

ENVEJECIMIENTO FÍSICO DEL SISTEMA BADGE N = 0/M-XDA MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE ORO Y NANOARCILLA

F. Fraga^{1*}, Iria Acevedo-Maseda¹, Begoña L. Castro¹, E. Rodríguez-Núñez¹,
J. M. Martínez-Ageitos², F. Suárez-Pereiro¹, Eva Vázquez Barreiro¹

1) Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias. 27002. Lugo. Universidad de Santiago de Compostela.
Correo electrónico: francisco.fraga@usc.es

2) Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. 27002. Lugo. Universidad de Santiago de Compostela

Recibido: Febrero 2016; Aceptado: Abril de 2016

RESUMEN

El envejecimiento físico de una red epoxídica que está formada por el diglycidyl ether of bisphenol A (BADGE n = 0), m-xilylenediamina (m-XDA), nanopartículas de oro y nanoarcilla es estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido. La temperatura de transición vítrea (T_g) y la variación de la capacidad calorífica (Δc_p) han sido calculadas usando los métodos basados en la intersección de las líneas temperatura-entalpía para los estados líquido y vítreo. La energía de activación aparente (E_H) ha sido calculada usando un método simple que es independiente de la dependencia de la entalpía con la temperatura. Todos los datos calorimétricos eran comparados con los obtenidos para la misma red epoxídica pero con la incorporación de diferentes rellenos.

Palabras-clave: Reacción epoxi-amina, envejecimiento físico, entalpía de relajación, nanopartículas de oro y nanoarcilla

ABSTRACT

The physical aging of the epoxy network consisting of a diglycidyl ether of bisphenol A (BADGE n=0), m-xilylenediamine (m-XDA) and nanoparticles was studied by differential scanning calorimetry. The glass transition temperature (T_g) and the variation of the specific heat capacities (Δc_p) have been calculated using the method based on the intersection of both enthalpy-temperature lines for glassy and liquid states. The apparent activation energy (E_H) was calculated using a single method that involved separate temperature and excess enthalpy dependency. All calorimetric data were compared with those obtained for the epoxy network with and without different fillers.

Keywords: Epoxy-amine reactions, Physical aging, Relaxation enthalpy, gold nanoparticles, nanoclay.

INTRODUCCIÓN

El envejecimiento físico que muestran las resinas epoxi durante diferentes tiempos y a diferentes temperaturas, a temperaturas por debajo de la transición vítrea (T_g), está causado por la relajación del polímero desde su estado inicial fuera del equilibrio hasta su estado final donde se encuentra en equilibrio termodinámico. Este envejecimiento tiene una gran importancia porque altera las propiedades dependientes de la temperatura (como por ejemplo las propiedades mecánicas o de transporte), siempre que nos encontremos a temperaturas próximas a la transición vítrea. Macroscópicamente el envejecimiento físico implica una elevada fragilidad del material a consecuencia de una disminución del volumen y un aumento de la densidad. Aunque algunos autores [1] asocian este envejecimiento a procesos que ocurren entre la transición vítrea y la relajación, otros [2] afirman que continúa a temperaturas inferiores a la relajación estructural.

Los valores de la entalpía, la entropía y el volumen libre son mayores que los que se obtienen

en el equilibrio a temperaturas inferiores a T_g . Todos estos parámetros van evolucionando hasta su estado de equilibrio permitiendo una movilidad molecular. Muchas teorías relaciona este comportamiento con las variaciones de volumen libre en el polímero, aunque otras como por ejemplo las de *Kovacs* [3] o *Picha et al.* [4] no pueden ser explicadas desde el punto de vista del volumen libre.

La evolución de la entalpía cara a sus valores de equilibrio da lugar a una absorción de energía que se observa como un pico endotérmico que aparece en las proximidades de T_g . La posición (en temperatura) y la forma del pico endotérmico dependen de la temperatura a que el material había sido envejecido. Esto indica, segundo *Roe et al.* [5] que los polímeros envejecidos a distintas temperaturas son diferentes no sólo en el contenido de entalpía sino también en aspectos relativos a la organización molecular del vidrio. Por otra parte, la evolución del volumen da lugar a una densificación del material. En 1963, *Kovacs* [3], en un experimento clásico, determinó las variaciones de volumen del poliacetato de vinilo en expansión y contracción en las cercanías de la T_g y encontró que incluso muy cerca del equilibrio, la velocidad de relajación parece depender del estado inicial del vidrio tras un aumento brusco de temperatura (expansión isoterma).

No es posible describir de forma cuantitativa estos resultados usando una teoría sencilla de volumen libre. *Roe et al.* [5] proponen el empleo de dos parámetros para describir correctamente el estado vítreo y el proceso de envejecimiento. Uno de estos parámetros es la cantidad de volumen libre, el otro es un parámetro que describa los cambios de población de los distintos isómeros conformacionales de la cadena. Durante el envejecimiento físico tanto la organización del empaquetamiento como la población conformacional evolucionan cara al equilibrio y como los dos procesos dependen de la movilidad, responden a las variables externas de forma similar aunque no necesariamente idéntica. Sí es preciso introducir más de un parámetro de orden, no se tiene la seguridad de que las velocidades de relajación de volumen y de entalpía sean equivalentes, debido a que pueden responder a procesos moleculares distintos [5]. De hecho, *Petrie* [6] observa que los tiempos de relajación de entalpía son mucho más largos que los que *Kovacs* [3] obtiene en el inicio del proceso de relajación de volumen.

