epoxy resin dispersed with multi walled carbon nanotube (MWNT) derived from camphor, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process*, 529, 253-256, **(2011)**.
- [231] Y.H. Liao, O. Marietta-Tondin, Z.Y. Liang, C. Zhang, B. Wang, Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 385(1-2), 175-181, **(2004)**.
- [232] J. Suave, L.A.F. Coelho, S.C. Amico, S.H. Pezzin, Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-SWNT, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 509(1-2), 57-62, **(2009)**.
- [233] M. Barghamadi, H. Behmadi, Influence of the epoxy functionalization of multiwalled carbon nanotubes on the nonisothermal cure kinetics and thermal properties of

- epoxy/multiwall carbon nanotube nanocomposites, *Polym. Composite.*, 33(7), 1085-1093, **(2012)**.
- [234] A.A. Kumar, R. Sundaram, Cure cycle optimization for the resin infusion technique using carbon nanotube additives, *Carbon*, 96, 1043-1052, **(2016)**.
- [235] T. Frømyr, F. Hansen, T. Olsen, The optimum dispersion of carbon nanotubes for epoxy nanocomposites: evolution of the particle size distribution by ultrasonic treatment, *J. Nanotechnol.*, 2012, **(2012)**.
- [236] P.B. Ma, G.M. Jiang, Q. Chen, H.L. Cong, X.L. Nie, Experimental investigation on the compression behaviors of epoxy with carbon nanotube under high strain rates, *Compos. Part B Eng.*, 69, 526-533, **(2015)**.
- [237] K.T. Lau, M. Lu, C.K. Lam, H.Y. Cheung, F.L. Sheng, H.L. Li, Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion, *Compos. Sci. Technol.*, 65(5), 719-725, **(2005)**.
- [238] L.H. Esposito, J.A. Ramos, G. Kortaberria, Dispersion of carbon nanotubes in nanostructured epoxy systems for coating application, *Prog. Org. Coat.*, 77(9), 1452-1458, **(2014)**.
- [239] L.C. Tang, Y.J. Wan, K. Peng, Y.B. Pei, L.B. Wu, L.M. Chen, L.J. Shu, J.X. Jiang, G.Q. Lai, Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and spherical particles, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 45, 95-101, **(2013)**.
- [240] M. Yourdkhani, P. Hubert, A systematic study on dispersion stability of carbon nanotube-modified epoxy resins, *Carbon*, 81, 251-259, **(2015)**.
- [241] J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites, *Polymer*, 44(19), 5893-5899, **(2003)**.
- [242] J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle, Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties, *Polymer*, 40(21), 5967-5971, **(1999)**.
- [243] Y.P. Zheng, A.B. Zhang, Q.H. Chen, J.X. Zhang, R.C. Ning, Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nano-composites, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 435, 145-149, **(2006)**.
- [244] C. Kostagiannakopoulou, X. Tsilimigkra, G. Sotiriadis, V. Kostopoulos, Synergy effect of carbon nano-fillers on the fracture toughness of structural composites, *Compos. Part B Eng.*, 129, 18-25, **(2017)**.
- [245] F. Vahedi, H.R. Shahverdi, M.M. Shokrieh, M. Esmkhani, Effects of carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of epoxy-based composites, *New Carbon Mater.*, 29(6), 419-425, **(2014)**.
- [246] L.C. Tang, H. Zhang, J.H. Han, X.P. Wu, Z. Zhang, Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.*, 72(1), 7-13, **(2011)**.

- [247] G. Vaganov, V. Yudin, J. Vuorinen, E. Molchanov, Influence of multiwalled carbon nanotubes on the processing behavior of epoxy powder compositions and on the mechanical properties of their fiber reinforced composites, *Polym. Composite.*, 37(8), 2377-2383, **(2016)**.
- [248] B.P. Singh, K. Saini, V. Choudhary, S. Teotia, S. Pande, P. Saini, R.B. Mathur, Effect of length of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding and mechanical properties of their reinforced epoxy composites, *J. Nanopart. Res.*, 16(1), 2161, **(2013)**.
- [249] S. Roy, A. Kumar, Effect of particle size on mixed-mode fracture of nanographene reinforced epoxy and mode I delamination of its carbon fiber composite, *Compos. Struct.*, 181, 1-8, **(2017)**.
- [250] B.P. Singh, V. Choudhary, S. Teotia, D.T. Gupta, V.N. Singh, S. Dhakate, R.B. Mathu, Solvent free, efficient, industrially viable, fast dispersion process based amine modified MWCNT reinforced epoxy composites of superior mechanical properties, *Adv. Mater. Lett.*, 6(2), 104-113, **(2014)**.
- [251] D.K. Rathore, R.K. Prusty, B.C. Ray, Mechanical, thermomechanical, and creep performance of CNT embedded epoxy at elevated temperatures: an emphasis on the role of carboxyl functionalization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134(21), 44851, **(2017)**.
- [252] J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang, J.K. Kim, Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes, *Adv. Funct. Mater.*, 17(16), 3207-3215, **(2007)**.
- [253] M.M. Shokrieh, M. Esmkhani, F. Vahedi, H.R. Shahverdi, Improvement of mechanical and electrical properties of epoxy resin with carbon nanofibers, *Iran. Polym. J.*, 22(10), 721-727, **(2013)**.
- [254] R.N. Royan, A. Sulong, J. Sahari, Effect of loading concentration on the electrical and hardness properties of MWCNT/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 471-472, 157-161, **(2011)**.
- [255] M.R. Ayatollahi, M.M. Shokrieh, S. Shadlou, A.R. Kefayati, M. Chitsazzadeh, Mechanical and electrical properties of epoxy/multi-walled carbon nanotube/nanoclay nanocomposites, *Iran. Polym. J.*, 20(10), 835-843, **(2011)**.
- [256] J.J. Chen, J.C. Han, D.G. Xu, Thermal and electrical properties of the epoxy nanocomposites reinforced with purified carbon nanotubes, *Mater. Lett.*, 246, 20-23, **(2019)**.
- [257] M.F. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio, S. Iijima, Effect of polymer and solvent on purification and cutting of single-wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 349(1-2), 25-30, **(2001)**.
- [258] M. Hosur, R. Barua, S. Zainuddin, A. Kumar, J. Trovillion, S. Jeelani, Effect of processing techniques on the performance of Epoxy/MWCNT nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127(6), 4211-4224, **(2013)**.