En general, los modelos propuestos introducen fundamentalmente dos elementos: un espectro de tiempos de relajación ancho y una dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura y con la estructura del material.

Kovacs et al. [7–9] proponen un modelo multiparamétrico con un espectro de tiempos de relajación que se compone fundamentalmente de dos partes: una cola de tiempos de relajación cortos, seguida de una región principal de tiempos de relajación más largos que está asociada a la mayor parte del volumen libre. Con esta distribución de tiempos de relajación consiguen reproducir

bastante bien la contracción isoterma de volumen, sin embargo no se consigue reproducir el comportamiento del vidrio durante la expansión isoterma.

El modelo de *Robertson* [10], que en esencia es muy similar al de *Kovacs*, relaciona el espectro de tiempos de relajación con una distribución de volumen libre. Supone que al enfriar por debajo de la temperatura de transición vítrea sólo los grados de libertad conformacionales se alejan del equilibrio, entonces es preciso conocer el estado conformacional para describir el estado del vidrio. La relajación de volumen depende de dos procesos: la reorganización conformacional y la variación de volumen libre del entorno. Las reorganizaciones que contribuyen a la relajación inicial rápida descrita por *Kovacs* [3,8] se localizan en segmentos poliméricos con un volumen libre particularmente alto originados por fluctuaciones térmicas. Este modelo, al igual que lo de *Kovacs*, es incapaz de reproducir el comportamiento del material durante la expansión isoterma en las cercanías del equilibrio.

A diferencia de los modelos anteriores, la teoría de *Adam-Gibbs* [11] sobre la relajación estructural tiene una base termodinámica. Se suponen la existencia de regiones independientes que se reorganizan cooperativamente. El tiempo de relajación depende de la barrera de potencial que impide la reorganización, de la entropía configuracional de la unidad más pequeña capaz de organizarse, de la temperatura y de la entropía configuracional del sistema.

Recientemente *Rendell et al.* [12] publicaron el modelo de acoplamiento al problema del envejecimiento físico. Este modelo explicó con éxito numerosos problemas relacionados con la dinámica de las relajaciones en sistemas complejos. Básicamente el modelo supone que la velocidad de relajación dependiente del tiempo es resultado de una velocidad de relajación primitiva, que a tiempos largos se modificara por un factor dependiente del tiempo, que es debido al acoplamiento de la unidad que se mueve con el entorno complejo. La función de relajación que se obtiene en este modelo es la función de *Kohlrausch*:

$$\phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1-n} \right]$$

En esta ecuación, n es el parámetro de acoplamiento, que varía entre 0 (sí el sistema está no acoplado) y 1 (sí se trata de un sistema totalmente acoplado). El parámetro n depende de la estructura del vidrio y de la temperatura. Aumenta al disminuir la temperatura y al aumentar el tiempo de envejecimiento. Este modelo, que es capaz de reproducir todos los resultados experimentales de *Kovacs*, introduce parámetros que permiten una generalización de sus ecuaciones, aunque el sentido físico de estos parámetros es ambiguo.

La determinación del grado de envejecimiento de un material puede hacerse directamente midiendo las funciones termodinámicas que cambian, es decir, el volumen [13] o la entalpía [1,5,6],

o bien midiendo propiedades que dependen indirectamente de esas funciones termodinámicas, como relajaciones mecánicas [1] o dieléctricas, cuyos tiempos de relajación dependen de la merma de volumen libre.

En este trabajo medimos la relajación de entalpía ya que de las técnicas que determinan funciones termodinámicas directamente en el proceso de envejecimiento la más accesible es la calorimetría diferencial de barrido.

El objetivo de este estudio es obtener parámetros calorimétricos (temperatura de transición vítrea, calores específicos, entalpía de relajación,...) que nos permitan caracterizar el envejecimiento físico y sus parámetros cinéticos para un sistema polimérico en el que se han incorporado nanopartículas. También se ha realizado un análisis comparativo con el mismo sistema polimérico pero con la introducción de un termoplástico (polieterimida (PEI)) [14] o con la introducción de un relleno (CaCO_3) [15] y por último con el sistema sin ningún tipo de aditivo [16].

PARTE EXPERIMENTAL

Productos de partida. La resina epoxi utilizada es el Bisfenol A diglicidil éter (DGEBA n = 0, resin 332, *Sigma –Aldrich Chemie GmbH, Alemania*) que tiene un peso equivalente de 173 g/eq.) El trihidrato de cloruro de oro (HAuCl_4) con un peso molecular 393,83 g/eq. con 99,9 % de pureza, el alcohol de metilo con 99,8% de pureza y el agente de curado meta-xililenediamina, con una masa molecular equivalente de 151,25 g/eq y 97% de pureza, fueron adquiridos a *Sigma –Aldrich Chemie GmbH, Alemania*. El borohidruro de sodio para la síntesis, con peso molecular 37,83 g/eq y 96 % de pureza, fue adquirido a *Panreac Química S.A., España*. Nanoarcilla montmorillonita fue comprado en *Sigma –Aldrich Chemie GmbH, Alemania*.

Preparación de las muestras. 7 g de DGEBA con una solución de nanopartículas de oro (1 mM) en metanol y 0,28 g de nanopartículas de arcilla montmorillonita se mezclaron homogéneamente a 45°C. La temperatura de la muestra se elevó a 70°C durante 2 horas. En la siguiente etapa, la temperatura de la muestra se redujo a 45°C y luego se añadió borohidruro de sodio (15 mM) para la reducción del HAuCl_4 . Se completó la reducción después de 2,5 horas. Después de esta preparación, 1,4 mL de agente de curado se incorporó a la muestra antes de la introducción en el molde de metal. Después de cinco minutos de agitación la mezcla se introduce en un molde, previamente encerado para evitar la adherencia. Después de 24 horas a 25°C, las muestras se colocan durante dos horas en un horno a 120°C. Finalmente, las muestras se cortaron en pequeños discos de un diámetro de aproximadamente 6 mm y un peso aproximado de entre 30–40 mg.

Técnicas. Un Calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q100 de *TA Instruments* se utilizó

para obtener todos los datos experimentales recogidos en este trabajo. Antes de realizar los experimentos isotérmicos de envejecimiento, las muestras fueron sometidas a la siguiente historia térmica: las muestras encapsuladas en capsulas de aluminio se calentaron en el DSC a una temperatura (T_0) de aproximadamente 30°C por encima de T_g , durante 10 minutos, con el fin de eliminar cualquier historia térmica de las muestras. Después las muestras se enfriaron desde T_0 a las temperaturas de envejecimiento (T_a) y, a continuación de esta última hasta la temperatura a $T_a/2$, y finalmente a una temperatura ambiente (T_r) de aproximadamente 25°C. La Tabla 1 muestra las diferentes velocidades de enfriamiento utilizados en este proceso para las temperaturas de envejecimiento de 80, 90, 100, y 110°C.

Tabla 1. Diferentes velocidades de calentamiento para las temperaturas de envejecimiento (70–110 °C) (T_a) hasta la temperatura ambiente (T_r).

Rampa de enfriamiento: 131°C \longrightarrow 25°C

T_0 °C	Velocidad enfriamiento °C/min	T_a (°C)	Velocidad enfriamiento °C/min	$T_a/2$ °C	Velocidad enfriamiento °C/min	T_r °C
	40	110	29	55	23	25
	38	100	28	50		
131	36	90	27	45		
	34	80	26	40		
	32	70	25	35		

Después de que la historia térmica se ha borrado a la temperatura de 131°C, utilizamos diferentes velocidades de enfriamiento en función de las diferentes temperaturas de envejecimiento usadas para reducir la dispersión experimental, hecho que se encuentra avalado por datos experimentales obtenidos en diferentes trabajos anteriores [14–16]. A continuación se introdujeron en el interior de un tubo de vidrio en un baño termostático a diferentes temperaturas de envejecimiento para los diferentes tiempos de envejecimiento (1 a 360 horas). Una vez finalizado el proceso de envejecimiento las muestras se introducen en la célula del DSC para realizar dos experimentos dinámicos desde la temperatura ambiente hasta 250°C a la velocidad de calentamiento de 10 grados/minuto. El primero de ellos, donde se observara un pico endotérmico en la zona de la transición vítrea, se utilizará para determinar la entalpía de relajación y el segundo como termograma de referencia de cada muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente se han determinado la temperatura de transición vítrea (T_g) y la variación de calor específico (Δc_p) para muestras con nanopartículas pero sin envejecimiento. Los valores

promedio obtenidos son $101,1 \pm 1,1^\circ\text{C}$ y $0,26 \pm 0,01 \text{ J/g}\cdot\text{grado}$, respectivamente. La T_g era un 3,5% más baja que la determinada en un trabajo para el mismo sistema pero sin aditivos [16], mientras que el calor específico era similar. También si comparamos nuestros datos con los obtenidos con este mismo sistema pero utilizando con relleno el carbonato cálcico [15], podemos observar que tienen un menor descenso tanto en T_g con en Δc_p . Esto puede ser debido a que el pequeño tamaño de las nanopartículas (4–10 nm) puede causar impedimentos estéricos muchos menores que otros rellenos. Finalmente si comparamos con nuestro sistema con el mismo pero con la incorporación de un termoplástico (PEI) [14], podemos observar una disminución menor. La Figura 1 muestra las curvas calorimétricas del sistema envejecido a diferentes tiempos de envejecimiento y a las temperaturas de envejecimiento de 80, 90, 100, y 110°C .