- [259] M. Chapartegui, N. Markaide, S. Florez, C. Elizetxea, M. Fernandez, A. Santamaria, Curing of epoxy/carbon nanotubes physical networks, *Polym. Eng. Sci.*, 52(3), 663-670, **(2012)**.
- [260] L. Chang, K. Friedrich, L. Ye, P. Toro, Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites, *J. Mater. Sci.*, 44(15), 4003-4012, **(2009)**.
- [261] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study, *Compos. Sci. Technol.*, 65(15-16), 2300-2313, **(2005)**.
- [262] Y.I. Merkulova, S.V. Kondrashov, T.P. D'Yachkova, P.S. Marakhovskii, G.Y. Yurkov, Effect of carbon nanotubes dispersed in binder on properties of epoxy nanocomposite, *Russ. J. Appl. Chem.*, 88(11), 1848-1854, **(2015)**.
- [263] Y. Xu, Y. Li, J.J. Bao, T. Zhou, A.M. Zhang, Rigid thermosetting epoxy/multi-walled carbon nanotube foams with enhanced conductivity originated from a flow-induced concentration effect, *RSC Adv.*, 6(44), 37710-37720, **(2016)**.
- [264] J.P. Peng, H. Zhang, L.C. Tang, Y. Jia, Z. Zhang, Dielectric properties of carbon nanotubes/epoxy composites, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13(2), 964-969, **(2013)**.
- [265] S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Ureña, S. Flórez, I. Gaztelumendi, C. Arribas, M.G. Prolongo, Carbon nanotubes and graphene into thermosetting composites: synergy and combined effect, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135(28), 46475, **(2018)**.
- [266] H. Meeuw, J. Korbelin, V.K. Wisniewski, A.S. Nia, A.R. Vazquez, M.R. Lohe, X.L. Feng, B. Fiedler, Carbon nanoparticles' impact on processability and physical properties of epoxy resins-A comprehensive study covering rheological, electrical, thermo-mechanical, and fracture properties (Mode I and II), *Polymers*, 11(2), 231, **(2019)**.
- [267] I.D. Rosca, S.V. Hoa, Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling, *Carbon*, 47(8), 1958-1968, **(2009)**.
- [268] K. Tao, S.Y. Yang, J.C. Grunlan, Y.S. Kim, B.L. Dang, Y.J. Deng, R.L. Thomas, B.L. Wilson, X. Wei, Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102(6), 5248-5254, **(2006)**.
- [269] B. Krause, T. Villmow, R. Boldt, M. Mende, G. Petzold, P. Potschke, Influence of dry grinding in a ball mill on the length of multiwalled carbon nanotubes and their dispersion and percolation behaviour in melt mixed polycarbonate composites, *Compos. Sci. Technol.*, 71(8), 1145-1153, **(2011)**.
- [270] J.J. Karippal, H.N.N. Murthy, K.S. Rai, M. Krishna, M. Sreejith, The processing and characterization of MWCNT/epoxy and CB/epoxy nanocomposites using twin screw extrusion, *Polym- Plast. Technol.*, 49(12), 1207-1213, **(2010)**.
- [271] M. Moniruzzaman, F.M. Du, N. Romero, K.I. Winey, Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method, *Polymer*, 47(1), 293-298, **(2006)**.

- [272] J.J. Karippal, H.N. Murthy, K.S. Rai, M. Krishna, M. Sreejith, Electrical and thermal properties of twin-screw extruded multiwalled carbon nanotube/epoxy composites, *J. Mater. Eng. Perform.*, 19(8), 1143-1149, **(2010)**.
- [273] D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy, *Diam. Relat. Mat.*, 12(3-7), 827-832, **(2003)**.
- [274] Z. Fang, J. Wang, A. Gu, L. Tong, Curing behavior and kinetic analysis of epoxy resin/multi-walled carbon nanotubes composites, *Frontiers of Materials Science in China*, 1(4), 415-422, **(2007)**.
- [275] J.J. Qiu, S.R. Wang, Reaction kinetics of functionalized carbon nanotubes reinforced polymer composites, *Mater. Chem. Phys.*, 121(1-2), 295-301, **(2010)**.
- [276] M. Abdalla, D. Dean, P. Robinson, E. Nyairo, Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: the effect of nanotube surface modification, *Polymer*, 49(15), 3310-3317, **(2008)**.
- [277] N. Jahan, A. Tcherbi-Narteh, M. Hosur, M. Rahman, S. Jeelani, Effect of carboxyl functionalized MWCNTs on the cure behavior of epoxy resin, *Open J. Compos. Mater.*, 03, 40-47, **(2013)**.
- [278] H.F. Xie, B.H. Liu, Z.R. Yuan, J.Y. Shen, R.S. Cheng, Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 42(20), 3701-3712, **(2004)**.
- [279] K. Yang, M.Y. Gu, Y.P. Jin, Cure behavior and thermal stability analysis of multiwalled carbon nanotube/epoxy resin nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110(5), 2980-2988, **(2008)**.
- [280] A. Allaoui, N. El Bounia, How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? - A review, *Express Polym. Lett.*, 3(9), 588-594, **(2009)**.
- [281] Y.F. Luo, Y. Zhao, J.Z. Cai, Y.X. Duan, S.Y. Du, Effect of amino-functionalization on the interfacial adhesion of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites, *Mater. Design.*, 33, 405-412, **(2012)**.
- [282] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Compos. Sci. Technol.*, 69(10), 1486-1498, **(2009)**.
- [283] G. Pecastaings, P. Delhaes, A. Derre, H. Saadaoui, F. Carmona, S. Cui, Role of interfacial effects in carbon nanotube/epoxy nanocomposite behavior, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 4(7), 838-843, **(2004)**.
- [284] E.T. Thostenson, T.W. Chou, Carbon nanotube networks: sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing, *Adv. Mater.*, 18(21), 2837, **(2006)**.
- [285] N.P. Singh, V.K. Gupta, A.P. Singh, Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: a review, *Polymer*, 180, 121724, **(2019)**.
- [286] M. Martin-Gallego, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M. Lopez-Manchado, Epoxy nanocomposites filled with carbon nanoparticles, *Chem. Rec.*, 18(7-8), 928-939, **(2018)**.

- [287] N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, T. Sainsbury, G.H. Liaghat, S. Vahid, Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials - a review of the current status, *Nanoscale*, 7(23), 10294-10329, **(2015)**.
- [288] M.K. Shukla, K. Sharma, Effect of carbon nanofillers on the mechanical and interfacial properties of epoxy based nanocomposites: a review, *Polym. Sci. Ser. A+*, 61(4), 439-460, **(2019)**.
- [289] F.L. Jin, S.J. Park, Recent advances in carbon-nanotube-based epoxy composites, *Carbon Lett.*, 14(1), 1-13, **(2013)**.
- [290] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte, Carbon nanotube-reinforced epoxy-compo sites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content, *Compos. Sci. Technol.*, 64(15), 2363-2371, **(2004)**.
- [291] S.G. Prolongo, M.R. Gude, A. Ureña, Improving the flexural and thermomechanical properties of amino-functionalized carbon nanotube/epoxy composites by using a pre-curing treatment, *Compos. Sci. Technol.*, 71(5), 765-771, **(2011)**.
- [292] X.F. Yi, A.K. Mishra, N.H. Kim, B.C. Ku, J.H. Lee, Synergistic effects of oxidized CNTs and reactive oligomer on the fracture toughness and mechanical properties of epoxy, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 49, 58-67, **(2013)**.
- [293] J. Zhu, J.D. Kim, H.Q. Peng, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, E.V. Barrera, Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization, *Nano Lett.*, 3(8), 1107-1113, **(2003)**.
- [294] V.K. Srivastava, Effect of carbon nanotubes on the strength of adhesive lap joints of C/C and C/C-SiC ceramic fibre composites, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 31(6), 486-489, **(2011)**.
- [295] S.A. Sydlik, J.H. Lee, J.J. Walish, E.L. Thomas, T.M. Swager, Epoxy functionalized multi-walled carbon nanotubes for improved adhesives, *Carbon*, 59, 109-120, **(2013)**.
- [296] J.M. Wernik, S.A. Meguid, On the mechanical characterization of carbon nanotube reinforced epoxy adhesives, *Mater. Design.*, 59, 19-32, **(2014)**.
- [297] P. Jajibabu, M. Jagannatham, P. Haridoss, G.D.J. Ram, A.P. Deshpande, S.R. Bakshi, Effect of different carbon nano-fillers on rheological properties and lap shear strength of epoxy adhesive joints, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 82, 53-64, **(2016)**.
- [298] A. Kumar, K. Kumar, P.K. Ghosh, A. Rathi, K.L. Yadav, Raman, MWCNTs toward superior strength of epoxy adhesive joint on mild steel adherent, *Compos. Part B Eng.*, 143, 207-216, **(2018)**.
- [299] S.S. Han, Q.S. Meng, S. Arabya, T.Q. Liu, M. Demiral, Mechanical and electrical properties of graphene and carbon nanotube reinforced epoxy adhesives: experimental and numerical analysis, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 120, 116-126, **(2019)**.
- [300] J. Panta, Y.X. Zhang, A.N. Rider, J. Wang, B.G. Prusty, Synergetic effects of carbon nanotubes and triblock copolymer on the lap shear strength of epoxy adhesive joints, *Compos. Part B Eng.*, 178, 107457, **(2019)**.

- [301] S. Han, Q.S. Meng, X. Pan, T.Q. Liu, S.C. Zhang, Y.B. Wang, S. Haridy, S. Araby, Synergistic effect of graphene and carbon nanotube on lap shear strength and electrical conductivity of epoxy adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, 136(42), 11, **(2019)**.
- [302] M.B. Jakubinek, B. Ashrafi, Y.F. Zhang, Y. Martinez-Rubi, C.T. Kingston, A. Johnston, B. Simard, Single-walled carbon nanotube-epoxy composites for structural and conductive aerospace adhesives, *Compos. Part B Eng.*, 69, 87-93, **(2015)**.
- [303] G. Gkikas, D. Sioulas, A. Lekatou, N.M. Barkoula, A.S. Paipetis, Enhanced bonded aircraft repair using nano-modified adhesives, *Mater. Design.*, 41, 394-402, **(2012)**.
- [304] J. Zhang, T. Lin, S.C.P. Cheung, C.H. Wang, The effect of carbon nanofibres on self-healing epoxy/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Compos. Sci. Technol.*, 72(15), 1952-1959, **(2012)**.
- [305] J. Rotrekl, L. Matejka, L. Kapralkova, A. Zhigunov, J. Hromadkova, I. Kelnar, Epoxy/PCL nanocomposites: effect of layered silicate on structure and behavior, *Express Polym. Lett.*, 6(12), 975-986, **(2012)**.
- [306] Y. Zhang, P.A. Song, H.Z. Liu, Q. Li, S.Y. Fu, Morphology, healing and mechanical performance of nanofibrillated cellulose reinforced poly( $\epsilon$ -caprolactone)/epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.*, 125, 62-70, **(2016)**.
- [307] X.F. Sánchez-Romate, J. Martín, A. Jiménez-Suárez, S.G. Prolongo, A. Ureña, Mechanical and strain sensing properties of carbon nanotube reinforced epoxy/poly(caprolactone) blends, *Polymer*, 190, 122236, **(2020)**.
- [308] X.F. Sánchez-Romate, A. Alvarado, A. Jiménez-Suárez, S.G. Prolongo, Carbon nanotube reinforced poly( $\epsilon$ -caprolactone)/epoxy blends for superior mechanical and self-sensing performance in multiscale glass fiber composites, *Polymers*, 13(18), 3159, **(2021)**.
- [309] A. Jiménez-Suárez, J. Martín-González, X.F. Sánchez-Romate, S.G. Prolongo, Carbon nanotubes to enable autonomous and volumetric self-heating in epoxy/polycaprolactone blends, *Compos. Sci. Technol.*, 199, 108321, **(2020)**.
- [310] J. Sanes, N. Saurin, F.J. Carrion, G. Ojados, M.D. Bermudez, Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites, *Compos. Part B Eng.*, 105, 149-159, **(2016)**.
- [311] F.F. Alves, A.A. Silva, B.G. Soares, Epoxy/MWCNT composites prepared from master batch and powder dilution: effect of ionic liquid on dispersion and multifunctional properties, *Polym. Eng. Sci.*, 58(10), 1689-1697, **(2018)**.
- [312] E.C.L. Pereira, B.G. Soares, Conducting epoxy networks modified with non-covalently functionalized multi-walled carbon nanotube with imidazolium-based ionic liquid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133(38), 9, **(2016)**.
- [313] X.Y. Zheng, D.K. Li, C.Y. Feng, X.T. Chen, Thermal properties and non-isothermal curing kinetics of carbon nanotubes/ionic liquid/epoxy resin systems, *Thermochim. Acta*, 618, 18-25, **(2015)**.