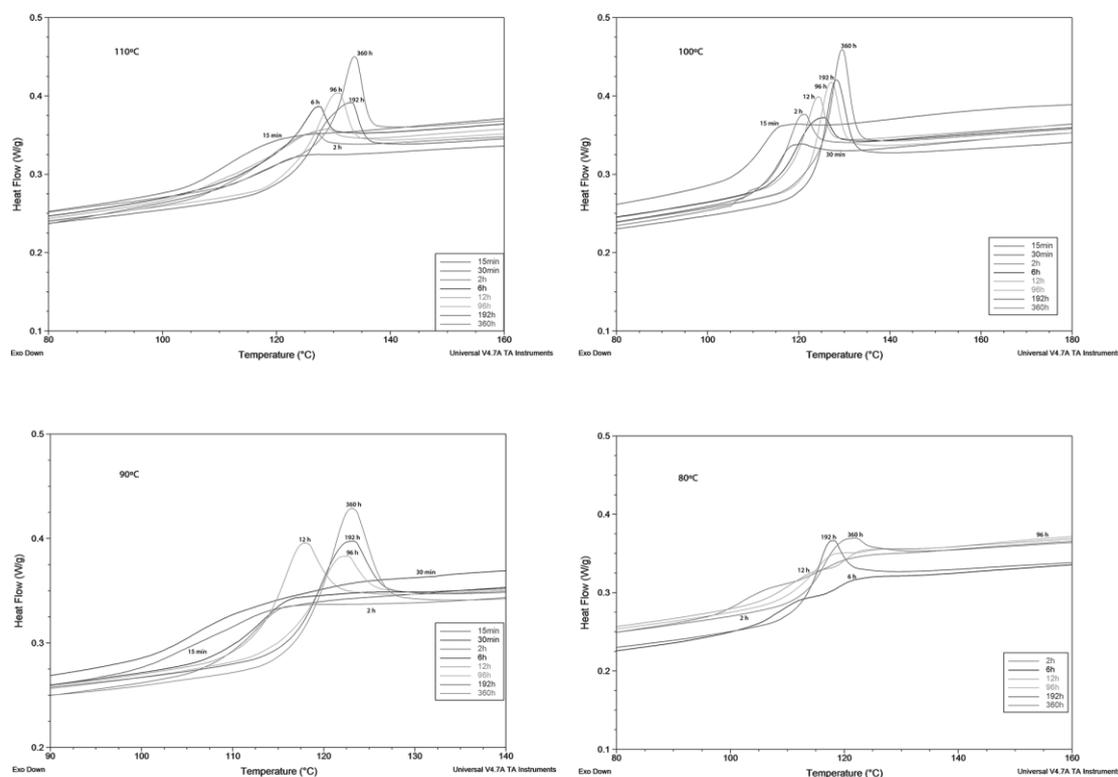


Figure 1. Curvas calorimétricas para muestras envejecidas a 110, 100, 90, y 80°C para diferentes tiempos de envejecimiento.

La temperatura de pico endotérmico (T_{ep}) aumenta en intensidad con las temperaturas de envejecimiento y se desplaza a temperaturas más altas al aumentar el tiempo de envejecimiento. Este comportamiento ha sido observado por nosotros para el mismo sistema sin aditivos [16] y con aditivos [14, 15] y también por otros autores para sistemas similares [17–23]. También, se ha observado un ligero incremento de T_{ep} con el tiempo de envejecimiento donde la desviación de la linealidad comienza a temperaturas de 10°C por debajo de T_g (Figura 2), en buena concordancia con lo obtenido por nosotros y por otros autores en sistemas similares [14–25].

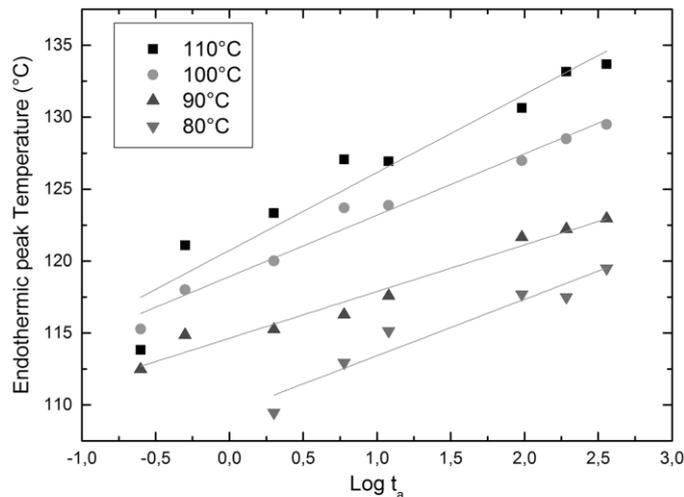


Figure 2. Temperaturas del pico endotérmico frente al logaritmo del tiempo a diferentes temperaturas de envejecimiento.

En la Figura 3 representamos y la entalpía de relajación, Δh , frente al logaritmo del tiempo de envejecimiento, donde podemos observar su incremento respecto a este tiempo. Además a temperaturas por debajo de la transición vítrea la entalpía de relajación decrece con la temperatura para los mismos tiempos de envejecimiento. Un comportamiento análogo ha sido encontrado por nosotros [14,15]. Con todo ello, podemos comprobar que las nanopartículas no impiden la relajación estructural debido a su pequeño tamaño. Hemos encontrado algunas discrepancias con este comportamiento a elevadas temperaturas, donde los valores de entalpía decrecen al aumentar la temperatura de envejecimiento. Este hecho puede estar asociado a que al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética molecular, y por lo tanto el movimiento molecular, con lo que el volumen libre se reduce y que menor espacio para la relajación estructural.

En la Figura 4 se muestra como los valores de la entalpía de relajación aumentan con el tiempo de envejecimiento hasta llegar a una zona de *plateau* donde permanecen prácticamente constantes, momento en el cual se alcanza el equilibrio estructural. Es muy difícil alcanzar experimentalmente una entalpía límite de relajación (Δh_{∞}), ya que a muchas de las temperaturas de envejecimiento se tardarían meses e incluso años, sólo sería posible a temperaturas muy próximas a la transición vítrea [14–16, 18, 23]. Debido a esto, se utilizan diferentes métodos matemáticos para su cálculo.

El primero que hemos utilizado se basa en la extrapolación de la curva de entalpía líquida de una muestra no envejecida:

$$\Delta h_{\infty} = \int_{T_a}^{T_0} (c_{p,l} - c_{p,ref}) \cdot dT \quad (1)$$

donde T_a es la temperatura de envejecimiento, T_0 la temperatura extrapolada al final de la transición

vítrea (112°C), c_{pl} and c_{pref} son los calores específicos para el estado líquido y para la muestra de referencia, respectivamente.

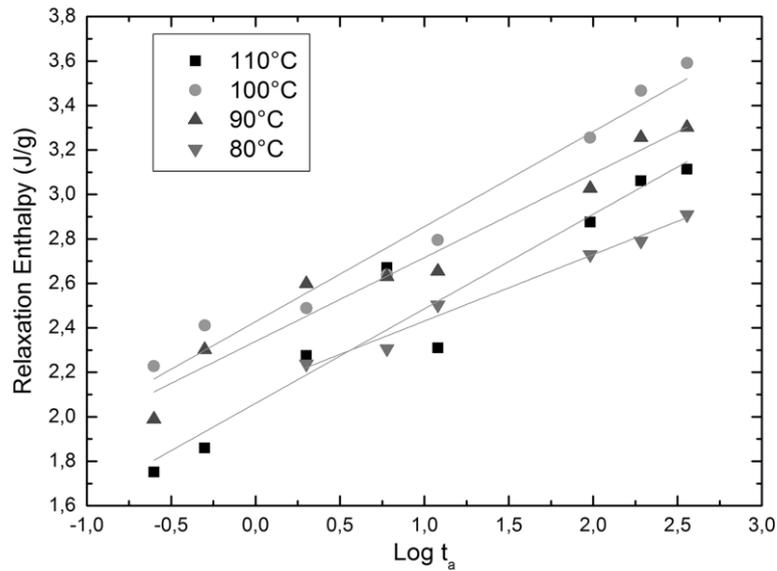


Figure 3. Entalpía de relajación frente al logaritmo del tiempo a diferentes temperaturas de envejecimiento.

El segundo método utilizado supone que el calor específico es independiente de la temperatura:

$$\Delta h_{\infty} = \Delta c_p (T_g - T_a) \quad (2)$$

La Tabla 2 muestra los valores de Δh_{∞} a diferentes temperaturas de envejecimiento para diferentes compuestos basados en la misma resina epoxi.

Tabla 2. Entalpía de relajación limite calculada usando las ecuaciones 1 y 2 a diferentes temperaturas de envejecimiento.

T_a °C	Δh_{∞} (J/g) (Eq. 1) Sistema sin aditivos (ref. 16)	Δh_{∞} (J/g) (Eq. 2) Sistema sin aditivos (ref. 16)	Δh_{∞} (J/g) (Eq.1) Sistema con PEI (ref. 14)	Δh_{∞} (J/g) (Eq.2) Sistema con PEI (ref. 14)	Δh_{∞} (J/g) (Eq.1) Sistema con CaCO ₃ (ref. 15)	Δh_{∞} (J/g) (Eq.2) Sistema con CaCO ₃ (ref. 15)	Δh_{∞} (J/g) (Eq.1) Sistema con nanopartículas	Δh_{∞} (J/g) (Eq.2) Sistema con nanopartículas
40			11,44	8,13				
50			10,35	6,28				
60	14,45	13,70	8,76	4,43	8,42	7,05		
70	11,93	10,64	7,33	2,58	5,60	4,44		
80	9,14	7,58	3,38	0,73	2,87	1,84	10,20	6,90
90	6,04	4,53			0,24		7,18	3,6
100	2,58	1,47					3,81	0,33
110							0,66	