- [314] N. Hameed, N.V. Salim, T.L. Hanley, M. Sona, B.L. Fox, Q.P. Guo, Individual dispersion of carbon nanotubes in epoxy via a novel dispersion-curing approach using ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(28), 11696-11703, **(2013)**.
- [315] J.A. Throckmorton, A.L. Watters, X. Geng, G.R. Palmese, Room temperature ionic liquids for epoxy nanocomposite synthesis: direct dispersion and cure, *Compos. Sci. Technol.*, 86, 38-44, **(2013)**.
- [316] A. Waters, J. Cuadra, A. Kontsos, G. Palmese, Processing-structure-property relationships of SWNT-epoxy composites prepared using ionic liquids, *Compos. Part A - Appl. Sci. Manuf.*, 73, 269-276, **(2015)**.
- [317] A.L. Watters, G.R. Palmese, Ultralow percolation threshold of single walled carbon nanotube-epoxy composites synthesized via an ionic liquid dispersant/initiator, *Mater. Res. Express*, 1(3), 15, **(2014)**.
- [318] A.C. Kleinschmidt, J.H.S. Almeida, R.K. Donato, H.S. Schrekker, V.C. Marques, E.J. Corat, S.C. Amico, Functionalized-carbon nanotubes with physisorbed ionic liquid as filler for epoxy nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16(9), 9132-9140, **(2016)**.
- [319] H. Gholami, H. Arab, M. Mokhtarifar, M. Maghrebi, M. Baniadam, The effect of choline-based ionic liquid on CNTs' arrangement in epoxy resin matrix, *Mater. Design.*, 91, 180-185, **(2016)**.
- [320] M. Nofar, D. Sacligil, P.J. Carreau, M.R. Kamal, M.-C. Heuzey, Poly (lactic acid) blends: processing, properties and applications, *Int. J. Biol. Macromol.*, 125, 307-360, **(2019)**.
- [321] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 38(10-11), 1504-1542, **(2013)**.
- [322] R. Banerjee, S.S. Ray, An overview of the recent advances in polylactide-based sustainable nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 61(3), 617-649, **(2021)**.
- [323] M.Z. Mulla, M.R.T. Rahman, B. Marcos, B. Tiwari, S. Pathania, Poly lactic acid (PLA) nanocomposites: effect of inorganic nanoparticles reinforcement on its performance and food packaging applications, *Molecules*, 26(7), 1967, **(2021)**.
- [324] X. Zhao, H. Hu, X. Wang, X. Yu, W. Zhou, S. Peng, Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review, *RSC Adv.*, 10(22), 13316-13368, **(2020)**.
- [325] I. Fortelny, A. Ujčić, L. Fambri, M. Slouf, Phase structure, compatibility, and toughness of PLA/PCL blends: a review, *Front. Mater.*, 6, article 206, **(2019)**.
- [326] N. Kassos, A.L. Kelly, T. Gough, A.A. Gill, Synergistic toughening and compatibilisation effect of poly(butylene succinate) in PLA/poly-caprolactone blends, *Mater. Res. Express*, 6(3), 035313, **(2019)**.
- [327] C.L. Simoes, J.C. Viana, A.M. Cunha, Mechanical properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112(1), 345-352, **(2009)**.
- [328] N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, J.R. Sarasua, Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Polym. Eng. Sci.*, 46(9), 1299-1308, **(2006)**.

- [329] V. Vilay, M. Mariatti, Z. Ahmad, K. Pasomsouk, M. Todo, Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly(L-lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylene succinate-co-L-lactate) polymeric blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 114(3), 1784-1792, **(2009)**.
- [330] J.M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-Vilaplana, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends, *Polym. Int.*, 65(4), 453-463, **(2016)**.
- [331] H. Bai, H. Xiu, J. Gao, H. Deng, Q. Zhang, M. Yang, Q. Fu, Tailoring impact toughness of poly(L-lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PLLA/PCL) blends by controlling crystallization of PLLA matrix, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4(2), 897-905, **(2012)**.
- [332] A. Ostafinska, I. Fortelny, J. Hodan, S. Krejčíková, M. Nevořalová, J. Kredatusová, Z. Krulis, J. Kotek, M. Slouf, Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLLA matrix viscosity, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 69, 229-241, **(2017)**.
- [333] J. Urquijo, G. Guerrica-Echevarria, J. Ignacio Eguiazabal, Melt processed PLA/PCL blends: effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132(41), 42641, **(2015)**.
- [334] H. Bai, C. Huang, H. Xiu, Y. Gao, Q. Zhang, Q. Fu, Toughening of poly(L-lactide) with poly( $\epsilon$ -caprolactone): combined effects of matrix crystallization and impact modifier particle size, *Polymer*, 54(19), 5257-5266, **(2013)**.
- [335] Z. Horak, I. Fortelny, A. Sikora, Polymer Blends, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Kirk-Othmer (Ed), Wiley, **2005**, pp. 1-59.
- [336] H.-X. Huang, Macro, micro and nanostructured morphologies of multiphase polymer systems, in: Handbook of Multiphase Polymer Systems, A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau and S. Thomas (Eds), Wiley, **2011**, Vols 1-2, 161-249.
- [337] R. Dell'Erba, G. Groeninckx, G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozi, Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends, *Polymer*, 42(18), 7831-7840, **(2001)**.
- [338] G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozi, G. Groeninckx, Immiscible poly(L-lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends: influence of the addition of a poly(L-lactide) - poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology, *Macromol. Chem. Phys.*, 205(7), 946-950, **(2004)**.
- [339] D. Wu, Y. Zhang, L. Yuan, M. Zhang, W. Zhou, Viscoelastic interfacial properties of compatibilized poly( $\epsilon$ -caprolactone)/polylactide blend, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 48(7), 756-765, **(2010)**.
- [340] S. Xiang, L. Feng, X. Bian, B. Zhang, B. Sun, Y. Liu, G. Li, X. Chen, Toughening modification of PLLA with PCL in the presence of PCL-b-PLLA diblock copolymers as compatibilizer, *Polym. Adv. Technol.*, 30(4), 963-972, **(2019)**.
- [341] V. Vilay, M. Mariatti, Z. Ahmad, K. Pasomsouk, M. Todo, Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 527(26), 6930-6937, **(2010)**.