Para ambos métodos, Δh_∞ decrece con la temperatura, aunque a temperaturas elevadas hay diferencias apreciables entre los dos métodos. A temperaturas próximas a T_g , como por ejemplo 100°C, podemos observar que los valores obtenidos mediante la ecuación (1) son muy similares a los que podemos apreciar en el *plateau* (línea roja) de la Figura 4 a esta temperatura. A temperaturas por debajo de la transición vítrea el equilibrio estructural se alcanza muy rápidamente, y por esos las discrepancias entre los métodos matemáticos y los valores experimentales son mayores. Para el sistema con PEI [14] y con CaCO_3 [15] los valores son más pequeños ya que el equilibrio estructural se alcanza más fácilmente porque hay un número menos de enlaces epoxi-amina. En el polímero con nanopartículas utilizado en este trabajo se obtienen valores de la entalpía de relajación límite más parecidos al sistema sin aditivos [16] ya que el efecto de las nanopartículas es mucho menor sobre la red estructural que cualquier otro tipo de relleno de mayor tamaño.

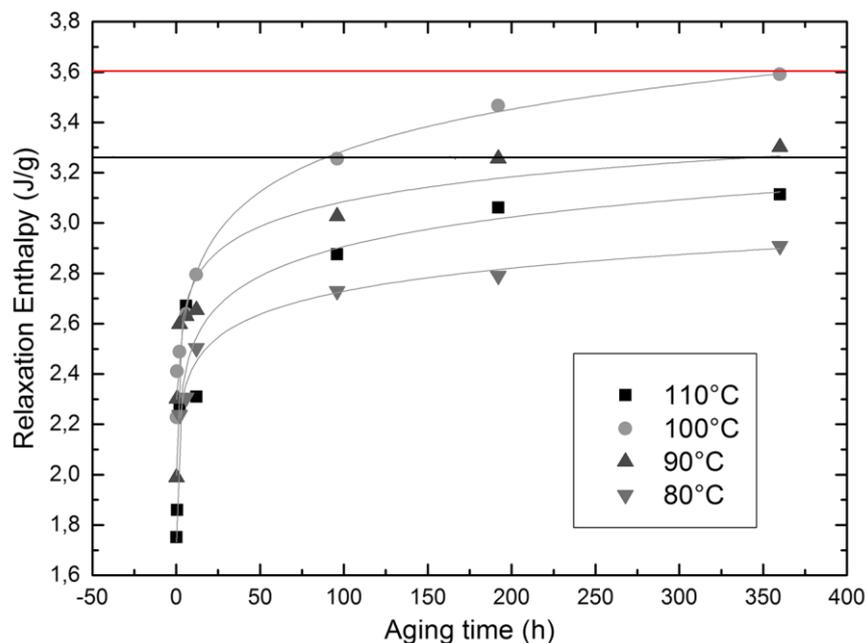


Figura 4. Entalpía de relajación frente al tiempo a diferentes temperaturas de envejecimiento.

La temperatura ficticia (T_f) es una temperatura hipotética a la cual la estructura del vidrio debería estar en equilibrio. Utilizando la ecuación propuesta por *Perez et al.* [27] y asumiendo que la temperatura ficticia para una muestra sin envejecer es prácticamente igual a su temperatura de transición vítrea, podremos determinarla usando la ecuación:

$$T_f \approx T_g - \frac{\Delta h}{\Delta c_p} \quad (3)$$

donde T_g es la temperatura de transición vítrea, Δh es la entalpía de relajación y Δc_p es la variación del calor específico. En la Figura 5 se observa como la temperatura ficticia decrece cuando aumenta el tiempo de envejecimiento, además para un tiempo determinado ésta presenta un mínimo que decrece con el tiempo debido a que el polímero está próximo a su equilibrio estructural. Este mismo efecto has sido observado por nosotros [14–16] y por otros autores [28, 29].