- [342] Y.H. Na, Y. He, X. Shuai, Y. Kikkawa, Y. Doi, Y. Inoue, Compatibilization effect of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-b-poly(ethylene glycol) block copolymers and phase morphology analysis in immiscible poly(lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Biomacromolecules*, 3(6), 1179-1186, **(2002)**.
- [343] S. Wachirahuttapong, C. Thongpin, N. Sombatsompop, Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA/PCL blends, *12th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES), Rajamangala Univ Technol Thanyaburi, Krabi, THAILAND*, 2015, pp. 198-206.
- [344] M. Harada, K. Iida, K. Okamoto, H. Hayashi, K. Hirano, Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends with reactive processing agents, *Polym. Eng. Sci.*, 48(7), 1359-1368, **(2008)**.
- [345] T. Semba, K. Kitagawa, U.S. Ishiaku, M. Kotaki, H. Hamada, Effect of compounding procedure on mechanical properties and dispersed phase morphology of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends containing peroxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103(2), 1066-1074, **(2007)**.
- [346] L. Gardella, M. Calabrese, O. Monticelli, PLA maleation: an easy and effective method to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends, *Colloid Polym. Sci.*, 292(9), 2391-2398, **(2014)**.
- [347] D.F. Wu, L. Wu, M. Zhang, Y.L. Zhao, Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes, *Polym. Degrad. Stab.*, 93(8), 1577-1584, **(2008)**.
- [348] E. Laredo, A. Bello, J. Diaz, M. Grimau, D. Martinez-Tong, D.F. Wu, L. Wu, Effect of cold-crystallization on the AC and DC conductive properties of polylactide biocomposites with carboxylic or neat large aspect ratio MWCNT, *Polym. Composite.*, 34(1), 67-76, **(2013)**.
- [349] D.F. Wu, L.A. Wu, W.D. Zhou, M. Zhang, T. Yang, Crystallization and biodegradation of polylactide/carbon nanotube composites, *Polym. Eng. Sci.*, 50(9), 1721-1733, **(2010)**.
- [350] D.F. Wu, L. Wu, W.D. Zhou, Y.R. Sun, M. Zhang, Relations between the aspect ratio of carbon nanotubes and the formation of percolation networks in biodegradable polylactide/carbon nanotube composites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 48(4), 479-489, **(2010)**.
- [351] C.S. Wu, H.T. Liao, Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites, *Polymer*, 48(15), 4449-4458, **(2007)**.
- [352] G.X. Chen, H.S. Kim, B.H. Park, J.S. Yoon, Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes with various molecular-weight poly(L-lactic acid), *J. Phys. Chem. B*, 109(47), 22237-22243, **(2005)**.
- [353] J.T. Yoon, Y.G. Jeong, S.C. Lee, B.G. Min, Influences of poly(lactic acid)-grafted carbon nanotube on thermal, mechanical, and electrical properties of poly(lactic acid), *Polym. Adv. Technol.*, 20(7), 631-638, **(2009)**.

- [354] G.X. Chen, H.S. Kim, B.H. Park, J.S. Yoon, Synthesis of poly(L-lactide)-functionalized multiwalled carbon nanotubes by ring-opening polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 208(4), 389-398, **(2007)**.
- [355] T. Villmow, P. Potschke, S. Pegel, L. Haussler, B. Kretzschmar, Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix, *Polymer*, 49(16), 3500-3509, **(2008)**.
- [356] C.H. Li, J.W. Guo, T. Jiang, X.M. Zhang, L.C. Xia, H. Wu, S.Y. Guo, X. Zhang, Extensional flow-induced hybrid crystalline fibrils (shish) in CNT/PLA nanocomposite, *Carbon*, 129, 720-729, **(2018)**.
- [357] Y. Li, D.X. Yin, W. Liu, H.F. Zhou, Y.X. Zhang, X.D. Wang, Fabrication of biodegradable poly (lactic acid)/carbon nanotube nanocomposite foams: significant improvement on rheological property and foamability, *Int. J. Biol. Macromol.*, 163, 1175-1186, **(2020)**.
- [358] S.H. Park, S.G. Lee, S.H. Kim, Isothermal crystallization behavior and mechanical properties of polylactide/carbon nanotube nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 46, 11-18, **(2013)**.
- [359] S. Barrau, C. Vanmansart, M. Moreau, A. Addad, G. Stoclet, J.M. Lefebvre, R. Seguela, Crystallization behavior of carbon nanotube-poly(lactide) nanocomposites, *Macromolecules*, 44(16), 6496-6502, **(2011)**.
- [360] N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.H. Chan, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, *Prog. Polym. Sci.*, 35(7), 837-867, **(2010)**.
- [361] J. Ramontja, S.S. Ray, S.K. Pillai, A.S. Luyt, High-Performance Carbon Nanotube-Reinforced Bioplastic, *Macromol. Mater. Eng.*, 294(12), 839-846, **(2009)**.
- [362] S.S. Sabet, A.A. Katbab, Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route, *J. Appl. Polym. Sci.*, 111(4), 1954-1963, **(2009)**.
- [363] J. Urquijo, S. Dagneou, G. Guerrica-Echevarria, J.I. Eguiazabal, Structure and properties of poly(lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites with kinetically induced nanoclay location, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133(33), 43815, **(2016)**.
- [364] B. Zhu, Y. Wang, H. Liu, J. Ying, C. Liu, C. Shen, Effects of interface interaction and microphase dispersion on the mechanical properties of PCL/PLA/MMT nanocomposites visualized by nanomechanical mapping, *Compos. Sci. Technol.*, 190, 108048, **(2020)**.
- [365] D.F. Wu, Y.S. Zhang, M. Zhang, W. Yu, Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly( $\epsilon$ -caprolactone)/polylactide blend, *Biomacromolecules*, 10(2), 417-424, **(2009)**.
- [366] E. Laredo, M. Grimau, A. Bello, D.F. Wu, Y.S. Zhang, D.P. Lin, AC conductivity of selectively located carbon nanotubes in poly( $\epsilon$ -caprolactone)/polylactide blend nanocomposites, *Biomacromolecules*, 11(5), 1339-1347, **(2010)**.
- [367] Z.H. Xu, Y.Q. Zhang, Z.G. Wang, N. Sun, H. Li, Enhancement of electrical conductivity by changing phase morphology for composites consisting of polylactide and

poly( $\epsilon$ -caprolactone) filled with acid-oxidized multiwalled carbon nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3(12), 4858-4864, **(2011)**.

[368] D.F. Wu, D.P. Lin, J. Zhang, W.D. Zhou, M. Zhang, Y.S. Zhang, D.M. Wang, B.L. Lin, Selective localization of nanofillers: effect on morphology and crystallization of PLA/PCL blends, *Macromol. Chem. Phys.*, 212(6), 613-626, **(2011)**.

[369] J.R. Huang, C. Mao, Y.T. Zhu, W. Jiang, X.D. Yang, Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds, *Carbon*, 73, 267-274, **(2014)**.

[370] J. Urquijo, S. Dagneou, G. Guerrica-Echevarria, J.I. Eguiazabal, Morphology and properties of electrically and rheologically percolated PLA/PCL/CNT nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134(36), 45265, **(2017)**.

[371] Y.-D. Shi, M. Lei, Y.-F. Chen, K. Zhang, J.-B. Zeng, M. Wang, Ultralow percolation threshold in poly(l-lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone)/multiwall carbon nanotubes composites with a segregated electrically conductive network, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(5), 3087-3098, **(2017)**.

[372] M. Forouharshad, L. Gardella, D. Furfaro, M. Galimberti, O. Monticelli, A low-environmental-impact approach for novel biocomposites based on PLLA/PCL blends and high surface area graphite, *Eur. Polym. J.*, 70, 28-36, **(2015)**.

[373] J. Odent, Y. Habibi, J.M. Raquez, P. Dubois, Ultra-tough polylactide-based materials synergistically designed in the presence of rubbery  $\epsilon$ -caprolactone based copolyester and silica nanoparticles, *Compos. Sci. Technol.*, 84, 86-91, **(2013)**.

[374] O. Monticelli, M. Calabrese, L. Gardella, A. Fina, E. Gioffredi, Silsesquioxanes: novel compatibilizing agents for tuning the microstructure and properties of PLA/PCL immiscible blends, *Eur. Polym. J.*, 58, 69-78, **(2014)**.

[375] J. de Aguiar, M. Decol, W.M. Pachekoski, D. Becker, Mixing-sequence controlled selective localization of carbon nanoparticles in PLA/PCL blends, *Polym. Eng. Sci.*, 59(2), 323-329, **(2019)**.

[376] Y. Liu, H. He, G. Tian, Y. Wang, J. Gao, C. Wang, L. Xu, H. Zhang, Morphology evolution to form double percolation polylactide/polycaprolactone/MWCNTs nanocomposites with ultralow percolation threshold and excellent EMI shielding, *Compos. Sci. Technol.*, 214, 108956, **(2021)**.

[377] X.Y. Song, X.J. Zhang, H. Wang, F.S. Liu, S.T. Yu, S.W. Liu, Methanolysis of poly(lactic acid) (PLA) catalyzed by ionic liquids, *Polym. Degrad. Stab.*, 98(12), 2760-2764, **(2013)**.

[378] X.Y. Song, H. Wang, X.D. Zheng, F.S. Liu, S.T. Yu, Methanolysis of poly(lactic acid) using acidic functionalized ionic liquids as catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131(19), 6, **(2014)**.

[379] P. McKeown, M.D. Jones, The chemical recycling of PLA: a review, *Sustainable Chemistry*, 1(1), 1-22, **(2020)**.

[380] G. Tesoro, Epoxy resins-chemistry and technology, 2nd Edition, Clayton A. May (Ed), Marcel Dekker, **1988**, pp. 1288.

- [381] Z.N. Sanjana, L. Kupchella, Dynamic mechanical analysis of rubber toughened epoxy resins, *Polym. Eng. Sci.*, 25(18), 1148-1154, **(1985)**.
- [382] L. Heux, J.L. Halary, F. Laupretre, L. Monnerie, Dynamic mechanical and C-13 nmr investigations of molecular motions involved in the beta relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines, *Polymer*, 38(8), 1767-1778, **(1997)**.
- [383] Y.N. Smirnov, T.A. Glavina, A.I. Efremova, Effect of the molecular mobility of epoxy amine crosslinked polymers on their relaxation and physicomechanical characteristics, *Polym. Sci. Ser. A+*, 53(1), 30-36, **(2011)**.
- [384] F.F. Denograro, P. Guerrero, M.A. Corcuera, I. Mondragon, Effects of chemical-structure of hardener on curing evolution and on the dynamic-mechanical behavior of epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56(2), 177-192, **(1995)**.
- [385] F. Gonzalez-Garcia, M.E. Leyva, M.G. Oliveira, A.A.A. De Queiroz, A.Z. Simoes, Influence of chemical structure of hardener on mechanical and adhesive properties of epoxy polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117(4), 2213-2219, **(2010)**.
- [386] S.G. Prolongo, G. del Rosario, A. Ureña, Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 26(3), 125-132, **(2006)**.
- [387] A. Arnebold, S. Wellmann, A. Hartwig, Network dynamics in cationically polymerized, crosslinked epoxy resins and its influence on crystallinity and toughness, *Polymer*, 91, 14-23, **(2016)**.
- [388] J.-L. Chen, F.-C. Chang, Phase separation and melting behavior in poly( $\epsilon$ -caprolactone)-epoxy blends cured by 3,3'-dimethylmethylene-di(cyclohexylamine), *J. Appl. Polym. Sci.*, 89(11), 3107-3114, **(2003)**.
- [389] X. Li, H. Gao, W.A. Scrivens, D. Fei, X. Xu, M.A. Sutton, A.P. Reynolds, M.L. Myrick, Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites, *Nanotechnology*, 15(11), 1416-1423, **(2004)**.
- [390] L. Sun, G.L. Warren, J.Y. O'Reilly, W.N. Everett, S.M. Lee, D. Davis, D. Lagoudas, H.J. Sue, Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites, *Carbon*, 46(2), 320-328, **(2008)**.
- [391] Y. Li, L. Dong, X. Zhang, Y. Lu, W. Fang, Y. Yang, Preparation of carbon nanotubes/epoxy composites using novel aerogel substrates, *Mater. Lett.*, 160, 432-435, **(2015)**.
- [392] S. Singh, V. Srivastava, R. Prakash, Characterisation of multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy resin composites, *Materials Science and Technology*, 29(9), 1130-1134, **(2013)**.
- [393] C. Chen, X.J. Li, Y.F. Wen, J.W. Liu, X.W. Li, H.X. Zeng, Z.G. Xue, X.P. Zhou, X.L. Xie, Noncovalent engineering of carbon nanotube surface by imidazolium ionic liquids: a promising strategy for enhancing thermal conductivity of epoxy composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 125, 10, **(2019)**.
- [394] C. Chen, J.W. Liu, X.W. Li, Y.F. Wen, X.J. Li, D.A. Shi, Z.G. Xue, X.L. Xie, Epoxy/ionic liquid-like MWCNTs composites with improved processability and mechanical properties, *Compos. Commun.*, 15, 46-52, **(2019)**.