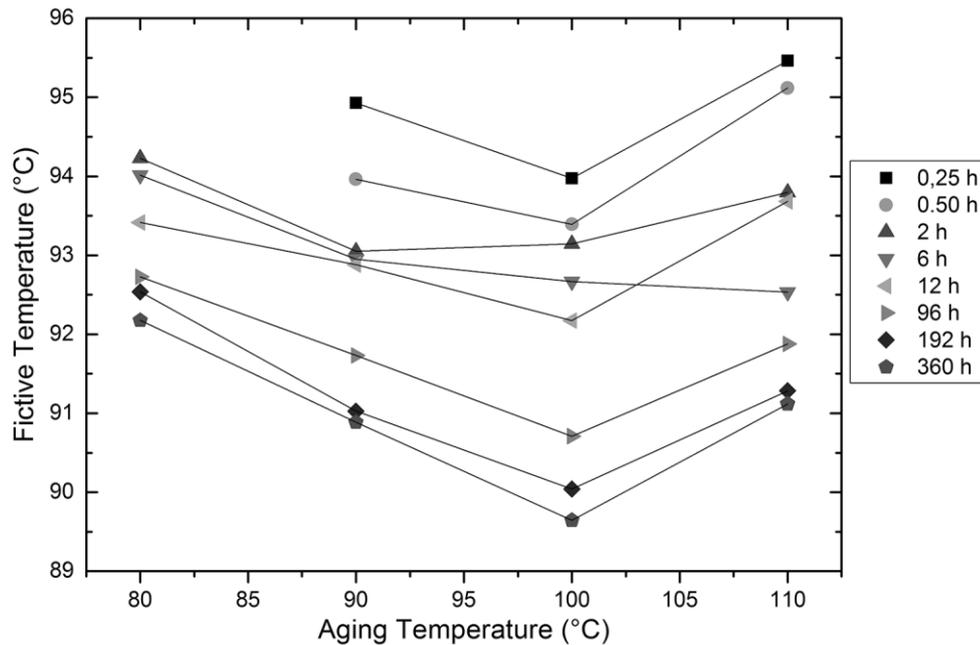


Figure 5. Temperatura ficticia frente a la temperatura de envejecimiento a distintos tiempos de envejecimiento.

También en este trabajo se han determinado los parámetros cinéticos del proceso de relajación utilizando el modelo fenomenológico propuesto por *Montserrat et al.* [26] y *Cowie y Ferguson* [30]:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{\phi(t)}{\tau_{eff}(t)} \quad (4)$$

En esta ecuación $\phi(t)$ representa una función de la entalpía de relajación y $\tau_{eff}(t)$ representa el tiempo de relajación efectivo que puede ser calculado a partir de los valores experimentales. Asumiendo que el tiempo de relajación efectivo depende de la temperatura de envejecimiento y del tiempo de envejecimiento, para una temperatura de envejecimiento dada hay un tiempo de envejecimiento t_a que nos permitirá calcular el tiempo de relajación efectivo mediante la expresión:

$$\tau_{eff}(t_a) = -\frac{t_a}{\ln \phi(t_a)} \quad (5)$$

En la Figura 6 se representa la velocidad de relajación $\ln(1/\tau_{\text{eff}})$ frente al exceso de entalpía ($\delta = h-h_{\infty}$), que es la diferencia entre la entalpía del estado vítreo envejecido y la entalpía de equilibrio para el mismo tiempo de envejecimiento, para las temperaturas de 90 y 100°C. Se han utilizado estas temperaturas por ser las más próximas a la transición vítrea y por lo tanto las más interesantes desde el punto de vista de aplicación del material.

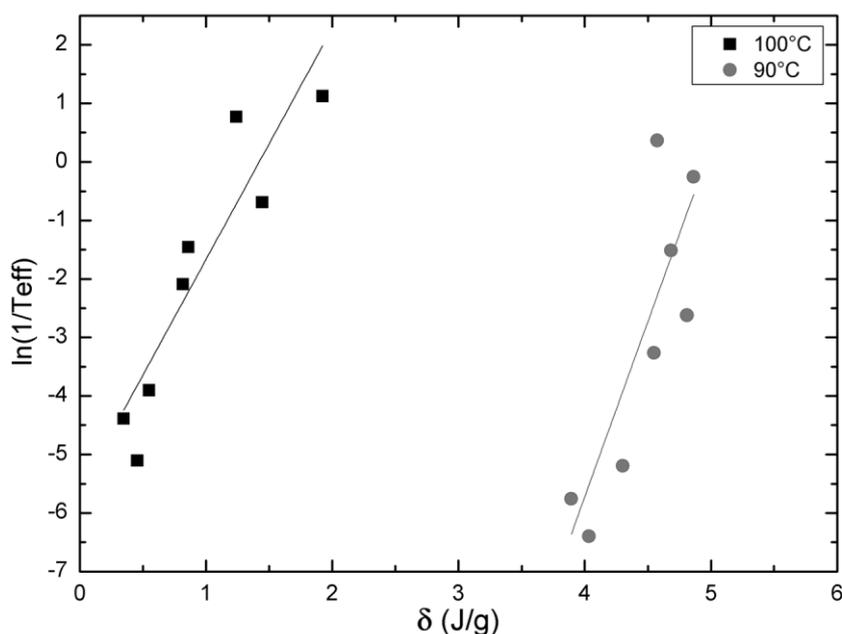


Figure 6. Velocidad de relajación ($\ln(1/\tau_{\text{eff}})$ frente al exceso de entalpía ($\delta = h-h_{\infty}$) para las temperaturas de 90 y 100°C.

La velocidad de relajación decrece con el exceso de entalpía. Además, cuando el sistema se aproxima al equilibrio ambos parámetros decrecen [14–16]. En esta figura las líneas sólidas representan los valores obtenidos utilizando el modelo de *Petrie* [6] para el cálculo del tiempo efectivo. Este modelo utiliza una ecuación que implica una dependencia del tiempo efectivo función de la temperatura y del exceso de entalpía:

$$\tau_{\text{eff}}(t_a) = A e^{E_H/RT} e^{-C\delta} \quad (6)$$

donde A es un factor preexponencial, E_H es la energía de activación aparente, δ es el exceso de entalpía y C un parámetro que tiene en cuenta la dependencia del tiempo de relajación con la estructura del material. El ajuste lineal de $\ln \tau_{\text{eff}}$ en función de δ , para las temperaturas de envejecimiento de 90 y 100°C, permite calcular los tres parámetros característicos, es decir $\ln A = -868 \pm 50$, $E_H = 2.708 \pm 105$ kJ/mol, y $C = 4,97 \pm 0,9$ g/J. Esta energía de activación obtenida con el

modelo de *Petrie* es más alta que para el sistema sin aditivos [31], ya que las nanopartículas se sitúan en la fracción de volumen libre que queda en la red epoxi. Esto puede provocar que no se formen algunos enlaces entre la resina epoxi y el agente entrecruzante.

CONCLUSIONES

La introducción de nanopartículas en una red entrecruzada epoxídica disminuye ligeramente el valor de la temperatura de transición vítrea, ya que su pequeño tamaño hace que los impedimentos estéricos que puede provocar son muchos menores que otro tipo de rellenos de mayor tamaño. También hemos comprobado que las nanopartículas debido a su reducido tamaño no impiden la relajación estructural obteniendo valores de entalpías de relajación y de los parámetros cinéticos no muy distintos a los obtenidos con el material envejecido pero sin nanopartículas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Struik LCE “*Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials*”, Elsevier, 1978
- [2] Lee HHD, McGarry FJ, *J. Macromol. Sci.–Phys.*, **B29**, 185 (1990)
- [3] Kovacs AJ, *Fortschr. Hochpolym.–Forsch.*, **3**, 394 (1963)
- [4] Pixa R, Grisoni B, Gay T, Froelich D, *Polym. Bull.*, **16**, 381 (1986)
- [5] Roe RJ, Lo SK, Chartoff RP, *Polym. Prep.*, **17**, 167 (1976)
- [6] Petrie SEB, *J. Polym. Sci. Part A–2*, **10**, 1255 (1972)
- [7] Kovacs AJ “*Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses*”, Lecture notes in Physics, 277, 167, Springer–Verlag (1985)
- [8] Hutchinson JM, Aklonis JJ, Kovacs AJ, *Polym. Preprints*, **16**, 94 (1976)
- [9] Hutchinson JM, Kovacs AJ, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1575 (1976)
- [10] Robertson RE, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **63**, 173 (1978)
- [11] Matsuoka S, Fredrickson GH, Johnson GE “*Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses*”, Lecture Notes in Physics, 277, 188, Springer–Verlag (1978)
- [12] Rendell RW, Ngai KL, Fong GR, Aklonis JJ, *Macromolecules*, **20**, 1070 (1987)
- [13] Lee HHD, McGarry FJ, *J. Macromol. Sci.–Phys.*, **B29**, 11 (1990)
- [14] Fraga F, Payo P, Rodríguez–Núñez E, Martínez–Ageitos JM, Castro–Díaz C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3931 (2006)
- [15] Fraga F, Lopez M, Soto Tellini V, Rodríguez–Núñez E, Martínez–Ageitos JM, Miragaya J, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2456 (2009)
- [16] Fraga F, Castro–Díaz C, Rodríguez–Núñez E, Martínez–Ageitos JM, *Polymer*, **44**, 5779 (2003)
- [17] Barral L, Cano J, López J, López–Bueno I, Nogueira P, Abad MJ, Ramirez C, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **60**, 391 (2000)
- [18] Montserrat S, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **32**, 509 (1994)
- [19] G'Sell C, McKenna GB, *Polymer*, **33**, 2103 (1992)
- [20] Lee A, McKenna GB, *Polymer*, **31**, 423 (1990)
- [21] Montserrat S, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **40**, 553 (1993)
- [22] Jong SR, Yu TL, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **35**, 69 (1997)
- [23] Ten Brinke G, Grooten R, *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 992 (1989)
- [24] Bauwens–Crowet C, Bauwens JC, *Polymer*, **27**, 709 (1986)
- [25] Berens AR, Hodge IM, *Macromolecules*, **15**, 756 (1982)
- [26] Montserrat S, Cortés P, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **20–21**, 389 (1989)
- [27] Pérez J, Cavaille JY, Díaz–Calleja R, Gómez–Ribelles JL, Monleón M, *Makromol. Chem.*, **192**, 2141 (1991)
- [28] Bucknall C. B., Gilbert, A. H., *Polymer*, **30**, 213 (1989)
- [29] Reydet EG, Vicard V, Pascault JP, Sautereau H, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2433 (1997)
- [30] Cowie JMG, Ferguson R, *Macromolecules*, **22**, 2312 (1989)
- [31] Fraga F, Castro–Díaz C, Rodríguez–Núñez E, Martínez–Ageitos JM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1591 (2005)