- [395] Z. Wang, X. Yang, Q. Wang, H.T. Hahn, S.-g. Lee, K.-H. Lee, Z. Guo, Epoxy resin nanocomposites reinforced with ionized liquid stabilized carbon nanotubes, *Int. J. Smart Nano Mater.*, 2(3), 176-193, **(2011)**.
- [396] Y. Yu, B. Zhang, Y. Wang, G. Qi, F. Tian, J. Yang, S. Wang, Co-continuous structural electrolytes based on ionic liquid, epoxy resin and organoclay: effects of organoclay content, *Mater. Design.*, 104, 126-133, **(2016)**.
- [397] X.W. Li, Y.Z. Feng, C. Chen, Y.S. Ye, H.X. Zeng, H. Qu, J.W. Liu, X.P. Zhou, S.J. Long, X.L. Xie, Highly thermally conductive flame retardant epoxy nanocomposites with multifunctional ionic liquid flame retardant-functionalized boron nitride nanosheets, *J. Mater. Chem. A*, 6(41), 20500-20512, **(2018)**.
- [398] A. Watters, J. Cuadra, A. Kontsos, G. Palmese, Processing-structure-property relationships of SWNT-epoxy composites prepared using ionic liquids, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 73, 269-276, **(2015)**.
- [399] K. Tangthana-umrung, X. Zhang, M. Gresil, Synergistic toughening on hybrid epoxy nanocomposites by introducing engineering thermoplastic and carbon-based nanomaterials, *Polymer*, 245, 124703, **(2022)**.
- [400] X.F. Sánchez-Romate, A. Sans, A. Jiménez-Suárez, S.G. Prolongo, The addition of graphene nanoplatelets into epoxy/polycaprolactone composites for autonomous self-healing activation by Joule's heating effect, *Compos. Sci. Technol.*, 213, 108950, **(2021)**.
- [401] X. Wang, W. Li, Z. Zhang, K. Chen, W. Gan, Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in epoxy/polyetherimide system and properties of the conductive composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 136(35), 47911, **(2019)**.
- [402] K.L. White, H.J. Sue, Electrical conductivity and fracture behavior of epoxy/polyamide-12/multiwalled carbon nanotube composites, *Polym. Eng. Sci.*, 51(11), 2245-2253, **(2011)**.
- [403] H. Ma, M.A. Aravand, B.G. Falzon, Synergistic enhancement of fracture toughness in multiphase epoxy matrices modified by thermoplastic and carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.*, 201, 108523, **(2021)**.
- [404] N. Zheng, W. Sun, H.-Y. Liu, Y. Huang, J. Gao, Y.-W. Mai, Effects of carboxylated carbon nanotubes on the phase separation behaviour and fracture-mechanical properties of an epoxy/polysulfone blend, *Compos. Sci. Technol.*, 159, 180-188, **(2018)**.
- [405] H. Zhang, Z. Heng, J. Zhou, Y. Shi, Y. Chen, H. Zou, M. Liang, In-situ co-continuous conductive network induced by carbon nanotubes in epoxy composites with enhanced electromagnetic interference shielding performance, *Chem. Eng. J.*, 398, 125559, **(2020)**.
- [406] A. Diez-Pascual, P. Shuttleworth, E. Gonzalez-Castillo, C. Marco, M. Gomez-Fatou, G. Ellis, Iop, Influence of carbon nanotubes on the properties of epoxy based composites reinforced with a semicrystalline thermoplastic, 2nd International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC), Iop Publishing Ltd, Madrid, SPAIN, 2014.

- [407] M.R. Kaiser, H. Anuar, S.B.A. Razak, Ductile–brittle transition temperature of polylactic acid-based biocomposite, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 26(2), 216-226, **(2011)**.
- [408] P.F.M. Finotti, L.C. Costa, M.A. Chinelatto, Effect of the chemical structure of compatibilizers on the thermal, mechanical and morphological properties of immiscible PLA/PCL blends, *Macromol. Sy.*, 368(1), 24-29, **(2016)**.
- [409] H. Zhao, G. Zhao, Mechanical and thermal properties of conventional and microcellular injection molded poly (lactic acid)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 53, 59-67, **(2016)**.
- [410] A. Ostafinska, I. Fortelny, M. Nevoralova, J. Hodan, J. Kredatusova, M. Slouf, Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology, *RSC Adv.*, 5(120), 98971-98982, **(2015)**.
- [411] Y. Zhou, S. Qiu, G.I.N. Waterhouse, K. Zhang, J. Xu, Enhancing the properties of PBAT/PLA composites with novel phosphorus-based ionic liquid compatibilizers, *Mater. Today Commun.*, 27, 102407, **(2021)**.
- [412] P. Xu, H.-g. Gui, Y.-s. Ding, Effect of ionic liquid on chain segment motion and charge detrapping in poly(L-lactide)/ionic liquid composites, *Ionics*, 19(11), 1579-1585, **(2013)**.
- [413] A.M. Harris, E.C. Lee, Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107(4), 2246-2255, **(2008)**.
- [414] H. Simmons, P. Tiwary, J.E. Colwell, M. Kontopoulou, Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing, *Polym. Degrad. Stab.*, 166, 248-257, **(2019)**.
- [415] R.M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirt, Poly(lactic acid) modifications, *Prog. Polym. Sci.*, 35(3), 338-356, **(2010)**.
- [416] Y. Tian, H. Qin, X. Yang, C. Chi, S. Liu, Influence of ionic liquids on the structure of polyamide 6, *Mater. Lett.*, 180, 200-202, **(2016)**.
- [417] C.B. Bucknall, D.R. Paul, Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence, *Polymer*, 50(23), 5539-5548, **(2009)**.
- [418] L.J. Wang, J.H. Qiu, E. Sakai, X.W. Wei, The relationship between microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/polylactic acid nanocomposites prepared by twin-screw extrusion, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 89, 18-25, **(2016)**.
- [419] H. Quan, S.-j. Zhang, J.-l. Qiao, L.-y. Zhang, The electrical properties and crystallization of stereocomplex poly(lactic acid) filled with carbon nanotubes, *Polymer*, 53(20), 4547-4552, **(2012)**.
- [420] K. Zhang, J.-K. Peng, Y.-D. Shi, Y.-F. Chen, J.-B. Zeng, M. Wang, Control of the crystalline morphology of poly(l-lactide) by addition of high-melting-point poly(l-lactide) and its effect on the distribution of multiwalled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B.*, 120(30), 7423-7437, **(2016)**.

[421] F. Xiang, Y. Shi, X. Li, T. Huang, C. Chen, Y. Peng, Y. Wang, Cocontinuous morphology of immiscible high density polyethylene/polyamide 6 blend induced by multiwalled carbon nanotubes network, *Eur. Polym. J.*, 48(2), 350-361, **(2012)**.

[422] H. Zou, K. Wang, Q. Zhang, Q. Fu, A change of phase morphology in poly(p-phenylene sulfide)/polyamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes, *Polymer*, 47(22), 7821-7826, **(2006)**.



## ABREVIATURAS

<b>ABS</b>	Acrilonitrilo estireno butadieno
<b>Aradur</b>	2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (Aradur 2954)
<b>CNT</b>	Nanotubos de carbono
<b>DCP</b>	Dicumil peróxido
<b>DDS</b>	4,4'-diaminodifenilsulfona
<b>DGEBA</b>	Diglicidil éter de bisfenol A
<b>DGEBF</b>	Diglicidil éter de bisfenol F
<b>DMTA</b>	Análisis térmico dinámico-mecánico
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>EMA-GMA</b>	Etileno-metil acrilato-glicidil metacrilato
<b>EVA</b>	Etilvinilacetato
<b>GNP</b>	Nanoplaquetas de grafeno
<b>h</b>	Hora
<b>HDA</b>	Hexadecilamina
<b>HDT</b>	Temperatura de distorsión térmica
<b>IL</b>	Líquido iónico
<b>IL-I-BF4</b>	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio
<b>IL-I-Cl</b>	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
<b>IL-I-DCA</b>	Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio
<b>IL-I-PF6</b>	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
<b>IL-I-TFSI</b>	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio

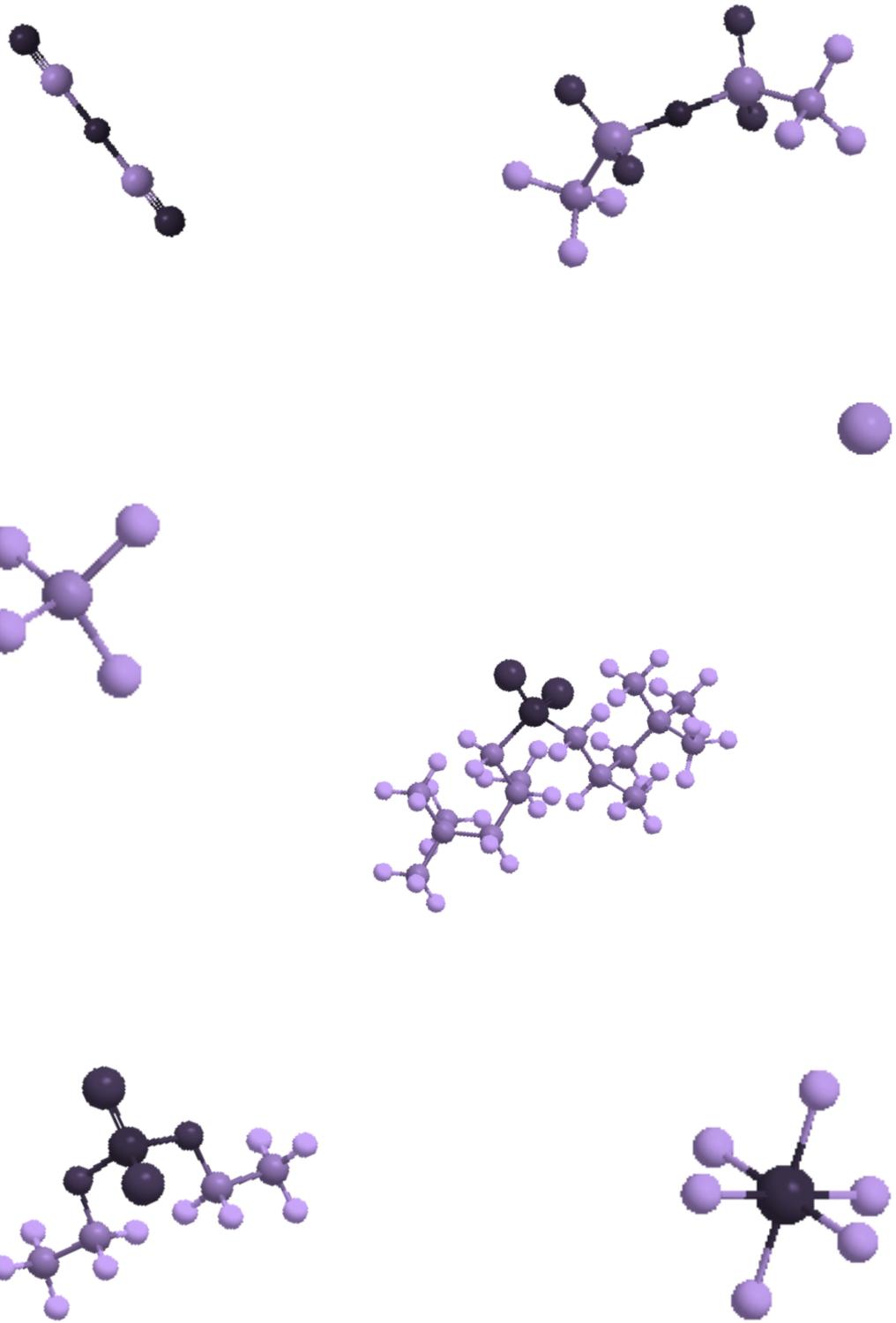
<b>IL-P-CI</b>	Cloruro de trihexiltetradecilfosfonio
<b>IL-P-DCA</b>	Dicianamida de trihexiltetradecilfosfonio
<b>IL-P-DEP</b>	Dietil fosfato de tri(butil)etil fosfonio
<b>IL-P-EH</b>	2-etilhexanoato de trihexiltetradecilfosfonio
<b>IL-P-EHP</b>	Bis(2-etilhexil)fosfato de trihexiltetradecilfosfonio
<b>IL-P-TFSI</b>	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfonio
<b>IL-P-TMPP</b>	Bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de trihexiltetradecilfosfonio
<b>ILs-I</b>	Líquidos iónicos basados en imidazolio
<b>ILs-P</b>	Líquidos iónicos basados en fosfonio
<b>L/D</b>	Relación longitud/diámetro
<b>LTI</b>	Triisocianato de lisina
<b>MCDEA</b>	4-4'-metilen-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina)
<b>MMT</b>	montmorillonita
<b>MWCNT</b>	Nanotubos de carbono de pared múltiple
<b>NFC</b>	Celulosa nanofibrilada
<b>PA12</b>	Poliamida12
<b>PA6</b>	Poliamida6
<b>PBAT</b>	Poli(adipato-co-tereftalato de butileno)
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PCL</b>	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
<b>PEG</b>	Polietilenglicol
<b>PEI</b>	Polieterimida

<b>PEK</b>	Polietercetona
<b>PES</b>	Polietersulfona
<b>PHR</b>	Partes por cien partes de resina
<b>PILs</b>	Poli(líquidos iónicos)
<b>PLA</b>	Poli(ácido láctico)/Polilactida
<b>PLLA</b>	Poli(ácido L-láctico)
<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato
<b>POE</b>	Polióxido de etileno
<b>POM</b>	Polióxido de metileno
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PPE</b>	Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen éter)
<b>PPO</b>	Poli(óxido de propileno)
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PVA</b>	Poli(alcohol vinílico)
<b>PVC</b>	Cloruro de polivinilo
<b>PVDF</b>	Fluoruro de polivinilideno
<b>PVF</b>	Fluoruro de polivinilo
<b>R.I.</b>	Resistencia al impacto
<b>RIPS</b>	Separación de fases inducida por reacción
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>SWCNT</b>	Nanotubos de carbono de pared simple
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión

**TGA**      Análisis termogravimétrico







eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea