



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN QUIMICA

**Compatibilización Química de Interfases
Polímero-Vidrio**

MARIANA ETCHEVERRY

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2010

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar por el grado académico de Doctora en Química de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del CONICET y de la Universidad Nacional del Sur, durante el período comprendido entre febrero de 2005 y febrero de 2010, bajo la dirección de las doctoras María Luján Ferreira, Profesora Adjunta de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Independiente del CONICET y Silvia Elena Barbosa, Profesora Adjunta de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Independiente del CONICET.

Mariana Etcheverry



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

*La presente tesis ha sido aprobada el .../.../..... , mereciendo la calificación de
.....(.....)*

Agradecimientos:

A mis directoras Silvia y Luján, por brindarme sus conocimientos, su experiencia y por guiarme en el camino de la investigación. En especial a Silvia, por las charlas en su oficina, por su comprensión durante mi embarazo, luego cuando nació Joaquín y por el apoyo incondicional que me brindó cuando las cosas cambiaron ayudándome a enfrentar los nuevos desafíos.

A Numa, el mentor de esta línea de trabajo, a María Julia, por la caracterización de mis materiales, a Beto por su colaboración en el diseño del reactor, a Pepe y Fernando de vitroplastía, sin cuya ayuda nada de esto hubiese sido posible. A todo el personal de apoyo, en especial a Gustavo por ayudarme con el funcionamiento de todos los equipos y por la buena predisposición para responder todas las dudas. A Alessandro Pegoretti y su grupo por recibirme en la Universidad di Trento, por su paciencia con el idioma, por permitirme realizar medidas mecánicas y por su ayuda para interpretar los resultados.

A Carolina en quien encontré una amiga. A todo el grupo de Polímeros, en especial a las "oficinas de becarios" por las largas charlas y mates que hicieron más ameno el trabajo diario permitiéndome disfrutar de su amistad.

Agradezco profundamente a aquellos que estuvieron a mi lado acompañándome, mis padres y mis hermanas por su apoyo durante esta y todas las etapas anteriores de mi vida ayudándome a seguir. En especial a mi mamá por mostrarme el camino con su ejemplo.

Por último agradezco a mis dos grandes amores, *Fernando* y *Joaquín*, sin cuya compañía y contención no hubiera sido posible lograrlo.

*“El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable.
Para los temerosos, lo desconocido. Para los valientes es la
oportunidad”*

Victor Hugo, Novelista francés.

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz termoplástica exhiben importantes ventajas potenciales comparados con los termorrígidos tradicionales: mayor tenacidad, post-formabilidad, facilidad de reciclado y bajo costo. Sin embargo, la pobre adhesión matriz-fibra, aun cuando se utilicen agentes acoplantes, así como la alta viscosidad de fundido, dificultan el aprovechamiento pleno de las propiedades alcanzables y la capacidad de procesamiento de estos compuestos. Con el propósito de mejorar estas falencias, se plantea como objetivo general de este trabajo de Tesis, incrementar las propiedades finales de materiales compuestos de polipropileno y fibra de vidrio mediante el mejoramiento de la adhesión polímero-vidrio por unión química entre ambos. Se propone, como ruta de compatibilización, la copolimerización directa de propileno sobre el vidrio, de modo tal que la interacción con la matriz sea por entrelazamientos de cadenas polipropilénicas.

En tal sentido, la metodología empleada involucra un análisis inicial de las superficies de vidrio según su composición y su forma de procesamiento, así como la forma de modificarlos para que contengan suficiente cantidad de oxidrilos en superficie. Se llevan a cabo polimerizaciones tanto sobre placas de vidrio, previamente modificadas con un tratamiento ácido/base, como sobre fibras de vidrio comerciales. La reacción utilizada involucra la copolimerización directa de propileno sobre vidrio, utilizando un sistema catalítico metalocénico y una hidroxí- α -olefina como comonomero. Los productos de reacción son básicamente copolímero en solución y polímero injertado sobre la superficie de vidrio. El primero fue caracterizado mediante cromatografía por permeación de geles, espectrometría infrarroja, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para determinar si el polímero se encuentra químicamente adherido al vidrio, se utilizaron técnicas de SEM con microanálisis de Rayos X dispersivo en energía, TGA, y

DSC. Las muestras fueron sometidas a una extracción severa para eliminar el polímero físicamente adherido a la superficie. Los cambios superficiales introducidos por la polimerización fueron analizados mediante ensayos comparativos de hidrofobicidad respecto de las fibras de partida. La caracterización de la adhesión se llevó a cabo mediante el test de fragmentación, en tanto que las propiedades mecánicas se evaluaron ensayos de tracción sobre muestras sándwich PP/FV/PP. Por último el análisis de penetrabilidad de polipropileno en tejidos de fibras se realizó por SEM en superficie de fractura.

Los resultados permiten concluir que para injertar polipropileno sobre la superficie del vidrio es necesaria una concentración de oxidrilos superficiales que permitan la generación del macrocomonomero sobre este. Estos oxidrilos reaccionan con metilaluminoxano, que a su vez reacciona con una hidroxí- α -olefina, constituyendo el macrocomonomero con dobles enlaces terminales. La copolimerización con propileno en solución se hace efectiva a partir de los dobles enlaces del macrocomonomero y es catalizada por metallocenos activados por metilaluminoxano.

La técnica de compatibilización propuesta para los sistemas fibra de vidrio-polipropileno es viable para ser llevada a cabo directamente sobre las fibras sin modificación superficial previa. La reacción fue efectiva bajo las condiciones estudiadas. La inclusión de las fibras copolimerizadas dentro de materiales compuestos resulta en un aumento notable de la adhesión y por ende de las propiedades mecánicas, así como de la penetrabilidad en compuestos cargados con tejidos de fibras. Esta técnica brinda una ruta alternativa para solucionar un problema crucial en la preparación de materiales compuestos de base termoplástica cargados con tejidos de fibras, la impregnación.

ABSTRACT

Thermoplastic matrix composites exhibit potential important advantages as compared with the traditional thermoset ones: greater tenacity, formability, recyclability and low cost. However, poor matrix-fiber adhesion, even using coupling agents, as well as the high viscosity of the molten matrix, does not allow to take full advantage of the properties and processing capabilities of these composites. In order to improve these weak points, a new compatibilization route is proposed in this thesis work by direct polymerization of the matrix onto the fiber surface. The chemical anchoring of the matrix polymer on glass fibers was improved by direct metallocenic copolymerization of propylene onto the fibers. The experimental route involves an initial contact with methylaluminoxane and a hydroxy- α -olefin to generate anchorage points on the fiber surface, followed by a propylene copolymerization catalyzed by metallocene system. As a result of this reaction, PP chains grow by copolymerization of propylene with the olefin anchored to the GF surface.

Two different geometries of glass substrate were used, slides and fibers. These specimens came from different glass types, soda-lime and E-glass respectively, and different fabrication procedures as well. So, they presented different glass surface composition. Regarding the polymer anchorage, for example, fiber samples contain superficial OH while slides do not. For this reason, a special acid/base pretreatment was necessary to generate a sufficient amount of OH groups on the slide surface to allow the reaction to occur.

Reaction products are basically solution copolymer and PP grafted onto glass surface. The first was characterized by gel permeation chromatography, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction. The copolymerization reaction occurrence was verified by scanning electron

microscopy (SEM) with X-ray dispersive energy microanalysis. Part of the samples was subjected to solvent extraction to eliminate the PP physically adhered and then compared to non-extracted samples to determine if PP is chemically bonded to glass. The changes introduced by surface polymerization were analyzed by comparative hydrophobicity tests on untreated fiber. The reaction proposed for systems PP/GF is viable to be carried out directly on the fibers without prior surface modification. It was effective under the conditions studied.

In order to characterize the PP-GF adhesion, the interfacial shear strength was determined by single-fiber fragmentation tests on model composites for different hydroxy- α -olefin concentrations. The surface treatment induced great increases in adhesion compared to the untreated fibers. The improved interfacial adhesion level was confirmed by SEM observation of the morphology at the fiber-matrix region of cryogenic-fractured samples. Also, mechanical properties of PP/GF/PP composites prepared with copolymerized fibers either uniaxially oriented monofilaments or bidirectional woven rovings were so improved, especially ductility and tenacity. In woven rovings the PP impregnation were enhanced and the final mechanical properties are similar to the single polymer composites. This route for polymer grafting onto glass surface can be suitable for technological applications to improve the fiber-matrix adhesion and impregnation in glass fiber thermoplastic composites.

INDICE GENERAL

<u>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1. Materiales compuestos	2
1.2. Materiales compuestos de base polimérica reforzados con fibras	9
1.3. Incremento de la adhesión polímero-fibra. Antecedentes	16
1.4. Objetivos	21
1.4.1. Objetivo General	21
1.4.2. Objetivos Específicos	21
1.5. Metodología	22
1.6. Organización de la tesis	23
<u>CAPÍTULO 2: REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN CON CATALIZADORES METALOCÉNICOS</u>	25
2.1. Sistema catalítico	26
2.1.1. Tecnología de catalizadores metalocénicos	26
2.1.2. Determinación de la estructura del MAO	31
2.1.3. Mecanismo de generación del sitio activo en el sistema soluble EtInd ₂ ZrCl ₂ /MAO	38
2.2. Generación del macrocomonomero sobre vidrio	42
2.3. Reacción de copolimerización de propileno con el macrocomonomero	49
2.4. Selección de las condiciones de polimerización	54
2.4.1. Variables de operación	54
2.4.2. Estudios experimentales preliminares	55
2.4.3. Condiciones experimentales seleccionadas	57

CAPÍTULO 3: MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y COPOLIMERIZACIÓN

DE PROPILENO SOBRE PLACAS DE VIDRIO	60
3.1. Modificación superficial de vidrios. Injerto de oxidrilos superficiales	61
3.1.1. Introducción	61
3.1.2. Experimental	65
3.1.3. Resultados y discusión	68
3.1.3.1. Ataque ácido	68
3.2. Copolimerización de propileno sobre placas de vidrio modificadas	79
3.2.1. Experimental	79
3.2.2. Determinación de la efectividad de la reacción de copolimerización de propileno sobre vidrio	84
3.2.2.1. Copolimerización de PP sobre las placas de vidrio, pretratadas con HF/KOH	85
3.2.2.2. Copolimerización de propileno sobre las placas de vidrio pretratadas con HF/NH ₄ F/KOH	88
3.3. Conclusiones parciales	92

CAPÍTULO 4: COPOLIMERIZACIÓN DE PROPILENO

SOBRE FIBRA DE VIDRIO	93
4.1. Introducción	94
4.2. Experimental	95
4.3. Análisis morfológico superficial	101
4.3.1. Copolimerización de propileno sobre monofilamentos de fibras de vidrio	101

4.3.2. Copolimerización de propileno sobre cintas de fibras de vidrio	105
4.3.3. Copolimerización de propileno sobre redes de fibras de vidrio	110
4.3.4. Caracterización morfológica macroscópica del PP bulk	112
4.4. Análisis estructural de los polímeros formados	114
4.4.1. PP bulk	119
4.4.2. PP graft.	128
4.5. Estudio cualitativo del cambio de energía (o actividad superficial) por acción del material adherido	129
4.6. Conclusiones parciales	131
<u>CAPÍTULO 5: ANÁLISIS DE ADHESIÓN</u>	132
5.1. Introducción	133
5.2. Test de fragmentación. Análisis teórico	136
5.3. Resistencia mecánica de las fibras	137
5.4. Evaluación de la adhesión fibra-matriz	141
5.5. Caracterización morfológica de la interfase	146
5.6. Conclusiones parciales	150
<u>CAPÍTULO 6: PROPIEDADES MECÁNICAS Y PENETRABILIDAD EN MATERIALES COMPUESTOS LAMINADOS PP/FV/PP</u>	151
6.1. Introducción	152
6.2. Experimental	158

6.2.1. Preparación de las muestras	158
6.2.2. Determinación de la concentración de fibras	
en los compuestos preparados	160
6.3. Propiedades mecánicas de las fibras y la matriz	161
6.4. Propiedades mecánicas de los compuestos multifilamento	162
6.5. Estudio de penetrabilidad en compuestos con redes de fibras	166
6.6. Propiedades mecánicas de compuestos con red fina	170
6.7. Propiedades mecánicas de los compuestos con la red gruesa	172
6.8. Conclusiones parciales	175
<u>CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS</u>	177
7.1. Conclusiones	178
7.2. Trabajos futuros	182
BIBLIOGRAFÍA	184
ANEXO A: Cálculos Auxiliares	196
ANEXO B: Técnicas de caracterización. Fundamentos,	
equipos y condiciones	200

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Materiales compuestos	2
1.2. Materiales compuestos de base polimérica reforzados con fibras	9
1.3. Incremento de la adhesión polímero-fibra. Antecedentes	16
1.4. Objetivos	21
1.4.1. Objetivo General	21
1.4.2. Objetivos Específicos	21
1.5. Metodología	22
1.6. Organización de la tesis	23

CAPÍTULO 1

INTRODUCCION

1.1. MATERIALES COMPUESTOS

La evolución de la humanidad ha estado condicionada por el descubrimiento de nuevos materiales. Las edades de piedra, de cobre, de bronce y de hierro constituyeron etapas en las cuales el hombre, a través del conocimiento y manejo de nuevos materiales y técnicas, desarrolló sus estructuras políticas y sociales. Antiguas civilizaciones, como la egipcia, griega y romana sumaron nuevos conocimientos referentes a los materiales y a la construcción, que cimentaron el actual conocimiento de la arquitectura y la ingeniería moderna. Tras la revolución industrial, que caracterizó la etapa final del siglo XIX y los comienzos del siglo XX, se produjo un crecimiento veloz en el desarrollo y producción de materiales que determinó en menor o mayor medida el desarrollo de las naciones productoras [*Callister, 2003*].

Durante la primera y segunda guerra mundial, se emprendió la búsqueda de materiales alternativos a los frecuentemente utilizados como metales, cerámicos entre otros, a través de proyectos de investigación a cargo de entidades militares. Eso hizo que esa época se caracterizara por el empleo de un inmenso rango de materiales [*Miravete, 1995; Barbero, 2004*].

Asimismo, la evolución de los materiales en el último tiempo, es rápida y el rango de propiedades alcanzadas es muy variado. El avance de la transformación de los mismos, junto con el ingenio humano, aumentaron los campos de aplicación y la concepción de los diseños [*Mansó, 2004; Revuelta, 2004; Kaw, 1997; Callister, 2003*]. Durante la década del setenta surgen nuevos retos dentro del campo de los materiales, tales como el incremento de las propiedades específicas (propiedades/densidad) de los materiales para la aeronáutica

y aeroespacial, la reducción del tamaño de los componentes de telecomunicación, la maximización de las capacidades de almacenamiento de información, el manejo y transmisión de datos, entre otros. Particularmente, el último cuarto del siglo XX se ha caracterizado por la búsqueda de materiales para satisfacer y mejorar las prestaciones específicas en aplicaciones concretas, siendo la competitividad económica, una exigencia adicional. Surgen así los *materiales compuestos* (en inglés *composites*), concepto que se aplica a aquellos materiales que contienen dos o más componentes combinados a nivel macroscópico, y cuyo comportamiento mecánico y propiedades finales son superiores a los de los materiales que lo constituyen cuando actúan independientemente (efecto sinérgico) [Hull and Cline, 1996; Mallick, 1993].

Los materiales compuestos (MC), están esencialmente constituidos por una matriz continua: orgánica, metálica o cerámica y una fase dispersa, generalmente de naturaleza distinta a la matriz. La mejora de propiedades en estos materiales, respecto a las propiedades de sus constituyentes individuales, se debe al carácter heterogéneo de los mismos, siempre que se logre una óptima transferencia de esfuerzos entre los componentes a través de la interfase de unión.

Estos materiales tienen una larga historia de aplicaciones, aunque su origen es incierto. Al contrario de lo que se pudiera pensar, el concepto de material compuesto es tan antiguo como la naturaleza misma. En el transcurso de la historia se tiene referencias de estos materiales; por ejemplo en los inicios de la civilización las chozas de adobe y paja, sentaron las bases de las construcciones de hoy, en ellas, el adobe constituía un medio continuo y la paja actuaba de “armazón”. Actualmente, el hormigón, que es el material más importante y más usado como componente estructural en la construcción, es un material compuesto formado por partículas dispersas de gran tamaño (granza y arena) en una matriz dura de silicatos y aluminatos (aglutinantes) que provienen de la hidratación del

cemento. Además, para conferirle rigidez estructural y mayor resistencia se le incluye una “armadura de hierro”, y se obtiene el hormigón armado [Gondra, 2002].

Así entonces, dentro de un material compuesto se distinguen principalmente 2 fases, la matriz o fase continua y los refuerzos o fase dispersa. Las funciones de la primera son:

- aglutinar a la fase dispersa y protegerla de la abrasión externa (fricción, rayaduras etc.) y de los agentes químicos;
- transmitir las cargas externas al refuerzo;
- mantener a la fase dispersa separada entre sí y detener la propagación de fisuras entre refuerzos;
- mejorar la resistencia y rigidez específica.

A su vez, las funciones de los refuerzos consisten principalmente en soportar la mayoría de la carga, dándole rigidez y resistencia al material compuesto [Hull and Cline, 1996].

Según las características de la matriz y de los refuerzos, dentro de los MC, se distinguen generalmente dos grandes familias: los MC de gran difusión de bajo costo, que ocupan una cuota importante del mercado, y los de alta prestación. Estos últimos, generalmente reforzados con fibras continuas de carbono o de aramida, están reservados a sectores de alto valor agregado como náutica, aeronáutica, medicina y deportes.

Los campos de aplicación de los MC en la sociedad son variados y muy diversos entre sí.

Los principales se indican a continuación [Miravete, 1995; Hull and Clyne, 1996]:

- *Electrónica*: La mayoría de equipos eléctricos y electrónicos que se utilizan actualmente no serían práctica ni económicamente posibles sin MC. Estos se utilizan tanto en la parte estructural (carcazas, armaduras, etc.) como en los microcircuitos en sí mismos.
- *Construcción*: La facilidad de montaje y durabilidad hace que los MC, dentro de este campo, encuentren cada vez más aplicaciones, tanto como componentes estructurales como ornamentales.

- *Medicina*: Los distintos tipos de materiales permiten mejorar y en algunos casos prolongar vidas, como es el caso de corazones artificiales, los tubos de aorta, etc. Se utilizan asiduamente en bolsas intravenosas, implantes de silicona, prótesis, etc.
- *Industria automovilística*: Para los automóviles y camiones de hoy, los MC ofrecen una amplia variedad de beneficios, incluyendo durabilidad, resistencia a la corrosión, bajo peso, cristales de seguridad y depósitos de combustible entre otros. Un automóvil actual tiene más del 50 % en volumen construido con MC de base plástica.
- *Náutica y Aeronáutica*: Durante los últimos 50 años, la tecnología aeronáutica ha evolucionado, concediendo a los MC un papel muy importante dentro de este campo. La ligereza de los MC permite proteger el combustible ante diferencias de presión ambiental. Igual evolución ha seguido la náutica, donde las ventajas de los MC de base plástica, respecto de la corrosión son muy altas.
- *Ocio*: La amplia gama de propiedades disponibles en estos materiales, los ha hecho formar parte de todo tipo de deportes y equipos acuáticos, terrestres y actividades aéreas. Por ejemplo, las ruedas de los patines, que son abrasivas, llevan poliuretano resistente cargado con arcillas, las raquetas de tenis se moldean utilizando plásticos reforzados con fibras de vidrio, aramida, carbono, etc. Los esquís están formados por MC laminados reforzados especialmente para eliminar las vibraciones a altas velocidades. Una alta tecnología avanzada como ésta es la que se aplica a las tablas de surf, palos de hockey, veleros, canoas y otros equipos.
- *Embalajes*: Cuando el problema de los embalajes es la resistencia, normalmente los MC son la respuesta y algunas veces la única solución.
- *Otros mercados*: Los MC forman parte de todos los mercados gracias a la gran diversidad de propiedades que pueden aportar, como en plataformas para trabajos en altura, líneas de

alto voltaje, tanques de combustible de fibra de vidrio altamente resistente a la corrosión, etc. [*Cheremisinoff, 1995*].

La distribución sectorial del mercado de los MC (figura 1.1) está liderada por el sector del automóvil, el cual consume más de la cuarta parte a nivel mundial (31% en valor). En la industria automotriz de baja gama, los costes son una variable fundamental por tal razón utilizan masivamente compuestos de gran difusión con resina poliéster reforzada con fibras de vidrio. Estos materiales son menos onerosos que los compuestos de altas prestaciones. Se utilizan para reforzar paneles de revestimiento, deflectores, elementos de carrocería, elementos de defensa y puertas traseras. Son fáciles de mantener, ofreciendo una gran libertad a los diseñadores. La aeronáutica y el ámbito espacial utilizan MC de alto rendimiento. Los costes son altos. El sector aeronáutico constituye una importante parte del mercado en valor de los compuestos (22%), mucho menor en volumen (aproximadamente el 4%). En la aeronáutica, los MC se han impuesto para fabricar piezas de estructura primarias, gracias a sus prestaciones, sus bajas densidades relativas y su flexibilidad de forma.

Los MC también tienen muy buena resistencia a la corrosión, lo cual reduce en consecuencia los gastos de mantenimiento. Sin duda que la industria, ha sido la líder en investigación y desarrollo de MC. En esta industria imperan las propiedades de los materiales por encima (en muchas ocasiones) de su coste, lo que permite ciertas innovaciones que en otros sectores serían impensables [*Chalaye, 2002*].

El sector de la construcción eléctrica y electrónica representa el 9% en valor del mercado mundial de las aplicaciones de MC. Este sector también utiliza en gran cantidad MC de gran difusión que corresponden a necesidades de seguridad: aislamiento eléctrico y transparencia a las ondas electromagnéticas. Estos materiales sirven para realizar equipos

fiables y de mayor vida útil: armarios, disyuntores, cajas de contadores, torres o antenas parabólicas [CEP, 2004].

La industria de los deportes y ocio absorbe el 11% del mercado de MC en valor (8% en volumen). Ejemplos de aplicaciones son esquís acuáticos y de nieve, snowboard, tacos y carros de clubes de golf, varas de pesca y piscinas. La utilización de MC en la producción de estos productos proporcionan beneficios tales como: durabilidad, bajo peso, elasticidad, flexibilidad y resistencia a la corrosión.

El mercado mundial global de los MC alcanzó 7.3 millones de toneladas en 2002, y crece a razón del 6.5 % anual. En la figura 1.2 se puede apreciar la distribución del mercado mundial de MC por zonas geográficas [Nodal Consultants, 2002]. El mercado norteamericano es, con gran diferencia, el más importante representando el 47% de la transformación mundial de MC (3,4 millones de toneladas). A continuación aparece Europa con el 28% (2 millones de toneladas) seguida muy de cerca de Asia con el 23% (1,6 millones de toneladas). El resto de zonas geográficas quedan muy por debajo de las mencionadas. El mercado sudamericano es muy dinámico, con un incremento anual superior al 8%, si bien es globalmente poco destacable (2% del consumo mundial).

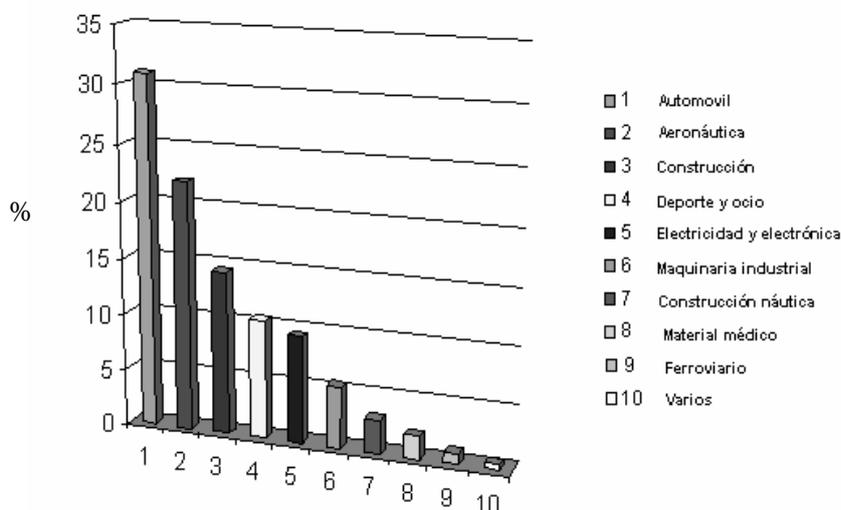


Figura 1.1. Distribución sectorial (en valor, en %) de la aplicación de MC [Chalaye, 2002]

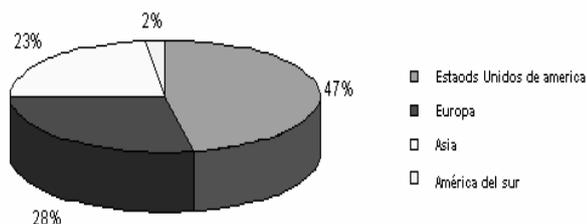


Figura 1.2. Distribución del mercado mundial de MC por áreas geográficas [Nodal Consultants, 2002]

Las propiedades de los MC dependen, de las propiedades de los materiales que lo constituyen, del contenido y de la geometría y distribución del material de refuerzo en el seno de la matriz. El grado de distribución del refuerzo en la matriz determina la uniformidad de las propiedades en el material, en tanto que la geometría y la orientación de las carga influyen en la anisotropía de las mismas. Tanto los refuerzos como las matrices pueden ser poliméricos, metálicos o cerámicos. En la Tabla 1.1 se ejemplifican distintas combinaciones de los mismos. Los refuerzos a su vez pueden ser continuos o discontinuos y su geometría determina la clasificación de los MC como se resume en la figura 1.3.

Tabla 1.1. Ejemplos de combinaciones matriz-refuerzo

		Refuerzo		
		Polimérico	Metálico	Cerámico
Matriz	Polimérica	Poliéster/Kevlar	PP/Aluminio	PP/FV
	Metálica		Aleaciones metálicas	Acero
	Cerámica	Asfaltos modificados con polímeros	Hormigón armado	Hormigón

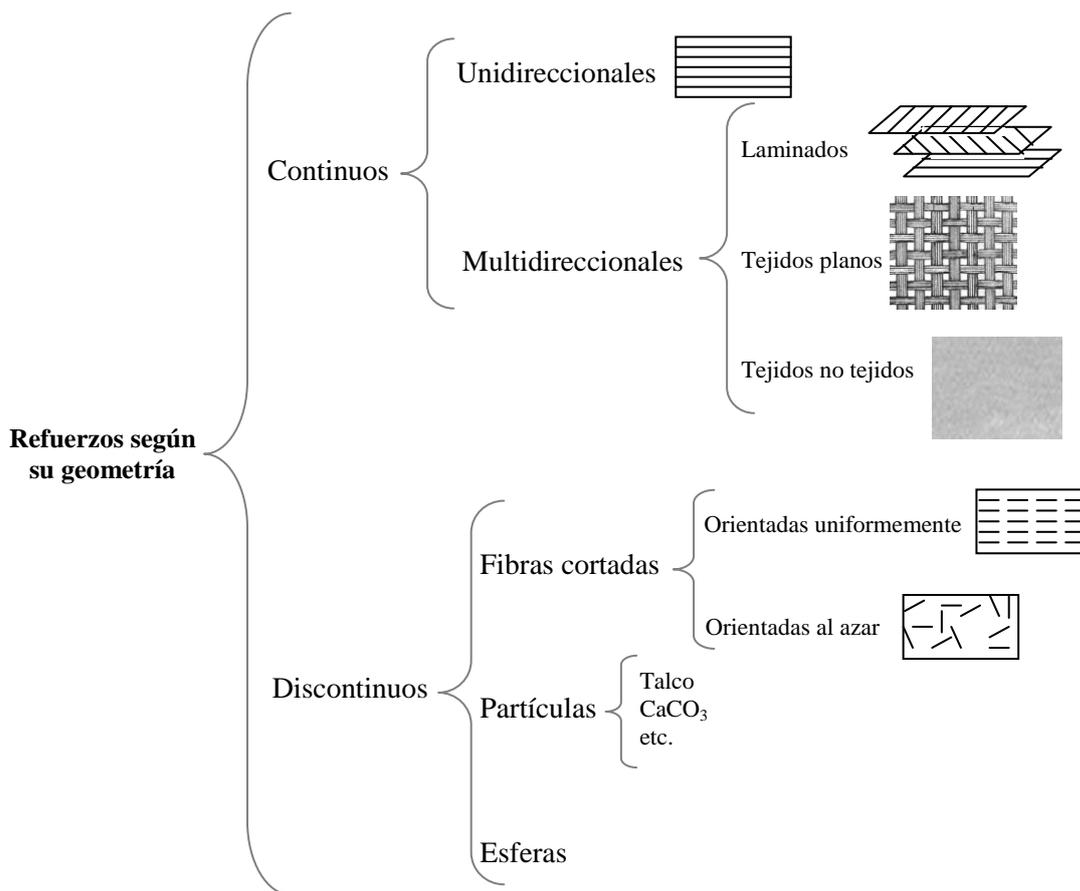


Figura 1.3. Clasificación de los refuerzos según su geometría

1.2. MATERIALES COMPUESTOS DE BASE POLIMÉRICA REFORZADOS CON FIBRAS

Los MC de matrices plásticas reforzadas con fibra existen en el mercado desde hace más de cincuenta años, y han sido utilizados generalmente para sustituir a los materiales tales como la madera, el aluminio y el acero. Las ventajas significativas sobre estos materiales tradicionales incluyen una mayor resistencia mecánica, menor peso, mejor estabilidad dimensional, mayor resistencia dieléctrica y a la corrosión, y flexibilidad para mejorar los diseños [Krenchel, 1964; Folkes, 1992].

Una evidencia de la importancia de estos materiales la constituye el tamaño del mercado mundial de los mismos. Actualmente, se utilizan en el mundo más de 4 millones de toneladas de Plástico Reforzado con Fibra de Vidrio (PRFV). De 1994 a 2002 este mercado tuvo una tasa media de crecimiento anual de 5,7% lo que significa que casi dobló

los índices de la media del PIB (Producto Bruto Interno) para las economías avanzadas (3%). Los principales mercados geográficos son América (47%), Europa (28%) y Asia (23%).

Las matrices utilizadas pueden ser polímeros termorrígidos o termoplásticos. Dentro de las primeras, las resinas de poliéster insaturado y epoxi han sido las más utilizadas como para la fabricación de cascos de barcos, paneles de construcción y paneles estructurales de automóviles y aeronaves. Aunque, las resinas epoxi presentan mejores propiedades de resistencia y menor contracción después del curado, el uso de las resinas poliéster, se ha visto incrementado por su bajo costo [*Mallick, 1996*].

Entre los polímeros termoplásticos que se usan como matrices, los de mayor consumo son polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y poliamidas (nylon). De todos ellos el PP es uno de los termoplásticos más vendidos del mundo, con una demanda anual estimada en 40 millones de toneladas. La buena aceptación que ha tenido esta poliolefina, está directamente relacionada con su versatilidad de manufactura, sus buenas propiedades físicas y la competitividad económica de sus procesos de producción. Es un material idóneo para muchas aplicaciones gracias a su baja densidad, alta dureza y resistencia a la abrasión, alta rigidez, buena resistencia al calor y excelente resistencia química. Es inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental [*Vallejos, 2006; Marco, 2004*].

Las fibras más utilizadas son las de carbono, aramidas, naturales y de vidrio [*Owens Corning, 2002; Michaeli y col., 1992; Bledzki y col., 1999*]. Los MC de matrices plásticas y *fibras de carbono* se caracterizan por ser livianos, de gran resistencia y rigidez, por lo que son usados preferente para aplicaciones aeroespaciales. El precio relativamente elevado de las fibras de carbono limita su uso en algunas aplicaciones industriales, como

por ejemplo las automovilísticas. La *fibra de aramida* está constituida por un polímero de base aramídica con una estructura molecular muy rígida. Los enlaces de hidrógeno mantienen unidas a las cadenas poliméricas en la dirección transversal a la fibra confiriendo una alta resistencia en la dirección longitudinal y baja resistencia en la dirección transversal. La aramida se usa en la fabricación de MC para aplicaciones en que se requiere bajo peso, alta rigidez, y una alta resistencia a la fatiga y a la rotura. Los tipos comerciales más empleados son el Kevlar 29 y el Kevlar 49 [HaŁasa, 2009].

Las *fibras naturales*, constituyen un amplio rango de materiales fibrosos, generalmente celulósicos, provenientes de diferentes partes de las plantas como por ejemplo, las fibras de tallo de cáñamo, las fibras de las hojas de sisal, y las fibras de las semillas del algodón. Dentro de estas fibras, las que han sido más frecuentemente estudiadas son las de celulosa provenientes de la madera, ya que ésta es la materia prima de la industria papelera, y muchas de las referencias y teorías disponibles están basadas en este tipo de fibras. La pared de las fibras está principalmente compuesta por tres tipos de polímeros: la celulosa, las hemicelulosas y la lignina. Estos polímeros difieren en su composición molecular y estructural y por lo tanto muestran diferentes propiedades físicas [Xantos; 2005].

Sin embargo, las fibras más comúnmente utilizadas en la industria de los plásticos reforzados son las *fibras de vidrio*, que pueden ser de tipo E y S, según su composición. El vidrio E tiene el costo más bajo de todas las fibras de refuerzo comercialmente disponibles; se caracterizan por ser excelentes aislantes, incombustibles y muy estables dimensionalmente. Además, no son sensibles a las variaciones de temperatura y humedad, por ello su uso es muy amplio en la industria de los plásticos reforzados. Si bien el vidrio S tiene una mayor resistencia a la tracción, la fibra de tipo E se utiliza más, debido a que por la diferencia composicional, las de tipo S tienen un mayor costo de manufactura. [Mallick, 1996]. La Tabla 1.2 muestra la composición química de los distintos tipos de fibras de

vidrios [Callister, 2003] y la Tabla 1.3 muestra las propiedades comparativas de distintas fibras usadas como refuerzo con materiales plásticos [Hull and Clyne, 1996].

Tabla 1.2. Composición química de distintas fibras de vidrio [Callister, 2003]

Oxido (% en peso)	Tipo de fibra					
	A	C	D	E	R	S-2
SiO ₂	63-72	64-68	72-75	52-56	55-65	64-66
Al ₂ O ₃	0-6	3-5	0-1	12-16	15-30	24-25
B ₂ O ₃	0-6	4-6	21-24	5-10		
CaO	6-10	11-15	0-1	16-25	9-25	0-0.1
MgO	0-4	2-4		0-5	3-8	9.5-10
BaO		0-1				
Na ₂ O + K ₂ O	14-16	7-10	0-4	0-2	0-1	0-0.2
TiO ₂	0-0.6			0-1.5		
Fe ₂ O ₃	0-0.5	0-0.8	0-0.3	0-0.8		0-0.1
F ₂	0-0.4			0-1	0-0.3	

Tabla 1.3. Propiedades comparativas de distintas fibras usadas como refuerzo [Hull and Clyne, 1996]

Fibra	Densidad ρ (kg m ⁻³)	Módulo Elástico E (GPa)	Relación de Poisson ν	Resistencia mecánica σ (GPa)	Elongación a rotura ϵ_b (%)	Coef. de exp. term. α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Conductividad térmica K (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Monofilamento carbon HM ^a	1.95	axial 380 radial 12	0.20	2.4	0.6	axial - 0.7 radial 10	axial 105
carbon HS ^b	1.75	axial 230 radial 20	0.20	3.4	1.1	axial - 0.4 radial 10	axial 24
Vidrio- E	2.56	76	0.22	2.0	2.6	4.9	13
Nicalon TM policarbosilanos	2.6	190	0.20	2.0	1.0	6.5	10
Kevlar TM 49	1.45	axial 130 radial 10	0.35	3.0	2.3	axial - 0.6 radial 54	axial 0.04
fibra FP TM aluminatos	3.9	380	0.26	2.0	0.5	8.5	8
Celulosa	1.0	80	0.3	2.0	3.0	-	-

^a High modulus; ^b High strength; ^c Propiedades mecánicas a tracción

Como se dijo anteriormente, un material compuesto tiene una combinación sinérgica de las propiedades de la matriz y las fibras si y sólo si, la transferencia de cargas entre las mismas es óptima. Así entonces, la eficacia de un refuerzo depende fundamentalmente de la adhesión entre la matriz y la fibra; por lo que esta constituye un factor esencial en la determinación de las propiedades finales de los MC, particularmente de las propiedades mecánicas. La adhesión matriz-fibra, se circunscribe a una región o “tercera fase” denominada interfase, que es dónde se produce la transferencia de esfuerzos.

La interfase, en inglés *interphase*, se define como la región tridimensional, ubicada entre la fibra y la matriz, que tiene propiedades intermedias entre ambos. Se considera como una región de transición o tercera fase que no posee ni las características de la fibra, ni tampoco los de la matriz. Esta región, que separa el polímero del refuerzo fibroso, es determinante para la transferencia de esfuerzos. Es importante diferenciar este concepto del de interface, del inglés *interface*, que es un plano imaginario teórico sin espesor entre las dos fases, que se aplica sólo en cálculos matemáticos [Utracki, 2002].

Las moléculas de la matriz se pueden anclar a la superficie de la fibra por reacción química o adsorción, determinando el grado de adhesión interfacial. En ciertos casos, la interfase se puede componer de un constituyente adicional tal como un agente de unión o como capa intermediaria entre los dos componentes del material compuesto [Gauthier y col., 1998].

La adhesión entre dos superficies sólidas pueden atribuirse a cinco mecanismos generales distintos: adsorción y humectación, interdifusión, adhesión mecánica, fuerzas intermoleculares débiles (puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals), y adhesión por unión química. Estas interacciones, que tienen lugar en la interfase, pueden actuar aisladamente o combinados entre sí [Hull and Clyne, 1996].

El mecanismo de adhesión por *adsorción y humectación* es un tipo de interacción física que se produce cuando dos superficies eléctricamente neutras se encuentran lo

suficientemente cerca, como para provocar una atracción física. Esto, se puede comprender mejor considerando el caso de humectación de las superficies sólidas por líquidos. En el caso de dos sólidos colocados juntos, la rugosidad de la superficie en una escala microscópica, impide que las superficies estén en contacto excepto en puntos aislados y por tanto la adhesión total será débil. Para una humectación efectiva de la superficie de una fibra, la resina o polímero líquido o fundido debe cubrir cada saliente y cada entrante de la superficie de modo de desplazar todo el aire. Para que haya una fácil humectación la energía superficial de la fibra o del refuerzo debe ser mayor que la del polímero.

El mecanismo de *interdifusión* permite formar una unión entre dos superficies de polímeros a través de la difusión de las moléculas de una de las superficies, en la red molecular de la otra. La fuerza de unión dependerá del grado de entrelazamientos y del número de moléculas implicadas, tal y como se esquematiza en la figura 1.4a. La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, y su efectividad dependerá del grado de difusión de la conformación molecular, de los constituyentes que intervengan y de la facilidad del movimiento molecular. La interdifusión puede explicar en parte el porque de la unión que se consigue cuando las fibras están recubiertas con un polímero antes de incorporarse al otro. El mecanismo de interdifusión ha sido llamado autoadhesión en relación con los adhesivos.

En el mecanismo de *adhesión mecánica*, la interacción se produce únicamente por el aumento en el rozamiento debido a la interacción mecánica de dos superficies rugosas. Una resina que moje completamente la superficie de la fibra seguirá cada detalle de esta superficie, pero la resistencia a tracción de esta interfase probablemente no será alta a menos que la rugosidad de las mismas lo sea, tal como se observa en la figura 1.4b. Además de los aspectos geométricos de la adhesión mecánica, existen muchos esfuerzos internos dentro del material compuesto que pueden desarrollarse durante las operaciones

de procesamiento y/o las pruebas mecánicas y afectar la resistencia aparente de la unión fibra-matriz.

En el mecanismo de adhesión debido a la *atracción electrostática*, las fuerzas de atracción se producen entre dos superficies cuando una de ellas tiene una carga neta positiva y la otra una carga neta negativa, como en el caso de las interacciones ácido-base y del enlace iónico. La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de la carga sobre la superficie (figura 1.4c). Aunque la atracción electrostática no contribuya de forma determinante en la unión fibra-matriz de los MC, tiene un papel importante en el proceso de fijación de los agentes que se unen sobre la superficie del refuerzo, por ejemplo en el caso de la fibra de vidrio.

Finalmente, en los mecanismos de *adhesión por unión química*, se forma un enlace químico entre un grupo reactivo de la superficie de la fibra y otro compatible en la matriz, como se esquematiza en la figura 1.5. La fuerza de la unión dependerá del número y del tipo de enlace químico logrado y su ruptura condicionará el fallo de la adhesión superficial.

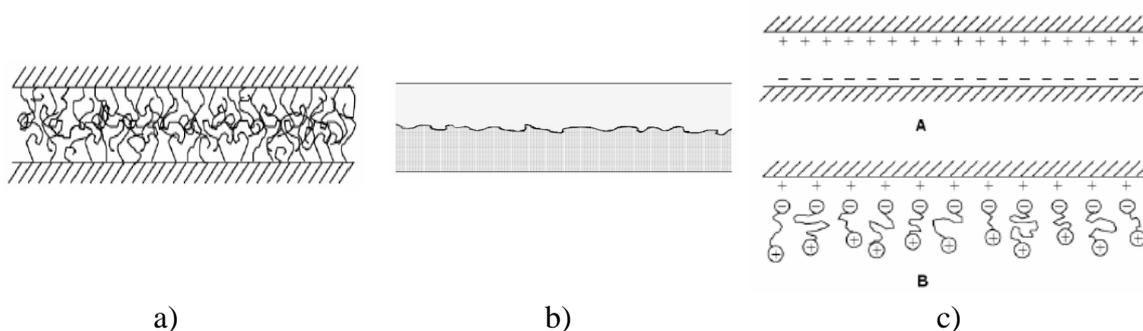


Figura 1.4. a) Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión, b) Unión mecánica formada cuando un polímero líquido moja una superficie sólida rugosa y c) A- Unión formada por atracción electrostática, B- grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie [Hull and Clyne, 1996]

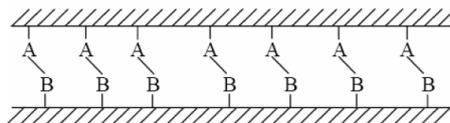


Figura 1.5. Enlace químico formado entre los grupos A de una superficie y los grupos B de la otra superficie

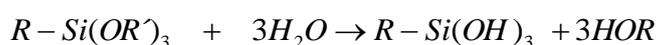
De todos los mecanismos descritos, los más efectivos para aumentar la adhesión son los de humectación y de unión química. Sin embargo, el más importante en MC es el último dado que presenta el camino más efectivo para obtener la adhesión interfacial más resistente [Hull and Clyne, 1996].

1.3. INCREMENTO DE LA ADHESIÓN POLÍMERO-FIBRA. ANTECEDENTES

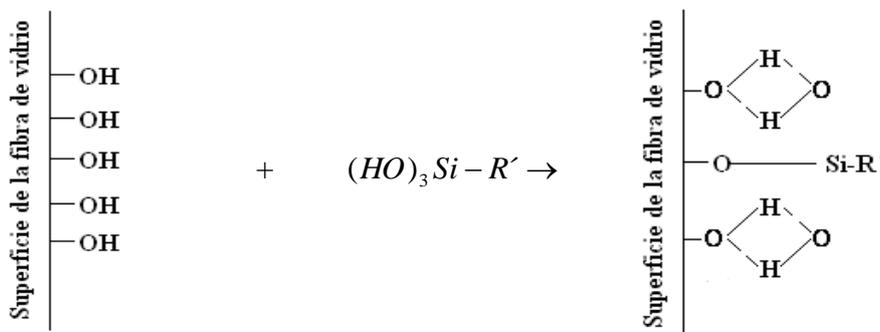
Las fibras usadas comercialmente como refuerzos no son químicamente compatibles con las poliolefinas porque presentan diferente polaridad superficial. Esto hace que la adhesión entre ellas sea débil y por ende, para lograr una transferencia de carga efectiva, haya que incrementarla. En tal sentido, se han hecho innumerables esfuerzos tendientes a mejorar la adhesión, aumentando la compatibilidad entre la fibra y la matriz y manteniendo o potenciando las propiedades de las mismas [Narkis, 1988; DiBenedetto, 2001]. La compatibilidad puede incrementarse por tratamientos en la superficie de las fibras, modificaciones en la fase polimérica o en ambas, así también como introduciendo un agente compatibilizante extra. Dentro de las metodologías usadas, las más aplicadas y difundidas son el uso de agentes de acoplamiento sobre las fibras y las técnicas de modificación de la matriz, tales como tratamientos alcalinos, acetilación y copolimerización por injerto, que se discuten a continuación [Bledzki y col., 1999].

Compatibilización de las fibras mediante agentes de acoplamiento: Estos métodos incluyen modificaciones físicas y químicas de las fibras o el uso de aditivos como agentes

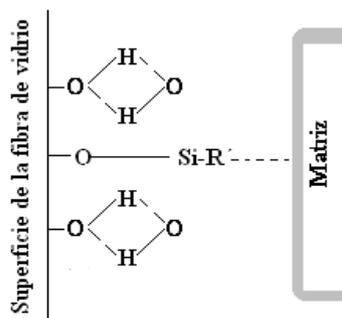
acoplantes [Mallick, 1996]. Los más conocidos son los silanos y titanatos. A su vez, los silanos (compuestos de silicio) son los agentes más comúnmente utilizados con fibras de vidrio dado su menor costo [Plueddemann, 1962; Plueddemann, 1991; Pape y col., 1992]. La estructura química esta representada por $R-Si(OR')_3$, donde el grupo funcional R' debe ser compatible con la matriz de manera de ser efectiva como agente de acoplamiento. La superficie de la fibra de vidrio se trata con silanos en solución acuosa. Este se hidroliza para formar $R-Si(OH)_3$, según la siguiente reacción:



Previamente, la superficie de las fibras se debe limpiar para eliminar el recubrimiento que proviene de la obtención y procesamiento de las mismas. Las fibras se calientan a 340 °C durante 15-20 hs. Una vez finalizado el calentamiento se colocan en la solución acuosa de silano, dónde se establecen tanto las uniones químicas (Si-O-Si) como las uniones físicas (puente hidrógeno) entre los grupos (OH) del vidrio y las moléculas de $R-Si(OH)_3$.

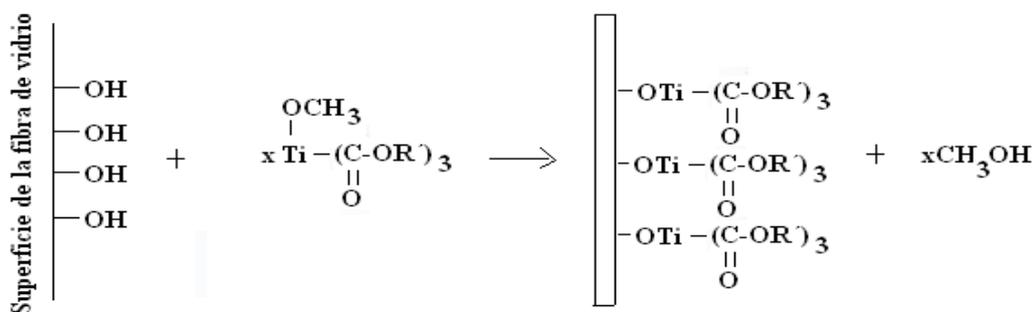


Cuando las fibras de vidrio así tratadas se incorporan a la matriz, el grupo funcional R' reacciona con la misma para formar una unión química entre ambas.



Por otra parte, los titanatos se usan mayoritariamente para modificar superficialmente refuerzos de tipo mineral como carbonato de calcio, talco, etc., de modo de hacerlos compatibles con resinas como PP, PE, PS, para mejorar tanto el rendimiento mecánico como el de procesamiento y la flexibilidad [Plueddemann, 1982; Yosoyima, 1990; Dibenedetto, 2001; Mallick, 1997; Karger Kocsis, 1994; Xantos, 2005]. Estos agentes de acoplamiento son más eficaces que los silanos con resinas termoplástica porque tienen tres grupos funcionales en comparación con sólo uno de los silanos. Además, los titanatos actúan también como plastificantes para permitir mayores porcentajes de cargas y/o para lograr una mejor fluidez. Cuando se aplica como recubrimiento disminuye la viscosidad del sistema y se logra un aumento de la utilización del refuerzo. Su principal desventaja es que tienen un costo muy alto, mucho mayor que el de los silanos.

El tratamiento superficial de la fibra de vidrio con los titanatos puede esquematizarse como:



Compatibilización de la matriz: Teniendo en cuenta que las poliolefinas son fuertemente no polares, la introducción de grupos funcionales polares a las cadenas de PP permite mejorar la compatibilidad con el refuerzo polar y alcanzar una dispersión homogénea de aditivos, cargas y refuerzos. Los grupos polares en las cadenas de PP se introducen mediante reacciones con especies que contienen grupos funcionales específicos en sus estructuras, tales como grupos éster, ácido carboxílico y anhídrido. Uno de los métodos más utilizados actualmente para “funcionalizar” el PP consiste en injertar un monómero

polar en sus cadenas, empleando un peróxido orgánico como iniciador radical [Arbelaiz y col., 2005; Rana y col., 1998].

Entre los compatibilizantes más difundidos, se ha introducido en la industria el polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) dado que aumenta la resistencia mecánica debido a que incrementa la adhesión entre el refuerzo y la matriz. El MAPP se adiciona en pequeñas cantidades a la matriz de PP con el fin de interactuar tanto en la fase de refuerzo como con la matriz de PP del material compuesto. Desde el punto de vista teórico, sería necesaria una funcionalización cuantitativamente apropiada del MAPP para interactuar con las cargas/refuerzos y un peso molecular suficientemente grande para que se produzca una efectiva difusión de sus cadenas macromoleculares entre las cadenas de la matriz, para dar lugar a una red formada por ambos tipos de cadena que permita su cocrystalización. El empleo de PP con un compatibilizador implica la formación de una mezcla binaria dado que el MAPP se agrega in situ durante su procesado, lo que es una gran ventaja desde ese punto de vista. Sin embargo, la desventaja de este tipo de sistemas, es la dificultad para determinar la cantidad crítica de compatibilizador dado que el anhídrido sublima a 70 °C y por lo tanto se pierde una gran cantidad durante el procesado, bajando significativamente su eficiencia. Además, los métodos de producción de este polímero modificado requieren que la cantidad de peróxido y anhídrido maleico sean elevadas para incrementar el número ácido lo cual también incrementa la degradación de la cadena por ruptura β (reacción intramolecular rápida). El número ácido es una medida de la cantidad de anhídrido maleico contenido en el polímero y se determina mediante una titulación. Un peso molecular bajo no permitiría una suficiente interacción con la matriz polimérica. A su vez, un elevado peso molecular podría impedir que el PP modificado se situara en la interfase. Un número ácido bajo podría generar un número insuficiente de grupos reactivos para unirse al refuerzo polar. Mientras que el número ácido alto podría

mantener los grupos reactivos anhídrido demasiado cerca de la superficie polar y no permitir la suficiente interacción en la fase continua no polar [Qiu y col., 2004; Keener y col., 2004].

Compatibilización de las fibras y de la matriz: Se llevaron a cabo numerosos estudios para determinar la influencia de la interfase FV/PP sobre las propiedades mecánicas, mediante la optimización de la interfase, modificando las fibras con γ -aminopropiltriethoxisilano y distintas dispersiones poliméricas (PE/PUR), PP, PP/PUR and epoxy) junto con la modificación de la matriz con anhídrido maleico (MAPP). Los resultados experimentales demostraron que las interacciones físicas y químicas establecidas en el material compuesto mejoraron en los valores de resistencia interfacial y las propiedades mecánicas [Felix y col., 1991; Arbelaz y col., 2005; Rana y col., 1998; Rowell y col., 1997; Qiu y col., 2004; Keener y col., 2004; Kamaker y col., 1996; Albano y col., 2001; Mäder y col. 1996; Feller y col. 1996].

Feller y col., 2004, investigaron una manera de aumentar las propiedades mecánicas de los compuestos PP/FV mediante la modificación de la interfase matriz-fibra utilizando el modelo “multifuncional sizing agents” (triethoxi y clorodimetilsilano injertado a copolímeros isotácticos de propeno y dienos). Con este tratamiento se creó un vínculo químico con las fibras de vidrio y se pudo cocrystalizar con la matriz de polipropileno.

La capacidad de acoplamiento de polipropenos modificados, ya sea con la superficie de vidrio o con la matriz de PP se verificó, respectivamente, por mediciones de mojado por ángulo de contacto y ensayos de microtensión. Los resultados se interpretaron en términos de la cristalinidad de los polímeros, la estructura y naturaleza química. Se obtuvieron mejoras del 20 a 50%. La principal desventaja de estos métodos es que suman la dificultad de los dos anteriores, con el consecuente incremento de costo y baja eficiencia.

Teniendo en cuenta los esfuerzos necesarios para poder mejorar la compatibilidad entre la matriz y las fibras por modificación de ambas superficies y la alta relación dificultad/porcentaje de mejora obtenida la propuesta de este trabajo es modificar únicamente las fibras con un alquilo de aluminio e hidroxí- α -olefina y a partir de allí permitir el crecimiento de las cadenas de polipropileno.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es incrementar las propiedades finales de materiales compuestos de polipropileno y fibra de vidrio mediante el mejoramiento de la adhesión polímero-vidrio por unión química entre ambos, para lo cual se propone la copolimerización directa de propileno sobre el vidrio, de modo tal que la interacción con la matriz sea por entrelazamientos de cadenas polipropilénicas.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Estudiar la efectividad de la polimerización metalocénica como mecanismo para proveer anclajes químicos de una especie polimérica directamente sobre la superficie de vidrios de distinto tipo.
- Investigar rutas de modificación superficial de los vidrios para generar oxidrilos superficiales.
- Optimizar las condiciones de reacción de polimerización metalocénica directa tendiente a maximizar la cantidad de polipropileno anclado en función de las variables del proceso y de las concentraciones de reactivos.
- Evaluar el efecto de la polimerización in situ sobre la adhesión polipropileno-vidrio y sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.
- Incrementar la impregnación de polipropileno en tejidos de fibras de vidrio.

1.5. METODOLOGÍA

Esta Tesis tiene un carácter multidisciplinario. Para su desarrollo se utilizaron conocimientos de catálisis heterogénea, de química inorgánica y de ciencia y tecnología de polímeros. En tal sentido, la metodología empleada involucra un análisis inicial de las superficies de vidrio según su composición y su forma de procesamiento, así como la forma de modificarlos para que contengan suficiente cantidad de oxidrilos en superficie. Paralelamente se estudió la reacción de copolimerización metalocénica y su forma de realizarla directamente sobre materiales de vidrio.

La metodología utilizada para llevar a cabo la reacción implicó un estudio previo experimental de las condiciones de reacción, para lo cual se analizó la influencia de las variables tiempo, temperatura, presión, concentración de zirconoceno y alquilo de aluminio. Una vez puesto a punto el sistema de reacción, se llevaron a cabo reacciones sobre placas, fibras y tejidos de fibra de vidrio con distinta trama. Los productos de reacción son básicamente polímero en solución y polímero injertado sobre la superficie de vidrio. El primero fue caracterizado mediante cromatografía por permeación de geles (GPC), espectrometría infrarroja (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de Rayos X (Rx) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para determinar si el polímero se encuentra químicamente adherido al vidrio, se utilizaron técnicas de SEM con microanálisis de Rayos X dispersivo en energía (EDX), TGA y DSC. Las muestras previamente fueron sometidas a una extracción severa para eliminar el polímero físicamente adherido a la superficie. Los cambios superficiales introducidos por la polimerización fueron analizados mediante ensayos comparativos de hidrofobicidad respecto de las fibras de partida.

La caracterización de la adhesión se llevó a cabo mediante el test de fragmentación, en tanto que las propiedades mecánicas se evaluaron mediante ensayos de tracción sobre

muestras sándwich PP/FV/PP. Por último el análisis de penetrabilidad de polipropileno en tejidos de fibras se realizó por SEM en superficie de fractura.

1.6. ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

Esta Tesis se organiza en 7 capítulos. En el primero, se realiza una introducción general sobre los materiales compuestos, los distintos tipos de matrices y de refuerzos, y su aplicación al procesamiento de compuestos de base termoplástica y carga fibrosa. También se muestran los avances alcanzados hasta el momento para mejorar la adhesión fibra de vidrio-polímeros. En el Cap. 2, se presenta una revisión bibliográfica que permite conocer el estado actual del conocimiento de sistemas catalíticos metalocénicos para reacciones de polimerización. Se describe, en forma detallada, el mecanismo involucrado en las distintas etapas de la reacción de copolimerización de propileno y α -olefinas, en solución y sobre vidrio. Por otra parte, se plantean las condiciones experimentales para la evaluación del sistema metalocénico usado y por último, se muestran los estudios experimentales preliminares que, junto con la selección de las condiciones de polimerización, permiten establecer las condiciones experimentales utilizadas en esta Tesis. En el Cap. 3, se proponen métodos para la inclusión de oxidrilos en la superficie de vidrios laminados. Se presentan y discuten los resultados obtenidos de la copolimerización de propileno sobre las placas modificadas y se prueba la efectividad de la misma mediante distintas técnicas de caracterización. En el Cap. 4, se muestran los resultados obtenidos sobre las fibras de vidrio en diferentes presentaciones, monofilamentos, multifilamentos y tejidos planos con distinta trama. Se detalla la metodología utilizada y los resultados obtenidos con las diferentes condiciones de α -olefina usadas. Se realiza una caracterización sistemática tanto del PP obtenido en solución como el PP unido químicamente al vidrio. Comprobada la técnica de copolimerización directa sobre vidrio en el Cap. 5 se presentan los ensayos de

adhesión sobre monofilamentos de fibra de vidrio. Se detalla la preparación, diseño de las muestras y las medidas realizadas mediante el test de fragmentación. Por último se muestran y discuten los resultados de la caracterización morfológica de la interfase. En el Cap. 6 se presenta los resultados de las pruebas mecánicas a tracción sobre compuestos sándwich preparados uniaxialmente con multifilamentos y con las redes de distinta trama. Sobre estos últimos se realiza un estudio de penetrabilidad de la resina. Por último, en el Cap. 7 se exponen las conclusiones obtenidas a lo largo de esta Tesis y se plantean posibles trabajos futuros. La Tesis cuenta además con dos anexos. En el primero se detallan los cálculos involucrados en la determinación de las concentraciones totales de α -olefina en las copolimerizaciones, así también como el resto de cálculos adicionales necesarios para el desarrollo de la misma. En el segundo, se detallan las técnicas de caracterización utilizadas describiendo los equipos y las condiciones experimentales utilizadas.

CAPITULO 2

REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN CON CATALIZADORES METALOCÉNICOS

2.1. Sistema catalítico	26
2.1.1. Tecnología de catalizadores metallocénicos	26
2.1.2 Determinación de la estructura del MAO	31
2.1.3. Mecanismo de generación del sitio activo en el sistema soluble EtInd ₂ ZrCl ₂ /MAO	38
2.2. Generación del macrocomonomero sobre vidrio	42
2.3. Reacción de copolimerización de propileno con el macrocomonomero	49
2.4. Selección de las condiciones de polimerización	54
2.4.1. Variables de operación	54
2.4.2. Estudios experimentales preliminares	55
2.4.3. Condiciones experimentales seleccionadas	57

CAPÍTULO 2

REACCION DE COPOLIMERIZACION CON CATALIZADORES METALOCENICOS

En este capítulo se presenta un análisis del estado del arte en copolimerización de propileno usando catalizadores metalocénicos. Se hace una breve descripción del tipo de polipropileno obtenido a partir de su uso. Los complejos metalocénicos no son catalíticamente activos por sí mismos, por lo que requieren la acción de un cocatalizador. Se han estudiado numerosos tipos de cocatalizadores sin embargo los mayoritariamente usados son alquilos de aluminio. La estructura de estos compuestos aún es incierta, por lo que se listan las estructuras probables de metilaluminoxano (MAO) propuestas al momento tanto por métodos computacionales como métodos experimentales. Por otra parte, se plantean las condiciones experimentales para la evaluación del sistema metalocénico usado como también el análisis descriptivo teórico de la reacción de copolimerización en solución y sobre el vidrio. Por último, se muestran los estudios experimentales preliminares, que junto con la selección de las condiciones de polimerización permitieron establecer las condiciones experimentales para esta Tesis.

2.1. SISTEMA CATALÍTICO

2.1.1. Tecnología de catalizadores metalocénicos

Los metalocenos constituyen una generación de catalizadores capaces de producir poliolefinas con propiedades específicas. Los metalocenos más interesantes a nivel académico e industrial son los correspondientes a los metales de transición del grupo IV (Ti, Zr, Hf). Sin embargo, los titanocenos no son estables a las temperaturas convencionales de polimerización y los hafnocenos son muy costosos. Por lo tanto, los catalizadores metalocénicos de mayor interés industrial son comúnmente derivados diclorados de zirconocenos. Básicamente, consisten en un átomo central (metal de transición) encerrado como en un "sándwich" entre dos estructuras de anillos formando un sitio escondido, tal como se presenta en la figura 2.1 [*Janiak, 1998*].

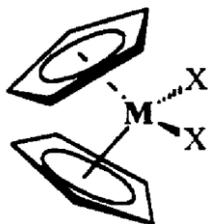


Figura 2.1. Estructura básica de un catalizador metalocénico M = Metal transición; X = Haluro.

La diferencia más importante entre los metalocenos y los catalizadores Ziegler-Natta, utilizados comúnmente para la polimerización de poliolefinas, se debe a que los metalocenos presentan una estructura molecular bien definida. Los catalizadores Ziegler-Natta poseen varios centros activos en los que, al mismo tiempo, tiene lugar la polimerización. El resultado es una mezcla de cadenas moleculares poliméricas con longitudes y ramificaciones muy variadas mientras que, los catalizadores metalocénicos si bien pueden tener sitios múltiples, presentan una relación de k_p/k_{ter} muy similares, y por lo tanto se obtienen polímeros con distribuciones estrechas por ejemplo en sistemas como $Et(H_4Ind)_2ZrCl_2/MAO$ y $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ [Chien y col., 1991].

Durante los años 50 se estudiaron catalizadores metalocénicos como por ejemplo cloruro-ciclopentadienil-titanio (Cp_2TiCl_2) activados con alquilo de aluminio ($AlEt_3$). Sin embargo, las actividades eran mucho menores que las correspondientes a los catalizadores Ziegler-Natta [Natta y col., 1957; Breslow y col., 1957]. En 1973 se descubrió que la presencia de agua (conocida como veneno para estos catalizadores), aumentaba la productividad en polietileno de sistemas como: $Cp_2TiEtCl/EtAlCl_2$. Breslow y Long, atribuyeron este inusual comportamiento a la formación de aluminóxanos resultantes de la hidrólisis parcial de los alquilo de aluminio [Janiak, 1998]. Kaminski y col., 1976, fueron los primeros en lograr polimerizaciones de propileno utilizando metalocenos activados con metilaluminóxano (MAO) [Andresen y col., 1976].

En 1982, Hans Brintzinger, fue capaz de mostrar el potencial de los metalocenos en términos más comerciales. Esto disparó la competencia en la industria de los plásticos, porque gracias a estos catalizadores hoy en día es posible formular "Taylor-made polymers" (plásticos a medida), con propiedades específicas. Paralelamente, John Even, investigador de la firma Exxon, logró que los titanocenos permitieran la producción de polipropileno isotáctico. Dos años después, Höchst, desarrolló los zirconocenos para obtenerlo. En la actualidad, Dow y Exxon son líderes en la investigación cada vez más fina de esta tecnología [Impi, 2005]. En la actualidad, los metalocenos se están convirtiendo en el horizonte tecnológico de la industria del plástico por las extraordinarias propiedades, mejoradas y controladas de los polímeros que producen, en aspectos como tenacidad, resistencia al impacto, dureza y procesabilidad. Con catalizadores metalocénicos, pueden obtenerse una gran cantidad de polímeros, desde materiales cristalinos hasta elastoméricos, y se encuentran disponibles comercialmente desde 1991.

Los polímeros de mayor interés comercial que pueden producirse usando metalocenos son polietileno y polipropileno, dado que son commodities de altísima producción mundial. Particularmente, la molécula de PP presenta tres configuraciones estereoisómeras distintas o tacticidades. En estos isómeros, los átomos están unidos entre sí en el mismo orden, pero tienen diferente arreglo espacial. La configuración isotáctica presenta una microestructura donde los metilos se ubican en igual dirección respecto de la cadena principal (figura 2.2a), en la configuración atáctica los metilos se ubican al azar respecto de la cadena principal (figura 2.2b), en tanto que en los estereoisómeros sindiotácticos, los metilos están alternados en su orientación respecto de la cadena principal (figura 2.2c). Estos polímeros tienen diferentes propiedades entre sí. En la polimerización tradicional, utilizando catalizadores de Ziegler-Natta, se obtiene una mezcla de PP de distintas tacticidades, donde predomina la configuración isotáctica en un 95%, en tanto que la atáctica y la

sindiotáctica son minoritarias [Moore, 1996]. Justamente, una de las principales ventajas de la polimerización metallocénica es que permite obtener PP sindiotáctico puro [Ewen. y col., 1988].

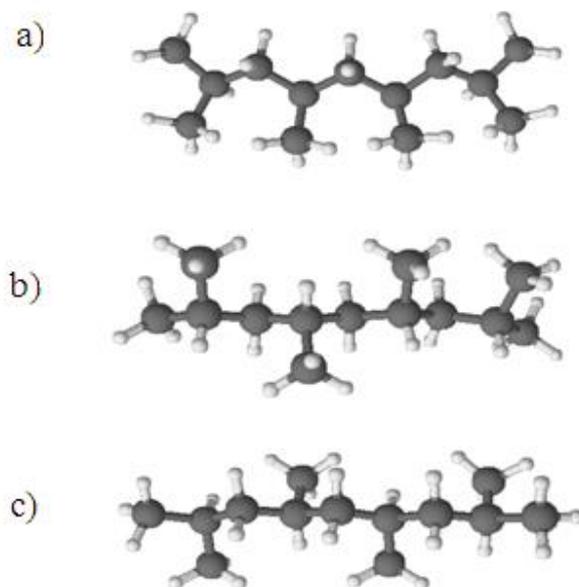


Figura 2.2. Estructura de polipropileno. a) isotáctico. b) atáctico. c) sindiotáctico

Es posible también, sintetizar copolímeros con distribuciones específicas del comonómero dentro de la cadena de polímero. Esto permite “diseñar moléculas” de acuerdo a la aplicación que se le van a dar, es decir, con propiedades preespecificadas. En tal sentido, un importante número de trabajos se encuentran actualmente en la literatura donde se reportan copolimerizaciones de etileno con α -olefinas mayores [Kouvumäki, 1994; Köppl, 2000] y propileno con α -olefinas mayores [Jüngling, 1995; Arnold, 1996]. La variedad de productos a obtener es muy amplia, dando elastómeros con diferentes propiedades. En muchos trabajos se intenta relacionar la estructura del metalloceno (efecto del ligando y/o efecto estérico) con las propiedades de los polímeros tales como peso molecular, distribución de pesos moleculares, tacticidad, etc.

El metaloceno utilizado en esta Tesis es el cloruro de bis-indenil-etilen-zirconio (**rac-EtInd₂ZrCl₂**), donde el Zirconio (Zr) tiene dos grupos Indenilos, C₉H₆, (Ind) como ligandos π que están unidos por un puente etilo, CH₂-CH₂-, (Et). Los dos ligandos restantes son cloruros (figura 2.3). El sitio activo generado por contacto con un cocatalizador, que generalmente es metilaluminoxano (MAO), presenta un zirconio con estado de oxidación +IV, es decir, que es un catión de estructura d⁰. Muchos estudios experimentales se han realizado para demostrar que cationes con un metal de transición 3d⁰ son las especies activas responsables de la polimerización. [Gassman y col., 1987; Scollard y col., 1996; Sishta y col., 1992] y teóricos [Prosenec y col., 1992; Bierwagen y col., 1994].

Como se presentó anteriormente, los complejos metalocénicos no son catalíticamente activos por sí mismos, por lo que requieren la acción de un cocatalizador. El número de cocatalizadores estudiados es elevado, siendo mayoritariamente usados los alquilos de aluminio [Michiels y col., 1995], y entre ellos el más importante es el MAO, cuya estructura merece un estudio y revisión bibliográfica específica.

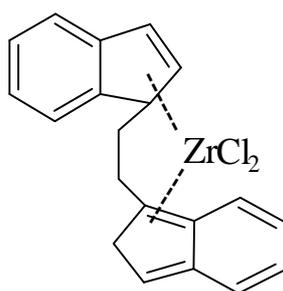


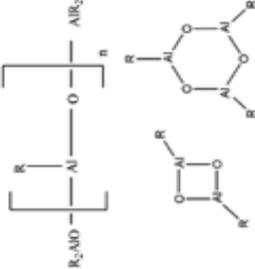
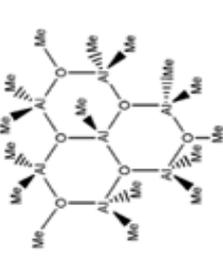
Figura 2.3. Estructura del catalizador metalocénico rac-EtInd₂ZrCl₂

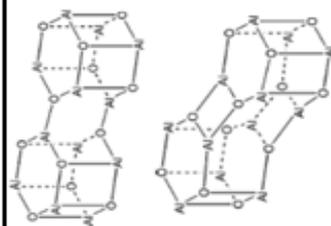
2.1.2 Determinación de la estructura del MAO

El MAO es el responsable de maximizar la performance de los metalocenos en relación a los catalizadores Ziegler Natta [Hlatky, 1999]. La determinación de la estructura de MAO está vinculada a la determinación de aluminoxanos en general. Estos son intermediarios en la hidrólisis de compuestos organoalumínicos para dar hidróxidos de Al. En los últimos años, estudios computacionales basados en la teoría de densidades funcionales (DFT, density functional theory) han tenido como objetivo dilucidar la estructura del MAO con composición $(AlOMe)_n$, lo cual hasta la fecha no ha sido experimentalmente comprobado. Las conclusiones alcanzadas hasta el momento por los autores que han comparado las energías de estructuras cíclicas y las de anillos fusionados con respecto a las de estructura tipo "jaula" es que estas últimas son las más estables energéticamente [Zurek y col., 2001; Zakharov II y col., 1999; Zurek y col., 2001].

En la Tabla 2.1 se describen comparativamente las distintas estructuras de MAO propuestas tanto por métodos computacionales como experimentales.

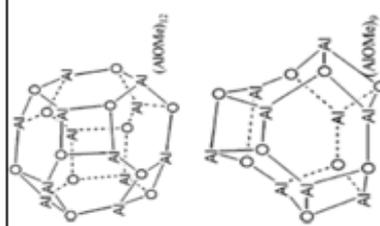
Tabla 2.1. Revisión teórica experimental de las posibles estructuras del MAO

ESTRUCTURA	DESCRIPCION	REFERENCIA
	<p>Estructuras lineales o cíclicas con átomos de Al tricoordinados y átomos de O bicoordinados.</p>	<p>Pasynkiewicz S. <i>Polyhedron</i> 9: 429-53, 1990</p>
	<p>Estructura de anillos fusionados. Se dio la primer evidencia cristalográfica para la estructura del anión $(Al_7O_6Me_{16})_2^-$ donde los átomos de Al se encuentran tetracoordinados. Se incluyen puentes metilos y/o la presencia de trimetilaluminio, pero estos resultados, se desviaban de la fórmula química propuesta para MAO "puro" $(AlOMe)_n$ donde n es un número entero.</p>	<p>Atwood JL, Hmcir DC, Priester RD, Rogers RD. <i>Organometallics</i>; 2: 985-9, 1983</p>
	<p>Estructuras tipo "jaula". La acidez de Lewis propia de los aluminoxanos no es debida a los aluminios tricoordinados sino a la estructura tridimensional que presentan. La tensión proveniente de la estructura tridimensional dada por los aluminios tetraédricos y los oxígenos con geometría trigonal, es la que proporcionan la acidez de los aluminoxanos.</p>	<p>Harlan CJ, Bott SG, Barron AR. <i>J Am Chem Soc</i>; 117:6465-74, 1995</p>



Cálculos de gradiente de campo eléctrico *EFG* llevaron a la conclusión que las estructuras que, contienen dos caras octagonales, podrían ser componentes del MAO.

Bryant PL, Harwell CR, Mirse AA, Emery EF, Gan Z, Caldwell T, Reyes AP, Kuhns P, Hoyt DW, Simeral LS, Hall RW, Butler LG. *J Am Chem Soc*;123: 12009-17, 2001

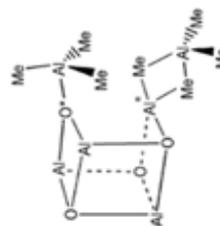


Las estructuras jaulas energéticamente más favorables contienen átomos solamente en caras cuadradas y hexagonales, y no contienen aluminio penta-coordinado.

Zurek E, Woo TK, Firman TK, Ziegler T. *Inorg Chem*;40:361-70, 2001

Zakharov II, Zakharov VA. *Macromol Theory Simul*; 10: 108-16, 2001

Zakharov VA, Zakharov II, Panchenko VN. *Organometallic catalysts and olefin polymerization*. 63-71, 2001



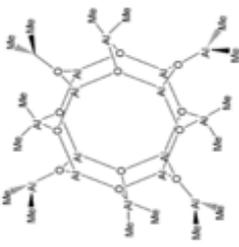
Descubrimiento de la presencia de trimetilaluminio (*TMA*) residual fuertemente unido al MAO, proveniente de una fracción del mismo sin reaccionar. Trabajos posteriores demostraron mediante 1H-NMR la presencia de TMA en el MAO

Por *DFT* se observó que la reacción es altamente exotérmica. Todas estas estructuras tienen una relación Me:Al:O de 1,5:1,0:0,75

Sinn H, Schimmel I, Ott M, von Thienen N, In: Kaminsky W, editor. *Metalloorganic catalysts for synthesis and polymerization*. p. 105. 1999

Zurek E, Ziegler T. *Inorg Chem*; 40:3279-92 2001.

Rytter E, Ystenes M, Eilertsen JL,



A partir de estos estudios se concluyó que el MAO "verdadero" es un equilibrio entre el MAO "clásico" y TMA. Sin embargo las conclusiones hechas a partir de estos estudios son todavía inciertas debido al hecho que DFT no puede predecir con precisión la entalpía y la energía libre de Gibbs de la dimerización de TMA

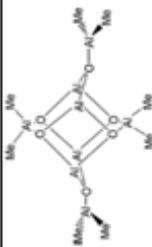
Ott M, Stovneeng JA, Liu J. *Organometallic catalysts and olefin polymerization*. Ben lin: Springer; p. 23–36. **2001**

Rytter E, Stovneeng JA, Eilertsen JL, Ystanes M. *Organometallics*; 20:4466–8 **2001**



El método *MP2* (Moller-Plesset second order perturbation Theory), puede calcular energías precisas de dimerización. El modelo estudiado analiza TMA unido a 6 estructuras jaula de metilaluminoxano (el cual generalmente es usado como un modelo simplificado de MAO).

Tossell JA. *Organometallics* 21:4523, **2002**



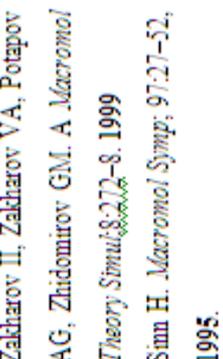
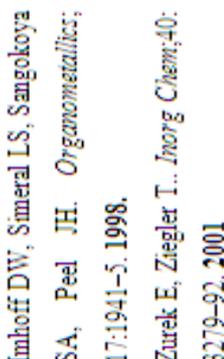

No todos los estudios están completamente de acuerdo del modo de coordinación del TMA con MAO. Se han propuesto, estructuras donde un grupo metilo es transferido a un átomo de aluminio y donde un grupo $AlMe_2$ se coordina con el átomo de oxígeno como se observa en las figuras.

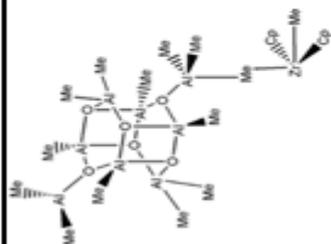
Otras alternativas difieren únicamente en el hecho de que contienen puentes metilo. Sin embargo la comparación directa de las estructuras conteniendo puentes metilo con respecto a anillos completamente abiertos mostraron que estos últimos son energéticamente mas estables

Tossell JA. C. *Organometallics*; 21:4523–7. **2002**

Ystanes M, Eilertsen JL, Liu J, Ott M, Rytter E, Stovneeng JA. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*; 38: 3106–27. **2000**.

Rytter E, Stovneeng JA, Eilertsen JL, Ystanes M. *Organometallics*; 20:4466–8. **2001**

	<p>Se propuso la coordinación simultánea de dos monómeros de TMA. Estos resultados son cuestionables teniendo en cuenta que los modelos empleados de MAO tipo jaula de no son las alternativas estructurales más estables, esto es, contienen caras de 8 y 12 miembros. La evidencia experimental sugiere que la relación Me:Al en la solución de MAO es 1.4 a 1.5</p> <p>Zurek y col. han calculado la energía libre de Gibbs para la formación de un número de complejos de $(AlOMe)_x \cdot (TMA)_m$, dando como resultado una fórmula molecular promedio de $(AlOMe)_{1.704}(TMA)_{0.11}$ y una relación Me:Al de 1.01 a 2.98.15 K.</p>	<p>Zakharov II, Zakharov VA, Potapov AG, Zhidomirov GM. A <i>Macromol Theory Simul</i>;8:272-8. 1999</p> <p>Sinn H. <i>Macromol Symp</i>; 97:27-52, 1995.</p> <p>Imhoff DW, Simeral LS, Sangokoya SA, Peel JH. <i>Organometallics</i>; 17:1941-5. 1998.</p> <p>Zurek E, Ziegler T.. <i>Inorg Chem</i>;40: 3279-92. 2001</p>
	<p>Se han realizado trabajos teóricos para determinar la estructura de especies activas y latentes en la polimerización activada por MAO y el estudio de diferentes tipos de pares iónicos formados.</p> <p>Se ha propuesto sobre la base de las energías relativas y la comparación entre los desplazamientos químicos de RMN de 1H y ^{13}C entre lo calculado y lo experimental que las especies latentes y activas presentan dicha estructura.</p>	<p>Zurek E, Ziegler T. Toward. <i>Organometallics</i>;21:83-92, 2002.</p> <p>Zakharov II, Zakharov VA. <i>Macromol Theory Simul</i>; 11:352-8. 2002.</p> <p>Belletti PG, Branda MM, Castellani NJ. <i>J Mol Catal A: Chem</i>;192:9-24. 2003</p>



Cálculos previos indican que no hay mucho TMA unido al MAO. Los autores sugieren que hay muy pocas especies activas presentes en solución. Esto permitiría explicar la necesidad de una alta relación Al:Zr observado experimentalmente para que la polimerización ocurra.

Zurek E, Ziegler T. *Inorg Chem*; 40: 3279-92. **2001**.
 Zurek E, Ziegler T. *Organometallics*; 21:83-92. **2002**

Esta especie se cree que está en equilibrio con el par iónico separado del TMA. Los cálculos indican que este proceso es endotérmico, sin embargo los autores sugieren que la inclusión de efectos de solvatación y el uso de altos niveles de cálculo, debería dar un ΔG aproximadamente igual cero. Se propone además, que esta estructura es el precursor del sitio activo en la polimerización de olefinas formadas a través de la sustitución de un TMA por etileno en la parte catiónica del par iónico.



Zakharov II, Zakharov VA. *Macromol Theory Simul*; 11:352-8, **2002**.

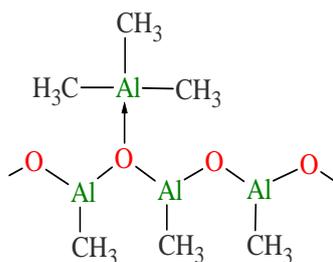
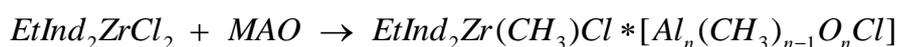


Figura 2.4. Estructura de MAO simplificada

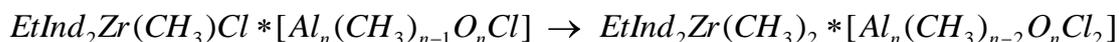
De todas las estructuras presentadas y discutidas en la Tabla 2.1, y teniendo en cuenta los resultados de la literatura más reciente [Zakharov y col., 2002], en esta Tesis se seleccionó la estructura simplificada mostrada en la figura 2.4, con la que se interpretan y explican los resultados obtenidos.

Esta estructura simple considera la presencia de aluminio tri y tetracoordinado con una relación Me:Al:O de 1,5:1:1 [Zakharov, 1999]. Las funciones del MAO son múltiples, siendo la principal, la formación de las especies catiónicas activas. Para el sistema diclorado $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, es posible representarlas mediante las siguientes reacciones:

- Alquilación inicial del zirconoceno (1^{ra} alquilación)



- Nueva alquilación del zirconoceno (2^{da} alquilación)



(complejo no dissociado)

Se propone una doble alquilación llevada a cabo por la misma molécula de MAO. El centro activo es un par iónico de contacto constituido por un zirconoceno catiónico y un MAO aniónico (figura 2.5). El catión es estabilizado por una coordinación del Zr al O del MAO aniónico [Kaminsky y col., 1992].

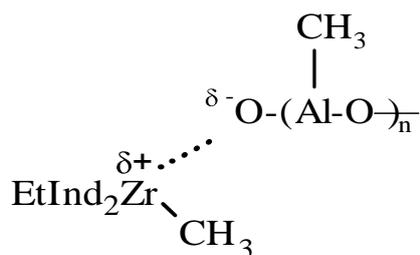


Figura 2.5. Modelo de sitio activo según Kaminsky [Kaminsky, y col., 1992]

Se debe tener en cuenta que el MAO es un oligómero de peso molecular variable y dependiente del número de átomos de Al que contenga. Kaminsky y col., 1988, demostraron la importancia de la longitud de las cadenas de MAO, observando un decremento de la actividad al disminuir el número de átomos de Al por molécula de MAO (debido a la reducción de la cantidad de Al por Zr).

El peso molecular del MAO normalmente se encuentra en el rango de 750-1100 g/mol. En las polimerizaciones de esta Tesis se consideró un valor promedio de 1000 g/mol, con un contenido de 20 moles de Al por cada mol de MAO. Estos datos son de gran importancia para la determinación posterior de la cantidad de Al total presente en la reacción (ver Anexo A).

2.1.3. Mecanismo de generación del sitio activo en el sistema soluble *EtInd₂ZrCl₂/MAO*

El sitio activo en catalizadores zirconoceno/MAO es normalmente modelado como un zirconoceno alquilado catiónico aislado [Woo y col, 1995; Cruz y col.; 1998; Toso y col, 1998; Petitjean y col, 1999; Muñoz-Escalona y col, 2000]. Diferentes métodos teóricos se utilizan como herramientas para modelar el sitio activo.

Angermund y col., en 1995, estudiaron el modelo que mejor describía a un metaloceno, mediante software de modelamiento molecular. En este método la energía del sistema se describe como una función de la posición de los átomos y de algunos parámetros

predefinidos tales como: constante de fuerza, parámetros de Van der Waals, cargas atómicas parciales, etc. La minimización de la energía de una estructura molecular se logra mediante la modificación de coordenadas atómicas que optimizan la geometría molecular. El zirconoceno está constituido por dos ligandos π , por ejemplo, ciclopentadienilo (Cp). El enlace π entre el metal de transición y el ligando puede analizarse por tres modelos denominados túnel, iónico y centroide. En el primer caso, el modelo túnel considera que todos los carbonos del anillo Cp están conectados al Zr mediante un enlace formal simple (σ). Aunque este pareciera el mejor modelo para describir el zirconoceno, presenta un impedimento a la rotación del ligando Cp a través del enlace π metal-ligando.

El segundo modelo, el iónico, es totalmente opuesto al anterior. Cada anillo presenta una carga formal negativa unitaria (-1) y el átomo de Zr una carga formal positiva múltiple (+2 ó +4), dependiendo si los enlaces metal-cloro son considerados iónicos o covalentes. Los enlaces π son fuertemente dependientes de la carga, por lo tanto la rotación se torna nuevamente muy difícil.

Por último, el modelo "centroide" es intermedio entre los dos anteriores y puede ser transformado al modelo "túnel". La interacción metal-Cp ocurre entre el centroide del anillo y el Zr, eliminando el problema de la rotación de dicho enlace. Este último modelo, es el más utilizado actualmente como modelo de rutina en la descripción de los metalocenos.

El catión $L_2M(R)^+$ (L: ligando; M: metal) es altamente electrofílico y por esta razón puede coordinar olefinas e insertarlas en el enlace M-C, llevándose a cabo el proceso de polimerización. La elevada acidez Lewis que presenta el zircocatión es la razón fundamental por la cual estas especies son catalíticamente activas en las polimerizaciones de α -olefinas [Jordan, 1988].

La microestructura de los polipropilenos y copolímeros de α -olefinas está controlada por la simetría del metalloceno. El zirconoceno $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ posee una simetría C_2 caracterizada por no presentar ejes principales, no poseer plano espejo σ y contener un eje de rotación. El giro de la molécula 180° sobre ese eje, devuelve la misma imagen. Las polimerizaciones de polipropileno y α -olefinas mayores tienen lugar mediante la inserción 1-2 regioselectiva en el enlace metal-C. La regioselectividad es la preferencia que tiene una reacción para romper o crear un enlace en particular por encima de todos los demás posibles [IUPAC, 1997]. Antes de la inserción, la molécula de propileno es coordinada formando un complejo π en dirección 1-2. Sin embargo, existen dos posiciones proquirales como se esquematizan en la figura 2.6. A modo de simplificación, la molécula del catalizador se representa diferenciando la posición de los ligandos en cuatro cuadrantes (a, b, c y d). El ataque puede darse por los cuadrantes b y d, posición (a) o por los cuadrantes c y d, posición (b). Si una de ellas es energicamente más favorable, entonces la polimerización será estereoselectiva.

Evidentemente, la posición más favorable de las dos es la (a) ya que presenta menor impedimento estérico con el anillo de seis miembros del grupo indenilo. Las sucesivas inserciones isoespecíficas llevan a la formación de un polímero isotáctico, con secuencias *meso*, aunque es posible que ocasionalmente ocurra una coordinación en la posición proquiral (b). El modelo presentado no tiene en cuenta los cambios producidos en la descripción orbital por la coordinación de MAO. Se considera como simplificación al zircocación tetraédrico y no pentacoordinado.

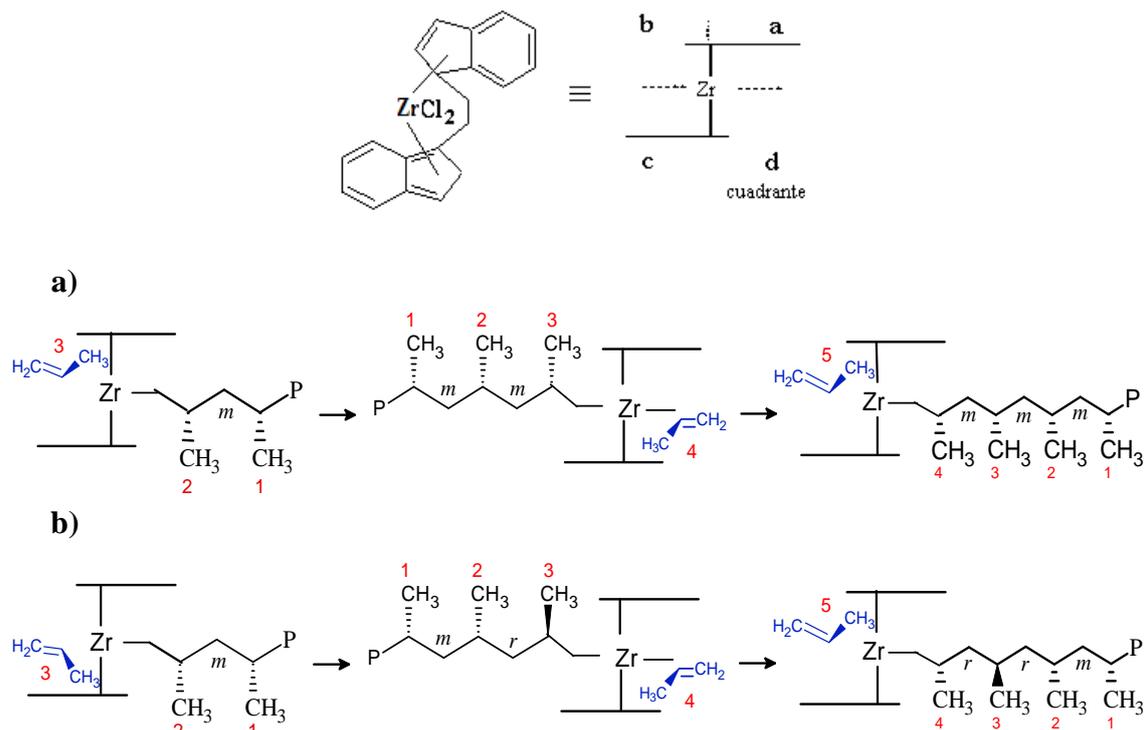


Figura 2.6. Modelo simplificado de centro activo isoespecífico con el catalizador $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ [Belelli, 2001]

La estereoselectividad del catalizador metalocénico $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ es elevada, pero su regioselectividad es bastante baja. Según Guerra y col., 1997, la baja regioselectividad de los sistemas isoespecíficos puede ser explicada mediante los resultados obtenidos por estudios teóricos. La energía de activación para la rotación del monómero coordinado desde la posición de inserción primaria a la secundaria, es menor que la correspondiente a la coordinación secundaria inicial de la molécula de propileno. Mediante la sustitución de los hidrógenos de los grupos indenilos en posiciones específicas (posición 3) se logra disminuir las regioirregularidades [Toto y col., 1998]. Esto hace que el punto de fusión y la estructura cristalina de polipropileno obtenido con $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ sean diferentes a las características del PP isotáctico obtenido con catalizadores Ziegler Natta.

Cabe destacar que, la estereoespecificidad de estos catalizadores está fuertemente influenciada por diferentes factores experimentales como: concentraciones molares de Zr y

Al (Al proveniente del cocatalizador), relación [Al]:[Zr], concentración de monómero, tipo de monómero, temperatura de polimerización y la polaridad del solvente; que deben ser cuidadosamente ajustados en la polimerización. Es posible mediante pequeños cambios de sustituyentes en los ligandos π , puentes y los ligandos σ , cambiar el rendimiento de un sistema y también las propiedades del polímero obtenido. Por ejemplo, la sustitución de H por metilos en el zirconoceno *rac*-EtInd₂ZrCl₂ dando el metaloceno *rac*-Et(2,4,7-Me₃Ind)₂ZrCl₂, produce una disminución de la actividad a la mitad y un aumento del peso molecular del polipropileno mayor a 10 veces respecto al no hidrogenado [Kaminsky, 1996].

2.2. GENERACIÓN DEL MACROCOMONÓMERO SOBRE VIDRIO

Uno de los objetivos de esta Tesis es copolimerizar propileno sobre vidrio utilizando catalizadores metalocénicos (EtInd₂ZrCl₂ /MAO). La superficie del vidrio debe incluir un número de OH superficiales que permitan la reacción con el MAO. Los vidrios, según sea su composición y procesamiento, presentan o no OH superficiales. Las fibras de vidrio E sí los contienen, sin embargo, el vidrio borosilicato laminado no presenta OH superficiales, por lo que se le realiza un tratamiento ácido/base para generarlos (Cap. 3). Así entonces, la superficie del vidrio puede representarse de modo simplificado como se muestra en la figura 2.7.

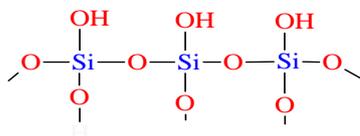


Figura 2.7. Modelo simplificado de la estructura superficial del vidrio

El procedimiento de generación del macrocomonómero para el propileno puede describirse en dos pasos:

1- *Pretratamiento del vidrio con MAO.* El primer paso es la incorporación de MAO a la superficie de manera de producir una apropiada concentración de grupos CH_3 (provenientes del MAO) que posteriormente reaccionan con los compuestos a copolimerizar (la hidroxi- α -olefina) a través de los grupos OH de ésta. El vidrio reacciona con el MAO a través de los grupos OH anclados en su superficie, con desprendimiento de metano (CH_4) y generando un enlace Al-O-Si (vidrio) (figura 2.8).

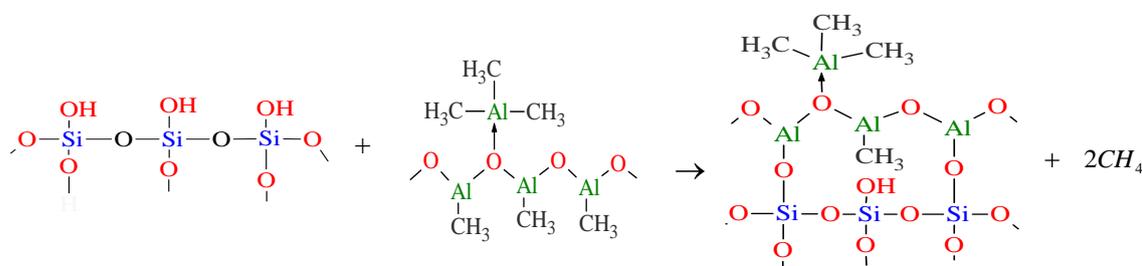


Figura 2.8. Incorporación de MAO a la superficie hidroxilada

2- *Reacción de la superficie del vidrio con la hidroxi- α -olefina.* Luego del agregado de MAO a la superficie del vidrio, se agrega la hidroxi- α -olefina. Para esta Tesis, se seleccionó 9-decen-1-ol como hidroxi- α -olefina porque presenta una longitud adecuada entre el O del OH y el grupo $\text{C}=\text{C}$ para minimizar la desactivación del catalizador por envenenamiento en relación a otras hidroxi-olefinas más cortas (por ejemplo: 5-hexen-1-ol) [Ferreira y col., 2001].

La hidroxi- α -olefina reacciona con los grupos $-\text{CH}_3$ del MAO con desprendimiento de metano y la fijación de grupos con vinilo terminal al vidrio (figura 2.9).

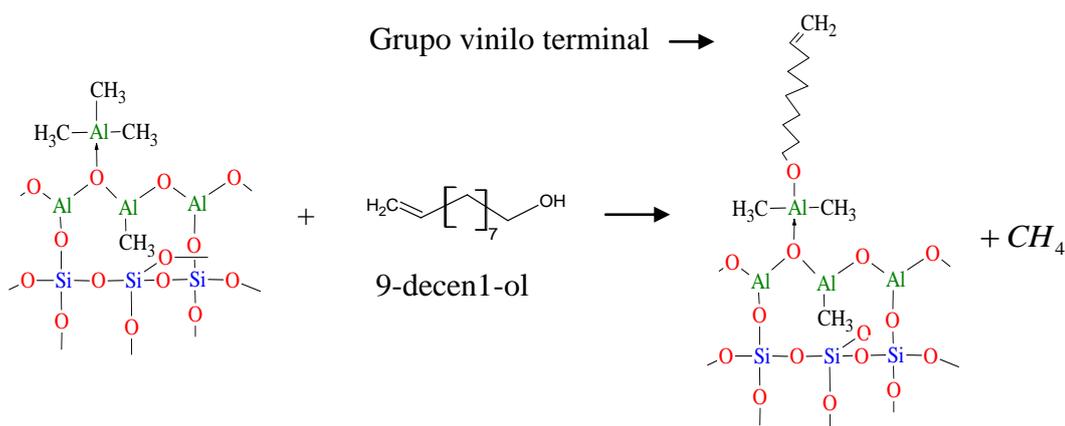


Figura 2.9. Reacción del 9-decen-1-ol con los grupos -CH₃ del MAO

Análisis de la interacción entre la hidroxí- α -olefina y el sistema catalítico. La consecuencia de la adición de 9-decen-1-ol (base de Lewis) en la polimerización de propileno sobre el sistema rac-EtInd₂ZrCl₂/MAO señala un efecto solamente detrimental hacia los sitios activos [Belelli, 2001]. El ataque de la hidroxí- α -olefina sobre los sitios ya formados produce un descenso de la actividad. El zirconoceno catiónico presenta características de ácido de Lewis (elevada electrofilicidad), por lo tanto, la hidroxí-olefina unida directamente con algunos sitios activos produciría la destrucción de los mismos. Sin embargo, si este efecto fuera preponderante la reducción de la actividad hubiera sido total. Por otro lado, la hidroxí- α -olefina reacciona con MAO generando un enlace -CH₂-O-Al(MAO), disminuyendo la posibilidad de la interacción del OH con el Zirconoceno catiónico. Es posible que la presencia de olefina en el medio de reacción evite la desactivación total de los sitios con la hidroxí- α -olefina. Es probable también, que existan interacciones indirectas de la hidroxí- α -olefina a través del MAO o efectos directos sin llegar a la destrucción del sitio activo.

La hidroxí- α -olefina actuaría inicialmente sobre el MAO, ya que se realiza un contacto previo de ambos componentes en el reactor. Esta interacción produciría un MAO de menor

fuerza ácida, lo que influiría de forma indirecta al sitio activo. La formación de los sitios activos ocurre mediante la interacción entre el zirconoceno y el MAO o MAO/hidroxioléfina [Belelli, 2000]. En la figura 2.10 se representa esquemáticamente el efecto indirecto de la hidroxi- α -olefina sobre el MAO.

La disminución de la acidez del MAO produce una menor densidad de carga positiva en el sitio activo lo que genera una disminución en la actividad de la reacción. También es probable que existan efectos directos de la hidroxi- α -olefina sobre la especie activa a través de la coordinación con el oxígeno disminuyendo la acidez del Zr sin llegar a la destrucción del sitio activo (figura 2.11).

De la discusión previa, se puede concluir que la hidroxi- α -olefina actúa sobre el sitio de dos maneras diferentes: indirectamente, interaccionando con el MAO para formar una nueva especie hidroxi- α -olefina/MAO, o interaccionando directamente con el sitio activo.

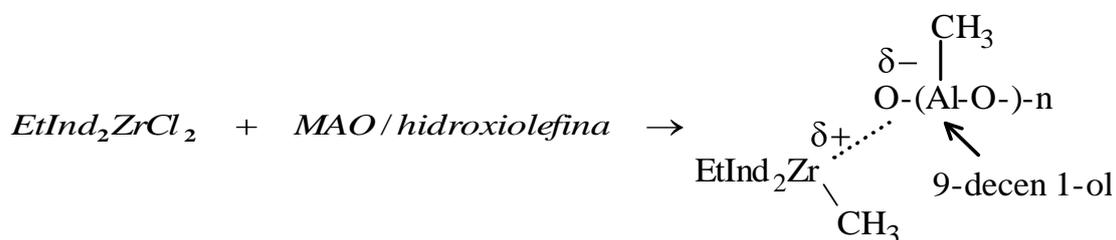


Figura 2.10. Posibles efectos indirectos de la hidroxi- α -olefina sobre el sitio activo a través del MAO

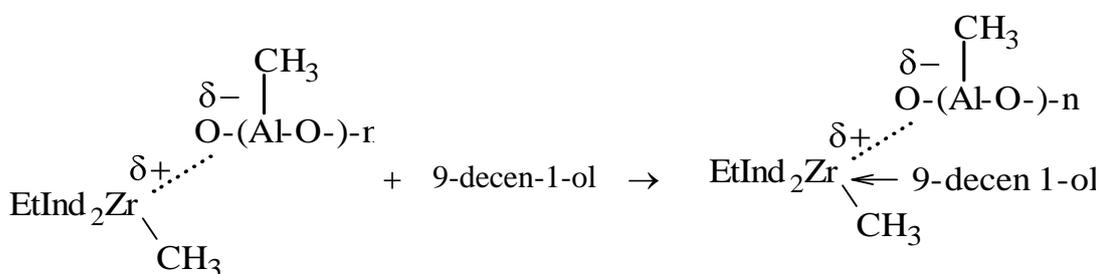
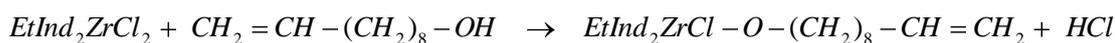


Figura 2.11. Posibles efectos directos de la hidroxi- α -olefina sobre el sitio activo

Ambas interacciones estarían relacionadas a través de equilibrios en el medio de reacción. La hidroxi- α -olefina coordinada al MAO puede liberarlo y unirse directamente al Zr positivo, debido a su elevada acidez de Lewis. La estrecha interacción entre el zircocación y la hidroxi- α -olefina puede ser: destructiva generando una disminución de la actividad por envenenamiento de sitios activos, o coordinativa sin destrucción del centro activo.

La disminución de la actividad apoya la hipótesis de que la hidroxi- α -olefina envenena algunos sitios activos. Sin embargo, no es posible discernir entre ambas situaciones debido a que se desconoce la concentración de especies afectadas por la hidroxi- α -olefina. Así entonces, la hidroxi- α -olefina libre en presencia del catalizador puede desactivar al mismo mediante la siguiente la reacción:



Esta desactivación sería más probable si la relación [hidroxi- α -olefina]/[Zr] superase el valor estequiométrico de 1:1. Sin embargo, debido a que este hecho no ocurre, se asume que la mayor fracción de hidroxi- α -olefina está como MAO/hidroxi- α -olefina actuando de contraión o coordinado al zircocación sin prohibir el funcionamiento de los sitios activos. La presencia de olefinas en el medio de reacción puede impedir que la totalidad de los sitios activos sean inhibidos por la hidroxi- α -olefina [Belelli, 2001].

Por esta razón, dependiendo de la cantidad de hidroxi- α -olefina agregada la reacción con el MAO superficial va a ser más o menos extensiva, con mayor o menor consumo de CH_3 del MAO (figura 2.12)

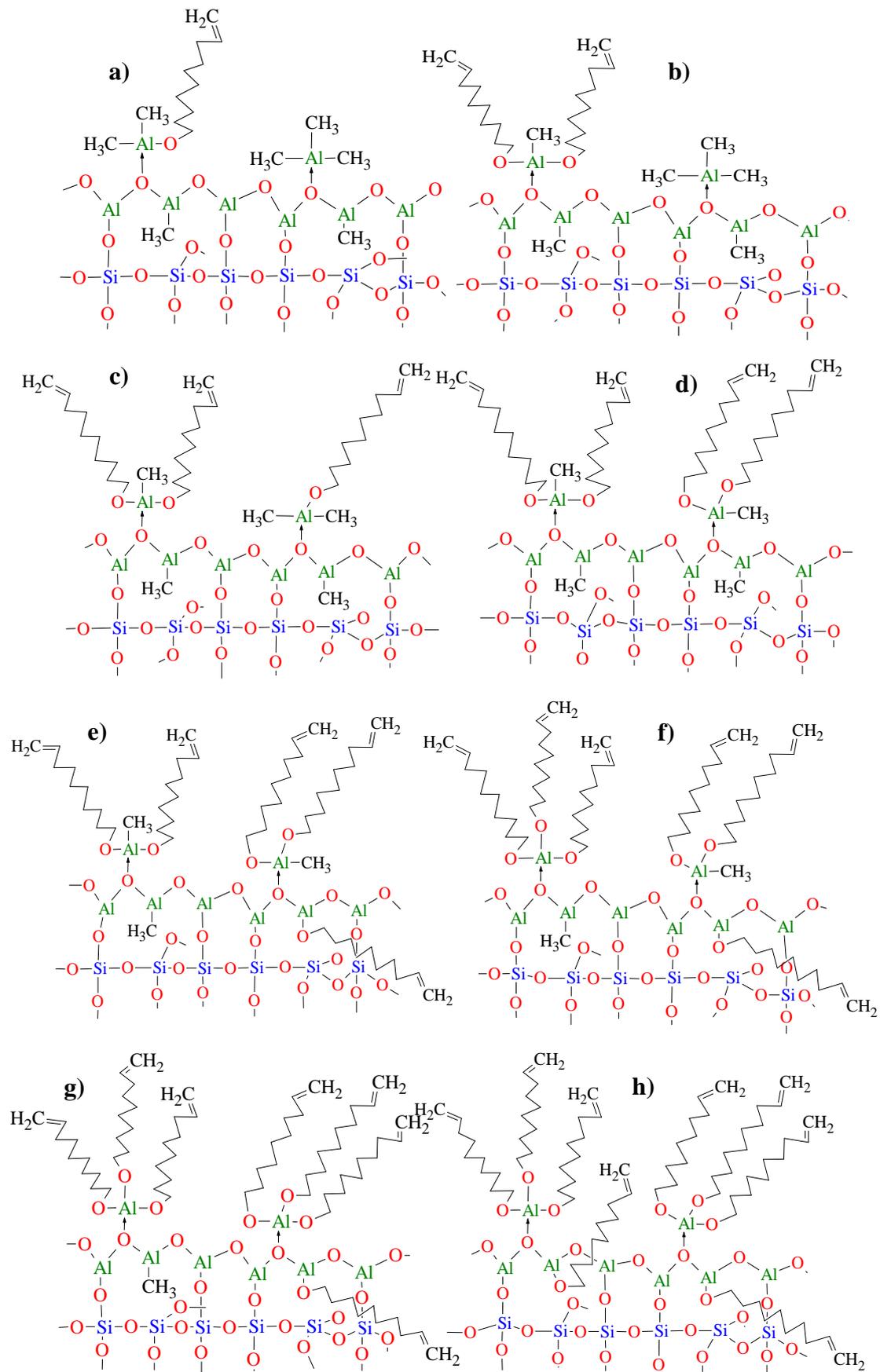


Figura 2.12. Reacciones del 9-decen-1-ol con la superficie metilada

La reacción se lleva a cabo en exceso de MAO para proteger el sitio activo catiónico. Por simplicidad se utilizará la estructura esquematizada en la figura 2.12c como representativa de la superficie, pero se debe considerar que existe una distribución amplia local de ligandos del MAO superficial con C=CH₂ terminales.

Otros autores, han observado la ocurrencia de una reacción cíclica de activación /desactivación del catalizador por parte del MAO. Kaminsky observó la evolución de metano después de mezclar el catalizador metalocénico con el MAO, este es el producto secundario de la reacción de condensación vía transferencia α -hidrógeno. Esta reacción es relativamente rápida bajo determinadas condiciones de polimerización. La estructura Zr-CH₂-Al es inactiva para la polimerización. El MAO presente en el sistema puede reactivar esta estructura nuevamente a Zr-CH₃. En la figura 2.13 se presenta la reacción de desactivación/activación con la correspondiente eliminación de CH₄, proveniente de la formación del enlace Zr-CH₂-Al [Kaminsky, Bark y col., 1992].

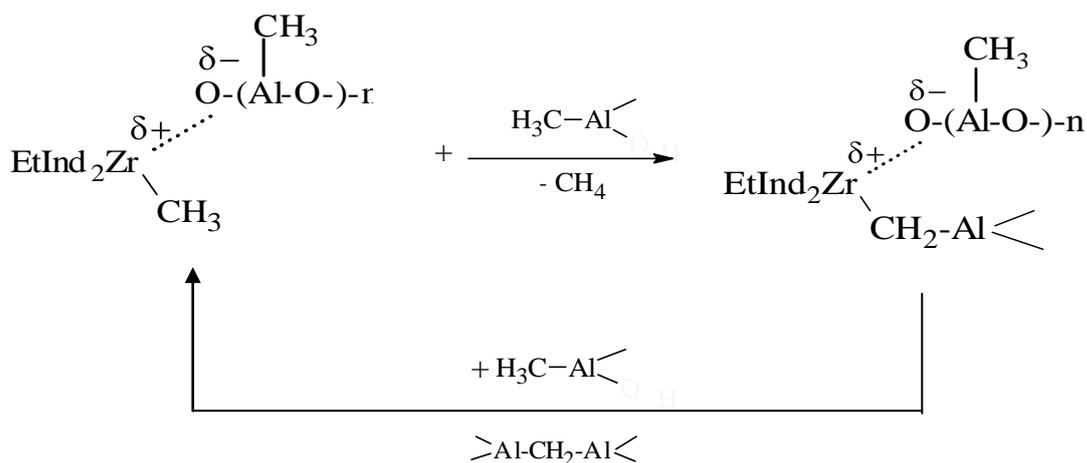


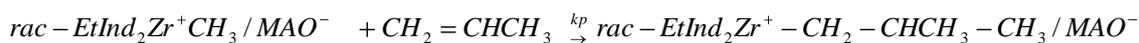
Figura 2.13. Desactivación y reactivación del sitio activo

2.3. REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN DE PROPILENO CON EL MACROCOMONÓMERO

En el medio de reacción tienen lugar dos tipos de copolimerizaciones: la copolimerización de propileno y 9-decen-1-ol disuelto en el solvente que genera un copolímero típico (denominado *PP bulk* en esta Tesis) y la copolimerización de propileno con el macrocomonómero unido al vidrio del cual la hidroxí- α -olefina reaccionada es parte. Este último copolímero se denominará *PP graft* de acá en más.

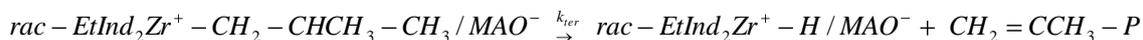
La reacción de copolimerización del propileno ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$) se inicia con el agregado de MAO adicional y el catalizador metalocénico ($\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$). Una vez activado el catalizador se desencadenan las reacciones típicas de un catalizador de polimerización por coordinación que se resumen en la siguiente secuencia de reacciones:

Etapas de propagación



Donde k_p es la constante de propagación

Terminación de cadena



Siendo P: Polímero y k_{ter} constante de terminación

Existen distintos mecanismos de terminación de cadena pero para la polimerización de propileno el mecanismo principal de terminación de cadena es la transferencia β hidruro al metal [Nago y col., 1998]. La β eliminación de hidrógeno es una reacción mediante la cual un complejo metal-alquilo se descompone para dar un complejo metal-hidruro y un alqueno (figura 2.14). El centro metálico abstrae el H unido a un carbono β de la cadena de polímero creciente, formando un enlace Zr-H y dando un polímero con terminación insaturada.

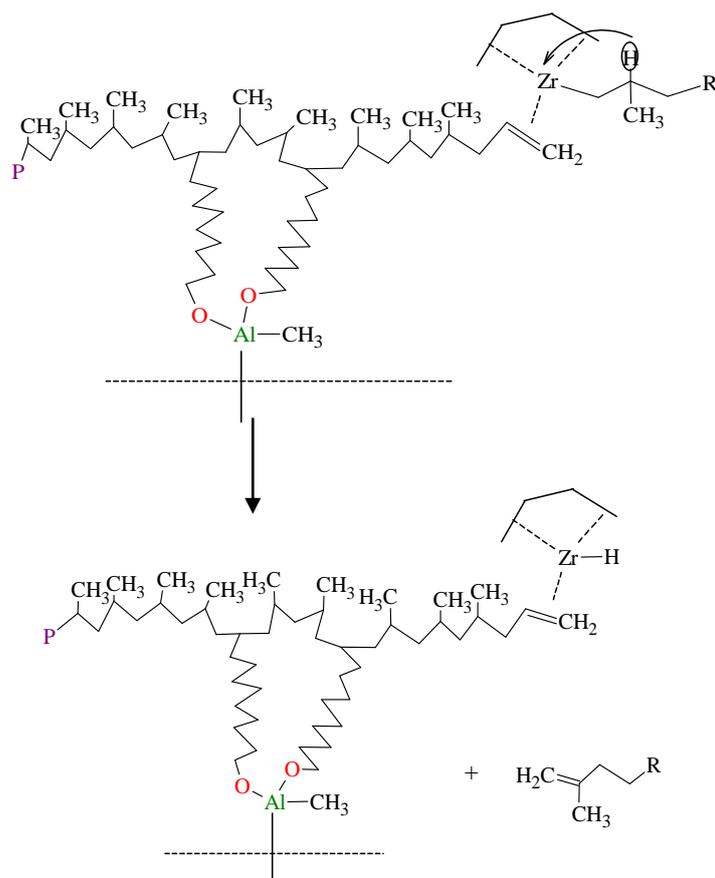


Figura 2.14. Terminación de cadena por transferencia β -hidruro al metal

En el caso del zirconoceno utilizado, esta reacción termina en una cadena de copolímero. El enlace Zr-H es activo y puede insertar una molécula de propileno, comenzando entonces una nueva cadena, con un grupo propilo terminal.

La reacción se detiene por la suspensión del flujo de propileno y el agregado de una solución de etanol acidificada (EtOH/HCl). La acción de la solución acidificada es diferente sobre el polímero en solución y sobre el injertado químicamente al vidrio.

En la solución, el MAO reacciona con la hidroxí- α -olefina del copolímero formando un compuesto soluble en el tolueno que se descompone por reacción con el EtOH/HCl. Mediante esta reacción se regenera el grupo OH terminal de la hidroxí- α -olefina; formando el producto principal de la reacción en solución, un copolímero de propileno e hidroxí- α -olefina. Por otra parte, la solución de etanol acidificada descompone completamente al

compuesto MAO-hidroxi- α -olefina (que incluye una alta concentración de grupos metilos remanentes del MAO) transformándolo en compuestos de Al clorados y mixtos (etoxi). La figura 2.15, muestra la estructura de los copolímeros propileno-hidroxi- α -olefina donde las cadenas laterales injertadas tienen un grupo OH reactivo terminal (PP “bulk”). El PP “graft” (figura 2.16), también es un copolímero de propileno con una hidroxi- α -olefina, pero la estructura del compuesto superficial a base de aluminio que está unido covalentemente a la hidroxi- α -olefina es totalmente diferente. Luego de la reacción del MAO con los OH del vidrio, este pierde muchos grupos metilo, de tal forma que existen grupos Al-O-Al y Al-O-Si (vidrio). A su vez la olefina reacciona con los CH₃- remanentes del MAO para formar los grupos Al-O-R-CH=CH₂. La hidroxi- α -olefina unida al vidrio, es insoluble. Este compuesto a base de Al, O y grupos OR superficiales, luego de la reacción de copolimerización, se encuentra unido al polipropileno. El EtOH/HCl que se agrega no puede reaccionar con los grupos Al-O-R en el enlace Al-O u O-R debido a la alta energía de estos enlaces. En este caso el MAO superficial unido covalentemente al vidrio sólo cumple la función de “insolubilizar” al comonomero y volverlo parte del vidrio pero no tiene función activadora del zirconoceno. La diferencia de reactividad se debe a que, en el caso del PP “bulk”, el MAO mantiene su estructura y propiedades como compuesto soluble en tolueno con alta concentración de metilos en la estructura, con unidades CH₃-Al/O- muy reactivas. A medida que el MAO reacciona sobre la superficie del vidrio se transforma en un compuesto, estable y con uniones Al-O-Si con el vidrio. De esta forma, este compuesto superficial es resistente a la reacción con EtOH/HCl. El modelo utilizado es muy simple pero permite entender y justificar los resultados obtenidos aún cuando las reacciones con el vidrio sean muy complejas.

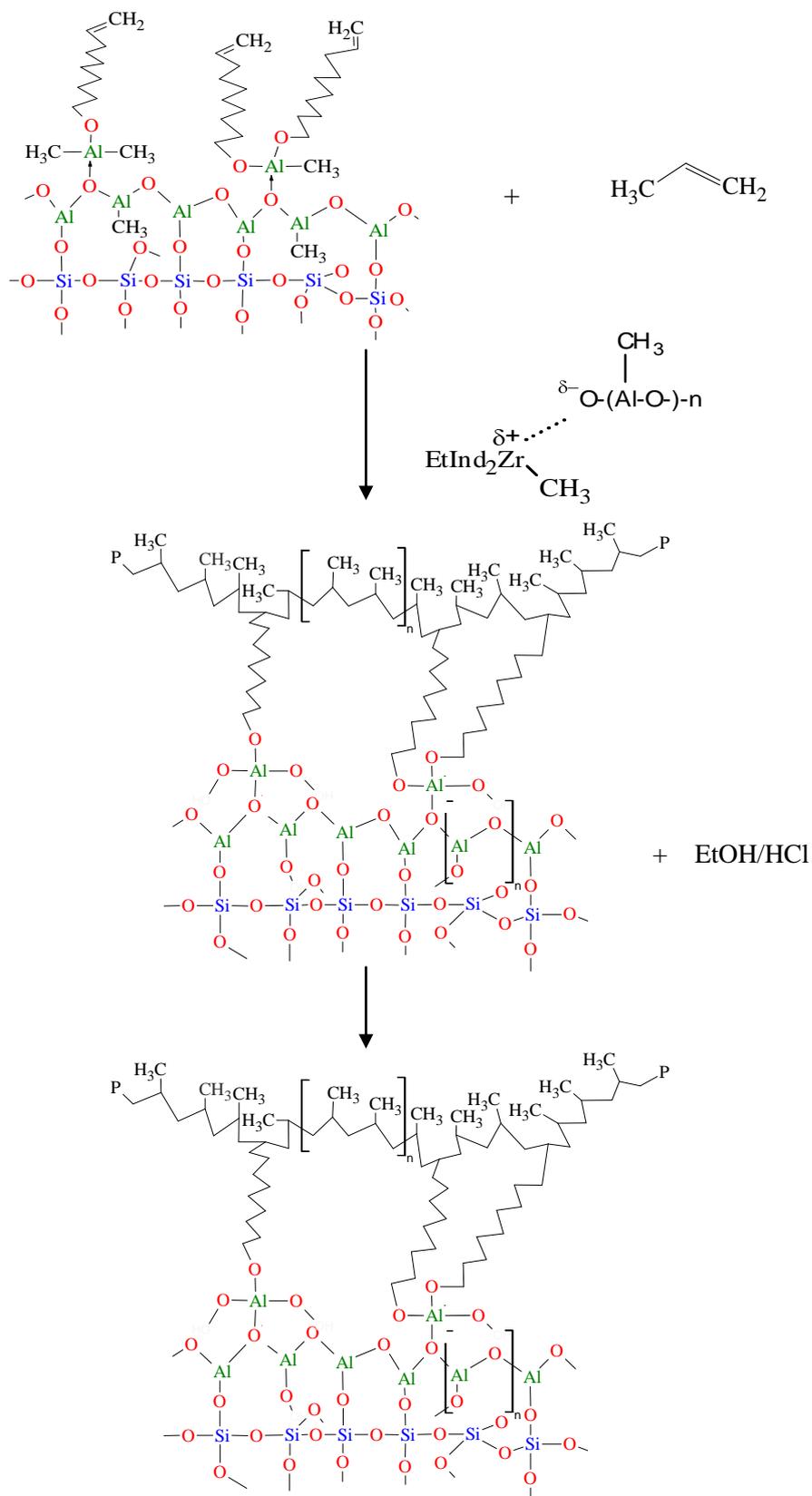


Figura 2.16. Reacción de copolimerización sobre vidrio simplificada. Obtención del PP graft

2.4. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE POLIMERIZACIÓN

2.4.1. Variables de operación

Como en cualquier proceso o reacción química las variables de operación son determinantes del éxito del mismo, por eso es necesario tener una idea de cómo ellas afectan al sistema. En particular para esta Tesis el objetivo fue obtener la mayor cantidad de PP homogéneamente distribuido sobre la superficie del vidrio y por lo tanto en función de ello se analizan las siguientes variables: temperatura de polimerización, concentración del metal de transición, concentración de MAO y concentración de monómero.

- *Temperatura de polimerización (T_p):* La actividad, la estereoregularidad del sistema catalítico y el peso molecular del polímero dependen de la temperatura. De manera general los catalizadores metalocénicos exhiben un rango de temperatura donde la actividad catalítica es máxima. Así algunos sistemas presentan un aumento notorio de la actividad con la temperatura. Inicialmente, este comportamiento fue atribuido a la alta energía requerida para la polimerización. Dado que la especie activa debe poseer un carácter iónico, la fuerte dependencia de la actividad con la temperatura puede ser explicada en términos de la energía de activación necesaria para la formación de la especie activa. Un aumento de T_p promueve una distorsión en la conformación de los ligandos en los catalizadores homogéneos, lo mismo para sistemas rígidos. El resultado de esto es una menor capacidad de estereoregularidad del catalizador, reduciendo la tacticidad de los polímeros formados. Por otra parte, el peso molecular de los polímeros también disminuye con el aumento de la T_p . Esto se debe principalmente a que la velocidad de desactivación crece con la T_p favoreciendo los procesos de transferencia de cadena y la desactivación bimolecular [Kaminsky y Steiger, 1988].

- *Concentración del metal de transición:* Algunos investigadores observan una baja en la actividad catalítica de los sistemas metalocénicos homogéneos con el aumento en la concentración del metal de transición. Este comportamiento ha sido atribuido a la desactivación bimolecular del catalizador.

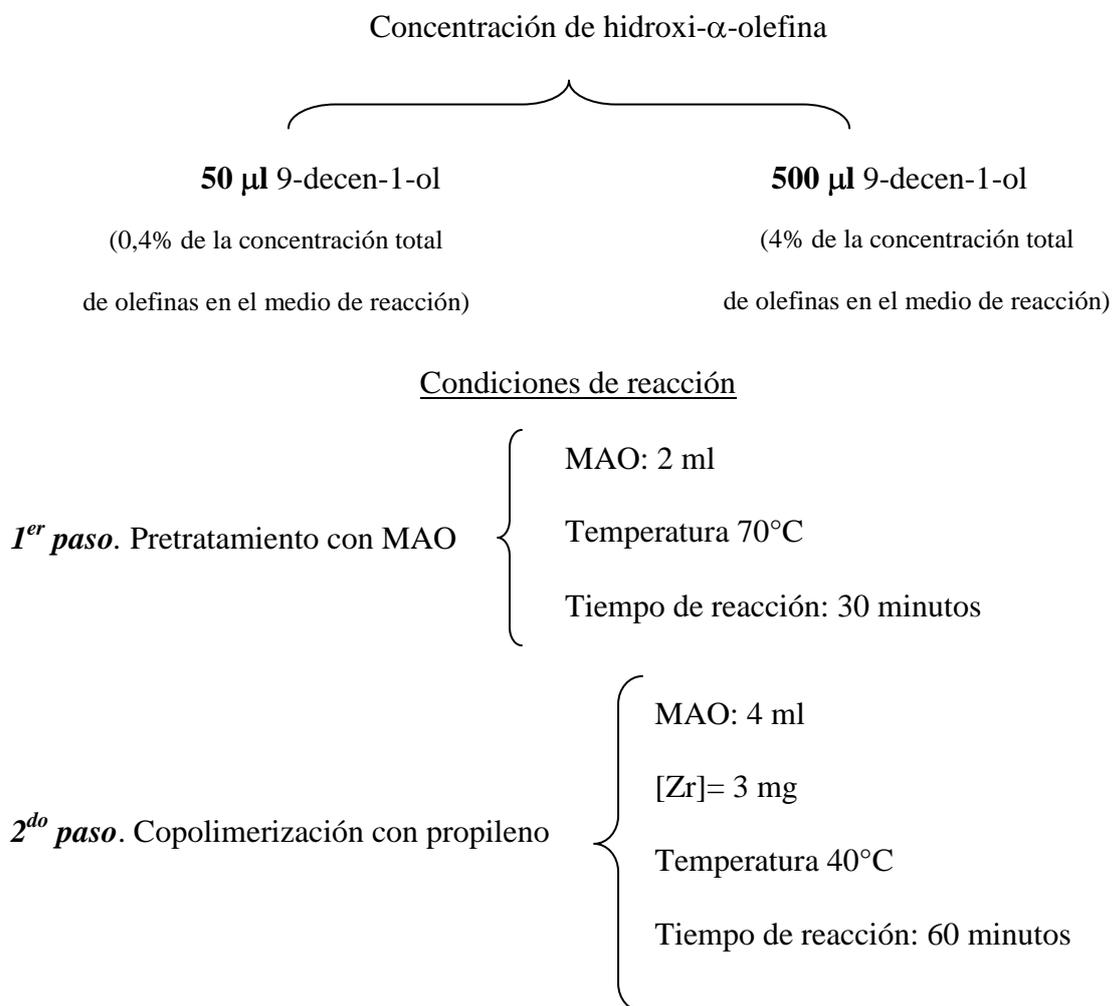
- *Concentración de MAO:* La presencia de moléculas de MAO alrededor del sitio activo puede afectar sensiblemente la estereoregularidad del catalizador. Bajas concentraciones de MAO resultan en polímeros con más baja isotacticidad, probablemente debido a desestabilización del sitio activo. La actividad catalítica de los compuestos metalocénicos es fuertemente dependiente de la cantidad de MAO puesta para la activación. La mayoría de los sistemas presentan una relación óptima entre las concentraciones de MAO y de catalizador. Algunos catalizadores exhiben una razón Metal/MAO mínima, debajo del cual prácticamente no ocurre polimerización [Kaminsky y col., 1988].

- *Concentración de monómero:* A pesar de ser una de las variables más importantes en la polimerización no se tiene mucha información sobre como su concentración afecta al sistema. Sin embargo, se sabe que mayor presión de monómero mayor es la productividad del catalizador. Además, en principio un exceso en la concentración de monómero produciría un incremento en las reacciones de transferencia por monómero, lo cual se traduce en una disminución de los pesos moleculares del polímero.

2.4.2. Estudios experimentales preliminares

En los comienzos de esta línea de trabajo, se llevaron a cabo experimentos exploratorios con dos concentraciones extremas de hidroxí- α -olefina, lo que permitió limitar la cantidad de reacciones en función de tener acotado el rango de concentraciones y analizar el efecto de esta variable sobre la actividad de la reacción. A continuación se esquematiza las

condiciones experimentales y se muestran los resultados obtenidos para ambos casos (figuras 2.17 y 2.18).



Los resultados muestran que, en ambos casos se obtiene polímero químicamente unido a la superficie, pero con morfologías muy diferentes. Para las fibras tratadas con 0,4 % de hidroxí- α -olefina el PP se encuentra en forma de "cluster" sobre la superficie y para el caso de 4% de hidroxí- α -olefina tipo "gomosa" (figuras 2.17 y 2.18, respectivamente). La actividad drásticamente baja con el aumento de la concentración de hidroxí- α -olefina. Para 4% de alcohol el PP obtenido en solución es de un 20% con respecto al PP del bulk obtenido con 0,4% de hidroxí- α -olefina [Barbosa y col., 2000]. Por lo tanto se acotará el

rango de trabajo a 0,5-2% de hidroxio- α -olefina para asegurar una actividad adecuada de manera de obtener una mayor cantidad de polímero.

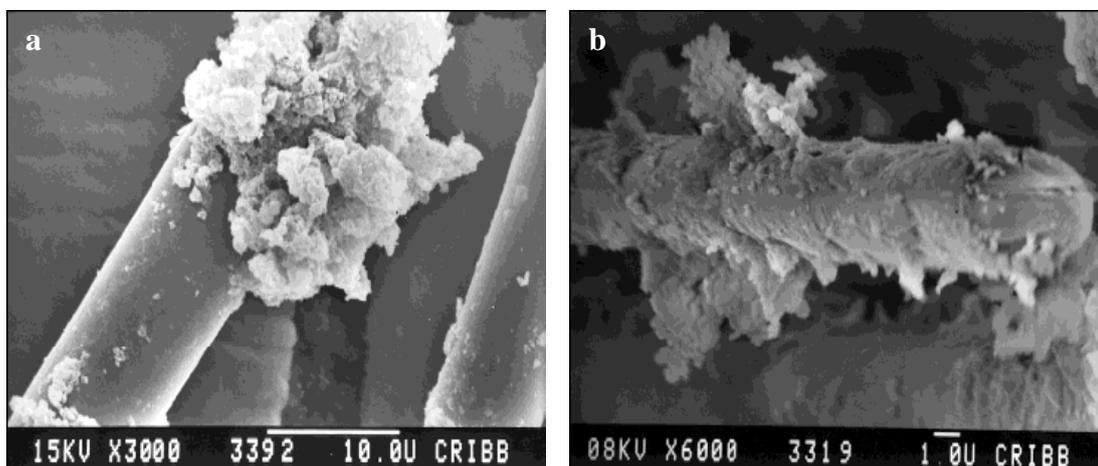


Figura 2.17. Micrografías SEM de las fibras polimerizadas con 0,4% de hidroxio- α -olefina y extraídas con heptano a) 3000x b) 6000x

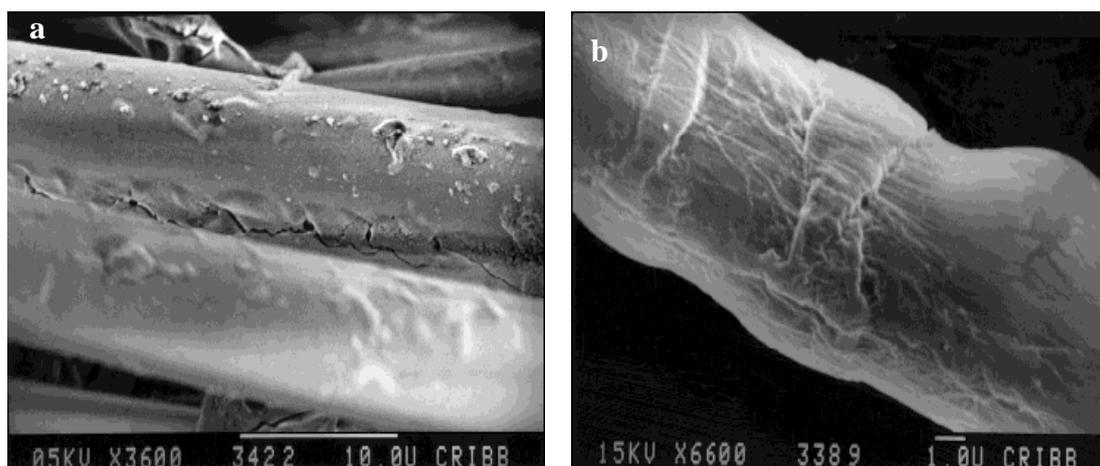


Figura 2.18. Micrografías SEM de las fibras polimerizadas con 4% de hidroxio- α -olefina y extraídas con heptano a) 3600x b) 6600x

2.4.3. Condiciones experimentales seleccionadas

Teniendo en cuenta los experimentos exploratorios, las principales condiciones experimentales utilizadas para el sistema rac-EtInd₂ZrCl₂/MAO que se fijaron en esta Tesis fueron la relación $[Al]_{total} : [Zr]$, la presión del monómero, la temperatura de polimerización y el tiempo de reacción; como se discute a continuación:

- *Relación [Al]_{total}: [Zr]*: Esta relación es de gran importancia para la formación del sitio activo. La concentración de Al total está dada por el contenido de MAO utilizado en la polimerización.

En esta Tesis se trabajó siempre con exceso de MAO y la relación [Al]:[Zr] varió de 8000 a 12000 dependiendo de la cantidad de hidroxí- α -olefina agregada.

- *Temperatura y tiempo de reacción*: La temperatura de polimerización empleada en los trabajos publicados es relativamente baja, llegando a valores de 80°C. Es importante tener en cuenta que el aumento de la temperatura favorece el aumento de la actividad en una polimerización, pero también genera un polímero de menor peso molecular. Cuando la temperatura es baja todas las reacciones son más lentas.

La reacción de polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 70 °C y 45 minutos de reacción de teniendo en cuenta las curvas cinéticas obtenidas para el consumo de propileno en función del tiempo.

- *Concentración de monómero*: Los resultados presentados en esta Tesis fueron obtenidos a presiones cercanas a la atmosférica. Para determinar la concentración de propileno en tolueno a la presión y temperatura de trabajo se utilizó la ley de Henry, cuya expresión para la disolución de un gas en un líquido, es:

$$C_{prop} = K_H^0 e^{E_a / RT} P_{prop}$$

P_{prop} = Presión de propileno (atmósferas)

K_H^0 = constante de Henry (mol/l*atm)

C_{prop} = concentración de propileno en tolueno a una presión y temperatura (mol/l)

E_a : Energía de activación (cal/mol)

R : 1,987 cal/mol*K

T : Temperatura (K)

Para ajustar los parámetros, E_a y K_H^0 , se utilizaron los datos de temperatura y presión de bibliografía, que se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Parámetros E_a y K_H^0 determinar la concentración de propileno en tolueno

C_{prop} (mol/l)	T_{polim} (K)	P_{prop} (atm)	Referencia
1,65	298	1,9738	<i>Fink y col., 1995</i>
0,91	313	1,8968	<i>Koltzenburg, 1997</i>

La ecuación resultante es:

$$C_{prop} = 7,755 * 10^{-6} e^{6861,54 / RT} P_{prop}$$

Reemplazando con las condiciones de trabajo ($P= 1,3$ atm y $T= 343$ K), la concentración de propileno es 0,2 M.

Con estas condiciones se llevaron a cabo todas las reacciones de copolimerización de propileno sobre vidrio que se describen en los siguientes capítulos.

CAPITULO 3

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y COPOLIMERIZACIÓN DE PROPILENO SOBRE PLACAS DE VIDRIO

3.1. Modificación superficial de vidrios. Injerto de oxidrilos superficiales	61
3.1.1. Introducción	61
3.1.2. Experimental	65
3.1.3. Resultados y discusión	68
3.1.3.1. Ataque ácido	68
3.2. Copolimerización de propileno sobre placas de vidrio modificadas	79
3.2.1. Experimental	79
3.2.2. Determinación de la efectividad de la reacción de copolimerización de propileno sobre vidrio	84
3.2.2.1. Copolimerización de PP sobre las placas de vidrio, pretratadas con HF/KOH	85
3.2.2.2. Copolimerización de propileno sobre las placas de vidrio pretratadas con HF/NH ₄ F/KOH	88
3.3. Conclusiones parciales	92

CAPÍTULO 3

MODIFICACION SUPERFICIAL Y COPOLIMERIZACION DE PROPILENO SOBRE PLACAS DE VIDRIO

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la modificación superficial de placas de vidrio para incluirles oxidrilos, y de la posterior reacción de copolimerización con propileno sobre las mismas. Inicialmente, se presenta una descripción general del vidrio de borosilicato y su proceso de delaminación, seguido del estudio de los antecedentes sobre tratamientos superficiales. A partir del cual se selecciona un tratamiento químico que consiste en un decapado ácido seguido de un tratamiento con una base fuerte para generar grupos oxidrilos en la superficie. Se analizó, además, la influencia de la temperatura, tiempo y concentración sobre la integridad de la superficie. Por otra parte, se lleva a cabo la reacción de copolimerización sobre las placas modificadas, en presencia de una hidroxi- α -olefina (9-decen-1-ol), se prueba la efectividad de la misma y se optimizan las condiciones experimentales en función del rendimiento y la cobertura de polímero obtenida.

3.1. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE VIDRIOS. INJERTO DE OXIDRILOS SUPERFICIALES

3.1.1. Introducción

El vidrio es un producto inorgánico que se obtiene por fusión y solidifica sin cristalizar. Sus principales componentes son sílice, óxidos bórico, sódico, fosfórico, potásico y, bajo ciertas circunstancias, también óxido de aluminio. Estos componentes forman una red que tiene como base los tetraedros de sílice. La regularidad de la red está alterada por iones provenientes de los otros componentes, modificando su estructura y por ende, sus propiedades. Por este motivo, esos componentes son llamados *modificadores de la red*, que comúnmente son de óxidos en el vidrio común (borosilicato), y se “disuelven” parcialmente en la red base sin que ésta pierda su carácter vítreo.

El vidrio borosilicato como materia prima, es considerado completamente inofensivo ecológicamente, está fabricado con materias primas naturales (arena, carbonato de calcio y carbonato de sodio, etc.) y no contiene ningún material que pudiera ser liberado y constituir un peligro para el hombre o el entorno. Además, puede ser reciclado varias veces y ser desechado sin dificultades.

El vidrio borosilicato, ampliamente usado en el laboratorio y la industria química por sus excelentes propiedades químicas y físicas, tiene la siguiente composición química aproximada [Callister, 2003]:

- 81 % en peso de SiO_2
- 13 % en peso de B_2O_3
- 4 % en peso de $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$
- 2 % en peso de Al_2O_3

Estos vidrios se procesan generalmente por laminación a aproximadamente 500 °C y se enfrían lentamente al aire. Por esta razón, este proceso no provoca hidrólisis en la superficie del vidrio y por ende ésta no contiene OH superficiales. [Zarzycki, 1991]. Así entonces, es necesario encontrar un método de modificación que permita injertar OH en la superficie y llevar a cabo la copolimerización de propileno, objetivo del estudio, a partir de los mismos.

Un sistema típico para modificar superficialmente el vidrio es atacarlo con ácido fluorhídrico (HF). Los productos de reacción y la reactividad del HF con vidrio fueron descritos por Scheele en 1771. Sin embargo, debido a la complejidad de esta reacción aún se ha llegado al entendimiento completo de su mecanismo [Kang, 2002; ISS Fiber Optic Failure Investigation Root, 2000; Chuiko, 1990]. Esta reacción es ampliamente usada en la manufactura de circuitos integrados, donde uno de los pasos básicos es enmascarar las láminas de SiO_2 , para lo cual es necesaria la eliminación de toda (o parte) de la capa de

óxido. Este proceso se lleva a cabo usando soluciones acuosas de HF como decapantes de SiO₂. Algunos autores han demostrado que el uso de soluciones tampón de concentración equimolar de NH₄F y HF permite obtener una mejor velocidad y homogeneidad de decapado para este proceso [Judge, 1971; Kikuyama, 1992; Parisi, 1977].

Por otra parte, en la tecnología de producción de semiconductores, la limpieza de las superficies es crítica. El proceso de lavado húmedo con HF es una de las técnicas más eficaces para la eliminación de los contaminantes superficiales y óxidos sobre la superficie de silicio. Takahagi y col. en 1988 fueron pioneros en tratamientos con HF diluido obteniendo superficies limpias de Si con hidrógeno terminal el cual mostraba una remarcada pasivación del efecto de oxidación. Higashi y col. en 1990 demostraron la efectividad del tratamiento con soluciones tampón de HF para preparar superficies lisas de Si terminadas con especies monohidruro. Desde entonces, muchos investigadores se han dedicado a estudiar este tipo de limpieza para procesos químicos y la evolución reciente del tema ha permitido preparar superficies de Si considerablemente limpias. El decapado de películas de SiO₂ se mejora sustancialmente por el agregado de agua al sistema de reacción esto significa que la velocidad de decapado del dióxido de silicio no está solamente determinado por la presencia de HF [Miki, 1991].

El decapado de SiO₂ por HF fue estudiado teóricamente mediante métodos *ab initio* que sólo asume leyes básicas y bien establecidas mediante cálculos químicos cuánticos [Trucks, 1990; Raghavachari, 1993; Hoshino, 1999]. Se calculó la menor energía potencial del ataque del HF de manera de obtener la ruta más probable para el decapado de SiO₂. El proceso consiste en cuatro pasos, en los cuales las moléculas de HF atacan sucesivamente los enlaces Si-O con lo que resulta la formación de los productos SiF₄ y H₂O. El cambio de la configuración atómica en cada paso indica que el ataque de las moléculas de HF inicia un proceso de intercambio mediante la disociación de un enlace Si-

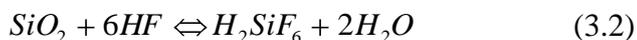
O y la generación de un enlace Si-F. Sin embargo, también puede suceder que moléculas de HF se adhieran sobre átomos de F de manera que no ataquen la unión Si-O generando así un suavizado en el decapado de la superficie.

Las reacciones involucradas en el decapado del vidrio por el HF, a los efectos de este trabajo, pueden simplificarse de la siguiente manera:

Reacción entre la sílice y HF:



y en HF acuoso



donde H_2SiF_6 es soluble en agua y SiF_4 está en estado gaseoso. El esquema simplificado representa la reacción estequiométrica. Mecánicamente la reacción de HF con la superficie de la sílice requiere una inserción inicial de agua dentro de la unión oxígeno silicio, generando un grupo fácilmente intercambiable para reaccionar con el HF. Este paso de reacción está controlado por las actividades del ión hidronio y la superficie de la sílice. Cuando la sílice está hidratada, los grupos oxidrilos presentes en la superficie son reemplazados por los iones fluoruro en una reacción altamente exotérmica. La velocidad de reacción depende del balance de una gran variedad de especies tanto de los reactivos como de los productos. Debido a la complejidad de la reacción, se han realizado muy pocos estudios de la reacción entre HF y materiales con silicio a pesar del gran interés y del tiempo que ha pasado desde el descubrimiento de esta reacción [*ISS Fiber Optic Failure Investigation Root, 2000; Chuiko, 1990*]. Resumiendo, el pretratamiento ácido/base completo resulta en un ataque severo sobre la superficie de la sílice por el ácido seguido de la sustitución de F por OH⁻ debido a la hidrólisis básica.

3.1.2. *Experimental*

Materiales. Como sustrato de vidrio se utilizaron placas de borosilicato laminado, que comúnmente se utilizan como portaobjetos en microscopía óptica. Se analizaron 3 marcas diferentes de placas: *Scherrer*, *Marienfield* y *Technon*. La selección se hizo en base a la constancia en las dimensiones físicas de las mismas y de su composición (medida por fluorescencia de rayos X¹). Todas tienen medidas nominales de 20x20x1 mm. Sin embargo, las placas de marca *Technon* y *Scherrer* se descartaron por presentar mucha variabilidad en cuanto a su espesor, tanto dentro de una misma placa como entre placas, dificultándose la reproducibilidad. Las medidas se hicieron sobre 20 placas en 4 puntos distintos de cada una.

En los experimentos de modificación, se utilizaron las placas de vidrio *Marienfield*, que tienen una composición muy similar a la nominal de un borosilicato y además presentan una diferencia de espesor, dentro de la placa y entre placas, menor a 0,01 mm. Los reactivos utilizados fueron HF (pro análisis, concentración >40% en peso) y NH₄F (pureza > 98%) provistos por Fluka; y KOH, 85 % de pureza, de Sigma Aldrich.

Equipos. Debido a que el HF es un decapante natural del vidrio, el recipiente utilizado para realizar el tratamiento se fabricó en teflón. La figura 3.1 muestra el recipiente con la disposición de las placas a ser sometidas a la reacción. Puede observarse que las mismas se encuentran siempre expuestas a la solución de HF.

Metodología. La generación de grupos oxidrilos en la superficie de vidrio incluye un ataque ácido que expone y activa enlaces Si-O superficiales y genera un decapado controlado de la superficie. El ataque ácido se planteó de dos formas diferentes, utilizando directamente el ácido sobre el vidrio y utilizando una solución tampón del mismo. Luego del ataque ácido se realizan varios lavados con agua destilada durante 24 hs. y secado en

¹ Ver Anexo B

estufa por 60 minutos a 100 °C. Finalmente un tratamiento alcalino con una base concentrada para generar los grupos OH necesarios para reaccionar posteriormente con el MAO sobre la superficie del vidrio.

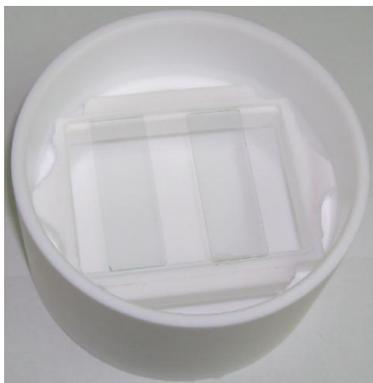


Figura 3.1. Dispositivo de teflón para llevar a cabo el tratamiento con HF

Ataque ácido de la superficie

- *Decapado con HF (Tratamiento A):* Inicialmente se realizó un screening con HF llevando a cabo la siguiente rutina: exposición de la muestra a HF 0,08 M, temperaturas de 30, 50, 70 °C, y tiempos de 30, 120 y 210 minutos. Las muestras sometidas a este tratamiento se denominan: $A_{T,t}$, T: Temperatura [°C]; t: tiempo de exposición [minutos].
- *Decapado con HF/NH₄F (Tratamiento B):* Se llevó a cabo un segundo set de experimentos, usando una solución tampón de HF/NH₄F. Dos concentraciones diferentes se utilizaron pero manteniendo la misma relación molar de manera de mantener constante el pH de la solución (aproximadamente 5):
 - a) HF (0,32 M)/NH₄F (1,79 M) a la que denominaremos: baja concentración (BC); y
 - b), HF (0,65M)/NH₄F (3,58M) a la que denominaremos alta concentración (AC). En ambos casos los experimentos fueron realizados a 2 temperaturas

diferentes, 30 y 50 °C; y a 2 tiempos de exposición, 5 y 10 minutos. Las muestras sometidas al tratamiento B se identifican como: $B_{A;BC;T;t}$, siendo AC: Alta Concentración; BC: Baja Concentración; T: Temperatura [°C]; t: tiempo de exposición [minutos].

Tratamiento con KOH

Las muestras sometidas a los Tratamientos A y B fueron posteriormente tratadas con una solución alcalina a dos concentraciones diferentes 2,5N y 5N, respectivamente, durante 5hs a 95 °C. Debido a que no se observaron diferencias entre ambas concentraciones utilizadas para asegurar la mayor concentración de oxidrilos en la superficie, se decidió trabajar con 5N de KOH.

Estas fueron llamadas $A_{T;t;[OH]}$ y $B_{BC;T;t;[OH]}$. Por ej.: $B_{BC;50;10;5}$ significa que la muestra fue tratada con la solución tampón a baja concentración a 50 °C por 10 minutos seguida por tratamiento con KOH 5N.

Caracterización. La variación de espesor y de morfología superficial de los vidrios se analizó comparativamente sobre las muestras antes y después de ser sometidas al tratamiento ácido. Los espesores fueron medidos en cuatro puntos distribuidos sobre su superficie con un micrómetro digital (con una precisión de 0,001mm). En tanto que la morfología de la superficie del vidrio fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido (SEM), con sistema de microanálisis de rayos X dispersivo en Energía (EDX) y por microscopía óptica. Los equipos y las condiciones utilizadas se describen en detalle en el Anexo B.

3.1.3. Resultados y discusión

3.1.3.1. Ataque ácido

Tratamiento A. La Tabla 3.1 muestra los espesores de las placas antes y después del decapado a diferentes condiciones de reacción en cuatro puntos distintos de una misma placa. Como era esperable, a mayores temperaturas y tiempos de exposición; mayor es la disminución en el espesor aunque la influencia de temperatura parezca ser más importante. La figura 3.2, evidencia esta conclusión.

Tabla 3.1. Espesores de las placas antes y después del decapado a diferentes condiciones de reacción y en distintos puntos de las placas

Tratamiento A	Espesor inicial [mm]	Espesor final [mm]
A_T [°C];t [min]		
A ₃₀ ; 30	1,039; 1,040; 1,039; 1,038	1,039; 1,040; 1,039; 1,038
A ₃₀ ; 120	1,040; 1,033; 1,038; 1,039	1,028; 1,030; 1,025; 1,029
A ₃₀ ; 210	1,040; 1,038; 1,039; 1,040	1,030; 1,030; 1,030; 1,025
A ₅₀ ; 30	1,032; 1,032; 1,031; 1,031	1,030; 1,027; 1,030; 1,025
A ₅₀ ; 120	1,040; 1,038; 1,039; 1,040	1,026; 1,020; 1,020; 1,021
A ₅₀ ; 210	1,032; 1,032; 1,031; 1,031	1,030; 1,020; 1,020; 1,018
A ₇₀ ; 30	1,037; 1,038; 1,038; 1,037	1,000; 1,000; 1,000; 0,998
A ₇₀ ; 120	1,039; 1,040; 1,039; 1,038	1,015; 1,020; 1,015; 1,020
A ₇₀ ; 210	1,040; 1,036; 1,038; 1,039	1,005; 1,005; 1,005; 1,005

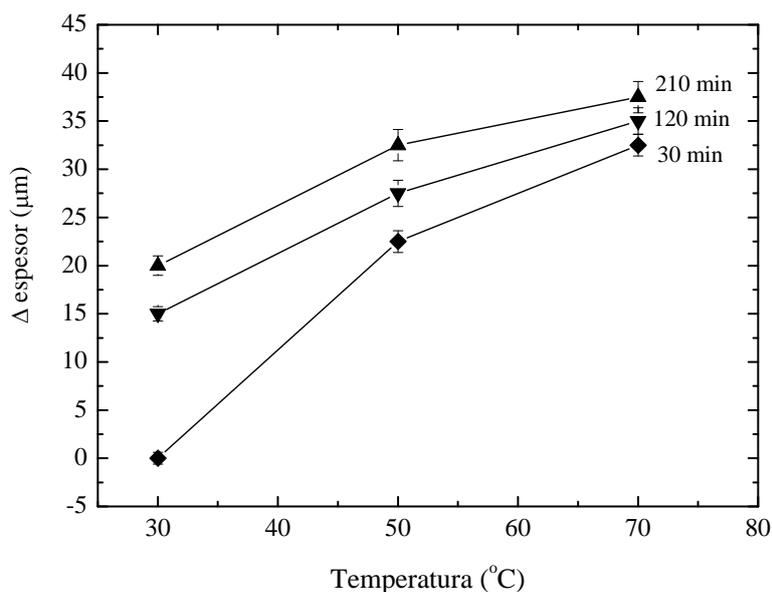


Figura 3.2. Variación de espesor de las placas sometidas al tratamiento A con distintos tiempos de exposición

La disminución de espesor es notablemente más grande a 70 °C, del orden de 40 μm, También se nota que a 30 °C, no hay variación apreciable en el grosor de las placas durante los primeros 30 minutos del tratamiento.

Las muestras tratadas a 70 °C y todos los tiempos de exposición, evidencian aún a simple vista, un gran daño sobre la superficie. Debido a esto, se analizaron todas las muestras por microscopía óptica de transmisión. En la figura 3.3 se presentan micrografías del vidrio sin tratar (3.3a) y de las muestras tratadas a 30 y 70 °C (3.3b y 3.3c, respectivamente). Las muestras tratadas presentan una superficie dónde parece haber “esferas” que corresponden a los “hoyos” que genera el ataque ácido no homogéneo. Es evidente que este efecto se incrementa con la temperatura dado que este efecto es mucho mayor en la muestra $A_{70;30;5}$ que en la muestra $A_{30;30;5}$ (3.3b).

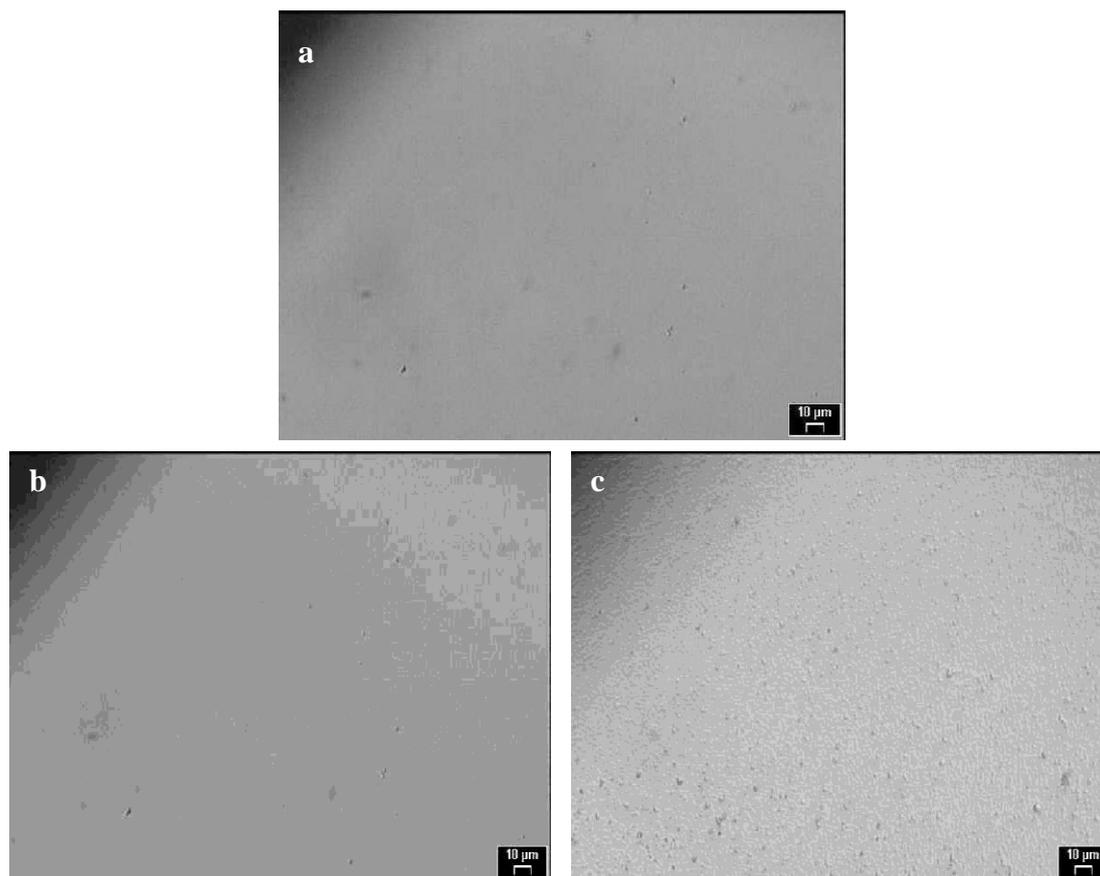


Figura 3.3. a) Micrografía Óptica del vidrio base b) Micrografía óptica de la muestra $A_{30;30;5}$
c) Micrografía óptica de la muestra $A_{70;30;5}$

De las observaciones anteriores, complementadas con este análisis se descartaron las muestras tratadas a 70 °C, por lo que sólo se analizó detalladamente (usando SEM) la morfología de las muestras tratadas a 30 y 50 °C. La figura 3.4 muestra una micrografía de SEM y su correspondiente espectro EDX, característico de la placa de vidrio base, dónde están presentes los picos de Si, Ca, Mg, O, y Na, como se espera de un borosilicato. La relación C/Si, del análisis semicuantitativo es de 0,014. El pico sin denominación corresponde al oro que se usa para cubrir a la muestra y hacerla conductora. Este espectro se utilizará como referencia.

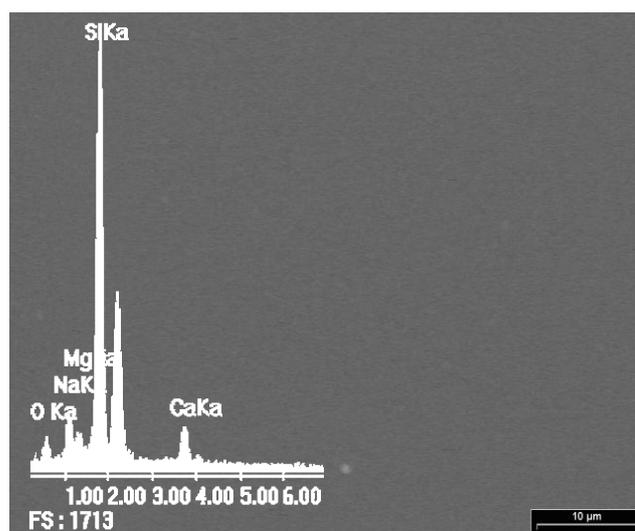


Figura 3.4. Micrografía SEM del vidrio base (2000x) con su correspondiente espectro EDX

Las figuras 3.5 y 3.6 muestran las micrografías de SEM, con sus correspondientes espectros EDX, de las placas A_{30;120}, y A_{50;120}, respectivamente. Los espectros presentan los mismos elementos y en similar proporción (relación de pico C/Si es de 0,015) que en el vidrio base, como era esperable, dado que sólo se modificó la superficie y, en principio, sólo se incluyeron OH.

En las fotos, se observa que las superficies están dañadas. Presentan numerosos “hoyos”, de diversos tamaños y profundidades. Algunos son particularmente grandes, de hasta 1 µm de diámetro. El tamaño de los “hoyos” es mayor a 50 °C que a 30 °C. Se observan además pequeñas partículas blancas de forma esférica dispersas en toda la muestra. Estas esferas no pudieron ser removidas en los lavados posteriores al ataque ácido. Resultados similares fueron obtenidos para todas las condiciones de reacción.

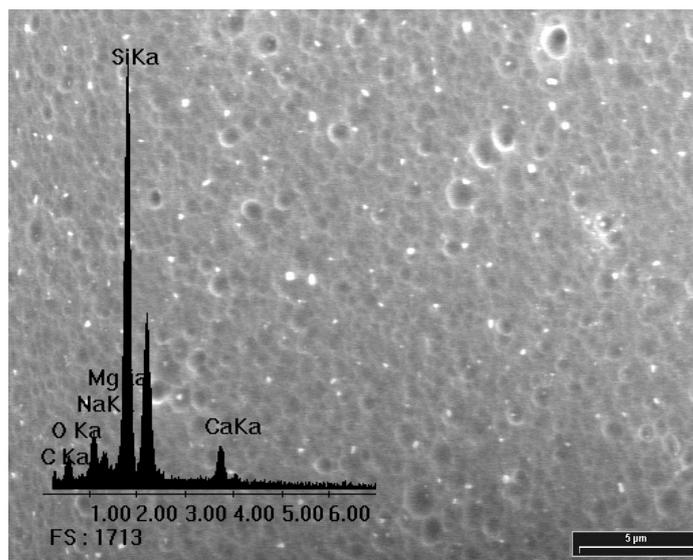


Figura 3.5. Micrografía SEM de la muestra $A_{30:120}$ (4000x) con su correspondiente espectro EDX

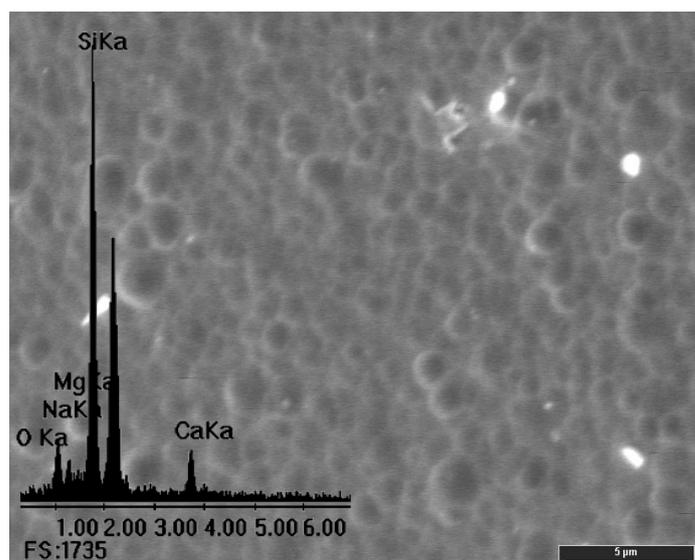


Figura 3.6. Micrografía SEM de la muestra $A_{50:120}$ (4000x) con su correspondiente espectro EDX

Esta observación pone de manifiesto que la superficie no se decapa homogéneamente. Pareciera que sufre un deterioro mayor por aparición de puntos de corrosión sucesivos que por un ataque simultáneo sobre la superficie de muestra. Estas observaciones pueden interpretarse de la siguiente manera. De acuerdo a las reacciones 3.1 y 3.2, el ataque ácido forma SiF_4 , que es un gas y ocupa 840 veces más volumen que los óxidos. Así, este

compuesto, al formarse causa "erupciones" de gas el cual remueve algo de SiO_2 desde la superficie, generando hoyos alrededor de ellos. La naturaleza gaseosa de los productos de reacción produce un rápido transporte de materia de los productos desde los sitios de reacción. Esto, junto con que el aumento de la temperatura favorece las reacciones 3.1 y 3.2, justifica porqué los hoyos son de mayor tamaño a medida que aumenta la temperatura. Al removerse más los productos de reacción, queda más superficie expuesta para reaccionar. Además, la reacción genera calor en la misma dirección, contribuyendo a la fuerza de erupción. El gas SiF_4 liberado, en presencia de agua, está en equilibrio con H_2SiO_3 y HF. Esto es esencialmente la reacción inversa, procediendo desde los puntos de protonación en la superficie del vidrio. El óxido SiO_2 precipita como silica gel cuando se evapora el agua alrededor de éste, dando un aumento de las formas esféricas alrededor del hoyo. Estas esferas son de sílice hidratada, pero no cristal vítreo. Resultados análogos fueron encontrados por otros autores en el estudio de fallas de fibras ópticas en aviones sometidos a lluvia ácida [*ISS Fiber Optic Failure Investigation Root, 2000*].

Tratamiento B: El decapado se llevo a cabo usando una solución tampón de HF/ NH_4F . El objetivo de esta elección fue permitir un decapado del vidrio lento y constante, por moderación del pH del baño. La Tabla 3.2 muestra los espesores de las placas antes y después del decapado a diferentes condiciones de reacción. En todos los casos la variación del espesor fue menor que cuando se usa sólo HF a igual temperatura. Sin embargo, cuando se duplica la concentración de la solución tampón, la variación del espesor de las placas, para todas las condiciones estudiadas, es mayor. Por lo tanto, se decidió trabajar con la menor concentración de HF/ NH_4F . Las muestras tratadas a baja concentración de HF/ NH_4F , a 30 °C durante 5 y 10 minutos presentan un leve cambio en el espesor (menor

a 15 μm) y las muestras tratadas a baja concentración, a 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 y 10 minutos tuvieron una variación en el espesor menor a 30 μm .

Tabla 3.2. Espesor de las placas antes y después del decapado con la solución tampón HF/NH₄F a diferentes condiciones de reacción

Tratamiento B	Espesor inicial [mm]	Espesor final [mm]
B_{C,T}[$^{\circ}\text{C}$],t [min]		
B _{BC, 30;5}	0,998; 0,998; 0,998; 0,998	0,989; 0,989; 0,990
	0,975; 0,975; 0,975; 0,980	0,975; 0,975; 0,975
B _{BC, 30;10}	0,978; 0,978; 0,980; 0,978	0,962; 0,963; 0,962
	0,975; 0,975; 0,975; 0,975	0,960; 0,960; 0,961
B _{BC, 50;5}	0,973; 0,974; 0,973; 0,973	0,960; 0,960; 0,958
	0,985; 0,987; 0,985; 0,986	0,975; 0,968; 0,968
B _{BC, 50;10}	0,971; 0,972; 0,970; 0,970	0,942; 0,945; 0,940
	0,975; 0,975; 0,975; 0,975	0,948; 0,947; 0,948
B _{AC, 30;5}	0,978; 0,978; 0,979; 0,978	0,968; 0,969; 0,968
	0,971; 0,971; 0,971; 0,970	0,963; 0,962; 0,963
B _{AC, 30;10}	0,977; 0,978; 0,978; 0,977	0,966; 0,965; 0,966
	0,979; 0,980; 0,980; 0,980	0,958; 0,958; 0,960
B _{AC, 50;5}	0,985; 0,988; 0,990; 0,987	0,958; 0,957; 0,959
	0,989; 0,987; 0,988; 0,988	0,959; 0,959; 0,960
B _{AC, 50;10}	0,989; 0,989; 0,990; 0,990	0,938; 0,948; 0,938
	0,989; 0,989; 0,989; 0,989	0,943; 0,938; 0,937

Desde el punto de vista morfológico, estas muestras, a diferencia de las sometidas al tratamiento A, no presentan cambios apreciables a simple vista. Sin embargo, cuando se las observa en el microscopio óptico (figura 3.7), presentan un “ataque” muy homogéneo evidenciado por una especie de “trama” en toda la superficie. Este ataque es muy similar para todas las condiciones, lo que parece ser distinto es el tamaño de este “tramado”. Lo que sí es claro, por comparación con las fotos análogas de la figura 3.3, que las superficies de las placas tratadas con la solución tampón fueron más homogéneas que las muestras tratadas solamente con HF.

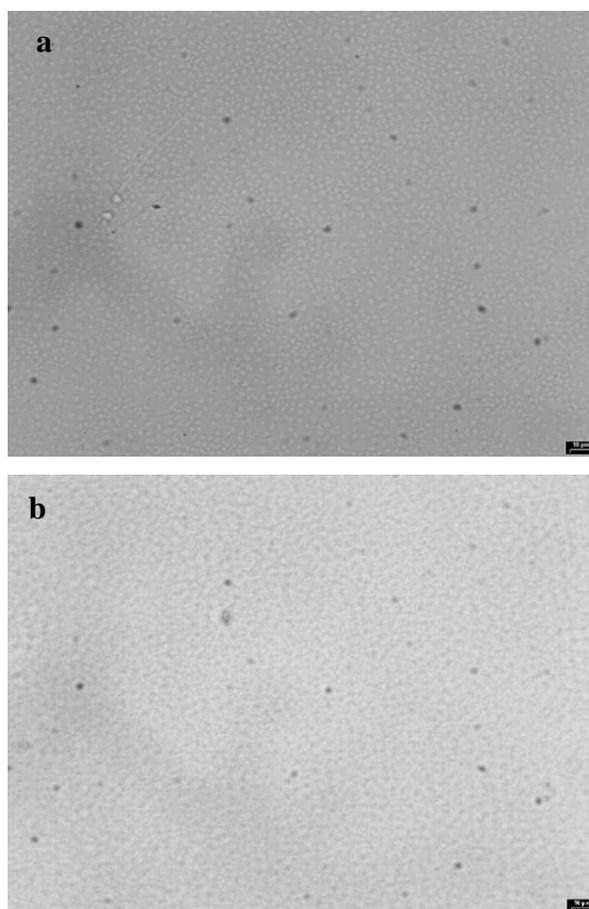


Figura 3.7. Micrografías ópticas de las muestras a) $B_{BC;30;5}$ y b) $B_{BC;50;10}$.

Para analizar detalladamente estos cambios en la morfología superficial, se utilizó nuevamente la técnica de SEM/EDX. Los espectros EDX, como era esperable, son

análogos a los de las muestras sometidas al tratamiento A, no presentan cambios respecto del de vidrio base (igual relación de picos C/Si). Las figuras 3.8 y 3.9 muestran las placas tratadas con la solución tampón a bajas concentraciones en condiciones extremas: 30°C, 5 minutos ($B_{BC;30;5}$) y 50°C, 10 minutos, respectivamente, ($B_{BC;50;10}$). Puede observarse en la figura 3.8, que las placas sujetas a condiciones más suaves (baja concentración, temperatura y tiempo) presentan hoyos dispersos, mientras que las muestras sujetas a condiciones más severas parecen estar más homogéneamente decapadas, con hoyos de tamaño similar y homogéneamente distribuidos en la superficie. Estos hoyos, como era esperable son de mayor tamaño que los encontrados en la condición más suave ($B_{BC;30;5}$). La interpretación de todas las observaciones efectuadas puede hacerse siguiendo el razonamiento explicado para el ataque con sólo HF, en función de las reacciones 3.1 y 3.2. Sin embargo, la diferencia dada por la homogeneidad del ataque puede entenderse teniendo en cuenta que el agregado de una solución tampón retarda el ataque por moderación del pH dando como resultado un decapado más homogéneo, desfavoreciendo la "erupción" de los gases de fluoruro y desplazando el equilibrio de la reacción [Chuiko, 1990; Judge, 1971; Kikuyama, 1992].

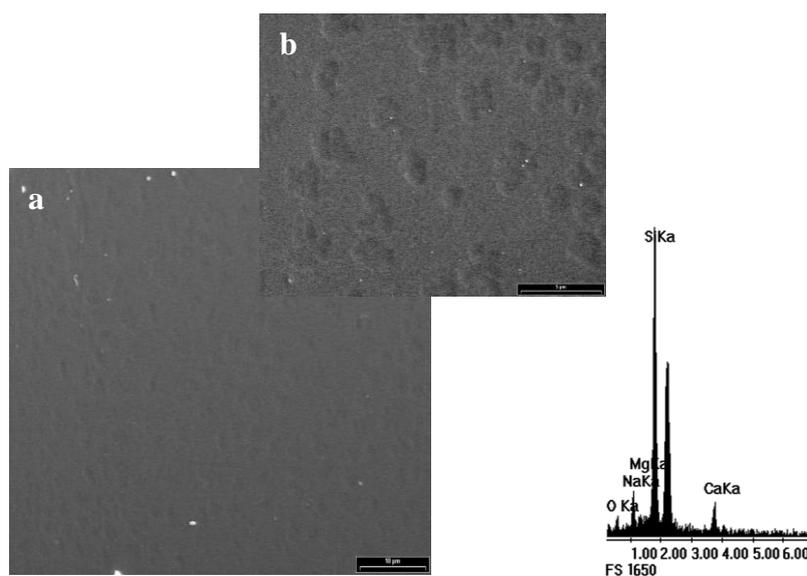


Figura 3.8. Micrografía SEM la muestra $B_{BC;30;5}$ con su correspondiente espectro EDX a) (2000x), b) (6000x),

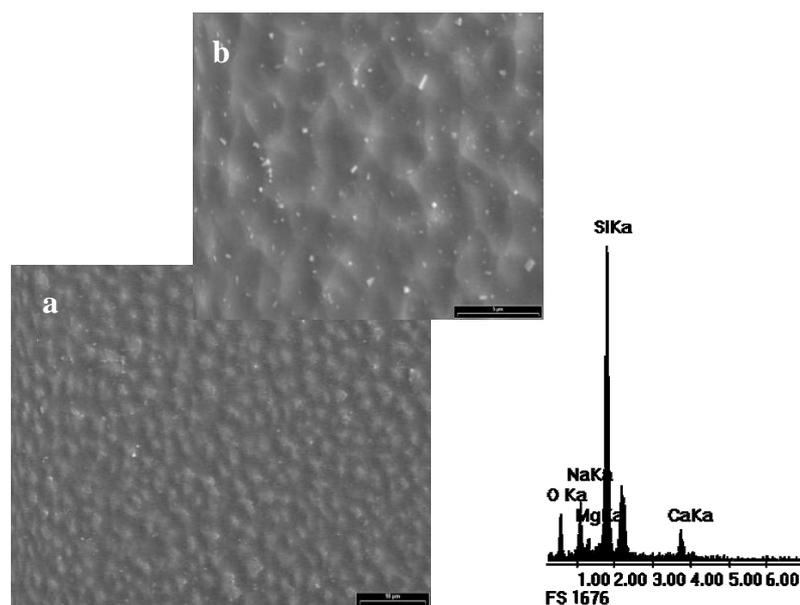


Figura 3.9. Micrografía SEM de la muestra $B_{BC;50;10}$ con su correspondiente espectro EDX a) (2000x) b) (6000x)

Las variaciones introducidas por el tratamiento alcalino se estudiaron sólo por SEM y se presentan en las figuras 3.10 y 3.11 para las muestras $B_{30;5;5}$ y $B_{50;10;5}$. Por comparación con las figuras 3.8 y 3.9, de las mismas muestras con sólo ataque ácido, es claro que el tratamiento alcalino no modifica la morfología de las placas ni su composición superficial, dado que tanto las imágenes como los espectros EDX son similares, con relaciones C/Si análogas.

Cabe destacar, que debería esperarse una mayor concentración de OH unido a la superficie del vidrio en las muestras tratadas con buffer que con sólo ácido, porque la concentración de HF en la solución tampón es 4 y 8 veces mayor que la aplicada al tratamiento ácido. Sin embargo, esta concentración no pudo ser cualitativamente determinada con las técnicas disponibles, debido principalmente a que su concentración es sólo superficial. Ni aún las técnicas de IR superficial lo permiten dado que la concentración de OH es muy baja porque la superficie a medir es relativamente pequeña. Así entonces, la copolimerización

sobre el vidrio sería una prueba indirecta de la existencia de estos OH, dado que sólo es posible la unión química a partir de ellos.

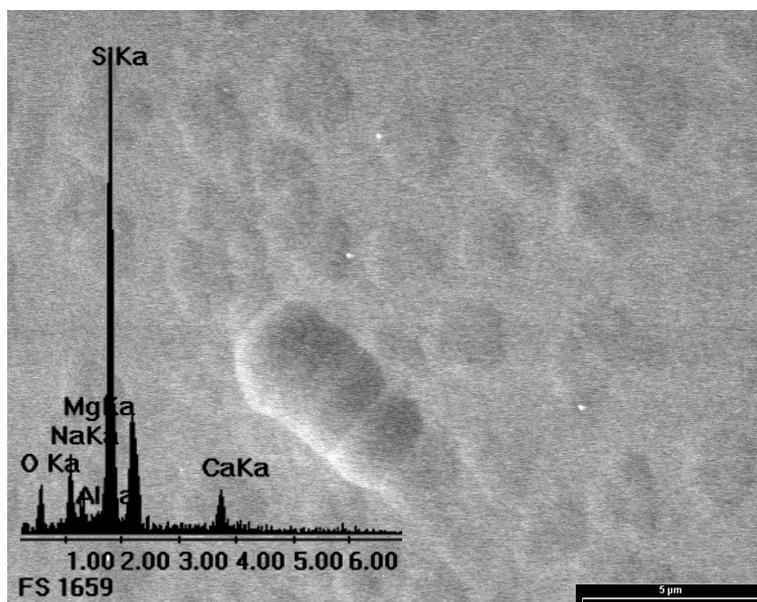


Figura 3.10. Micrografía de SEM (6000x) y su correspondiente espectro EDX de la muestra **B**_{30;5;5}

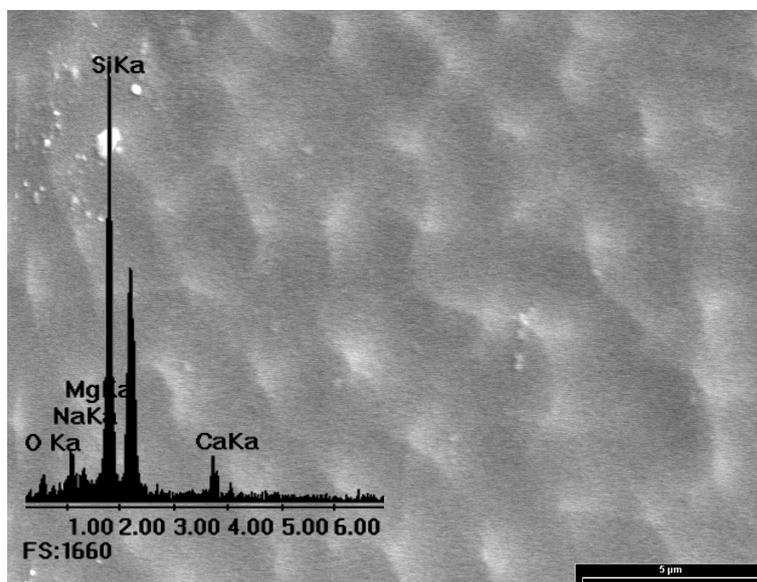


Figura 3.11. Micrografía de SEM (6000x) y su correspondiente espectro EDX de la muestra **B**_{50;10;5}

3.2. COPOLIMERIZACIÓN DE PROPILENO SOBRE PLACAS DE VIDRIO MODIFICADAS

3.2.1. *Experimental*

Materiales. El catalizador metalocénico fue $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ (provisto por Aldrich). El cocatalizador MAO (Witco, 10 % en peso de tolueno) tiene 1,98 M de Al total y 0,5M de $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. El propileno, grado polimerización, fue deshidratado y desoxigenado pasándolo a través de tamices moleculares 13X y de $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se utilizó 9-decen-1-ol (Aldrich grado polimerización) sin previa purificación, como hidroxí- α -olefina. El tolueno (J. T. Baker, grado HPLC) fue también deshidratado pasándolo a través del tamiz molecular 13X. N-heptano pro análisis (Aldrich) fue utilizado para extraer el PP soluble.

Equipos. Las polimerizaciones se efectuaron en un reactor de acero inoxidable de 300 ml de capacidad operado de manera semi-continua. Las placas de vidrio sometidas al pretratamiento ácido/base fueron colocadas dentro del reactor sobre un soporte especialmente diseñado para tal fin de manera de asegurar que la superficie de la placa estuviera totalmente expuesta al solvente y los reactivos. El dispositivo utilizado fue de vidrio (figura 3.12) de manera de no interferir en la reacción debido a la fuerte reactividad del MAO.

El reactor se conectó a la fuente de propileno, manteniendo la presión constante. El gas atraviesa un caudalímetro de flujo másico (Matheson) que mide o controla el caudal que se provee al reactor, según se requiera. Un sistema de adquisición de datos conectado a la PC fue utilizado para registrar el consumo de propileno durante la reacción. De esta manera se obtuvieron cinéticas de polimerización de propileno en las distintas condiciones seleccionadas. La figura 3.13 muestra el ensamblado del equipo para llevar a cabo la reacción. El reactor se colocó sobre una placa calefactora a la temperatura de reacción.

Para la manipulación del material sensible a la atmósfera, se utilizó una cámara de guantes provista con un sistema de vacío y de entrada de gases. Esto permite mantener la atmósfera

inerte (N_2). Allí se manipuló el zirconoceno y se prepararon las soluciones que luego fueron ingresados al reactor.

La introducción de diferentes componentes del sistema al reactor se realizó mediante una jeringa provista con una larga aguja de acero inoxidable y válvula adecuada. De esta manera, se efectuó la inyección directa de los componentes en el medio de reacción, como también el enjuague de la jeringa evitando la pérdida de material.



Figura 3.12. Soporte para las placas de vidrio



Figura 3.13. Reactor utilizado para la copolimerización

Secuencia de la reacción de copolimerización. Las condiciones de reacción fueron optimizadas para obtener la mayor cantidad de propileno polimerizado, tanto bulk como graft con una relación Al (cocatalizador)/catalizador mayor a 8000. Las placas, previo pretratamiento ácido/base, fueron colocadas dentro del reactor con 270 ml de tolueno. Se purgó el equipo durante 30 minutos con propileno manteniéndose la presión constante en ~1,3 atm. El primer paso es la incorporación de MAO a la superficie a través de los grupos OH generados en las placas de vidrio. Los grupos metilo remanentes del MAO reaccionan con el H activo de la hidroxí- α -olefina, generando un macrocomonomero con desprendimiento de metano. Este macromonomero fue copolimerizado con propileno en presencia del catalizador metalocénico ($\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$) activado por MAO adicionado como activante al medio de reacción (Cap. 2). La reacción se llevó a cabo durante 45 minutos a 70°C. Finalizado el procedimiento se agregó una mezcla de etanol/HCl para precipitar el polímero y desactivar/descomponer el catalizador. Tanto el polímero precipitado como las placas se lavaron cuidadosamente para eliminar todos los reactivos remanentes.

Optimización de la concentración de hidroxí- α -olefina en el medio de reacción. Para seleccionar las mejores condiciones de reacción se realizó una serie de polimerizaciones en ausencia de las placas. Para esto, 10 ml de MAO, 1 mg de catalizador y diferentes concentraciones de 9-decen-1-ol fueron agregados al reactor conteniendo 270 ml de tolueno. La reacción se llevó a cabo a 70°C, por 30 minutos, bajo flujo de propileno y agitación continua. La actividad de la reacción fue testada corriendo tres sets de experimentos con diferentes concentraciones de hidroxí- α -olefina:

- 100 μl de 9-decen-1-ol (1 % de la conc. total de olefinas en el medio de reacción),
- 150 μl de 9-decen-1-ol (1,5 % en el medio de reacción) y
- 200 μl de 9-decen-1-ol (2,0 % en el medio de reacción)

Estas concentraciones de hidroxio- α -olefina se calcularon considerando la concentración de propileno en tolueno a la temperatura de reacción y a una presión total de 1,3 atm (ver Anexo A).

Si bien el tolueno utilizado fue de grado cromatográfico, la concentración de MAO agregada fue suficientemente alta para asegurar la purificación del solvente, eliminando los posibles contaminantes potenciales como puede ser CaH_2 , Na, zeolitas, etc. El equipo se purgó con propileno para simplificar los pasos en el proceso de polimerización. De esta manera se garantizó una concentración constante de propileno puro para el inicio de la reacción (con la inyección de MAO y el metalloceno). Las curvas representativas del consumo de propileno en función del tiempo para las distintas concentraciones de hidroxio- α -olefina se muestran en la figura 3.14. A medida que aumenta la concentración de hidroxio- α -olefina la actividad del catalizador metalocénico disminuye notablemente. Aún teniendo en cuenta que la hidroxio- α -olefina se protegió mediante la reacción con exceso de MAO, puede observarse la desactivación generada. En ninguna de las relaciones analizadas se encontró aumento de la actividad con el sistema rac-EtInd₂ZrCl₂/MAO. De las curvas cinéticas obtenidas mediante el monitoreo del consumo de propileno, también es posible confirmar la menor productividad del sistema cuando se adiciona 9-decen-1-ol. Estos resultados están completamente de acuerdo con lo discutido en el capítulo anterior y encontrado por otros autores [Belelli, 2001]. Así entonces, 1 % de 9-decen-1-ol parece ser concentración de hidroxio- α -olefina óptima, de modo tal que se generen suficientes puntos de anclaje para el PP con el MAO-vidrio y no se desactive el catalizador en forma apreciable. Es la única curva análoga a la de la homopolimerización. Presenta un leve crecimiento luego de un mínimo, aunque con mucho menor consumo de propileno.

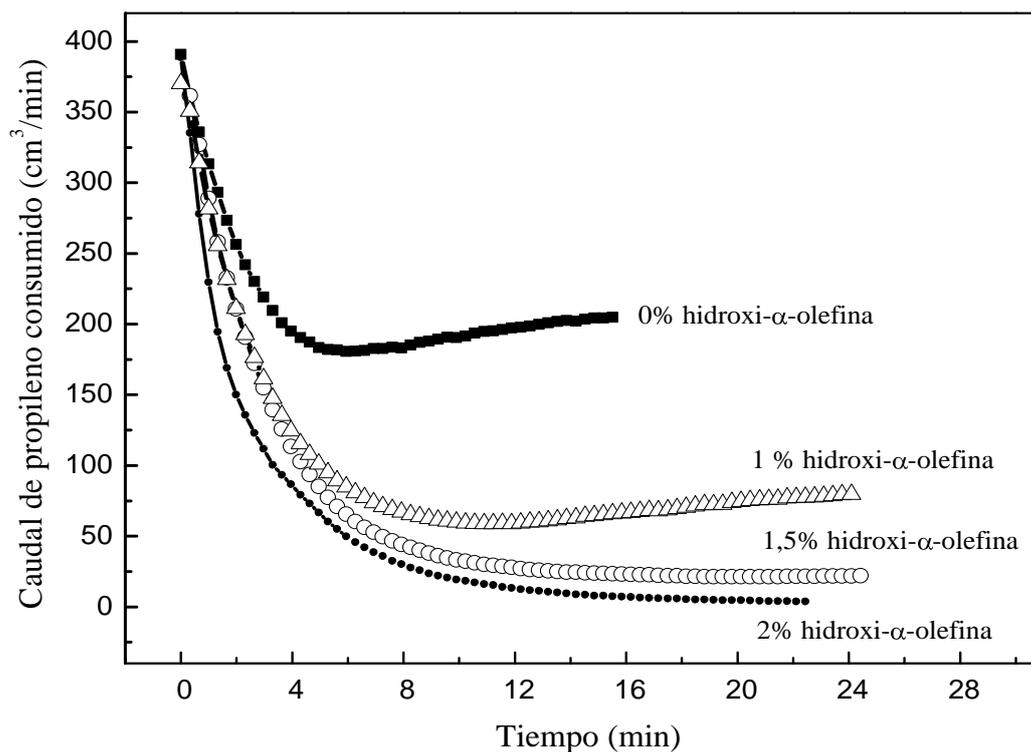


Figura 3.14. Influencia de la concentración de hidroxi- α -olefina sobre la actividad de la reacción. Consumo de propileno en función del tiempo.

Caracterización. Para asegurar que el polímero está unido químicamente al vidrio, es necesario separar todo el polímero que esté “físicamente” adherido al mismo. Así entonces, el polímero que no está químicamente unido a la superficie se eliminó por extracción severa con solventes. Para asegurar la condición de solubilidad la “extracción” se llevo en paralelo sobre los vidrios polimerizados y sobre el PP bulk. La extracción se efectuó en heptano durante 2 horas a 90 °C. En estas condiciones el PP bulk se solubiliza totalmente. Las muestras extraídas se lavaron con una solución de etanol seguida de agua destilada y se las secó en estufa a 50 °C. Sobre estas últimas se llevaron a cabo determinaciones de FTIR, SEM/EDX y microscopía óptica. El análisis de los resultados se realizó comparando el vidrio base con las muestras polimerizadas y extraídas. Detalles de las técnicas y las condiciones utilizadas se listan en el Anexo B.

3.2.2. Determinación de la efectividad de la reacción de copolimerización de propileno sobre vidrio

La reacción anteriormente descrita fue llevada a cabo utilizando la concentración óptima de hidroxil- α -olefina: 100 μ l de 9-decen-1-ol (1 % de la concentración total de olefina en el medio de reacción).

El primer indicio de que el polímero estaba químicamente unido a la superficie fue obtenido por FTIR. La figura 3.15 muestra el espectro FTIR de transmisión de la superficie del vidrio antes y después de la reacción y de la extracción de PP físicamente adherido. En la muestra polimerizada y extraída aparecen 4 bandas a 2950, 2920, 2860 y 2840 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica (ν_s y ν_a) de CH_2/CH_3 del polipropileno. Es claro que, el vidrio base, no tiene bandas en el rango de 2750-3000 cm^{-1} , lo que confirma la presencia de polipropileno sobre la superficie. Esta evidencia es muy relevante dado que no sólo muestra que se pudo copolimerizar propileno sobre el vidrio, sino que confirma que el pretratamiento ácido/base es exitoso y se pudieron injertar OH en la superficie del vidrio borosilicato. Cabe destacar que este resultado se obtuvo para ambos tipos de pretratamientos ácido/base, como se confirmará en el punto siguiente. Pero para seleccionar uno de ellos se analizó cuidadosamente la morfología final de las placas polimerizadas con cada pretratamiento ácido/base.

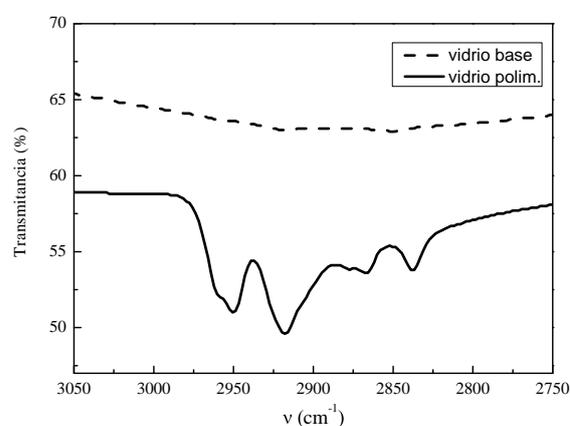


Figura 3.15. Espectro FTIR de la placa de vidrio pre y post reacción de polimerización

3.2.2.1. Copolimerización de PP sobre las placas de vidrio, pretratadas con HF/KOH

Una técnica independiente que da evidencia visual sobre el éxito de la copolimerización es la microscopía óptica. Las figuras 3.16a y 3.16b muestran las micrografías ópticas de las placas reaccionadas (A_{30;30;5}) antes y después de la extracción con heptano. En ambas se observan esferas, típicas del polipropileno cristalizado desde una solución. La diferencia entre ellas es que luego de la extracción, donde sólo queda polímero químicamente adherido (figura 3.16b) quedan zonas “descubiertas”, esto podría relacionarse con una inhomogeneidad en la generación de OH superficiales por el pretratamiento ácido base con HF. Sin embargo, hay zonas dónde las partículas permanecen unidas a la superficie, confirmando el éxito de la reacción de copolimerización.

Un recurso de la microscopía óptica que permite discernir si las esferas que se distinguen cuando se ilumina con luz paralela son de polipropileno, es el análisis de las mismas usando luz polarizada y un acercamiento mayor. En la figura 3.17 puede observarse zonas con morfología esferulítica del PP en sendas micrografías. Sin embargo, en otras zonas, aparecen formaciones cristalinas de mayor tamaño, con crecimiento radial sobre la placa, que no podrían en principio, relacionarse directamente con el polipropileno, siendo su morfología mas similar a la de los cristales inorgánicos. Wunderlich y Sullivan, 1962, observaron que en solución el polietileno crecía en forma de dendrita. Ellos sugirieron que cuando la cristalización se da en solución aparecen cristales tipo dendritas debido a la nucleación heterogénea a partir de la solución y que esas dendritas nucleadas heterogéneamente presentan una similitud a la cristalización de compuestos inorgánicos. Cabe destacar que esto sólo se observó para las placas pretratadas con HF/KOH y no se avanzó sobre el estudio, porque no se correspondía con el objetivo de esta Tesis.

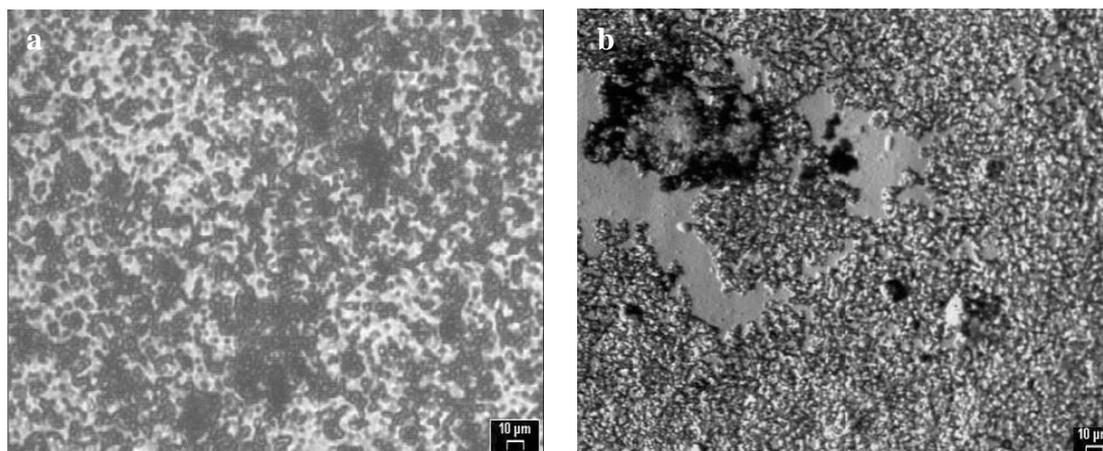


Figura 3.16. Micrografías ópticas de la placa polimerizada A_{30,30;5} a) previa extracción con heptano b) post extracción con heptano

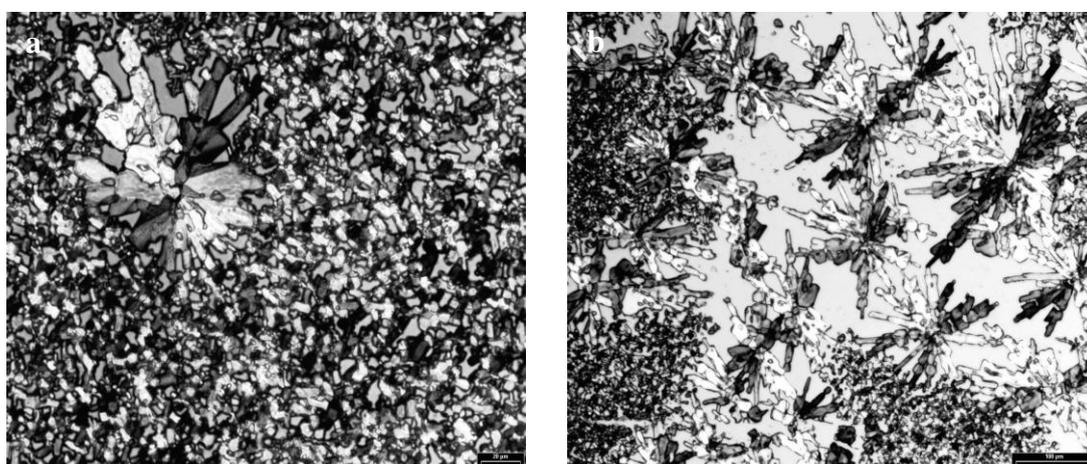


Figura 3.17. Micrografías ópticas de transmisión con luz polarizada de la placa de vidrio copolimerizada post-extracción a) 400x b) 160x

Una tercera técnica usada para confirmar la copolimerización in situ es la combinación de SEM/EDX. La figura 3.18 muestra las micrografías SEM, con sus correspondientes espectros EDX, de las placas copolimerizadas pre y post extracción. En ambas se nota una “cobertura blanca”, que es mayor en la en la muestra no extraída, aunque es muy apreciable en la extraída. El espectro EDX corrobora que es polipropileno. Para la muestra no extraída, la relación C/Si es 0,095, incrementándose 4 veces la relación con respecto a la relación C/Si de partida, en tanto que luego de la extracción del polímero no

químicamente adherido, la relación C/Si disminuyó a 0,065, pero aún es 3 veces la de partida.

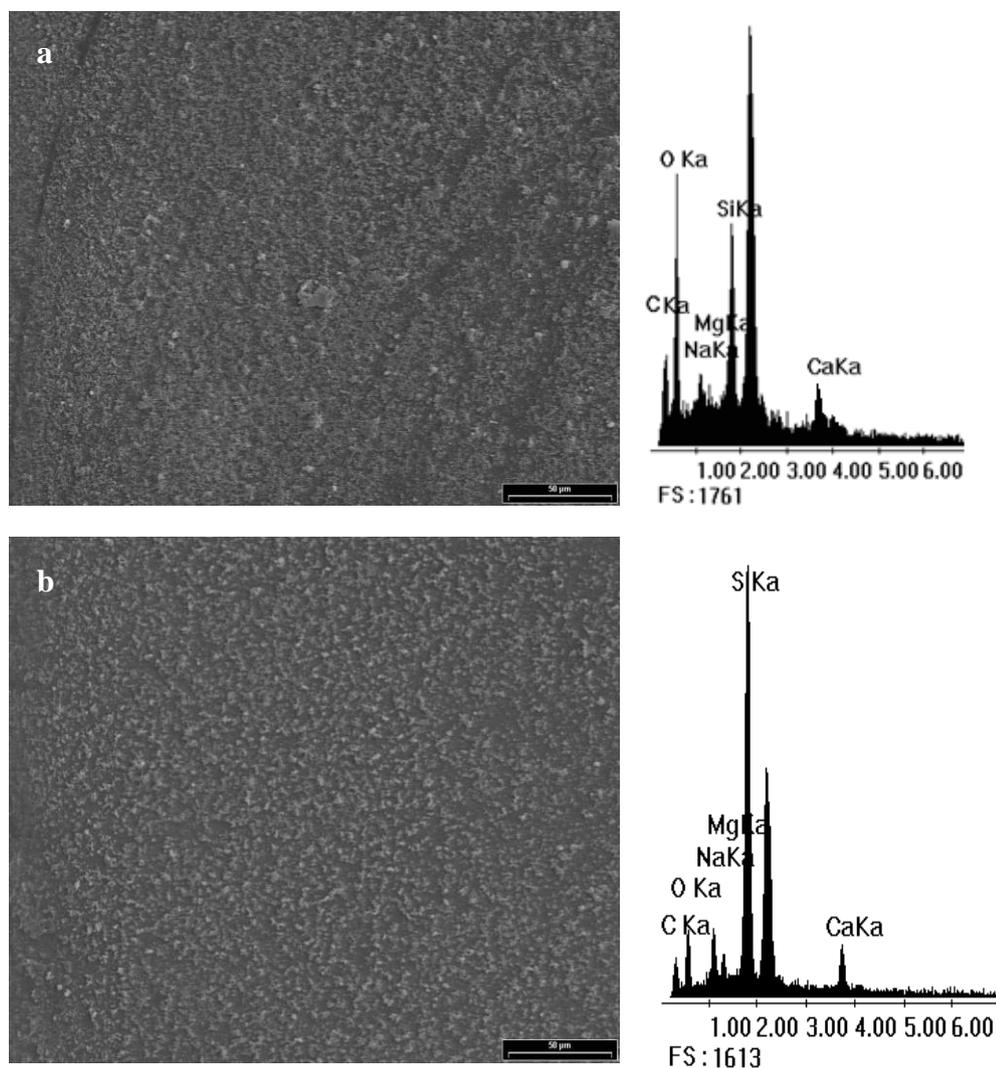


Figura 3.18. Micrografías SEM (2000x) con sus correspondientes espectros EDX de las placas polimerizadas A_{30;30;5} a) previa extracción con heptano, b) post extracción con heptano

En la figura 3.19, se presentan micrografías con mayores magnificaciones, que permiten apreciar la morfología típica del PP sobre la superficie de la placa de vidrio, confirmando la evidencia anterior.

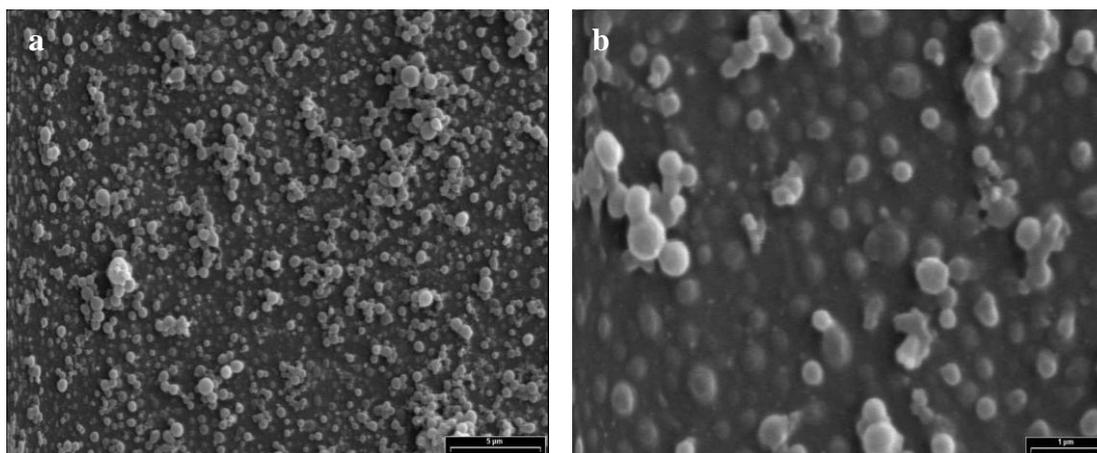


Figura 3.19. Micrografías SEM de la superficie de la placa de vidrio polimerizada $A_{30;30;5}$ a) 6000x,
b) 20000x

3.2.2.2. Copolimerización de propileno sobre las placas de vidrio pretratadas con $HF/NH_4F/KOH$

Las muestras copolimerizadas a partir de las placas tratadas con la solución tampón muestra, a simple vista una capa blanca de espesor consistente, tanto antes como después de la extracción. La caracterización morfológica para confirmar la presencia de polímero injertado se llevó a cabo inicialmente por SEM/EDX y se confirmó por microscopía óptica con luz polarizada y fusión in-situ (platina calefactora).

La figura 3.20 muestra los resultados de la copolimerización sobre las muestras $B_{BC;50;10}$ antes y después de la extracción. Estas micrografías permiten corroborar la presencia de una gran cantidad de polímero unido a la superficie aún después del proceso de extracción (figura 3.20b), que se observaba a simple vista. La relación de picos C/Si es del orden 0,33, un orden de magnitud mayor que la obtenida para el vidrio base. Cabe destacar que estas muestras presentan un importante pico de Al, mayor que el de Si. Esto puede deberse a que el ataque con MAO, no sólo genera la unión Si-O-Al efectiva, sino que puede oligomerizarse antes de unirse a la hidroxil- α -olefina y copolimerizarse con propileno. Esta

conclusión concuerda, además con el incremento en el pico de O, proveniente de los aluminoxanos.

De la comparación de las muestras polimerizadas, es claro que sobre las placas pretratadas con la solución tampón el propileno polimeriza mucho más homogéneamente, lo que concuerda con la hipótesis de que la cantidad de OH generados sobre la superficie es mucho mayor y está mucho más homogéneamente distribuida.

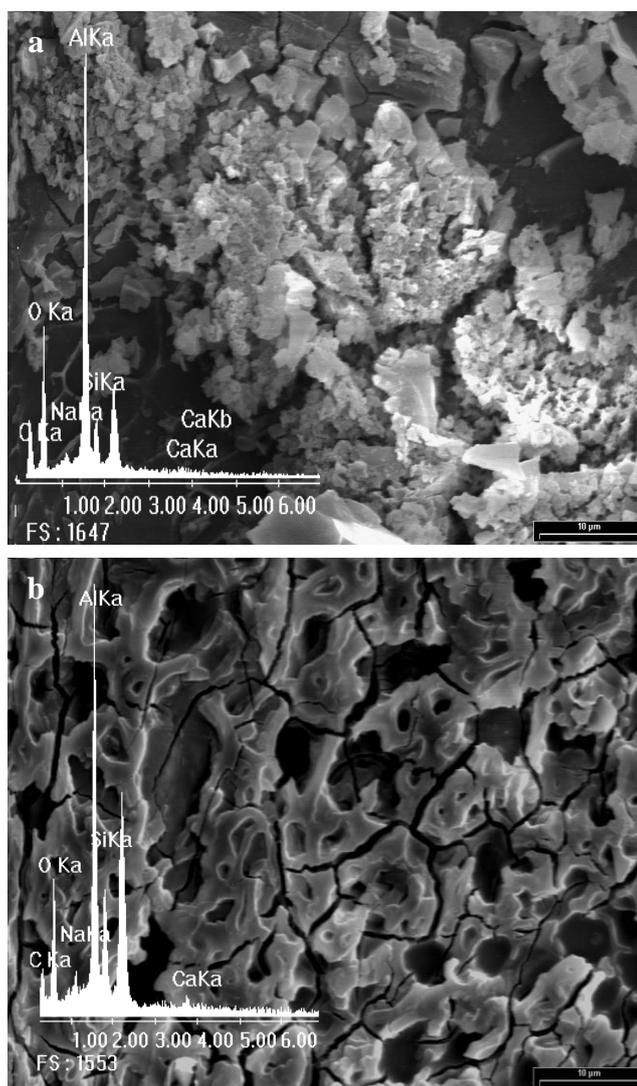


Figura 3.20. Micrográficas SEM (2000x) de la muestra $B_{BC;50;10}$ polimerizada con sus correspondientes espectros EDX a) previa extracción con heptano; b) post extracción con heptano,

Por último, el análisis de fusión del polímero químicamente injertado utilizando microscopía óptica durante su fusión y enfriamiento, permite obtener una prueba adicional de la efectividad de la reacción y obtener la temperatura de fusión del polímero unido a la superficie. Para esto, una muestra de la placa B_{BC;50;10}, luego de ser extraída se sometió a un calentamiento a razón de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 165 °C en un microscopio óptico con platina calefactora. Esa temperatura se mantuvo por 2 minutos y se enfrió con la misma velocidad hasta temperatura ambiente. Secuencialmente se tomaron fotografías, algunas de las cuales ilustran la figura 3.21 que resume los resultados del ensayo. Cabe destacar que se utilizó un aumento de 160x porque se quería tener una visión más amplia de la cobertura obtenida y de la homogeneidad del tratamiento.

Inicialmente, es claro que el polímero está cristalizado sobre el vidrio, con las típicas esferitas ya mostradas. A medida que se aumenta la temperatura, la morfología se mantiene similar hasta que en el rango entre 155-160 °C el polímero se funde. Luego la morfología superficial que se obtiene, es similar a la de partida. La temperatura de fusión obtenida es cercana a la de los PP comerciales de bajo peso molecular, que era lo que se esperaba obtener.

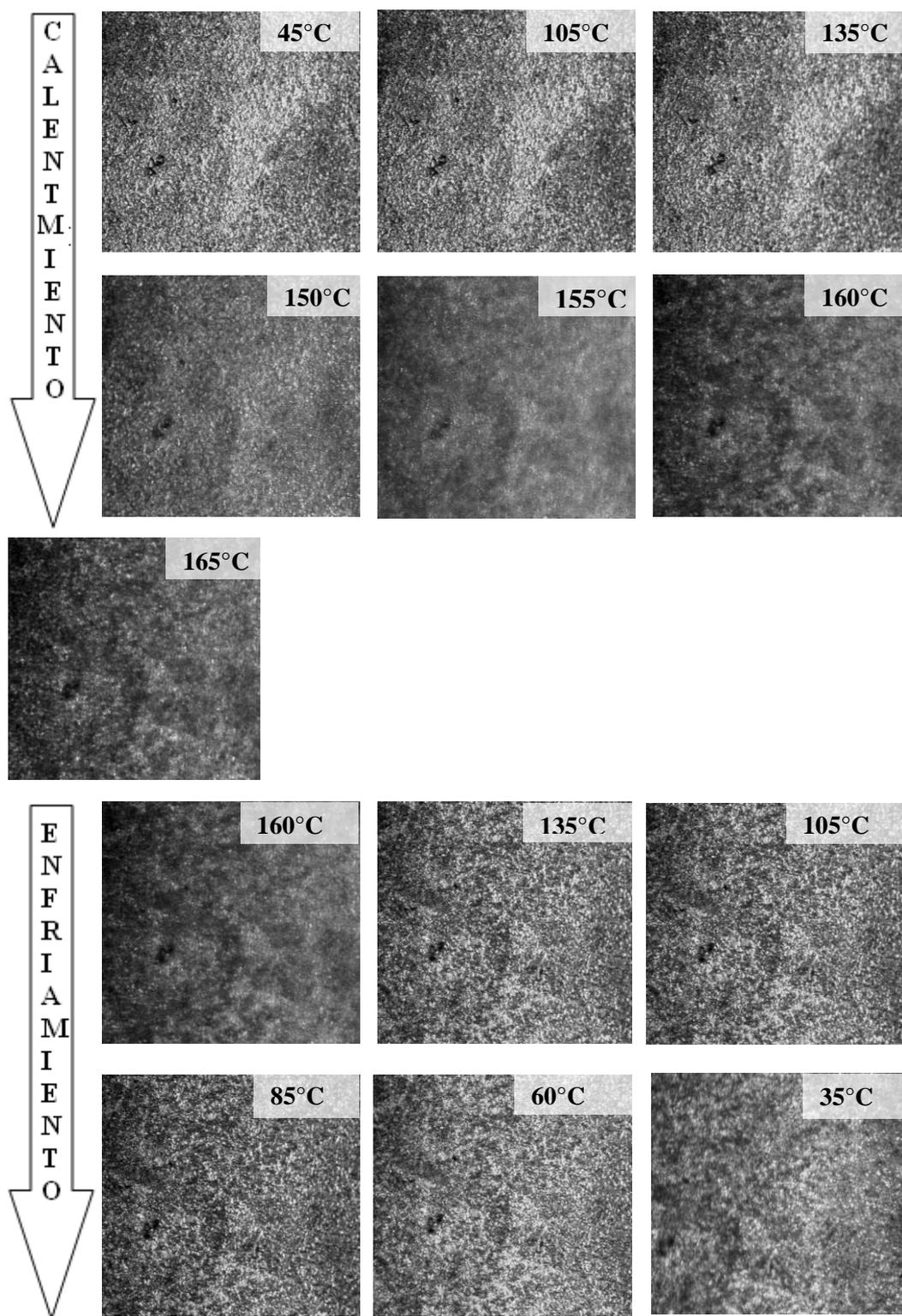


Figura 3.21. Fusión del polímero injertado sobre la placa $B_{BC;50;10}$

3.3. CONCLUSIONES PARCIALES

De los resultados mostrados en este capítulo es posible obtener las siguientes conclusiones parciales:

- El pretratamiento ácido/base propuesto es efectivo para generar OH en superficie, tanto si se usa HF/KOH como una solución tampón HF/NH₄F. Sin embargo el primero causa mucho más defectos superficiales y la generación de OH, es decir los puntos de anclaje para la copolimerización posterior, no es homogénea.
- Un pretratamiento razonable para crear puntos de anclaje homogéneamente distribuidos sobre el vidrio borosilicato a través de uniones químicas de grupos OH para permitir el injerto de polipropileno sobre la superficie es el uso de HF/NH₄F, causando daños muy leves.
- El esquema de reacción de copolimerización de propileno usando catalizadores metalocénicos y una hidroxí- α -olefina como intermediario es factible. La copolimerización metalocénica de propileno sobre vidrio borosilicato laminado fue efectiva y se lleva a cabo a partir de OH superficiales. Este resultado se verificó por medio de tres técnicas experimentales independientes.
- Se obtuvieron las condiciones óptimas de reacción que permiten una copolimerización homogénea y buen rendimiento sobre la superficie de la placa de vidrio.
- Se determinó la temperatura de fusión del polímero injertado sobre la superficie, que coincide con la de un PP comercial de cadenas cortas.
- La concreción de la reacción de copolimerización sirve a su vez como verificación para demostrar que el tratamiento de generación de OH es eficiente.

CAPITULO 4

COPOLIMERIZACIÓN DE PROPILENO SOBRE FIBRA DE VIDRIO

4.1. Introducción	94
4.2. Experimental	95
4.3. Análisis morfológico superficial	101
4.3.1. Copolimerización de propileno sobre monofilamentos de fibras de vidrio	101
4.3.2. Copolimerización de propileno sobre cintas de fibras de vidrio	105
4.3.3. Copolimerización de propileno sobre redes de fibras de vidrio	110
4.3.4. Caracterización morfológica macroscópica del PP bulk	112
4.4. Análisis estructural de los polímeros formados	114
4.4.1. PP bulk	119
4.4.2. PP graft.	128
4.5. Estudio cualitativo del cambio de energía (o actividad superficial) por acción del material adherido	129
4.6. Conclusiones parciales	131

CAPÍTULO 4

COPOLIMERIZACION DE PROPILENO SOBRE FIBRA DE VIDRIO

En este capítulo se describe y analiza la copolimerización directa de propileno sobre fibras de vidrio (FV) en distintas presentaciones (monofilamentos, multifilamentos y redes). Se optimizan las condiciones de reacción en un rango de concentración de hidroxí- α -olefina de 0,5 a 2 % mol/mol olefinas totales y se llevan a cabo las polimerizaciones sobre las fibras de vidrio en todas las presentaciones. Las muestras se someten a extracción con heptano para eliminar el polímero físicamente adherido y se caracterizan morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis dispersivo en energía (EDX); calorimétricamente, usando DSC y TGA; y estructuralmente, por FTIR, GPC y Rx. Una caracterización análoga se llevó a cabo sobre el polipropileno obtenido en solución. Por último, se llevó a cabo un estudio cualitativo del cambio de energía por acción del material adherido, mediante un ensayo de hidrofobicidad.

4.1. INTRODUCCIÓN

Las fibras de vidrio más comúnmente utilizadas en la industria de los plásticos reforzados son de tipo E. La composición química de este tipo de vidrio, y por ende de las fibras es, SiO₂ (52-56%); Al₂O₃ (12-16 %); B₂O₃ (5-10 %); CaO (16-25%); MgO (0-5%); Na₂O + K₂O (0-2%); TiO₂ (0-1.5 %); Fe₂O₃ (0-0.8 %) y F₂ (0-1%).

Las fibras, como todos los vidrios, están formadas por redes de silicatos con intercalación azarosa de otros átomos, lo que les confiere una estructura amorfa. El proceso de fabricación de las fibras de vidrio se resume en el diagrama de flujo de la figura 4.1 [Mallick, 1997]. Los ingredientes en la formulación de vidrio son primeros mezclados en seco y fundidos en un horno refractario a aprox. 1370 °C. El vidrio fundido se extruye a través de una serie de orificios contenidos en un boquilla de platino, formando filamentos de aproximadamente 10 μ m de diámetro. Sobre estos filamentos se aplica un

recubrimiento protector (sizing) previo a que se recojan y se ovillen en un tambor agrupados en hebras. El recubrimiento, o "size", es una mezcla de lubricantes (evita la abrasión entre los filamentos), agentes antiestáticos (reduce la fricción estática entre los filamentos) y pequeños porcentajes de un agente de "engomado" que permite que los monofilamentos queden adheridos entre si en forma de hebras o cintas de fibras. Este paso se usa además para incluir un agente de acoplamiento que promueva la adhesión entre las fibras y la matriz específica para la que se formula. Cabe destacar que, debido a que el proceso de extrudado del vidrio se lleva a cabo a muy alta temperatura, sobre la superficie del mismo se produce una hidrólisis espontánea (con la humedad ambiente), que hace que las fibras tengan OH superficiales [Zarzycki, 1991; Mallick, 1997]. Estos OH son los que se usan para todas las modificaciones superficiales, silanización, titanización, etc., y también serán los que se usarán como puntos de anclaje para la copolimerización directa propuesta en esta Tesis.

4.2. EXPERIMENTAL

Tanto las fibras de vidrio como las redes utilizadas en esta Tesis fueron provistas por Vetrotex Argentina. Los monofilamentos utilizados tienen un diámetro nominal de 25 μm . Las cintas multifilamento son de 0,5 cm de ancho y contienen aprox. 1800 monofilamentos. En tanto que se usaron 2 tipos de tejidos planos de fibras (en forma de red) con tramas de 900 g/m^2 y 250 g/m^2 . De acá en más estos tejidos serán denominados red gruesa (RG) y red fina (RF), respectivamente. Cabe acotar que los diámetros nominales de los monofilamentos que constituyen la cinta multifilamento y de las redes tienen el mismo diámetro nominal.

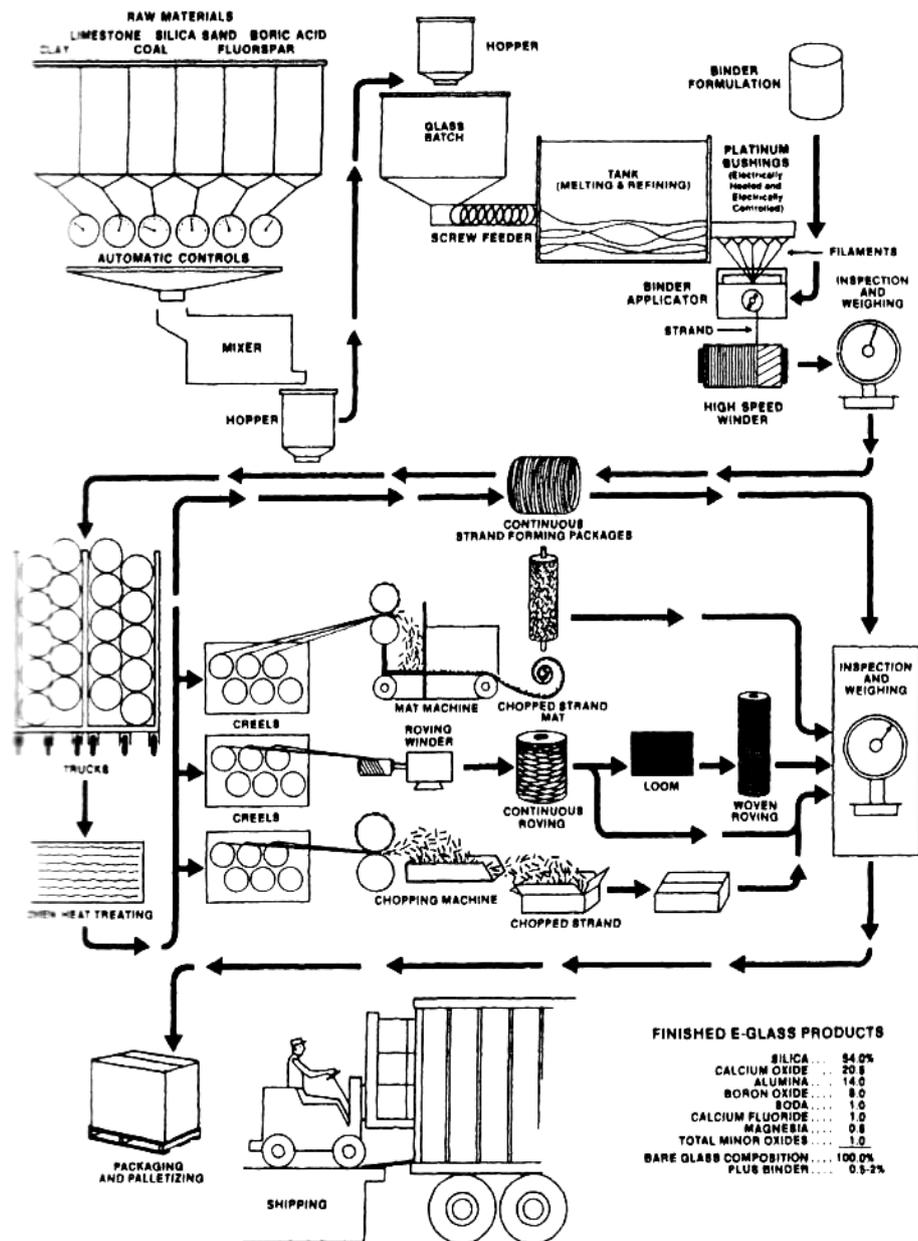


Figura 4.1. Diagrama de flujo para la obtención de las fibras de vidrio (PPG Industries)

Los reactivos, el equipo y la metodología empleada para llevar a cabo la reacción de copolimerización sobre fibras es análoga a la usada sobre las placas de vidrio y está descrita en detalle en el Cap. 3, sec. 3.2. Sin embargo, se debió diseñar y construir un sistema de soporte para montar las muestras, tanto los monofilamentos como las cintas multifilamento y las redes. El soporte, que se muestra en la figura 4.2, se construyó en

vidrio y permitió asegurar una exposición completa de las fibras con los distintos reactivos. En el caso de los monofilamentos y las cintas fue necesario además, adherirlas una a una, a un marco de vidrio con silicato de sodio (vidrio líquido). Se eligió este "pegamento" para no interferir en la reacción ya que el MAO es altamente reactivo con cualquier compuesto con H activo.

Las fibras ancladas al soporte se introducen en el reactor y son sometidas a la reacción de copolimerización descrita en el Cap. 3. Sin embargo, debido al cambio de geometría de las muestras (monofilamentos, cintas y redes), fue necesario analizar y adecuar las condiciones de la reacción de copolimerización para cada una, ya que el área superficial expuesta es mucho mayor y a su vez, diferente entre sí.

Existe una gran complejidad experimental al trabajar con metallocenos que requiere del control cuidadoso de las condiciones para establecer correlaciones. Se varió la concentración de hidroxí- α -olefina y por ende se varió la concentración de MAO pero no de manera proporcional. Las concentraciones usadas en cada caso se calcularon de modo tal de asegurar la actividad del catalizador metalocénico y preservar las condiciones de seguridad personales y de los equipos. Es importante recordar que en todos los casos se trabajó en exceso de MAO, tal como se estableció en la secuencia de reacción en el Cap. 2, sec. 2.1.3.

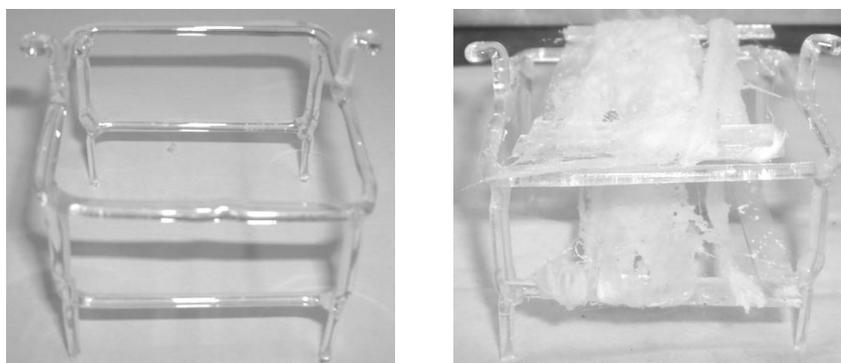


Figura 4.2. Soporte de vidrio utilizado dentro del reactor para sujetar las fibras durante las reacciones de copolimerización de propileno sobre ellas

Por otro lado se mantuvo constante la concentración del metaloceno. Esto implica que al variar la concentración de MAO y también a la vez la de hidroxí- α -olefina hay muchos factores involucrados que afectan las propiedades finales del copolímero obtenido. Por esto, la optimización de las variables de operación tuvo como objetivo obtener el mayor grado de cubrimiento de PP sobre la superficie del vidrio por unión química entre ambos. Notar que el objetivo no fue realizar un estudio sistemático de la reacción de polimerización en sí misma, sino utilizar condiciones que aseguraran la copolimerización eficiente de propileno con el macrocomonomero. Así entonces, para cada geometría estudiada se debió analizar las condiciones de reacción ya que al variar la geometría de la muestra la cantidad de OH superficiales cambia, consecuentemente la reactividad con el MAO es distinta y no necesariamente será igual para todas las presentaciones.

En la Tabla 4.1 se resumen todas las reacciones llevadas a cabo, las condiciones utilizadas y la geometría de las muestras que fueron sometidas a la reacción de polimerización, así también como, la denominación de las muestras tanto para "fibras reaccionadas" y sus correspondientes polímeros en solución, como para los blancos de comparación.

La caracterización se llevó a cabo sobre las fibras en sus distintas geometrías (PP graft $x\%$ de hidroxí- α -olefina), sobre los PP bulk $x\%$ de hidroxí- α -olefina correspondientes, y sobre los PP bulk "blancos", donde la reacción se llevó a cabo sin la presencia de las fibras. Las técnicas empleadas para la caracterización fueron SEM/EDX, FTIR, DSC, TGA, rayos X y GPC (las técnicas empleadas, tanto el fundamento como las condiciones utilizadas, se encuentran descritas detalladamente en el Anexo B).

Parte de las muestras PP graft fueron extraídas con n-heptano a 90 °C por 2 horas para eliminar el polímero físicamente adherido y, posteriormente caracterizadas por SEM/EDX, comparando las muestras pre y post extracción.

Tabla 4.1. Denominación de las muestras, geometría sobre la que se efectuó y condiciones generales de la reacción de copolimerización

CONDICIONES DE REACCION			
Temperatura de polimerización: 70°C - Agitación: 150 rpm - Presión: 1,3 atm			
Tiempo de reacción: 45 min - Zirconoceno: 1,0 ± 0.2mg			
Denominación	Geometría de la muestra	9-decen-1-ol [μ L]	MAO totales [mL]
PP bulk0%SF	----	0	12
PP bulk1%SF	----		12
CFMAO*	Cintas de fibra de vidrio		10
RGMAO*	Red trama gruesa		10
RFMAO*	Red trama fina		10
MF0	Monofilamento	---	---
MF0,5%	monofilamento	50	8
MF1%	monofilamento	100	10
MF1,5%	monofilamento	150	12
MF2%	monofilamento	200	12
CF0	Cintas multifilamento	---	---
CF0,1%	multifilamento	10	10
CF1%	multifilamento	100	10
CF1,5%	multifilamento	150	14
CF5%	multifilamento	500	15
RG0	Red trama gruesa	---	---
RG1%	Red trama gruesa	100	10
RF0	Red trama Fina	---	---
RF1%	Red trama fina	100	10

* Se trataron solamente con MAO no se realizó la reacción de copolimerización

La figura 4.3 resume la metodología de reacción llevada a cabo sobre las distintas geometrías de vidrio, así también como las técnicas empleadas para su caracterización



Figura 4.3. Esquema que resume la metodología experimental de trabajo

4.3. ANÁLISIS MORFOLÓGICO SUPERFICIAL

4.3.1. Copolimerización de propileno sobre monofilamentos de fibras de vidrio

Una comparación macroscópica preliminar de la variación de cantidad y calidad de polímero adherido a las fibras, con la concentración de hidroxialfa-olefina usada, puede observarse en la figura 4.4. En ella se presenta una fotografía de los monofilamentos tal como salen del reactor, comparados con las fibras sin polimerizar. Es visible que la fibra con mayor cobertura de polímero se obtiene cuando se usa 1% de hidroxialfa-olefina en la copolimerización, lo que coincide con la reacción óptima respecto de la producción de polímero (Cap. 3, figura 3.14).

Para analizar la efectividad de la copolimerización, es decir si el polipropileno queda “químicamente pegado” a la superficie de la fibra de vidrio, se llevó a cabo un análisis morfológico/elemental por combinación de técnicas de SEM/EDX. Parte de las muestras se sometieron a una extracción del PP no unido químicamente como se explicó en la parte experimental y la caracterización se llevó a cabo comparativamente antes y después de la misma. Cabe aclarar que, dado el tamaño y morfología de las muestras PP graft, no fue posible hacer estudios de FTIR con los equipos disponibles.

La figura 4.5 muestra la micrografía de las fibras de vidrio sin ningún tratamiento y su correspondiente espectro EDX, que se utilizará como parámetro de comparación. Se pueden observar picos de Si, O, Al y Ca correspondientes a la composición química de la fibra de vidrio E. Notar que el pico de C es indetectable, por lo que no es posible establecer una relación C/Si inicial.

Las figuras 4.6 a 4.9 muestran las micrografías SEM con su correspondiente espectro EDX de fibras copolimerizadas en todas las condiciones de hidroxialfa-olefina estudiadas, 0,5; 1; 1,5 y 2%, respectivamente. En estas figuras se incluyen micrografías con diferente magnificación que permiten apreciar detalles de la morfología superficial obtenida.

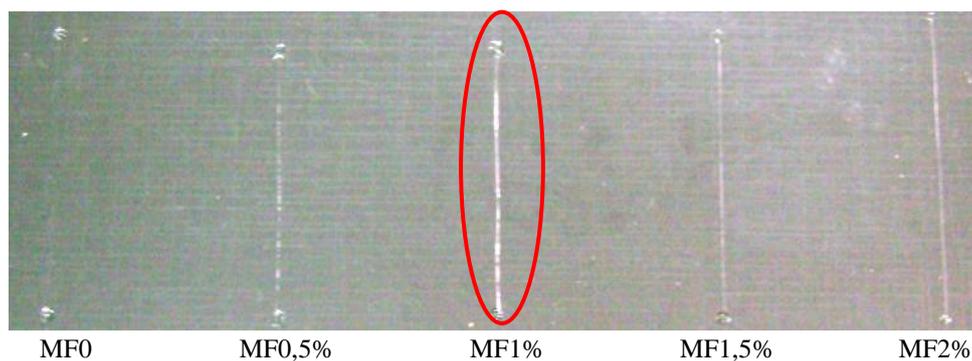


Figura 4.4. Fotografía de la fibra sin tratar (**MF0**) y las fibras tratadas con todas las concentraciones de hidroxi- α -olefina

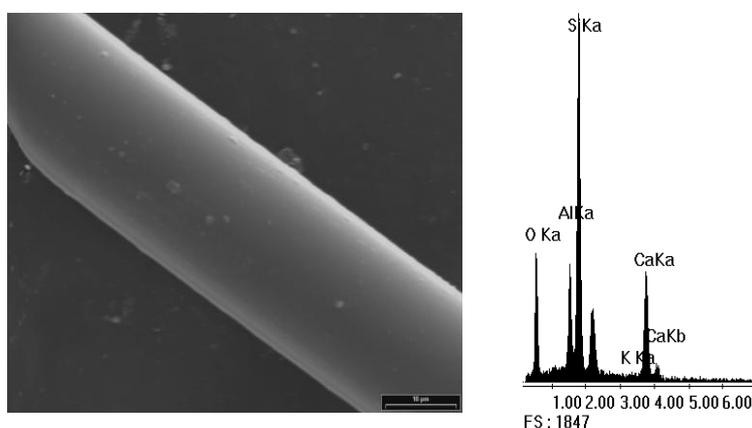


Figura 4.5. Micrografía SEM de la muestra **MF0** (2000x) con su correspondiente espectro EDX

En todos los casos, los espectros EDX muestran grandes picos de C y obviamente los de O, Al, Si y Ca. El pico de C corresponde al polipropileno adherido a la superficie del vidrio. Cabe destacar que en algunos casos, cuando la cantidad de C es muy grande (MF1%, figura 4.7) los picos típicos de la fibra (Si, Al, O) quedan relativamente disminuidos. De las micrografías a baja magnificación puede observarse que el grado de cubrimiento para las distintas concentraciones de hidroxi- α -olefina utilizadas es diferente.

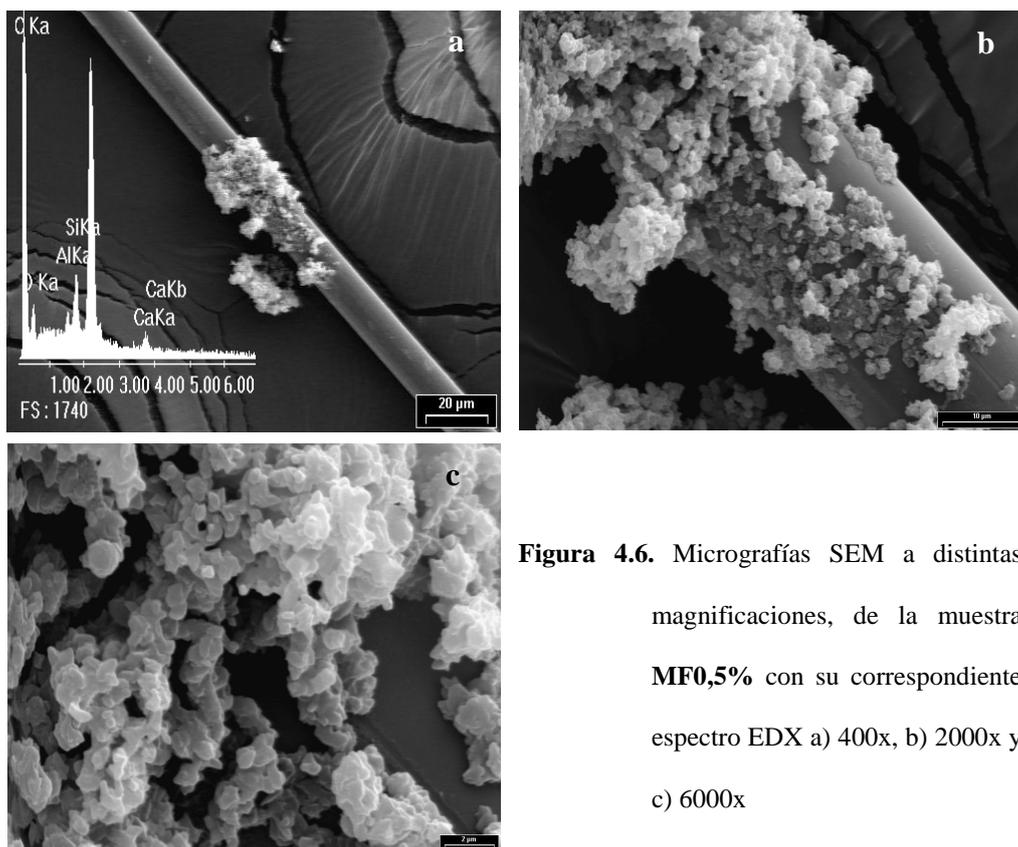


Figura 4.6. Micrografías SEM a distintas magnificaciones, de la muestra MF0,5% con su correspondiente espectro EDX a) 400x, b) 2000x y c) 6000x

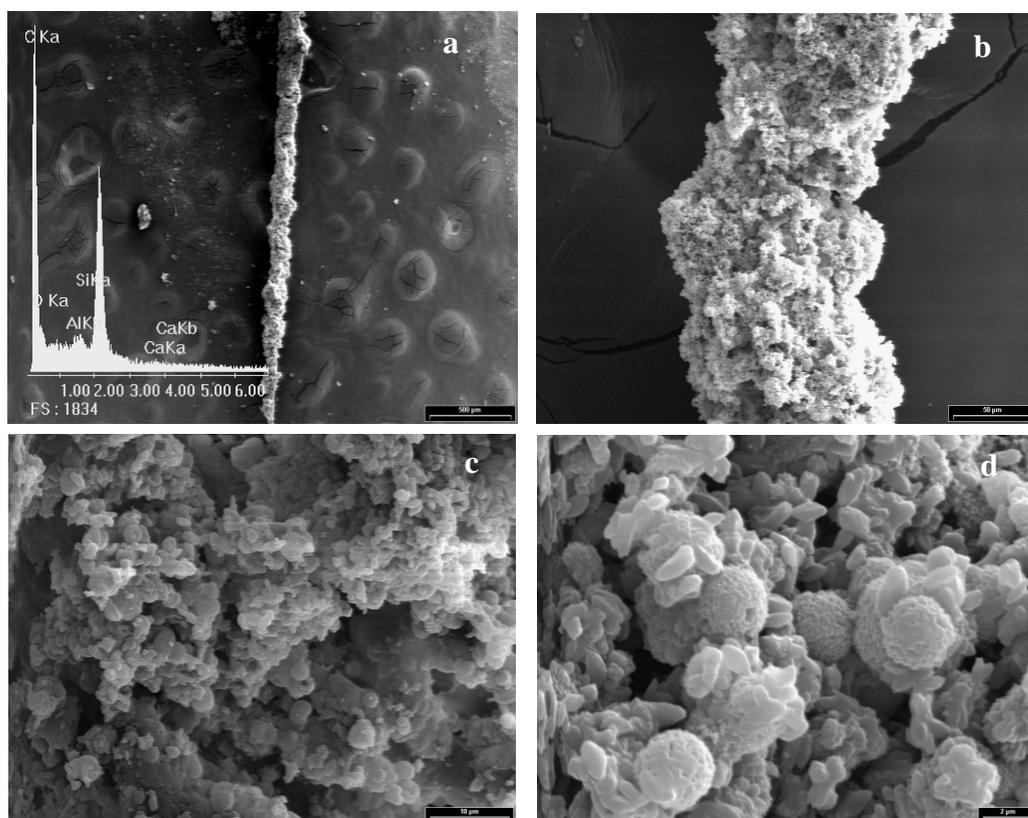


Figura 4.7. Micrografías SEM a distintas magnificaciones, de la muestra MF1,0% con su correspondiente espectro EDX a) 40x, b) 400x, c) 2000x y d) 6000x

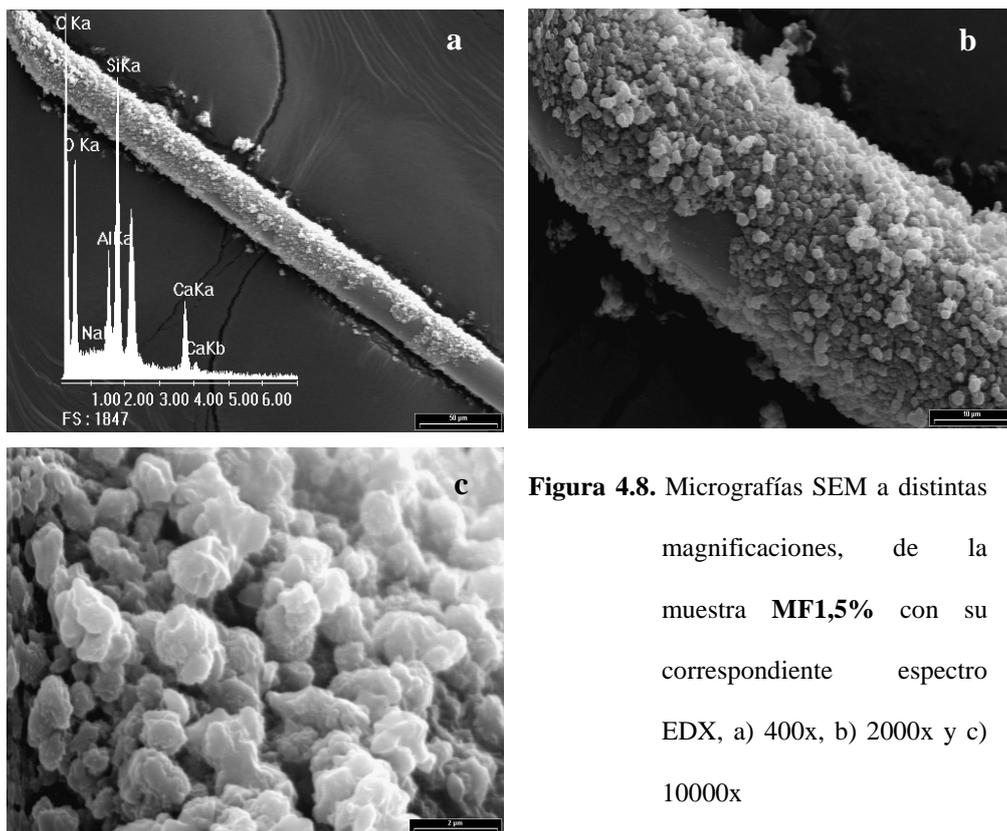


Figura 4.8. Micrografías SEM a distintas magnificaciones, de la muestra **MF1,5%** con su correspondiente espectro EDX, a) 400x, b) 2000x y c) 10000x

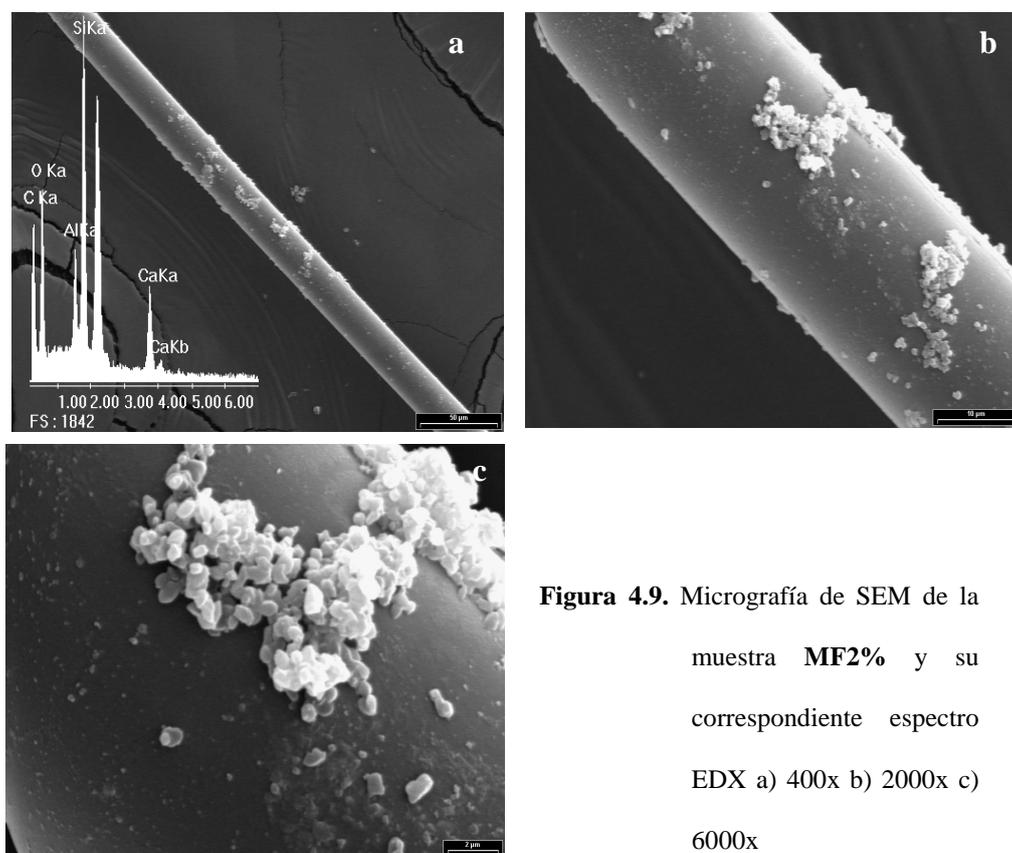


Figura 4.9. Micrografía de SEM de la muestra **MF2%** y su correspondiente espectro EDX a) 400x b) 2000x c) 6000x

En las condiciones extremas (MF0,5% y MF2%) el cubrimiento no es homogéneo, presenta zonas con mayores aglomerados de polímero. A medida que aumentamos en la magnificación puede observarse dos tipos de morfología para el polímero sobre las fibras (figuras 4.7d y 4.8c), una tipo “bastón” y otra de tipo “esférica”. Estas formas cristalinas son típicas de la cristalización durante la polimerización de poliolefinas y particularmente de polipropileno. Wunderlich en 1968, presenta resultados similares para polipropileno, donde la diferencia entre las formas cristalinas macroscópicas esféricas las atribuye a que, el polímero primero se genera y luego cristaliza, nucleado por una partícula de catalizador. En tanto que las partículas más pequeñas, con formas de bastón, serían aquellas donde la cristalización se da a medida que el polímero se forma.

Por otra parte, y teniendo en cuenta que el objetivo de la Tesis es mejorar las propiedades de adhesión se desea obtener una capa de polímero lo más homogénea posible. Las muestras MF1% y MF1,5% presentan el mayor grado de cubrimiento mientras que las muestras MF0,5% y MF2% presentan aglomerados de polímero. Así entonces, también desde el punto de vista morfológico la condición óptima de copolimerización sobre monofilamentos se consigue usando 1% de hidroxialifina.

4.3.2. Copolimerización de propileno sobre cintas de fibras de vidrio

Para determinar la concentración óptima de copolimerización sobre cintas de fibra de vidrio, se llevaron a cabo reacciones usando las mismas concentraciones de hidroxialifina que en monofilamentos. Los resultados se analizaron comparativamente por SEM/EDX.

Las figuras 4.10 a 4.13 muestran las micrografías de SEM para las cintas tratadas con 0,5; 1; 1,5 y 2% de 9-decen-1-ol respectivamente. Puede verse que la morfología superficial para las distintas concentraciones cambia entre ellas, con los distintos porcentajes de

hidroxi- α -olefina utilizados. Además, cambia la cantidad de polímero sobre la fibra, respecto de los monofilamentos. Esto último es esperable, dado que aunque el porcentaje de hidroxi- α -olefina se conservó, la relación de la cantidad de reactivos respecto de la superficie de fibra expuesta para polimerizar es mucho menor, por las razones explicadas anteriormente. En las figuras 4.11 y 4.12 la capa de polímero es homogénea mientras que para la muestra CF0,5% si bien hay polímero está más separado (figura 4.10). Para la muestra CF2% la morfología cambia nuevamente presentando una apariencia de tipo agrietada (figura 4.13). El comportamiento anterior y el que se observa en los monofilamentos, puede ser explicado en términos de los efectos competitivos de la reacción en la generación de puntos de anclaje y largo de las cadenas de PP obtenidas. Cuanto mayor es la cantidad de hidroxi- α -olefina, el número de puntos de anclaje es mayor y la longitud de las cadenas de PP menor. Aaltonen y col, 1996, 1997, reportan que un incremento en la concentración de hidroxi- α -olefina reduce la velocidad de consumo de propileno cuando las demás condiciones de polimerización se mantienen constantes. De estos resultados se desprende que la longitud de las cadenas de PP disminuye cuando la concentración de hidroxi- α -olefina aumenta. Estas observaciones concuerdan además con los resultados de EDX. Si se comparan los espectros EDX, es claro que en todas las polimerizaciones aparece el pico de C, pero su intensidad relativa es mucho mayor para las condiciones CF1% y CF1,5% que para las muestras CF0,5% y CF2%. Esto pone de manifiesto nuevamente, que con 1 y 1,5% de hidroxi- α -olefina se obtiene mayor concentración de polímero.

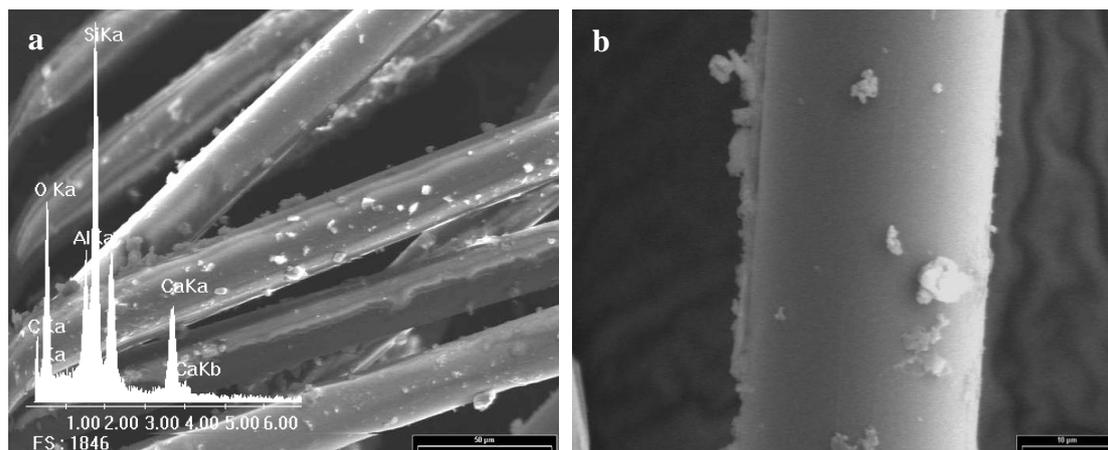


Figura 4.10. Micrografías SEM para la muestra **CF0,5%** y su correspondiente espectro EDX

a) 600x b) 2000x

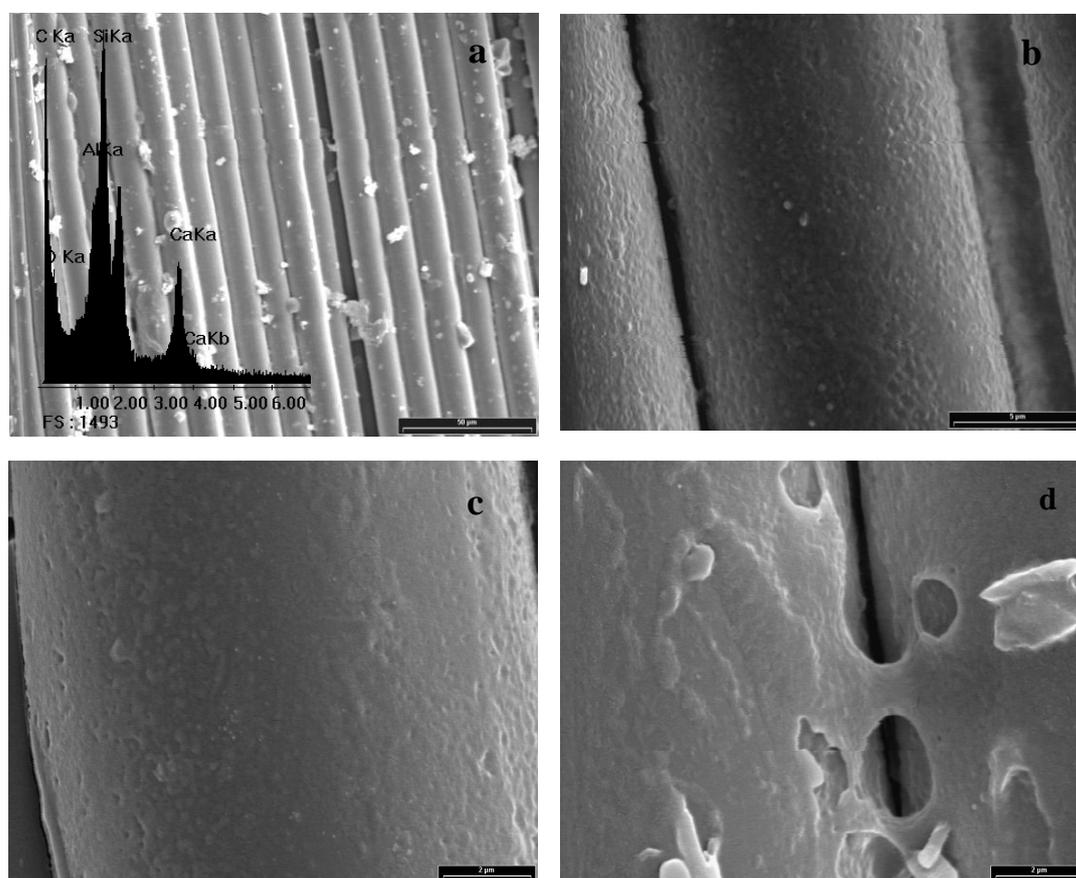


Figura 4.11. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de la muestra **CF1%** y su correspondiente espectro EDX a) 600x, b) 6000x, c) 10000x y d) 10000x

Las muestras multifilamentos polymerizadas con las diferentes concentraciones de hidroxí- α -olefina fueron extraídas para eliminar el polímero físicamente adherido a la superficie. Si bien, para todas las condiciones de reacción, luego de la extracción, quedó polímero injertado sobre la superficie, a los fines ilustrativos, se incluyó la condición que dá la mayor cantidad de PP injertado. Al igual que para monofilamentos, se logró con 1% de hidroxí- α -olefina.

La figura 4.14 muestra micrografías, con diferente magnificación, de las cintas polymerizadas con 1% de hidroxí- α -olefina y posteriormente extraídas con heptano (CF1%E). Puede observarse a las fibras cubiertas homogéneamente con una capa de polímero (baja magnificación). El espectro EDX, que se incluye en la misma figura, muestra un gran pico de C, mayor que el de Si, que corresponde al PP injertado.

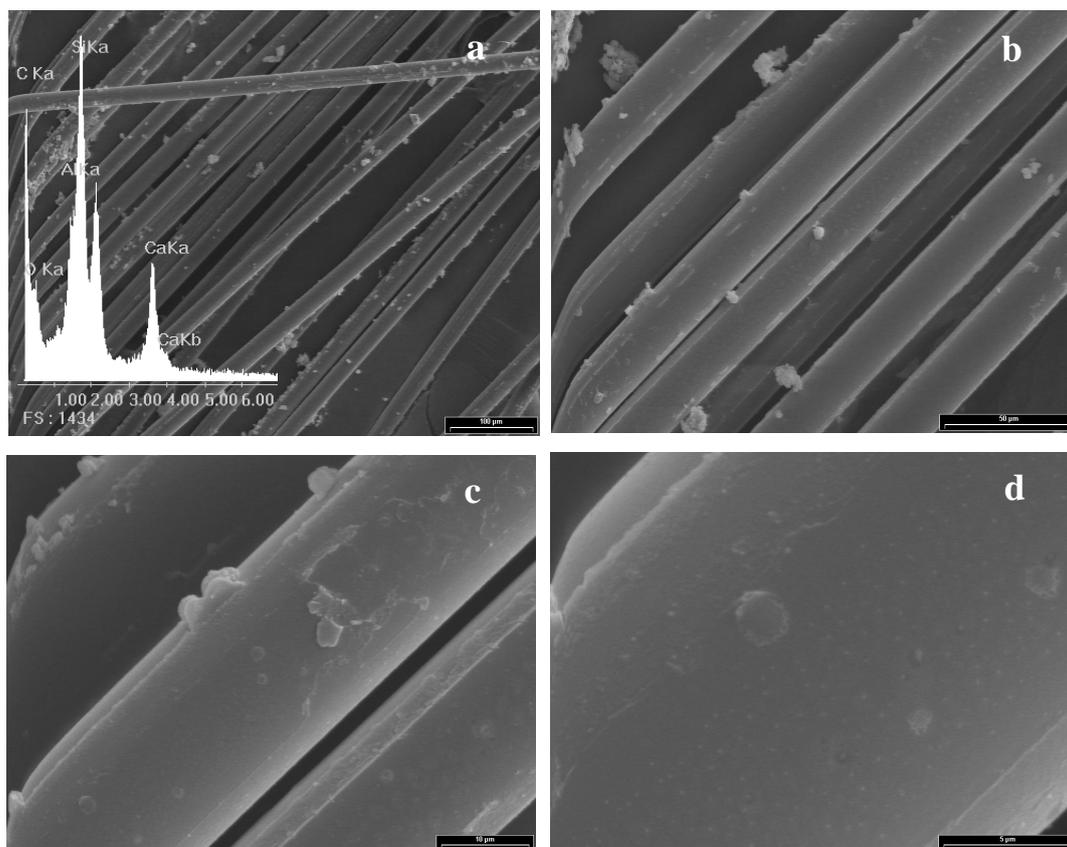


Figura 4.12. Micrografías SEM de la muestra CF1,5% y su correspondiente espectro EDX

a) 200x, b) 600x, c) 2000x y d) 6000x

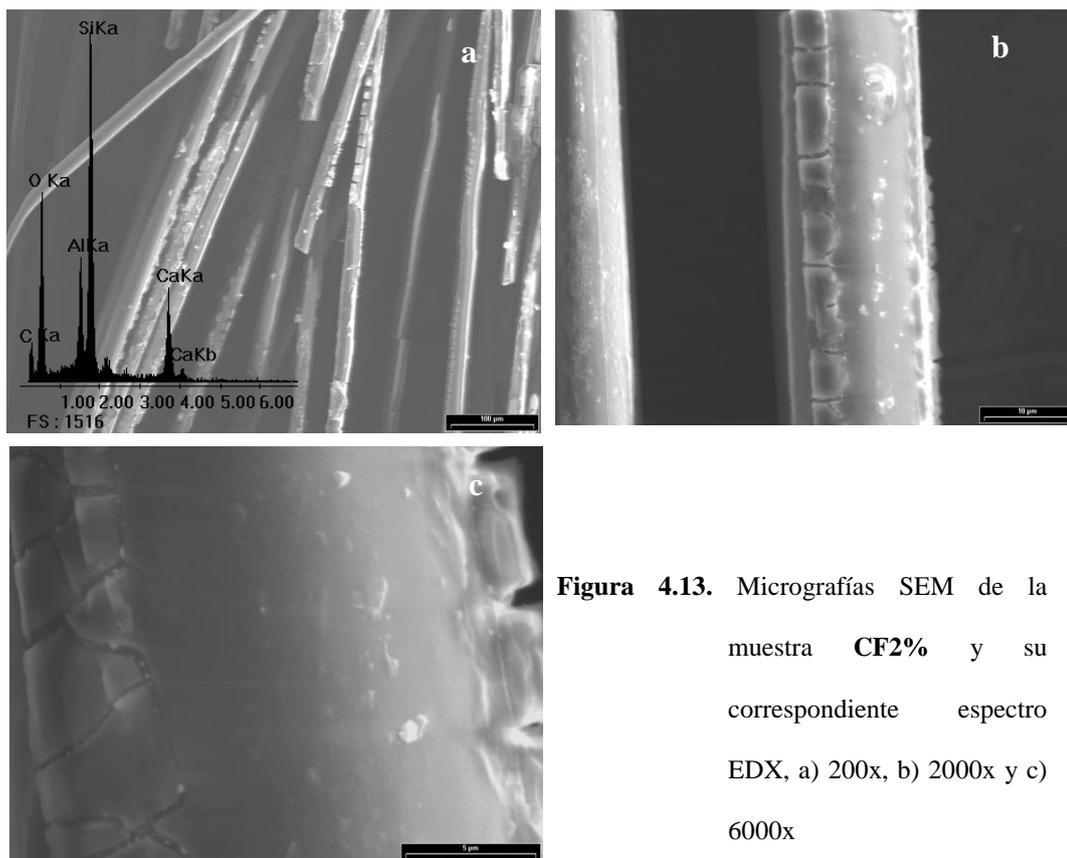


Figura 4.13. Micrográficas SEM de la muestra **CF2%** y su correspondiente espectro EDX, a) 200x, b) 2000x y c) 6000x

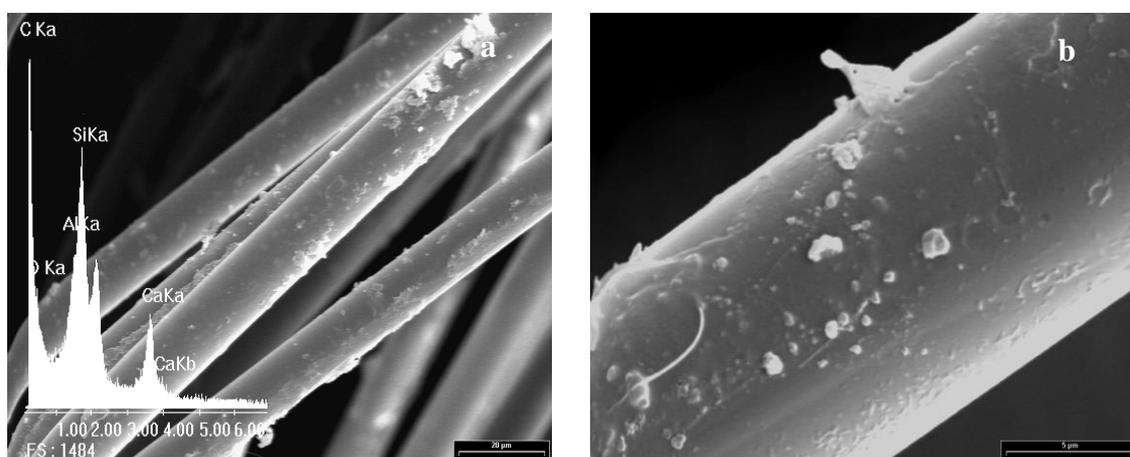


Figura 4.14. Micrográficas SEM de la muestra extraída con heptano **CF1%E** y su correspondiente espectro EDX

4.3.3. Copolimerización de propileno sobre redes de fibras de vidrio

La polimerización se llevo a cabo sólo con la concentración óptima de hidroxí- α -olefina (1% de 9-decen-1-ol) sobre ambos tipos de tejidos. Inicialmente se caracterizaron las redes sin polimerizar a fin de establecer los blancos de comparación. La figura 4.15 muestra las micrografías de SEM para ambos tejidos, RF y RG. Puede observarse, en el espectro EDX para el tejido de trama fina, la aparición del pico de C relativamente alto (Figura 4.15a). Esto se debe a que la RF está revestida de un copolímero de ácido acrílico, es decir, cuenta con un tratamiento resistente a sustancias alcalinas. Este recubrimiento cambia las condiciones superficiales de las fibras a ser copolimerizadas, pero de todos modos se realizaron las copolimerizaciones sobre las mismas. Las fibras que forman la RG, por otra parte, tienen un espectro análogo a los monofilamentos, presentando los típicos picos de Si, Al, Ca y O y no de C (figura 4.15b). Cabe destacar que los proveedores de estas redes de fibras informan que la RG sólo cumple una función estructural, por lo que es esperable que no tengan recubrimientos especiales.

Las figuras 4.16 y 4.17 muestran las micrografías de SEM, con su correspondiente espectro EDX, de los tejidos RF y RG, respectivamente, luego de ser sometidos a la reacción de copolimerización con 1% de hidroxí- α -olefina. Ambos tejidos de fibras presentan polímero en su superficie. En el caso de la RF, el espectro EDX muestra que el pico de C de las muestras polimerizadas es mucho mayor que el de las muestras sin polimerizar (figura 4.16 y 4.15a y, respectivamente). La relación de picos C/Si se incrementa notablemente, a punto tal que en la muestra RF1% desaparece el pico de Si evidenciando así un drástico aumento del pico de C. Con respecto a la RG, en la muestra RG1% se observa la aparición de un gran pico de C ausente en el espectro de la muestra RG0. Estos resultados muestran que en ambos casos se logró copolimerizar propileno en la superficie.

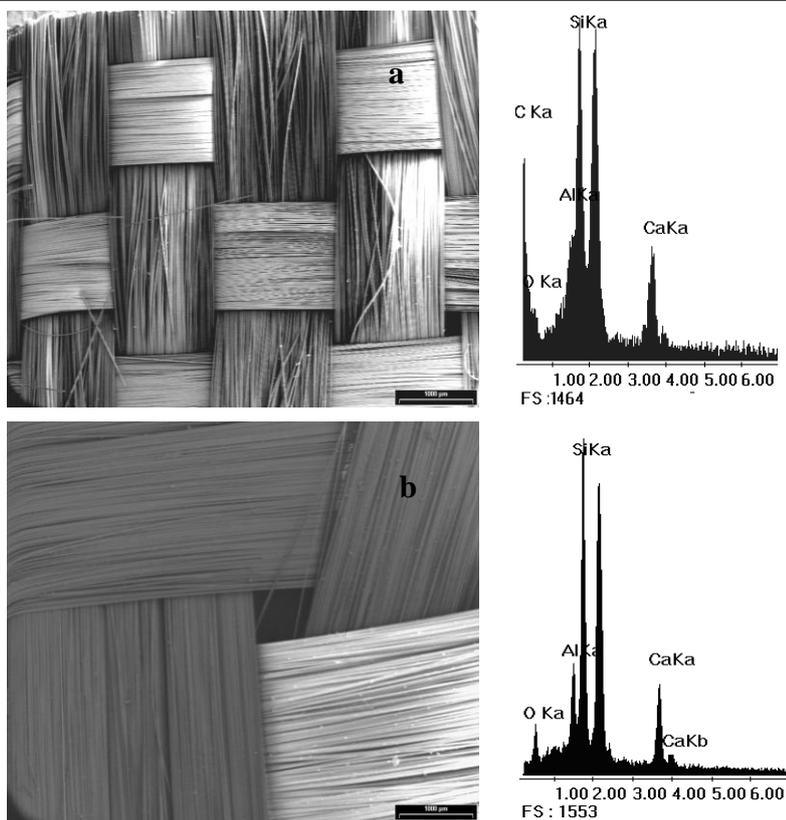


Figura 4.15. Micrografías SEM (20x) de las redes sin polimerizar a) RF0, b) RG0

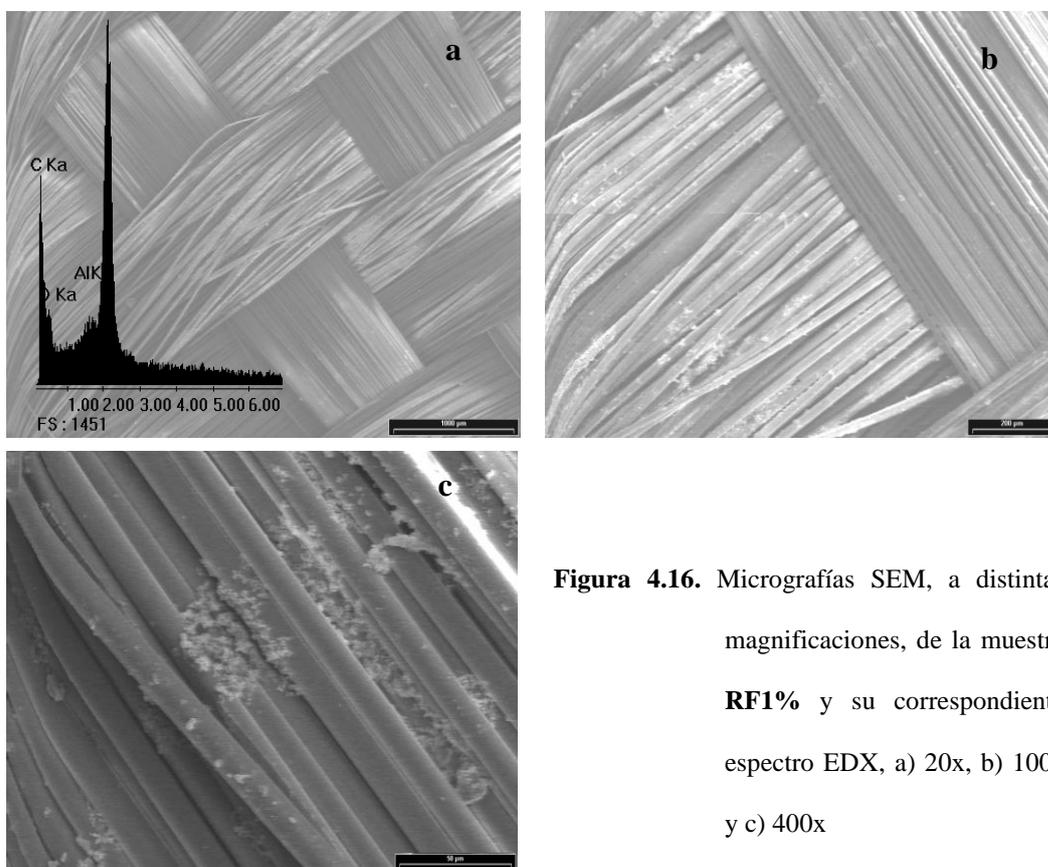


Figura 4.16. Micrografías SEM, a distintas magnificaciones, de la muestra RF1% y su correspondiente espectro EDX, a) 20x, b) 100x y c) 400x

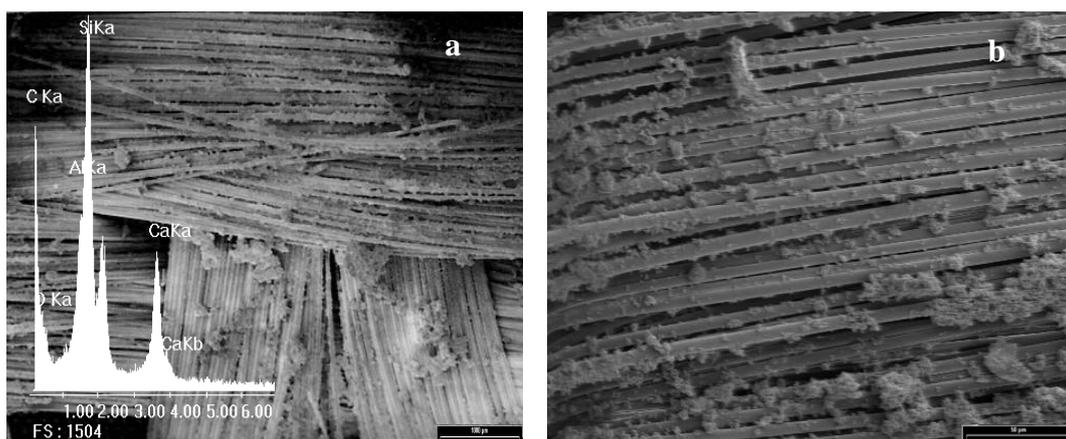


Figura 4.17. Micrografías SEM, a distintas magnificaciones, de la muestra **RG1%** y su correspondiente espectro EDX

4.3.4. Caracterización morfológica macroscópica del PP bulk

La figura 4.18 muestra la micrografía de SEM del PP bulk con y sin agregado de hidroxialfa-olefina. Puede observarse que la morfología de los PP bulk0% y PP bulk1% son muy diferentes en forma y tamaño. Con respecto al PP bulk0%, la forma que presenta es de tipo esférica y de mayor tamaño, mientras que para el PP bulk1% la forma es de tipo bastón y tamaño mucho menor.

Si tenemos en cuenta la competencia entre la nucleación y el crecimiento de cristales que se produce podemos decir que sin agregado de hidroxialfa-olefina (figura 4.18a) predomina el crecimiento de los cristales mientras que para las reacciones con diferentes porcentajes de hidroxialfa-olefina predomina la nucleación y por ende presentan menor tamaño (figura 4.18b). Nuevamente, la diferencia entre las formas cristalinas macroscópicas observadas, se podría atribuir al proceso de cristalización durante la polimerización en solución, discutido anteriormente [Wunderlich, 1968].

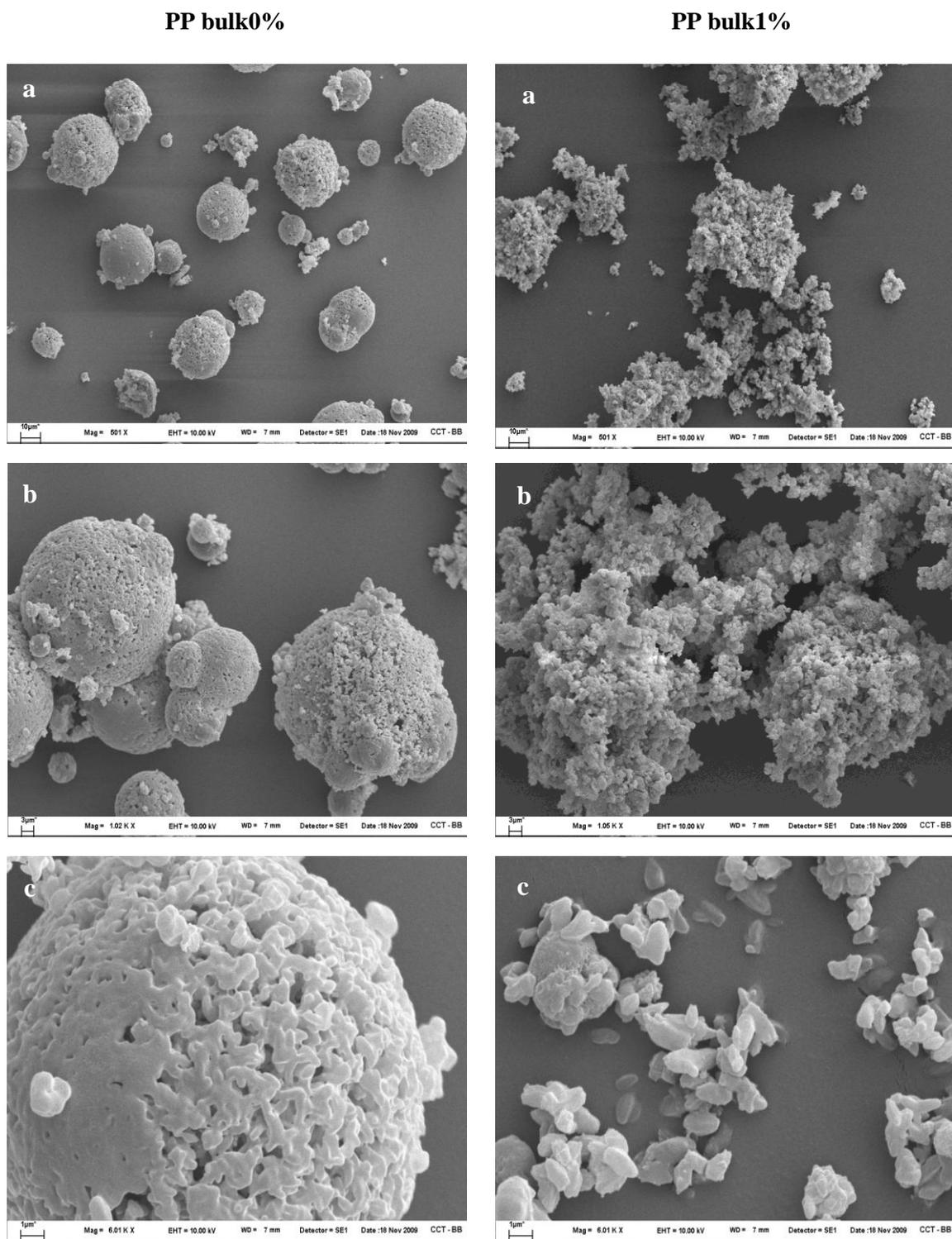


Figura 4.18. Micrográficas SEM a diferentes magnificaciones de las muestras **PP bulk0%** y **PP bulk1%**, a) 500x, y b) 1000x y c) 6000x

4.4. ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS POLÍMEROS FORMADOS

Para poder discernir acerca de la estructura molecular de las cadenas poliméricas formadas, normalmente se analiza la variación de peso molecular (MW) obtenido y su distribución (MWD). El peso molecular de un polímero es el resultado de la competencia entre el crecimiento de la cadena y las diferentes reacciones de terminación de la misma.

Los polímeros obtenidos con los catalizadores metalocénicos homogéneos, son de bajo peso molecular sobre todo en polimerizaciones estereo específicas, como la que se lleva a cabo en esta Tesis [*Belelli, 2001, Kaminsky, 1988*].

Durante la polimerización, la temperatura es el factor operacional más importante en la determinación del peso molecular. Las reacciones de transferencia de cadena presentan mayor energía de activación que la inserción, un cambio fuerte en la temperatura de polimerización afecta la velocidad de terminación de cadena y por lo tanto al MW, es decir al aumentar la temperatura las reacciones de terminación de cadena aumenta con respecto a la inserción y por lo tanto el MW disminuye [*Huang y col. 1995*]. Sin embargo en las polimerizaciones llevadas a cabo en esta Tesis, la temperatura de reacción fue siempre igual por lo que en principio la comparación entre los productos de reacción con distinto porcentaje de hidroxí- α -olefina sería posible.

Otros autores postulan que los polímeros obtenidos con catalizadores metalocénicos presentan una MWD estrecha. Cómo es conocido, el ancho de la MWD se caracteriza por el cociente entre los pesos moleculares promedio en peso y en número (M_w/M_n), denominado polidispersión. Los valores típicos de M_w/M_n para polipropilenos obtenidos con estos catalizadores están entre 1,9-2,6 [*Kaminsky y col, 1988*]. El valor de M_w/M_n , cercano a 2 es indicativo de las especies activas uniformes presentes en el sistema de polimerización.

Cabe destacar que las medidas de peso molecular sólo informan acerca del “largo” de cadena, pero para poder saber si realmente se formó un copolímero es necesario conocer las especies presentes en el producto de reacción y esto se hace de un modo sencillo en poliolefinas a través de análisis de espectroscopia infrarroja, siguiendo los picos característicos de las especies, en este caso la hidroxí- α -olefina y el polipropileno.

Con los análisis anteriores se conoce el tamaño de las moléculas y las especies que la forman, pero no la estructura molecular de los copolímeros formados. Mayor información respecto de la misma puede obtenerse a partir de información de su estructura cristalina y su relación con la forma y obtención de las cadenas. En los polímeros semicristalinos, como las poliolefinas, coexisten dos fases, una cristalina y otra amorfa. Esto se debe a que los cristales se forman por plegamientos de cadenas y dado su gran tamaño, su separación es difícil y el ordenamiento está impedido, lo que hace imposible formar una estructura 100% cristalina. La temperatura de fusión de un polímero dependerá del tamaño de los cristales que lo forman (figura 4.19), con lo que, cristales de menor espesor fundirán a temperaturas más bajas. Es posible relacionar, dentro de ciertos rangos, las dimensiones de la cadena con el tamaño el cristal que se forma, por lo que se espera que el peso molecular tenga cierto efecto sobre la temperatura de fusión del material, especialmente para bajos pesos.

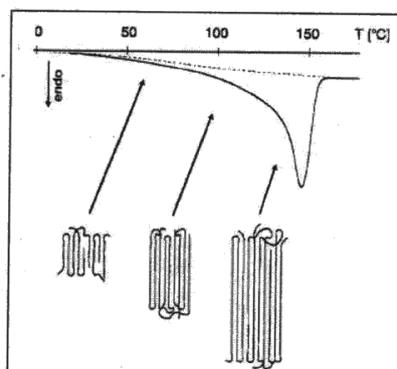


Figura 4.19. Efecto del tamaño del cristal sobre la temperatura de fusión de un polipropileno

Sin embargo, a partir de la información calorimétrica no es posible conocer acabadamente que tipo de fases cristalinas forma un polímero. El polipropileno, durante su cristalización presenta polimorfismo, es decir posee más de una estructura cristalina y su formación depende diferencialmente de la estructura del material. Se destacan principalmente dos fases denominadas α y γ . La primera está caracterizada por una celda unitaria del tipo monoclinica con dimensiones $a= 6,65 \text{ \AA}$, $b= 20,96 \text{ \AA}$ y $c= 6,5 \text{ \AA}$ y un ángulo $\beta= 99,8 \text{ \AA}$ formada por cuatro cadenas helicoidales 3_1 [Brückner y col., 1991]. La morfología lamelar de la fase α presenta una inusual ramificación, la cual es única para este tipo de sistemas resultando en lo que se denomina *cross-hatching* [Hosier y col, 2004]. Así, una ramificación con estructura α casi normal se desarrollada vía un crecimiento epitaxial sobre el plano 010 de una lamela patrón, tal como se observa en la figura 4.20. La ramificación tangencial α es explicada como una consecuencia de la deposición de una capa de hélices con la misma quiralidad que la capa anterior. Este error en el empaquetamiento es posible cuando las hélices isoquirales son inclinadas en 80° .

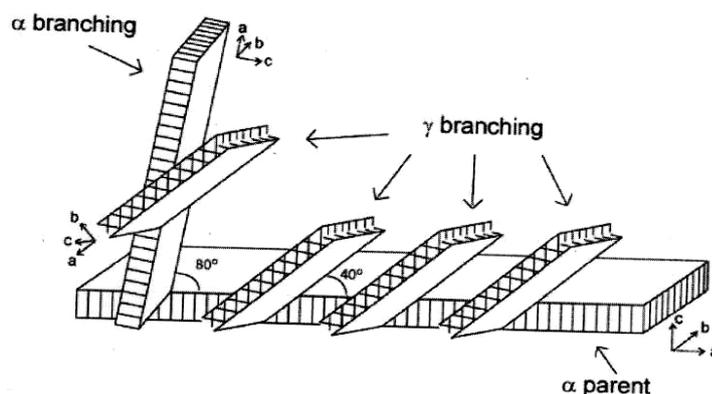


Figura 4.20. Modelo esquemático para las ramificaciones con fase α y γ utilizando un patrón de lamelas con fase α . Se muestran también los ejes cristalográficos [Hosier y col, 2004]

Por otra parte, la fase γ se caracteriza por una celda unitaria del tipo ortorrómbica, con parámetros estructurales $a= 8,54 \text{ \AA}$, $b= 9,93 \text{ \AA}$ y $c= 42,4 \text{ \AA}$, la cual no tiene precedentes para materiales poliméricos, pues posee cadenas que no son paralelas entre sí [Meille y col., 1990]. La fase γ ha sido asociada con la fase α por medio de la noción de que la deposición de una capa con la conformación equivocada lleva a una ramificación casi ortogonal en la fase α , la cual aparece con el elemento de simetría en la fase γ [Hosier y col., 2004]. Las repeticiones en la fase γ son bicapas sucesivas cada una de las cuales crece en forma helicoidal según la regla de la mano derecha e izquierda respectivamente (formando las "X" en la figura 20).

La forma más sencilla de diferenciar las fases presentes es por difracción de rayos X (Rx). La fase monoclinica del iPP (α -PP) tiene un espectro de Rx característico, el cual se muestra en la figura 4.21, en tanto que en la figura 4.22 se muestra el correspondiente espectro para la fase γ . Los valores de densidad que se encuentran en la literatura son de $0.936\text{-}0.946 \text{ g/cm}^3$ para el α -PP 100% cristalino y de $0.850\text{-}0.855 \text{ g/cm}^3$ para el iPP amorfo [Phillips, y col., 1996]. La similitud de la celda cristalina γ -PP con la del α -PP hace que ésta fase ejerza como agente nucleante del α -PP, por lo que es muy difícil obtener de forma aislada muestras de γ -PP. Los valores de densidad estimados son similares a los del α -PP.

El PP comercial presenta fase α . Sin embargo, se ha encontrado que cadenas de bajo peso molecular cristalizan en la fase γ [Morrow y col., 1968, Mezghani y col., 1995]. En el caso de PP sintetizados en condiciones normales con catalizadores metallocénicos, existe evidencia de una importante cantidad de cristales en fase γ debido al alto contenido de errores, junto con su distribución más homogénea en la cadena por regio y estéreo defectos [Bond y col., 1999, Thomann y col., 1996].

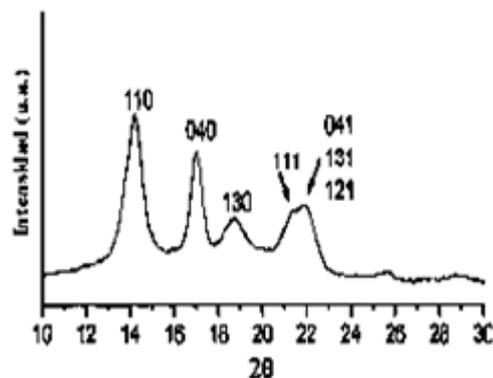


Figura 4.21. Espectro de difracción de rayos-X del α -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico [Thomann y col., 1996]

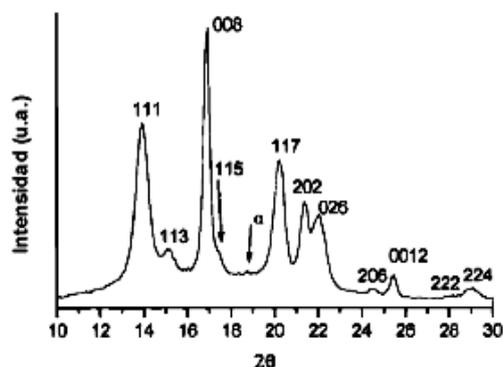


Figura 4.22. Espectro de difracción de rayos-X del γ -PP indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico [Thomann y col., 1996]

Por lo tanto, es posible concluir que defectos o errores de la cadena favorece la estructura γ por medio de la presencia de secuencias cortas de polipropilenos isotácticos, tal como sucede en el caso de la incorporación de una segunda unidad monomérica [Hosier y col., 2003]. También se ha publicado que retardando el crecimiento de la fase α se desarrolla la modificación γ [Gahleitner y col., 1999].

Cuando el polímero contiene las fases α y γ , las endotermas de DSC presentan dos máximos: el bajo asociado con la estructura γ , y el alto con la α . Cálculos de la energía de empaquetamiento sugieren una mayor estabilidad de la estructura γ por sobre la α [Ferro y col., 1992], por lo que la presencia de una temperatura de fusión más baja para la fase γ

sería producto del reducido tamaño de los segmentos que la forman y a la inclinación de la cadena en este polimorfismo (figura 4.20).

Los conceptos resumidos anteriormente permitirán entender la metodología aplicada y los resultados obtenidos en el análisis estructural de los PP bulk y PP graft para las distintas condiciones de reacción. Este análisis se lleva a cabo inicialmente midiendo los pesos moleculares por GPC, seguido de la caracterización espectroscópica por FTIR y por último la caracterización estructural a partir de datos de caracterización térmica (DSC y TGA) y de difracción de (Rx)¹. Cabe mencionar que no todas las muestras se pudieron caracterizar por todas las técnicas por limitaciones experimentales. Particularmente, en el caso del PP graft, el peso relativo de la fibra/polímero injertado es muy alto. Esto hace que la cantidad de muestra necesaria para las determinaciones calorimétricas sea muy grande y por ende excede la capacidad de las cápsulas de TGA.

4.4.1. PP bulk

La Tabla 4.2 muestra los pesos moleculares, medidos por GPC para PP bulk obtenidos con diferentes concentraciones de hidroxí- α -olefina, distintas configuraciones de fibras y en ausencia de las mismas. Cabe acotar que se incluyen datos de una polimerización con mayor porcentaje de hidroxí- α -olefina, 5%, fuera del rango de los experimentos proyectados inicialmente. Esta polimerización tuvo como objetivo analizar un punto extremo, donde se incrementasen los puntos de anclaje sobre las fibras. Sin embargo, la actividad del catalizador se vio tan disminuida por la alta concentración de la hidroxí- α -olefina que sólo se obtuvo una muy pequeña cantidad de polímero en la solución, por lo que no se caracterizó morfológicamente.

¹ Ver descripción y condiciones de las técnicas de caracterización en Anexo B

Tabla 4.2. Peso molecular promedio en número, en peso y polidispersión para distintos PP bulk

PP bulk	M _n	M _w	M _w /M _n
0%SF	5586	12487	2,31
1%SF	4973	11053	2,22
CF0,1%	4072	9007	2,22
CF1%	4805	10349	2,15
CF1,5%	5259	11222	2,13
CF5%	3050	6352	2,08
RG1%	4159	9195	2,21

En general, es evidente que se obtienen polímeros de bajo peso molecular y polidispersiones de alrededor de 2, que concuerdan con lo anteriormente descrito de bibliografía. Sin embargo hay pequeñas diferencias entre los polímeros generados en ausencia o presencia de fibras.

En los PP bulk polimerizados en ausencia de fibras, el peso molecular del copolímero formado con el 1% de hidroxí- α -olefina es menor que el del homopolímero correspondiente y su distribución es más estrecha. Sin embargo esta tendencia, que normalmente es informada en la bibliografía, no se mantiene en los PP bulk provenientes de los multifilamentos. Globalmente, la masa molar de los copolímeros es menor que la de los homopolímeros. Sin embargo, no hay una tendencia clara entre concentraciones de poliolefinas dado que el MAO en presencia de fibras actúa tanto como activador de los sitios OH como cocatalizador. Esto implica que a mayor concentración de MAO, mayor activación del catalizador. Pero a mayor cantidad de hidroxí- α -olefina menor actividad del catalizador. Si se tiene en cuenta que estos procesos son competitivos, la concentración de MAO se mantuvo cuasi constante y el área de las fibras no es siempre exactamente la

misma (alrededor de 1800 filamentos), sólo puede notarse netamente que en la concentración del 5% predomina ampliamente el envenenamiento del catalizador por parte de la poliolefina, respecto de la activación del metaloceno por parte del MAO.

La tercera observación para hacer comparando los MW de las muestras PP bulk obtenidas con el 1% de 9-decen-1-ol, sin fibras, sobre multifilamentos o sobre la RG es que a medida que aumenta la cantidad de fibras presentes en el medio, más baja el MW, lo que es esperable en función de las explicaciones anteriores.

Cabe aclarar, de todos modos que los MW de los copolímeros están calculados aproximadamente, dado que el equipo los calcula por comparación con una curva maestra como si fueran homopolímeros.

En la figura 4.23 se muestra el espectro infrarrojo del PP bulk para la condición de polimerización óptima (1% de hidroxí- α -olefina), comparado con el PP comercial y el espectro de la hidroxí- α -olefina pura (9-decen-1-ol). En el espectro de PP comercial se observa la presencia de una banda fuerte en el rango 2950 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión C-H. La banda a 1370 y 1450 cm^{-1} pertenecen a la vibración de deformación simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace C-H del CH_3 - del grupo lateral. La banda a 1460 cm^{-1} coincide con la banda de deformación del enlace C-H del CH_2 - alquilo de la cadena principal. También se observa una banda de intensidad media cerca de 1160 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-C de la cadena principal.

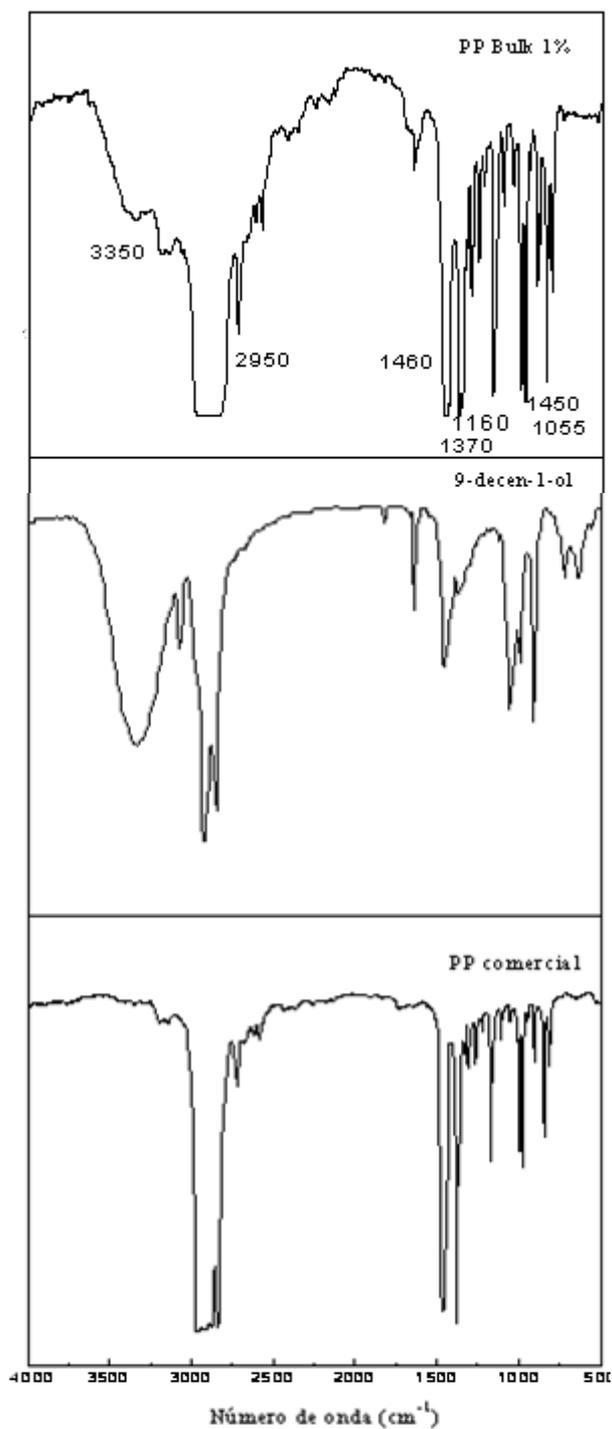


Figura 4.23. Espectro FTIR de la muestra **PP bulk1%** comparados con los espectros de PP comercial y de 9-decen-1-ol

En el espectro del 9-decen-1-ol pueden observarse las siguientes bandas características: vibraciones de tensión O-H a 3350 cm^{-1} y C-O de alcoholes primarios a 1055 cm^{-1} . En el

espectro del PP bulk puede observarse las bandas características del alcohol evidenciando la incorporación del 9-decen-1-ol al PP.

Se demuestra así entonces que, como se esperaba, que el PP bulk es un copolímero de 9-decen-1-ol y PP, de cadenas cortas y distribución relativamente angosta. Para conocer más acerca de su estructura, en la figura 4.24 se muestran los resultados del análisis térmico diferencial de los distintos PP bulk. El rango de fusión del PP se observa como un pico endotérmico.

Es importante recordar que estamos comparando un polipropileno homopolímero con un copolímero de propileno con hidroxi- α -olefina. Habitualmente, la forma γ se obtiene con bajos pesos moleculares ($M_n \approx 6000$), así como también por defectos regulares de las cadenas producidos por catálisis metalocénica. Estos PPs isotácticos que cristalizan en estructura γ se los llama “PPs anisotácticos” [Chien, 1991]. Los homopolímeros PP producidos por catalizadores metalocénicos del grupo del $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ se caracterizan por dar temperaturas de fusión bajas y amplias [Ewen 1990; Rieger y col., 1990].

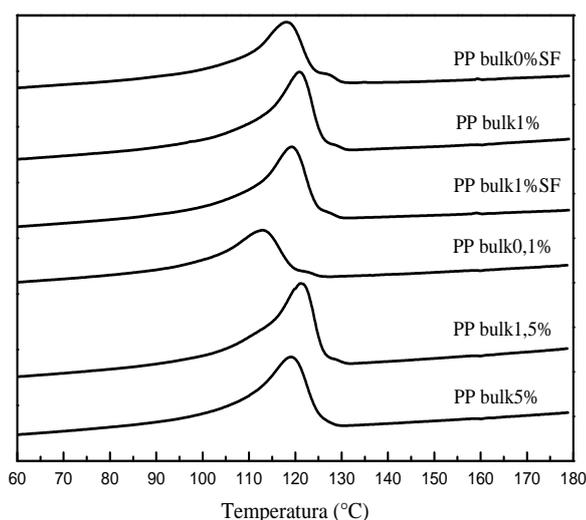


Figura 4.24. Termogramas con igual historia térmica previa de los PP bulk obtenidos a partir de la copolimerización de las cintas con y sin agregado de hidroxi- α -olefina

Puede observarse, además, que el aumento del contenido de 9-decen-1-ol no produjo un cambio apreciable en las características analizadas, lo que se corresponde con el MW similar obtenido. La Tabla 4.3 muestra las temperaturas y el calor de fusión específico para las diferentes condiciones de reacción.

Tabla 4.3. Resultados de DSC del PP bulk con diferentes contenidos de hidroxí- α -olefina

PP bulk	T _f [°C]	T _c [°C]	ΔH [J/g]
0%SF	117,98	86,60	47,65
1%SF	119,15	87,70	58,31
CF0,1%	113,31	81,11	39,09
CF1%	120,98	90,44	55,26
CF1,5%	121,32	91,42	57,13
CF5%	119,15	86,36	56,06

A partir de los termogramas de enfriamiento correspondientes se determinó la temperatura de cristalización (T_c) de los PP bulk obtenidos con los diferentes porcentajes de hidroxí- α -olefina. El enfriamiento se llevo a cabo a 10°C/min y la T_c se determinó como el máximo del pico exotérmico (figura 4.25).

Los termogramas que se presentan en la figuras 4.24 y 4.25 muestran que las muestras PP bulk 1% SF y PP bulk 1; 1,5 y 5 % presentan una T_c y una T_f más alta que el PP bulk 0%SF y PP bulk0,1%. Esto podría atribuirse a que en sistemas heterogéneos el agregado de alcohol actuaría como un nucleante externo [Utracki, 2002] y condice con las formas macroscópicas observadas en las micrografías 4.18a y 4.18b.

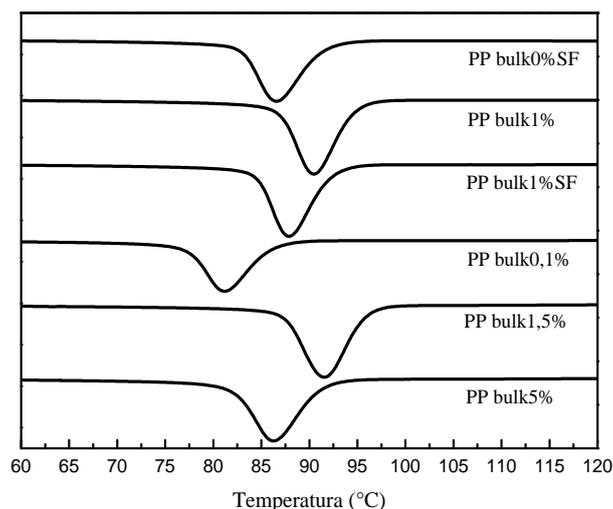


Figura 4.25. Termogramas correspondientes al enfriamiento del PP bulk con y sin agregado de hidroxí- α -olefina

Un dato complementario y confirmatorio de que el PP bulk es un copolímero viene dado por la temperatura de degradación del mismo en ausencia de oxígeno. La figura 4.26 muestra las curvas de TGA para el PP bulk 1% y un PP comercial puro. El PP comercial comienza a degradarse a una temperatura aproximada de 375°C. La curva indica que el PP bulk 1% se degrada a temperatura menor que el PP comercial. Esto podría atribuirse a que la descomposición de las cadenas hidrocarbonadas, se vería favorecida por la descomposición de las cadenas laterales con OH terminal provenientes de la hidroxí- α -olefina.

En el termograma correspondiente al PP bulk se observa, además, una pérdida de peso inicial a temperatura menor a 75°C de aproximadamente 5% correspondiente al alcohol utilizado para precipitar al polímero en el reactor y luego a partir de 340 °C el PP se comienza a degradar a una velocidad elevada.

Para saber qué tipo de fases cristalinas están presentes, los espectros Rx de los PP bulk0%SF, PP bulk1%SF y PP bulk1% se presentan en la figura 4.27. A los fines comparativos, las muestras sobre las que se efectuó la difracción tienen todas la misma historia térmica.

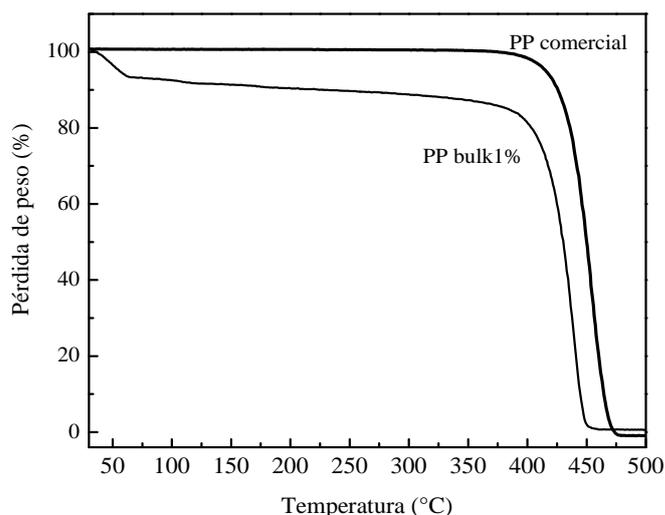


Figura 4.26. Termogramas de TGA del **PP bulk1%** y **PP comercial**

Para ello, las muestras fueron sometidas a un calentamiento de 30 a 180 °C a 10°C/min para borrar la historia térmica previa y enfriadas hasta temperatura ambiente con la misma velocidad. El difractograma presenta los cinco picos característicos de la fase γ del iPP correspondientes a $2\theta = 14,1^\circ$; $16,9^\circ$; $20,2^\circ$; $21,1^\circ$ y $21,9^\circ$. También presenta un pico de difracción a $2\theta = 18,6^\circ$ que corresponde a la fase α .

La forma más sencilla de diferenciar entre las fases cristalinas γ y α viene dada principalmente porque la fase γ contiene el plano (117), que se manifiesta como un pico característico en $2\theta = 20,2^\circ$, en el difractograma, en tanto que la fase α contiene al plano (130), que difracta en $2\theta = 18,6^\circ$ [De Rosa y col., 2004]. Jones y col., 1964 mostraron que la proporción de las 2 fases puede ser deducida a partir de la relación de las alturas de estos dos picos. La Tabla 4.4 muestra las intensidades relativas porcentuales de los picos correspondientes a la fase γ y a la fase α respecto de los picos anteriormente discutidos.

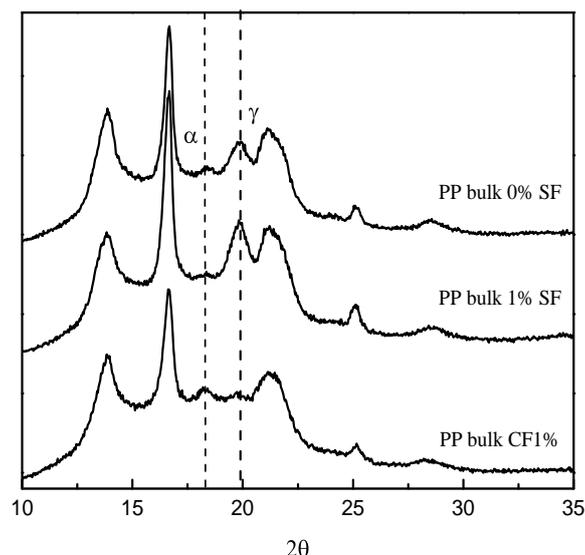


Figura 4.27. Espectros de difracción de Rayos X a temperatura ambiente de las muestras a) **PP bulk0%SF**, b) **PP bulk1%SF** y c) **PP bulkCF1%**

Tabla 4.4. Intensidades relativas porcentuales de los picos $2\theta = 20,2^\circ$ (fase γ) y el $2\theta = 18,6^\circ$ correspondiente a la forma α de las muestras **PP bulk0%SF**, **PP bulk1%SF** y **PP bulk1%**

PP bulk	Intensidad relativa (%) fase γ ($2\theta = 20,2^\circ$)	Intensidad relativa (%) fase α ($2\theta = 18,6^\circ$)
0% SF	40,9	27,6
1%SF	46,4	No detectado
CF1%	35,3	34,3

Si se comparan la muestras **PP bulk0%SF** y **PP bulk1%SF** puede observarse una correlación con lo anteriormente discutido. En la muestra **PP bulk 1%SF** no se detecta fase α y aumenta la fase γ . Esto podría ser atribuido al agregado de hidroxí- α -olefina lo cual generaría mayor cantidad de defectos regulares de las cadenas. Si se comparan los valores obtenidos para las muestras con el mismo % de hidroxí- α -olefina, con y sin agregado de fibras la fase α está incrementada, lo que se podría ser explicado teniendo en cuenta que gran parte del 9-decen-1-ol agregado se consume en la superficie de las fibras, por lo tanto

el porcentaje efectivo de hidroxialifina en la solución es menor, lo que conduciría a generar un PP bulk con menor “cantidad de errores” e incremento de la fase α .

4.4.2. PP graft

En la figura 4.28 se muestran los termogramas de DSC de los PP graft sobre las fibras con diferentes porcentajes de hidroxialifina y se los compara con el correspondiente de las fibras sin polimerizar.

Las temperaturas bajas de fusión (110-122°C) se deben a la forma γ del PP típica de polimerización metalocénica. Por análisis termogravimétrico (TGA) se corroboró el injerto de PP sobre las fibras tratadas y extraídas con la condición óptima: 1% de 9-decen-1-ol. El termograma obtenido permite evaluar los cambios de masa que se producen a diferentes temperaturas indicando las transformaciones que tienen lugar a cada momento. La figura 4.29 muestra la pérdida de peso en función de la temperatura. Puede observarse la degradación del PP a partir de 375°C.

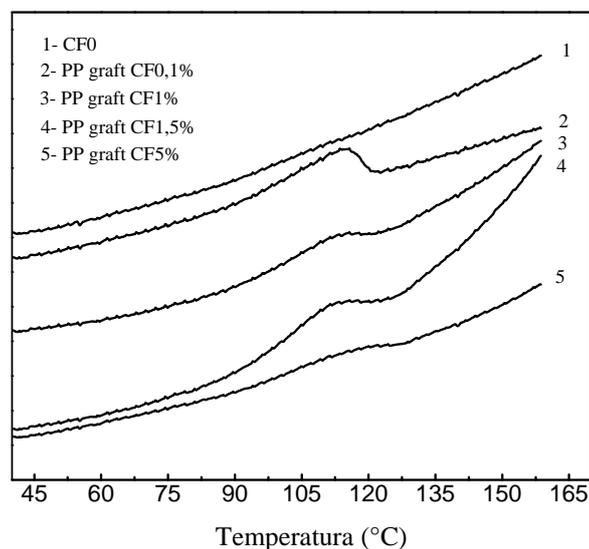


Figura 4.28. Curvas de fusión del polímero injertado sobre las fibras de vidrio con distinto porcentaje de hidroxialifina comparado con el termograma de la fibra pura en el mismo rango de temperaturas

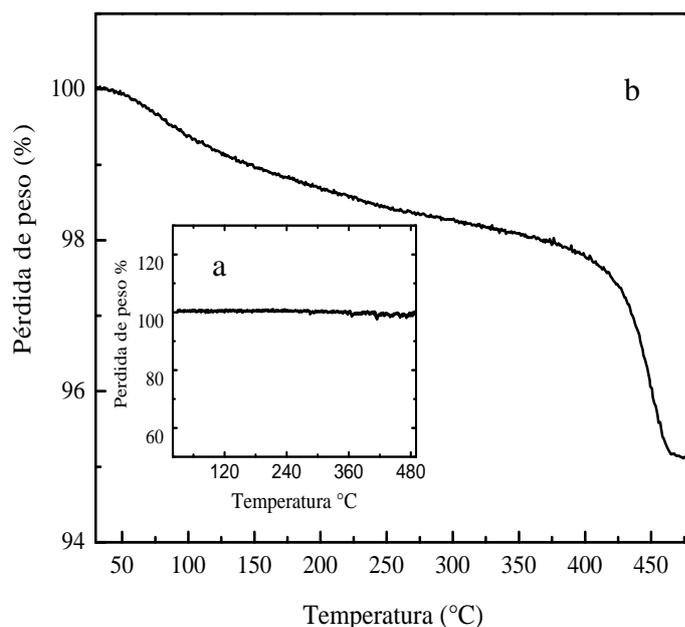


Figura 4.29. Termogramas de TGA para la muestra a) CF0 b) PP graftCF1%

4.5. ESTUDIO CUALITATIVO DEL CAMBIO DE ENERGÍA (O ACTIVIDAD SUPERFICIAL) POR ACCIÓN DEL MATERIAL ADHERIDO

Esta técnica empírica permite evaluar en forma cualitativa si las fibras que han recibido algún tipo de tratamiento han cambiado sus características superficiales. Las fibras de vidrio son hidrofílicas debido a que los grupos oxidrilos forman enlaces de hidrógeno con el agua. Cuando son copolimerizadas con propileno, esta hidrofiliidad debería desaparecer. La técnica consiste en sumergir a las fibras en una mezcla de dos líquidos de diferente polaridad. En este ensayo se empleó una mezcla al 50% v/v de hexano/agua. Estos dos líquidos son inmiscibles y el hexano ocupa la parte superior debido a que es menos denso que el agua, como se muestra en la Tabla 4.5. Los resultados cuando se realiza el experimento en paralelo con las fibras polimerizadas y no polimerizadas, son diametralmente distintos, tal como puede observarse en la figura 4.30. Las fibras no polimerizadas, con OH superficiales, como era esperable se ubican en el fondo del

recipiente, porque su densidad es 2,5 veces más grande que la del agua y por lo tanto caen por su propio peso.

Sin embargo, las fibras copolimerizadas con propileno permanecen en la interfase entre ambos líquidos, dado que el “recubrimiento” es más compatible con la fase orgánica, de menor polaridad. Es claro que las fuerzas de atracción de la fase orgánica vencen a la fuerza de gravedad, poniendo de manifiesto que la energía superficial de las mismas cambió radicalmente y el carácter inicialmente hidrofílico es totalmente hidrofóbico. Esta sencilla prueba, de carácter cualitativo da un importante indicio de la modificación masiva conseguida sobre las fibras.

Tabla 4.5. Datos de densidad a 20 °C

	Densidad a 20°C (g/cm ³)
Fibra E	2,53
Hexano	0,675
Agua	1

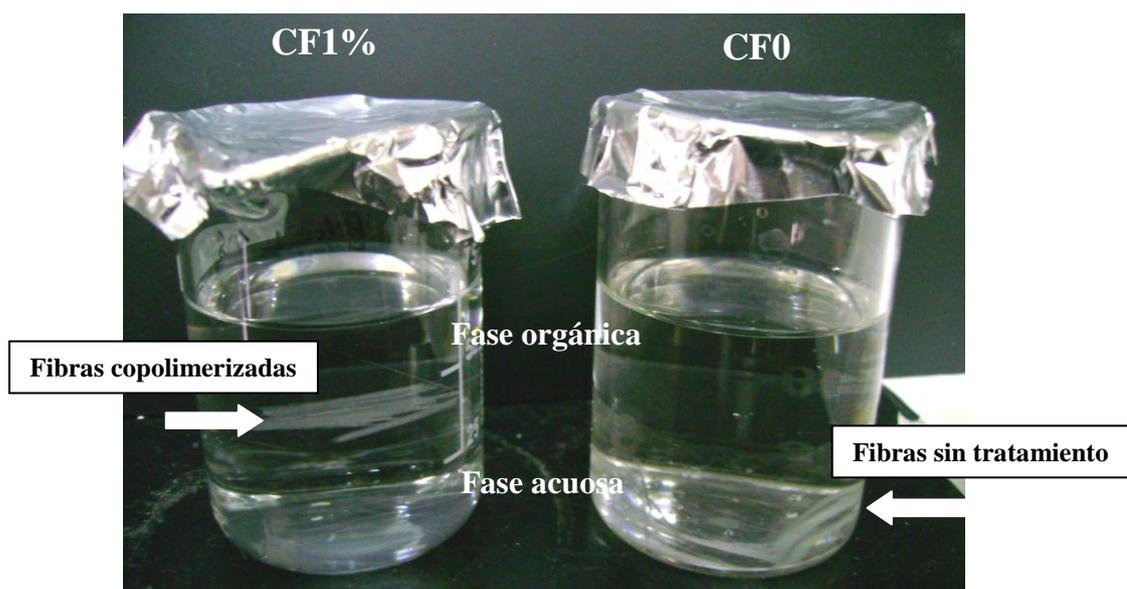


Figura 4.30. Fotografía del ensayo de hidrofobicidad

4.6. CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados presentados y discutidos en este capítulo pueden resumirse como:

- Se logró copolimerizar propileno sobre las fibras con todas las concentraciones de hidroxí- α -olefina utilizadas en el rango propuesto.
- El injerto directo de polipropileno sobre el vidrio se probó por tres técnicas independientes, a partir de muestras dónde se aseguró que no queda polímero físicamente adherido. Las técnicas fueron SEM/EDX, DSC y TGA.
- La “cobertura integral” del recubrimiento de polipropileno, químicamente unido al vidrio, fue comprobada cualitativamente por análisis de cambios en la hidrofiliidad de la muestra.
- La condición óptima de copolimerización respecto de la obtención de una distribución homogénea de polímero injertado sobre la fibra con un largo adecuado para mejorar entrelazamientos físicos, se consiguió utilizando un 1% de hidroxí- α -olefina.
- Esta condición, además coincide con la de mayor rendimiento de reacción, verificado independientemente por la cantidad de polímero en solución obtenido.
- Con la concentración óptima se copolimerizó sobre redes de fibras de vidrio, obteniéndose resultados análogos.
- Los copolímeros obtenidos en solución y unidos al vidrio fueron caracterizados estructuralmente y los resultados obtenidos fueron correlacionados entres sí.

CAPITULO 5

ANÁLISIS DE ADHESIÓN

5.1. Introducción	133
5.2. Test de fragmentación. Análisis teórico	136
5.3. Resistencia mecánica de las fibras	137
5.4. Evaluación de la adhesión fibra-matriz	141
5.5. Caracterización morfológica de la interfase	146
5.6. Conclusiones parciales	150

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE ADHESION

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de las medidas de adhesión sobre microcompuestos tipo sándwich PP/FV/PP. Se evalúa la resistencia interfacial mediante el test de fragmentación simple. La morfología superficial de las muestras fracturadas criogénicamente se analiza por microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos indican que la técnica de copolimerización directa sobre las fibras de vidrio incrementa notablemente la adhesión interfacial de los materiales compuestos PP/FV.

5.1. INTRODUCCIÓN

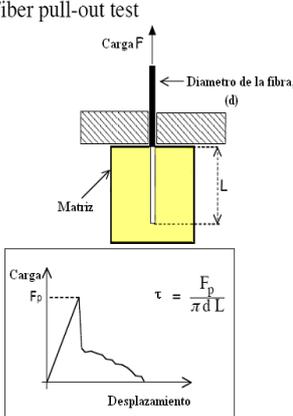
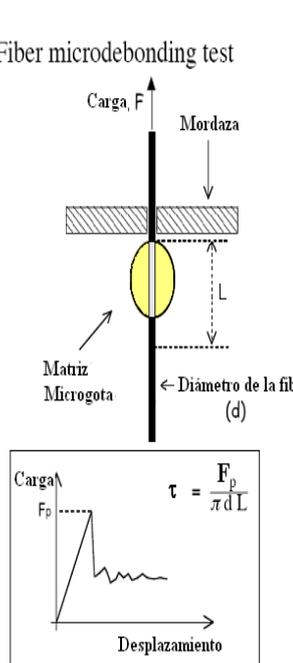
Se han propuesto distintas definiciones para la adhesión. Sin embargo, no todas son aceptadas o completamente satisfactorias. En esta Tesis la adhesión se define como el estado en el cual dos cuerpos diferentes se mantienen juntos por un contacto interfacial íntimo, de manera que la fuerza mecánica o trabajo pueda ser transferido a través de la interfase. La fuerza interfacial mantiene las fases juntas y puede aumentarse por fuerzas de Van der Waals, enlaces químicos o atracción electrostática. Cuando una estructura adherida se quiebra bajo una tensión aplicada, se dice que tiene una "baja adhesión". Tal uso puede ser engañoso, ya que la fractura puede haber ocurrido cerca de la interface en lugar de a lo largo de ella. [Wu, 1982].

Históricamente se utilizan dos metodologías generales para medir la adhesión interfacial [Herrera-Franco, 1992; Narkis, 1988; Kim, 1998], basados en:

- **Ensayos indirectos:** son aquellos aplicados a materiales compuestos reales. Analizan el comportamiento colectivo de las fibras en una matriz. La resistencia a través de la interfase se interpreta mediante un modelo simplista. Presentan la ventaja de ser métodos rápidos pero tienen como desventaja que los resultados que se obtienen son dudosos. Los métodos

indirectos son: *Tensile test* (ASTM D 3518), *Rail shear test* (ASTM D 4255), *In-plane lap-shear test* (ASTM D 3518), *Transverse tensile test* (ASTM D 3039), *Short beam interlaminar shear test* (ASTM D 2344). Ensayos de delaminación: *Mode I Interlaminar fracture toughness Double Cantilever Beam* (ASTM D 5528) y *Mode II Interlaminar fracture toughness*.

- **Ensayos directos:** se aplican sobre microcompuestos. Estudian el comportamiento de la interfase de las fibras individuales en una matriz, dando información fundamental y más precisa que los ensayos indirectos. Como desventaja presentan mayor variabilidad dentro y entre técnicas. Los ensayos directos se describen en la figura 5.1:

<p><u>Fiber pull-out test</u> [Broutman; 1969; Penn, 1989]: consiste en embeber un extremo de la fibra en el polímero, sujetando y sometiendo el extremo libre a tensión hasta que se desprenda de la resina. La figura lateral, muestra el diagrama esquemático de este ensayo y de la forma de medir la adhesión</p>	<p>Fiber pull-out test</p>  <p>Carga F ← Diámetro de la fibra, (d) Matriz L Carga F_p Desplazamiento $\tau = \frac{F_p}{\pi d L}$</p>
<p><u>Fiber microdebonding test</u> [Chua, 1985; Miller, 1987; Gaur, 1989; Wagner, 1993]: Este ensayo es una variante del pull out test para fibras de dimensiones micrométricas. La fibra se embebe en una gota de resina se corta en dirección normal y se pule metalográficamente. La muestra se somete a una carga creciente hasta que se detecte la falla interfacial registrándose con un microscopio óptico posterior a cada incremento de carga. El valor de la carga, cuando se produce la falla, se relaciona con la tensión interfacial y se predice utilizando análisis de elementos finitos.</p>	<p>Fiber microdebonding test</p>  <p>Carga F Mordaza Matriz Microgota ← Diámetro de la fibra (d) L Carga F_p Desplazamiento $\tau = \frac{F_p}{\pi d L}$</p>

<p><u>Microindentation test</u> [Mandell, 1986; Desaenger, 1993; Kalinka, 1997]: El ensayo consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la figura. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente. En particular, para cargas de entre 15gr y 2 Kg el ensayo es conocido como ensayo de microindentación en el cual el área de contacto proyectada se mide después de retirado el indentador, así la dureza se calculará como</p> $H = 2 \frac{P_{max}}{d^2}$	<p>Microindentation test</p> <p>$t < 3 \div 4 d$</p> $ISS = \frac{F_p}{\pi d t}$ <p>Indentador</p> <p>Huellas</p> <p>Grietas</p>
<p><u>Fiber fragmentation test</u> [Pegoretti, 2000; Kelly, 1965; Fraser, 1975; DiBenedetto, 1991; Feillard, 1994]: El ensayo consiste en una probeta de una fibra única, rodeada de matriz y cargada en la dirección de la fibra. Tal como se muestra en la figura, dado que la matriz admite mayor deformación que la fibra, al alcanzar un determinado nivel de carga, esta última empieza a fragmentarse. Cuanto más pequeños son los fragmentos mayor es la resistencia interfacial, por lo cual, si el ensayo se produce de forma correcta, aparecen grietas que nacen de los puntos de rotura de la fibra y crecen por la interfase.</p>	<p>Fiber fragmentation test</p> <p>Carga</p> <p>Matriz</p> <p>Fibra</p> <p>Carga</p> <p>Carga</p> <p>Carga</p> <p>L_s</p>

Figura 5.1. Métodos directos para medir adhesión interfacial

Este último ensayo es el más utilizado debido básicamente a su sencillez operativa y a sus bajos errores experimentales. Por esa razón fue seleccionado en esta Tesis para medir la adhesión.

5.2. TEST DE FRAGMENTACIÓN. ANÁLISIS TEÓRICO

La resistencia interfacial (*ISS*) es el resultado del equilibrio estático entre la fuerza de tensión actuante sobre la fibra y la fuerza de corte transferida a través de la interfase de la matriz a la fibra [Fraser, 1975; Paiva, 2000]. De acuerdo a la aproximación de Kelly–Tyson, 1965, este valor se define como:

$$ISS = \frac{\bar{\sigma}_{fb(Lc)}d}{2Lc} \quad (5.1)$$

donde $\bar{\sigma}_{fb(Lc)}$ es la resistencia promedio de la fibra a la longitud crítica, Lc y d es el diámetro de la fibra.

El valor de longitud crítica del fragmento se determina a partir de la longitud promedio de saturación (L_s), asumiendo que la distribución de longitudes de los fragmentos de las fibras al final del proceso de fractura es cuasi-simétrico:

$$Lc = \frac{4}{3}L_s \quad (5.2)$$

De la ecuación (5.1) es claro que para calcular la *ISS* es necesario conocer la dependencia de la resistencia de las fibras con su longitud. Esta relación se determina experimentalmente a partir de múltiples ensayos de tensión sobre fibras de una longitud determinada y los datos se ajustan con la distribución estadística de Weibull, 1951. De acuerdo a la aproximación de “segmento débil” (weakest link), se asume que una fibra de longitud L está formada por N segmentos independientes, de longitud arbitraria, L_0 , y que cada segmento falla o resiste a un dado nivel de tensión independientemente de la

influencia de los segmentos vecinos. La distribución de las resistencias de cada segmento puede ser descrita por una distribución estadística simple, de dos parámetros como la de Weibull, cuya fórmula para la distribución estadística acumulativa es:

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-L\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (5.3)$$

dónde m es el parámetro de forma y σ_0 es el parámetro de escala, que son estimados a partir de ajustar con la distribución de probabilidad de fallas $F(\sigma)$, los datos de resistencia de las fibras obtenidos a una determinada longitud. La resistencia a la tracción promedio $\overline{\sigma}_{fb}(L)$ para cualquier longitud de fibras, se calcula como:

$$\overline{\sigma}_{fb}(L) = \sigma_0 \left(\frac{L}{L_0}\right)^{-\frac{1}{m}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad (5.4)$$

donde Γ es la función gama. Este finalmente es el valor que permite obtener la *ISS* a partir de la Ec. 5.1.

5.3. RESISTENCIA MECÁNICA DE LAS FIBRAS

La resistencia mecánica de las fibras se midió sobre las muestras de partida, sin tratar y sobre las fibras sólo tratadas con MAO. Cabe destacar que el estudio de estas últimas tiene por objetivo analizar si el ataque con MAO al vidrio introduce algún cambio en la resistencia de las fibras. Estos cambios podrían provenir de un posible alisado, de inclusión de microgrietas, de endurecimiento superficial, etc. Es importante destacar que se llevó a cabo una observación previa por SEM/EDX de las fibras atacadas sólo con MAO y los resultados se muestran en la figura 5.2.

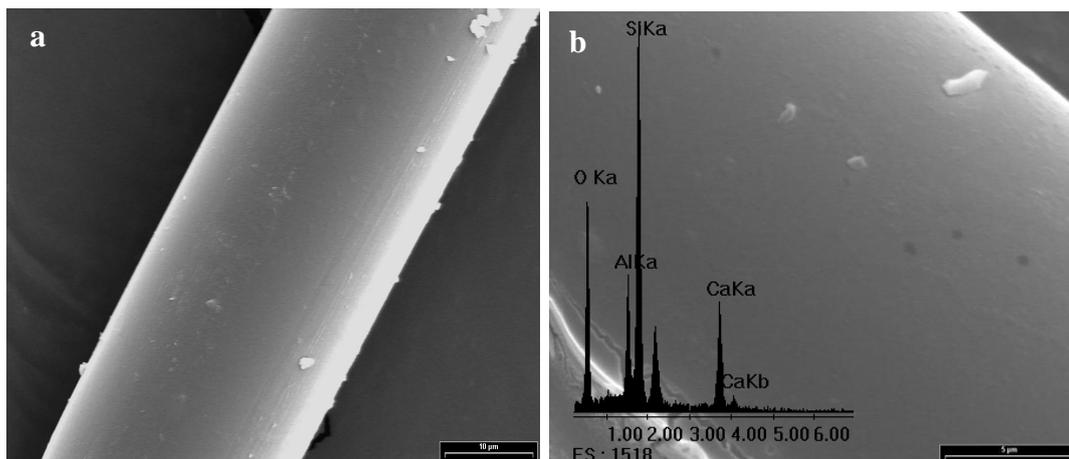


Figura 5.2. Micrografías SEM de la muestra MFMAO y su correspondiente espectro EDX, a) 2000x y b) 6000x

En ella puede observarse, en principio, una superficie muy lisa con brillo metálico debido a la capa de óxido de aluminio que se forma. Su aspecto, en general no difiere del de las fibras de partida MF0 (Cap. 4, figura 4.5). No se observan microgrietas, sin embargo la conclusión final sobre su presencia será dada por la medida de las propiedades mecánicas de las fibras. A su vez, el espectro EDX muestra que el tratamiento con MAO no introduce grandes cambios en la composición superficial de las fibras con respecto a MF0. No aparece el pico de C, la relación Al/Si se mantiene. Sólo se incrementa el pico de O, lo que es esperable dado que se formó el óxido.

Las fibras se caracterizaron mecánicamente a partir de ensayos de tracción, según la norma ASTM 1557. Las medidas se llevaron a cabo en una máquina de ensayos Instron 4502 equipada con una celda de 10 N de carga. Se midieron 35 muestras de 25 mm de longitud cada tipo de fibras, sin tratar y tratadas sólo con MAO, a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. El diámetro de las fibras se midió en un microscopio óptico. Debido al pequeño diámetro que presentan, las medidas mecánicas no son directas y se debe adaptar el sistema. Para tal fin, las fibras se alinean y se fijan individualmente con adhesivo sobre

un marco de papel con orificios rectangulares iguales a la longitud tomada para el ensayo de las muestras, como se muestra en la figura 5.3. El marco de papel se sujeta en uno de los extremos con una mordaza fija y el otro extremo se sujeta a una mordaza móvil que se desplaza a velocidad constante. La mordaza fija está conectada a una celda de carga que registra la fuerza aplicada mientras el filamento se va tensando hasta que se fractura. La velocidad de ensayo fue fijada para que se produzca un estiramiento de un 10% de la longitud inicial de la muestra a ensayar en un minuto; considerando que la longitud de rotura es inferior al 8 %. El equipo adquiere los datos de fuerza/tiempo en línea y los traduce en tensión–deformación.

Las propiedades mecánicas promedio de las fibras y sus diámetros se resumen en la Tabla 5.1 en donde se puede apreciar que las fibras, en principio, no sufren variaciones, dado que los cambios en las propiedades mecánicas están dentro del margen de error de las mediciones.

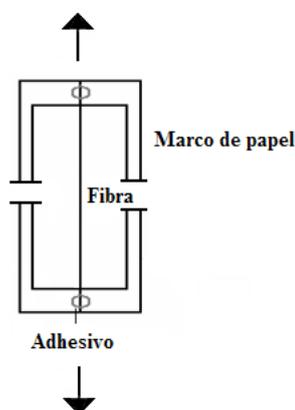


Figura 5.3. Dispositivo para medir las propiedades mecánicas de las fibras

Tabla 5.1. Parámetros mecánicos para la fibra de vidrio E y PP comercial

	Diámetro [μm]	Módulo de Young E [GPa]	Resistencia a rotura (σ_b) [MPa]	Deformación a rotura ε [%]
FV	$26,8 \pm 1,8$	$46,11 \pm 5,7$	1688 ± 206	$3,02 \pm 0,29$
FVMAO	$25,1 \pm 1,0$	$48,71 \pm 4,2$	1516 ± 163	$2,94 \pm 0,42$

Por otra parte, los datos de resistencia fueron tratados estadísticamente siguiendo la distribución de Weibull (Ec. 5.3) y los resultados se muestran en la figura 5.4. En ella es claro que el tratamiento con MAO varía muy poco la resistencia mecánica a la tracción de las fibras, tal como se muestra en la Tabla 5.2, donde el parámetro de escala σ_0 es levemente menor para las fibras tratadas con MAO. Al mismo tiempo, un leve incremento en el parámetro de forma de Weibull, m , explica una distribución de valores de tensión más estrecha en las fibras tratadas alrededor de un valor promedio.

Estos resultados se condicen con el análisis morfológico comparativo de la superficie de las fibras tratadas con MAO y no tratadas, donde no se aprecian grandes diferencias.

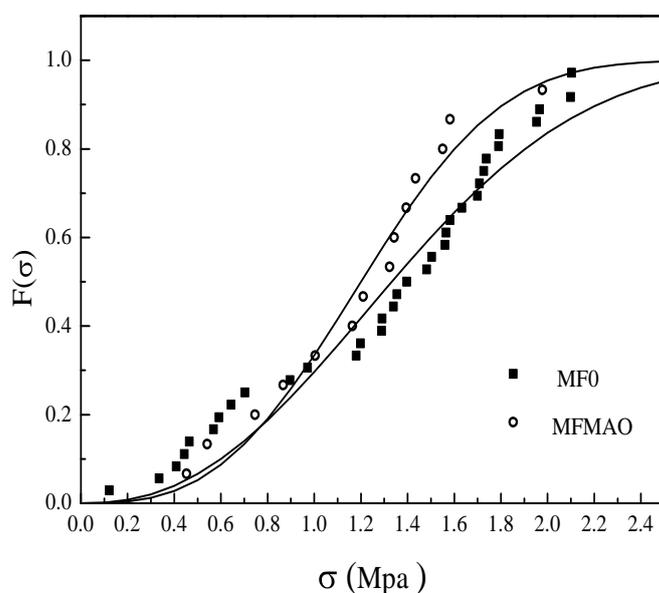


Figura 5.4. Curva para la obtención de los parámetros σ_0 y m

Tabla 5.2. Parámetros de Weibull para una longitud de referencia de 25 mm

	Parámetro de escala, σ_0 [MPa]	Parámetro de forma, m	χ^2	R
MF0	1556	2,36	0,122	0,976
MFMAO	1361	2,92	0,029	0,986

5.4. EVALUACIÓN DE LA ADHESIÓN FIBRA-MATRIZ

El estudio de adhesión se llevó a cabo sobre microcompuestos preparados con monofilamentos de fibra de vidrio. Un microcompuesto es un sistema modelo de una fibra embebida en una matriz determinada. Los microcompuestos se prepararon con fibras sin polimerizar, tratadas sólo con MAO y polimerizadas con distintas concentraciones de hidroxí- α -olefina, 1; 1,5 y 2%.

Como matriz de los microcompuestos se utilizó un film comercial de un copolímero propileno-etileno (Moplen RP348T, Basell) provisto por el Lavorazioni Materie Plastiche (Vicenza, Italia). El copolímero tiene un contenido de etileno menor al 4%. El espesor nominal de la película es de 78 μm . El peso molecular del mismo, medido por GPC, es $M_w = 198928$ g/mol y su polidispersión 2,71.

Los microcompuestos se prepararon alineando las fibras perfectamente entre dos films. La muestra se coloca en una estufa a 165°C entre dos placas de acero inoxidable bajo una pesa de 5 kg durante 20 minutos. Transcurrido el tiempo, son enfriados en forma paulatina de manera de que se mantenga la linealidad de las fibras. Las muestras a medir se cortan con la forma y dimensiones que se presentan en la figura 5.5.

La medición de la adhesión sobre los microcompuestos se llevó a cabo utilizando el sistema que ilustra la figura 5.6. El mismo consiste en un sistema de celdas de carga para medir tensión (Minimat, by Polymer Laboratories), equipado con una cámara termostática, situada bajo un microscopio óptico (Wild M3Z by Leica) que permite tomar fotografías. Todas las muestras fueron sometidas a una deformación del 10% de manera de asegurar la saturación del proceso de fragmentación. Para cada condición experimental se midieron siete muestras. La velocidad del ensayo fue de 0,5 mm/min. La longitud promedio de las fibras, L_s , fue medida por medio de un sistema analizador de imágenes, y, según lo

propuesto por Ohsawa y col., 1978, la longitud crítica de la fibra L_c , fue considerada igual a $(4/3) L_s$.

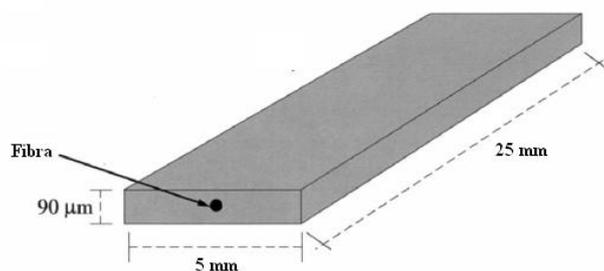


Figura 5.5. Forma y dimensiones de las probetas de microcompuestos para el ensayo de fragmentación

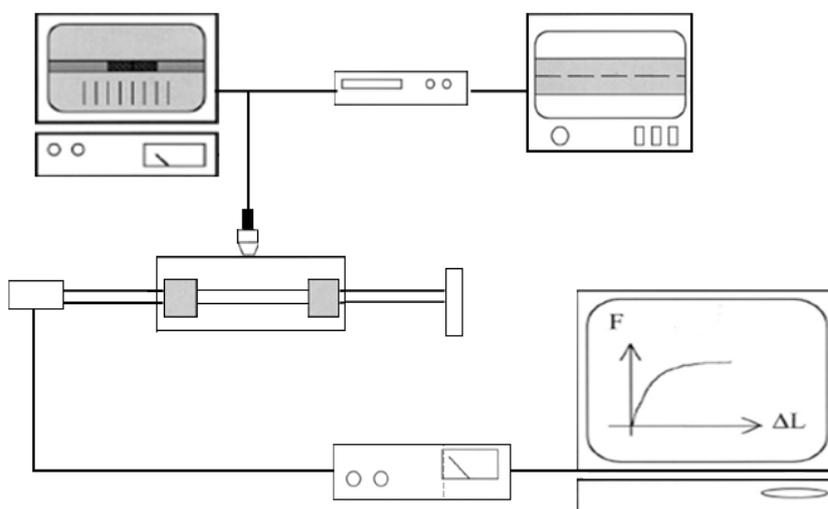


Figura 5.6. Conjunto de equipos utilizados en el test de fragmentación

Cabe destacar que las microfotografías que se obtienen de este ensayo, no sólo se utilizan para medir la longitud crítica de las fibras, sino que dan un primer indicio acerca de la calidad de la adhesión fibra-matriz. La figura 5.7 muestra la apariencia de los microcompuestos después del test de fragmentación para las muestras preparadas con las fibras sin polimerizar y con las fibras polimerizadas en la condición óptima (1 % hidroxialfa-olefina). Estas fotografías, tomadas con el microscopio óptico del equipo, indican que para las fibras no tratadas, los segmentos son largos, el espacio remanente entre segmentos tiene

una forma “cilíndrica” y la fisura parece no haberse propagado a la matriz (figura 5.7a). Por otra parte, en el caso de los microcompuestos con fibras copolimerizadas, los segmentos son notablemente más cortos y el espacio segmento-segmento tiene una forma diferente, similar a la de un doble cono truncado cuyos vértices parten desde los extremos de los segmentos de fibras. Además la fisura se propaga ampliamente en la matriz (figura 5.7b).

En la literatura se reportan, tres modos de falla posibles a partir de los tests de fragmentación. La falla por “debonding” o despegado, donde la fisura se propaga paralelamente a la interfase; típico caso de una muy mala adhesión con baja resistencia interfacial. Si la resistencia es mayor, la fisura puede propagarse a la matriz antes de que la fibra se despegue de la misma. Este comportamiento se manifiesta en forma de disco perpendicular a la ruptura de la fibra y es típico de resistencias interfaciales medias. El tercer caso, cuando la adhesión es muy buena, lo que se observa es una fractura de tipo cónica con vértice en ambos extremos de fibras rotas.

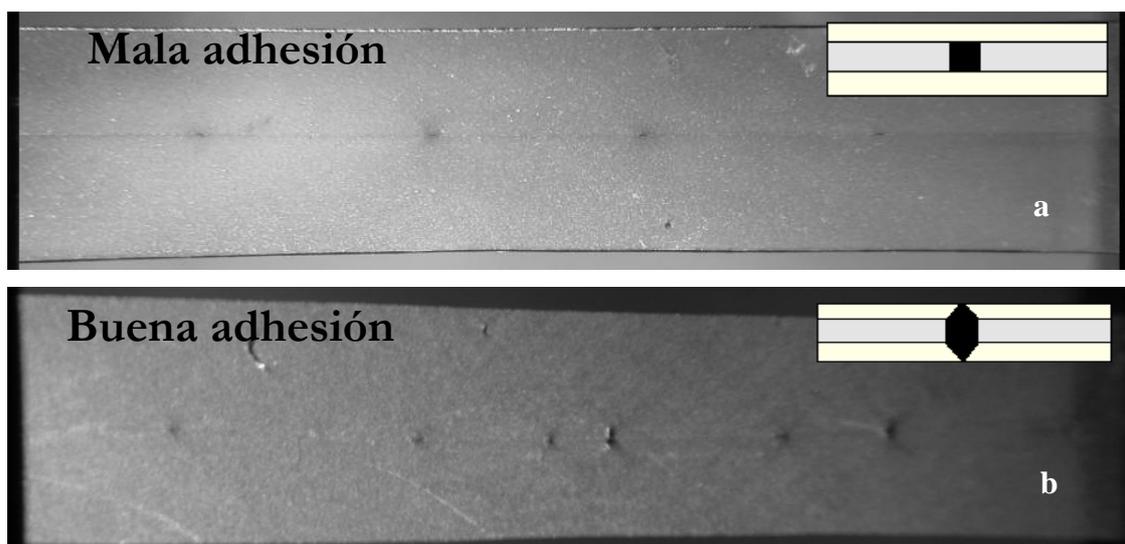


Figura 5.7. Micrografías de las muestras sometidas al test de fragmentación a) **PP/MF0/PP** b) **PP/MF1%/PP**

Cabe destacar que los comportamientos intermedios entre los descriptos, se presentan como combinaciones de estos patrones de fractura [Pegoretti y col. 1996]. La figura 5.8 muestra esquemáticamente estos modelos de comportamiento. Claramente, los resultados obtenidos y mostrados en la figura 5.7 se enmarcan en dos casos extremos. La no adherencia parece ser el mecanismo de falla dominante en el caso de los microcompuestos MF0 poniendo de manifiesto una mala adhesión interfacial y por el contrario, las muestras polimerizadas sufren una ruptura de la matriz del tipo cónico-radial desde la interfase de la fibra, indicando una notable mejora en la adhesión. Este último comportamiento sugiere que la resistencia interfacial entre la fibra y el PP es más estable que los entrelazamientos físicos (entanglements) entre moléculas de PP y la fractura ocurre en la región de macromoléculas alrededor de las fibras, más que en la interfase, como se esquematiza en la figura 5.9.

Las observaciones anteriores están en total concordancia con las medidas de L_c y de la resistencia interfacial (ISS) utilizando los parámetros de Weibull medidos (Tabla 5.2). A partir de la figura 5.7 puede observarse que el número de fragmentos aumenta con el incremento de la adhesión resultando L_c más cortas, como se observa en la Tabla 5.3. En la misma, se muestra los valores de resistencia interfacial calculados a partir de la Ec. 5.1.

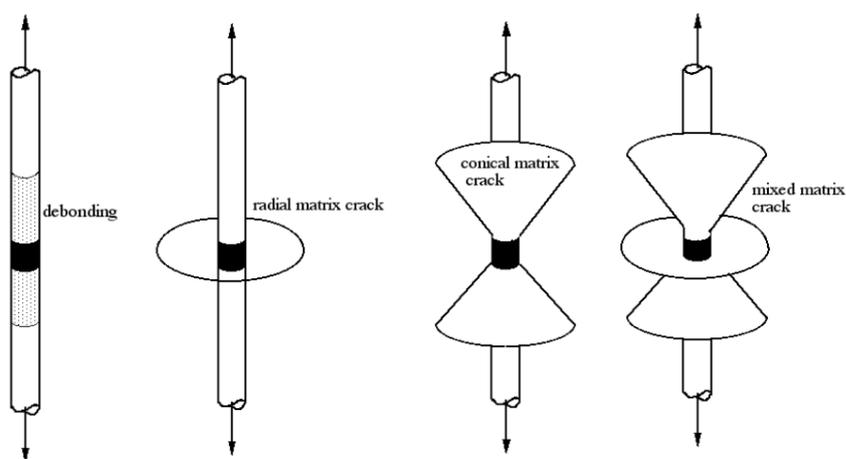


Figura 5.8. Modelo de fractura propuesto para el test de fragmentación simple. [Pegoretti, 1996]

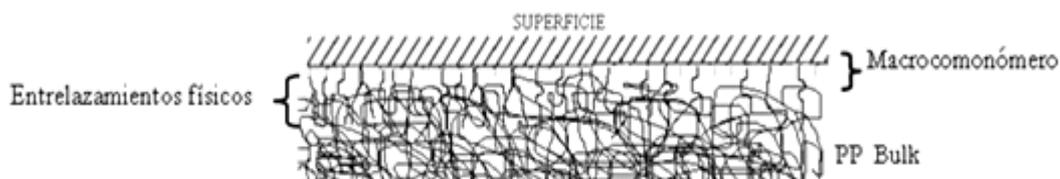


Figura 5.9. Esquema de la ruptura

Tabla 5.3. Resultados de las medidas de adhesión interfacial

Muestra	Longitud crítica promedio de la fibra, L_c [mm]	Resistencia Interfacial ISS [MPa]
PP/MF0/PP	$8,43 \pm 1,85$	$3,5 \pm 0,8$
PP/MF1%/PP	$4,10 \pm 0,64$	$7,4 \pm 1,1$
PP/MF1,5%/PP	$4,94 \pm 1,19$	$5,8 \pm 1,4$
PP/MF2%/PP	$4,49 \pm 0,34$	$6,5 \pm 0,5$

Es evidente que la adhesión aumenta cuando las fibras están copolimerizadas. Para los microcompuestos polimerizados con 1% de hidroxí- α -olefina, el valor de *ISS* es más del doble del correspondiente a los microcompuestos con fibras no tratadas. Por otro lado, también se observa que los valores de *ISS* disminuyen a medida que aumenta la concentración de hidroxí- α -olefina. Este comportamiento, como dijimos en el capítulo anterior, puede ser explicado en términos de la competencia entre el largo de las cadenas de PP y el número de puntos de anclaje generados en la superficie de la fibra. Cuanto mayor es la cantidad de hidroxí- α -olefina, el número de puntos de anclaje es mayor y la longitud de las cadenas de PP menor [Barbosa y col., 2001; Etcheverry y col., 2007]. Si consideramos que la adhesión interfacial está dada principalmente por los entrelazamientos de PP la incidencia de la longitud de las cadenas debería ser más importante que el número de puntos de anclaje. Esto hace que exista una condición óptima (1%).

5.5. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LA INTERFASE

La primera evidencia de la diferencia morfológica de la adhesión de los microcompuestos preparados con fibras sin tratar y copolimerizadas se obtuvo por observación de la muestra fracturada criogénicamente. Dada las dimensiones de las muestras, la fractura criogénica se llevó a cabo bajo una lupa con aumento de 10 x. Las muestras preparadas con las fibras sin tratar se rompían con las fibras al ras y no se notaba nada en la superficie lateral de la muestra. Sin embargo, en las muestras copolimerizadas, la superficie lateral se partía siguiendo la longitud de la misma. Para analizar este comportamiento y dado las dimensiones de las fibras, las muestras se observaron por SEM a relativamente baja magnificación (2000x). La figura 5.10 evidencia lo observado macroscópicamente. La muestra, al estar a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, una temperatura muy por debajo de la T_g del PP, ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), hace que sus dos componentes tengan un comportamiento vítreo. Evidentemente en los microcompuestos mostrados en la figura 5.10a nada los liga, por lo que se rompen por separado dejando un relativo “hueco” entre ellos debido a la diferencia en los coeficientes de dilatación relativos. Por otra parte, en el caso de las fibras unidas químicamente al PP, y por ende con sus moléculas entrelazadas con las de la matriz, el material se comporta como un “todo” y dado que la rigidez relativa del vidrio es mayor que la del PP a esa temperatura, la fibra “parte” a la matriz.

La morfología más detallada de la zona de “unión” fibra-matriz para todos los microcompuestos preparados se muestra en la figura 5.11. La fibra no tratada no presenta adherencia con la matriz de PP (figura 5.11a). Esto se evidencia tanto por la separación neta entre los mismos como también por la ausencia de polímero unido a su superficie, confirmando la primera evidencia mostrada en la figura 5.10.

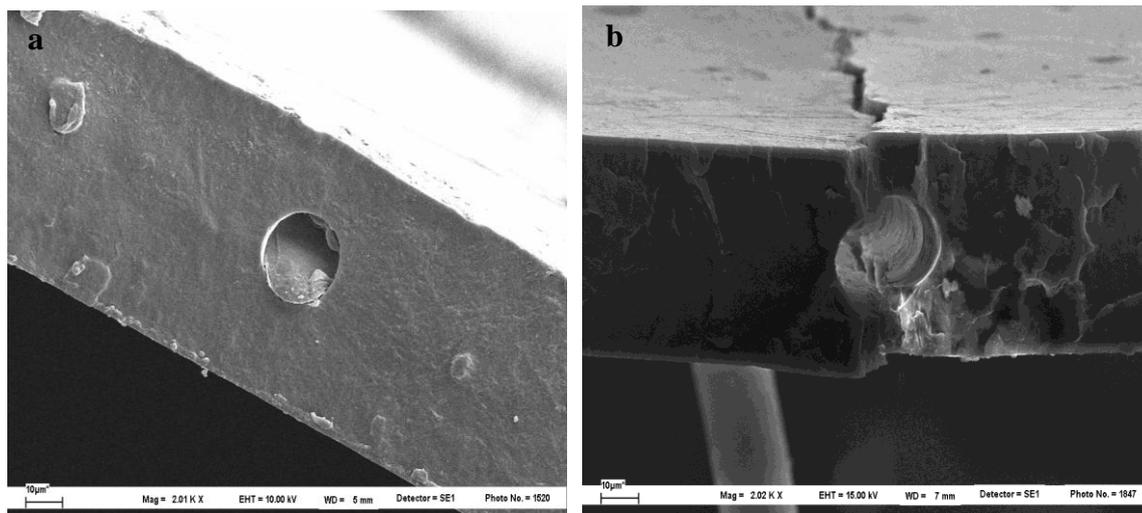


Figura 5.10. Micrografías de SEM (2000x) de la muestra a) **PP/MF0/PP** y b) **PP/MF1%/PP**

En tanto que, en todas las muestras polimerizadas queda polímero adherido a la superficie, aunque no en todas queda la misma cantidad. Para 0.5 % (figura 5.11b) se observa mucha menor cantidad que para 1 % (figura 5.11c), siendo esta condición, también desde este punto de vista, la mejor condición. Esta afirmación se sustenta además en la forma de propagación radial de las líneas de fractura en la matriz desde la superficie de las fibras. Detalles de la “interfase” fibra-matriz para las dos mejores condiciones (1 % y 1,5%) se muestran en la figura 5.12 usando micrografías SEM a muy altas magnificaciones, 20000x. En estas es claro que la unión fibra-matriz se conserva después de la fractura (no presenta ni siquiera microhuecos) y que queda mucho polímero pegado y distribuido uniformemente en la superficie de la fibra. Mayores acercamientos de otra zona de la superficie de las fibras después de la fractura (figura 5.13) confirman lo antes observado. El polímero está homogéneamente distribuido en la superficie de la fibra y se observa como una protuberancia de tamaño menor a 200 nanómetros. Esto condice con que el polímero quedó pegado a la superficie y luego de la fractura, a temperatura ambiente retorna a su estado “ovillado” sobre la misma.

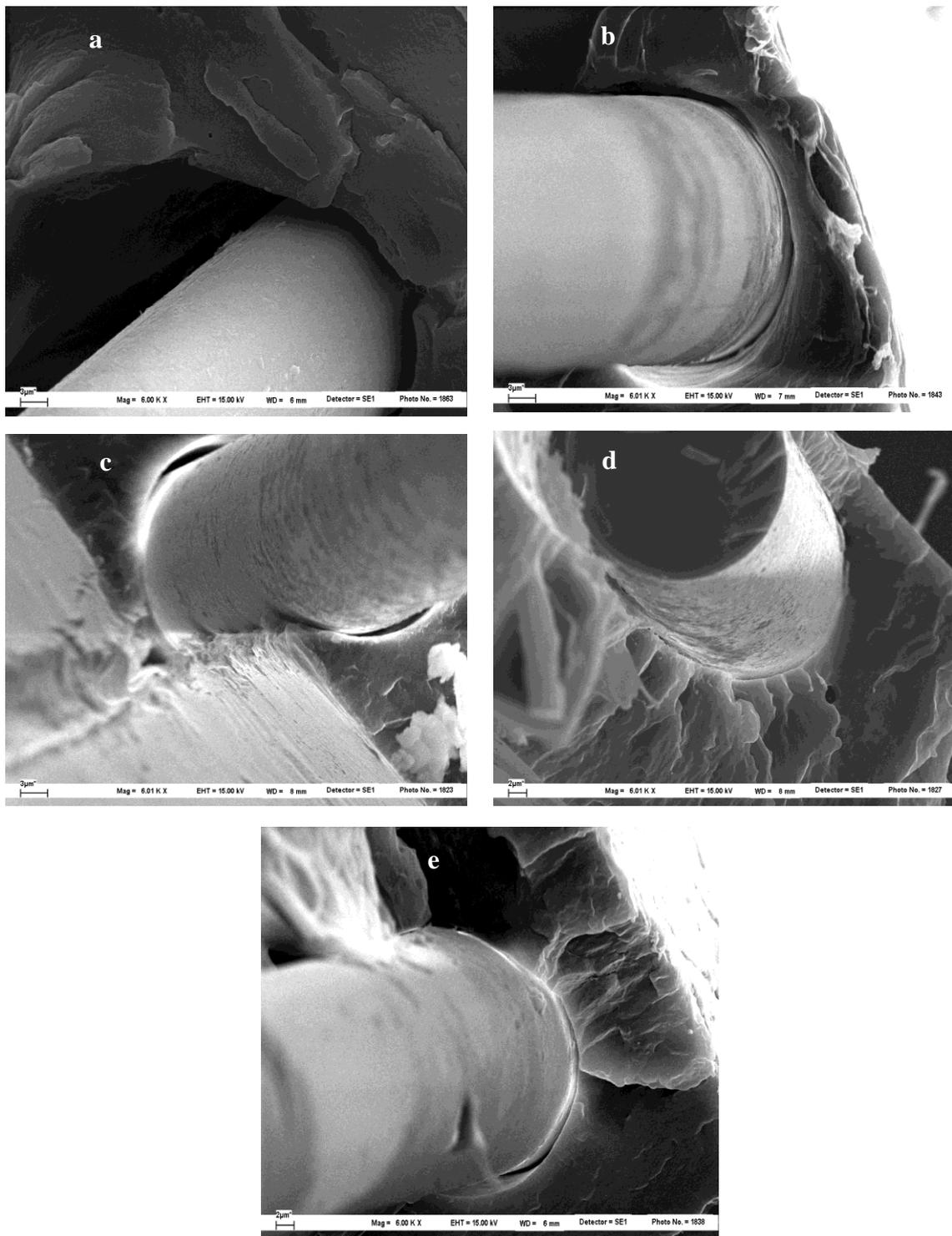


Figura 5.11. Micrografías SEM (6000x) de las muestras fracturadas criogénicamente a) **PP/MF0/PP**
 b) **PP/MF0,5%/PP**, c) **PP/MF1%/PP** d) **PP/MF1,5%/PP**, e) **PP/MF2%/PP**

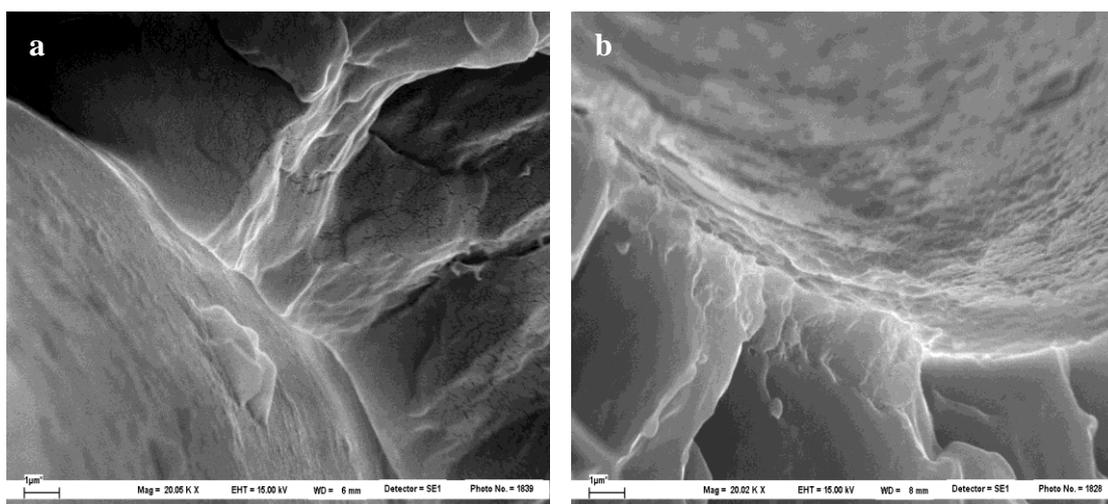


Figura 5.12. Micrografías SEM (20000x) de las muestras a) **PP/MF1%/PP** y b) **PP/MF1,5%/PP**

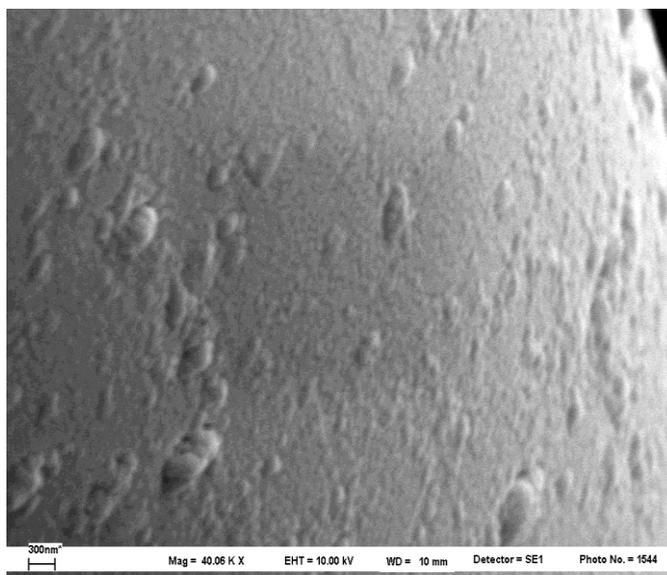


Figura 5.13. Micrografía SEM (40000x) de la muestra **PP/MF1%/PP**

Estas observaciones confirman la hipótesis que la fractura, en los microcompuestos con fibras copolimerizadas, se produce preferentemente en la masa polimérica que rodea a la fibra, por rotura de entrelazamientos más que por despegue entre el vidrio y el polímero, confirmando que la técnica de compatibilización propuesta mejora notablemente la adhesión.

5.6. CONCLUSIONES PARCIALES

La técnica de copolimerización metalocénica sobre monofilamentos de fibra de vidrio resulta una ruta promisorio para incrementar la adhesión fibra-matriz. En particular se puede concluir que:

- La cantidad de PP adherido a la superficie de las fibras de vidrio y la adhesión interfacial es óptima cuando se lleva a cabo la reacción de copolimerización con 1% de hidroxí- α -olefina.
- La resistencia interfacial de microcompuestos PP/fibra de vidrio, medidos mediante el test de fragmentación, se incrementa notablemente siendo más del doble para la condición óptima (1%).
- Las medidas anteriores coinciden con el análisis fenomenológico de la fisura observada en los microcompuestos después del test de fragmentación.
- La observación de las superficies fracturadas criogénicamente por SEM permitió corroborar que el polímero permanece químicamente unido a la superficie de la fibra para todas las muestras donde se llevo a cabo la reacción de copolimerización.

CAPITULO 6

PROPIEDADES MECÁNICAS Y PENETRABILIDAD EN MATERIALES COMPUESTOS LAMINADOS PP/FV/PP

6.1. Introducción	152
6.2. Experimental	158
6.2.1. Preparación de las muestras	158
6.2.2. Determinación de la concentración de fibras en los compuestos preparados	160
6.3. Propiedades mecánicas de las fibras y la matriz	161
6.4. Propiedades mecánicas de las compuestos multifilamento	162
6.5. Estudio de penetrabilidad en compuestos con redes de fibras	166
6.6. Propiedades mecánicas de compuestos con red fina	170
6.7. Propiedades mecánicas de los compuestos con la red gruesa	172
6.8. Conclusiones parciales	175

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES MECANICAS Y PENETRABILIDAD EN MATERIALES COMPUESTOS LAMINADOS PP/FV/PP

En este capítulo se presentan los resultados del comportamiento mecánico a tracción de laminados PP/FV/PP usando arreglos de fibras unidireccionales y bidireccionales (tejidos). Los valores de propiedades mecánicas obtenidos se interpretaron en función los resultados de adhesión del capítulo precedente y se analizaron fenomenológicamente. Se presentan además, estudios de penetrabilidad de PP sobre redes de fibras analizando la influencia de las condiciones de polimerización sobre las mismas. Los estudios se llevaron a cabo fracturando los laminados obtenidos con tejidos de fibras de distinta trama y analizando la superficie de fractura con microscopía electrónica

6.1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento a tracción de los materiales compuestos (relación tensión-deformación) es difícil de predecir ya que los fenómenos de fractura son complejos debido a la anisotropía y heterogeneidad que presentan, a los diferentes modos de fractura, a la influencia de la adhesión interfacial, al grado de orientación de las fibras, a la concentración de esfuerzos en los extremos de las fibras y la naturaleza mas o menos dúctil o quebradiza de sus componentes.

Particularmente, la adhesión interfacial es un factor determinante para poder determinar la resistencia del material compuesto. La influencia de la resistencia interfacial no siempre es clara, ya que aún sin existir una buena adhesión, es necesaria una determinada cantidad de energía para extraer una fibra de la matriz donde se encuentra. Sin embargo, existe un caso relativamente sencillo de predecir teóricamente, el de los compuestos con fibras continuas y orientadas uniaxialmente.

Cuando se somete a tracción un material compuesto reforzado con fibras continuas orientadas en la dirección del esfuerzo de tracción y se llega a un estado de equilibrio, la fuerza aplicada al material compuesto (F), debe ser respondida por una fuerza igual y opuesta en la fibra (F_f), y en la matriz (F_m), tal como se esquematiza en la figura 6.1. Comúnmente y para eliminar una variable, se trabaja en términos de “esfuerzos o tensiones” (σ), que se definen como la fuerza por unidad de área, en lugar de la fuerza. Así, la fuerza aplicada sobre las fibras es igual al esfuerzo sobre cada fibra (σ_f), multiplicado por la superficie de sección transversal de la misma (A_f). El área de la sección transversal del material compuesto ocupado por las fibras es $\phi_f A$, siendo ϕ_f la fracción volumétrica de fibras en el material compuesto y A la sección total del mismo. De modo similar, la fuerza sobre la matriz es el esfuerzo en la matriz (σ_m) multiplicado por el área de la sección transversal de la matriz en el material compuesto, es decir, $((1 - \phi_f) \cdot A)$

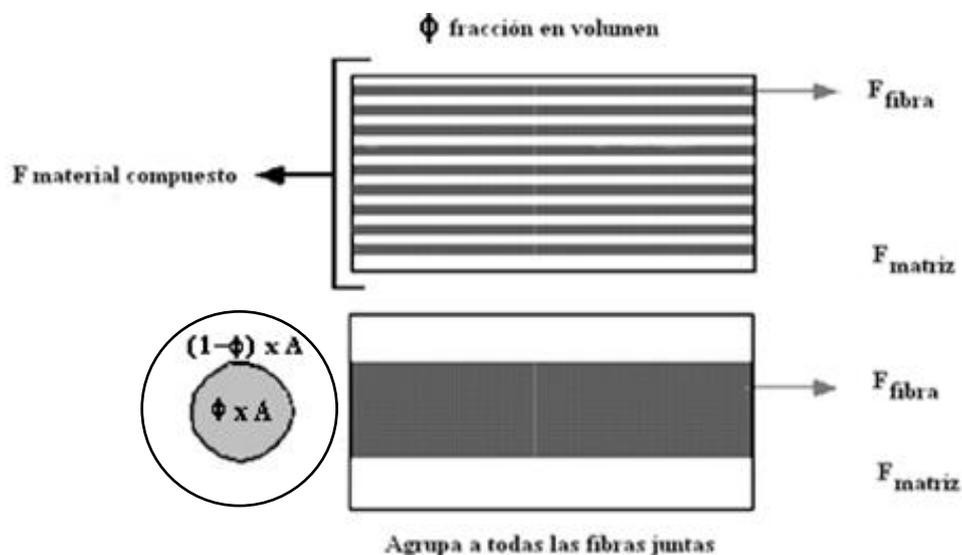


Figura 6.1. Balance de fuerzas de tracción en un material compuesto

Por tanto, la ecuación de equilibrio de fuerzas se plantea como:

$$F = F_m + F_f \quad (6.1)$$

Reemplazando por los términos en tensiones:

$$\sigma A = \sigma_m (1 - \phi_f) A + \sigma_f \phi_f A \quad (6.2)$$

Agregar simplificando A

$$\sigma = \sigma_m (1 - \phi_f) + \sigma_f \phi_f \quad (6.3)$$

La ecuación (6.3) puede usarse directamente para calcular la resistencia mecánica longitudinal del material compuesto (σ_{uL}), utilizando las resistencias mecánicas de las matrices (σ_{um}) y las fibras (σ_{uf}) directamente en la misma ecuación.

$$\sigma_{uL} = \sigma_{um} (1 - \phi_f) + \sigma_{uf} \phi_f \quad (6.4)$$

Es claro que, los esfuerzos sobre las fibras y en la matriz son diferentes. Según la ley de Hooke, el esfuerzo experimentado para una material es proporcional a la deformación inducida, cuando los esfuerzos están por debajo del límite elástico (Ec. 6.5).

$$\sigma = E \varepsilon \quad (6.5)$$

donde E es el módulo de elasticidad y su valor es mayor cuanto más rígido es el material. Dada la forma de la muestra, la deformación es la misma en toda la muestra, y por ende en cada componente, es decir, $\varepsilon = \varepsilon_m = \varepsilon_f$. Así, reemplazando en la Ec. 6.3,

$$E \varepsilon = (1 - \phi_f) E_m \varepsilon + \phi_f E_f \varepsilon \quad (6.6)$$

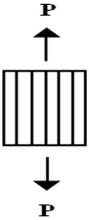
Simplificando ε

$$E_L = (1 - \phi_f) E_m + \phi_f E_f \quad (6.7)$$

donde E_L , E_f y E_m son los módulos elásticos del material compuesto, del refuerzo y de la matriz polimérica, resp. Las Ecs. 6.3 y 6.6 se denominan *Ley de Mezclas* o *Regla de Mezclas*, dado que permiten calcular las propiedades como un promedio directo entre las propiedades de la matriz y el módulo. Este razonamiento es un método sencillo que funciona adecuadamente y da el máximo valor posible para el módulo calculado en la

dirección de las fibras, o módulo longitudinal. Un razonamiento análogo, permite obtener el módulo cuando la dirección del esfuerzo aplicado se ejerce perpendicular a la dirección de las fibras. En este caso, los componentes de la muestra están sometidos al mismo esfuerzo, pero no a la misma deformación, y el valor del módulo elástico del compuesto es el mínimo posible. Para direcciones de las fibras en otro ángulo, el módulo resultante es una combinación de los módulos transversales y longitudinales, teniendo en cuenta la orientación. Las ecuaciones para la predicción de módulos y resistencia mecánica de compuestos laminados uniaxiales con distintas orientaciones de fibras se resumen en la Tabla 6.1 [Nielsen y Landel, 1994].

Tabla 6.1. Ecuaciones predictivas para la resistencia mecánica σ_u y módulo elásticos E de compuestos laminados uniaxiales con distintas orientaciones de fibras [Nielsen y Landel, 1994]

Geometría	Resistencia mecánica σ_u	Módulo E
	$\sigma_{uL} = \sigma_{um} (1 - \phi_f) + \sigma_{uf} \phi_f$	$E_L = (1 - \phi_f) E_m + \phi_f E_f$ Módulo longitudinal
	$\sigma_{uT} \cong \sigma_{um} / 2$	$E_T = \frac{E_f E_m}{E_f V_m + E_m V_f}$ Módulo transversal
	$\frac{1}{\sigma_{uL}^2} = \frac{\cos^4 \theta}{\sigma_{uL}^2} + \left(\frac{1}{\tau_{uS}^2} - \frac{1}{\sigma_{uL}^2} \right) \cos^2 \theta \operatorname{sen}^2 \theta + \frac{\operatorname{sen}^4 \theta}{\sigma_{uT}^2}$	$\frac{1}{E_\theta} = \frac{\cos^4 \theta}{E_L} + \frac{\operatorname{sen}^4 \theta}{E_T} + \left(\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2\nu_{LT}}{E_L} \right) \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \theta$ Módulo oblicuo

De las ecuaciones predictivas de la Tabla 6.1, se puede concluir que:

- El módulo longitudinal E_L es siempre mayor que el módulo transversal E_T , para una misma concentración de fibras, por ello, estos valores constituyen los máximos y mínimos valores de módulo posible para una concentración dada.
- Las fibras contribuyen más al desarrollo del módulo longitudinal, mientras que la matriz al desarrollo del módulo transversal.
- El módulo de un material compuesto con las fibras orientadas en una dirección distinta de las consideradas transversal y longitudinal, tienen un valor intermedio entre estos dos para la misma concentración de fibras.
- La resistencia mecánica transversal es mucho menor que la longitudinal, lo que es esperable dado que la matriz es la más deformable.

Según las ecuaciones anteriores, el módulo y la resistencia mecánica para compuestos de fibras continuas orientadas uniaxialmente, son sólo función de las propiedades de cada componente, de la concentración relativa de los mismos y de la orientación de las fibras. Estas aproximaciones asumen que la transferencia de carga es completa. No tienen en cuenta las variaciones de adhesión entre la fibra y la matriz. Por esta razón, en principio, son más adecuadas para predecir el valor del módulo que el de la resistencia mecánica. Por ejemplo, para un típico ensayo de tracción, el módulo elástico se mide como la pendiente de la curva tensión-deformación a muy bajas deformaciones, de modo de asegurar que el material está en su zona elástica. Por esta razón la transferencia de carga es menos determinante de su valor. A muy bajas deformaciones los materiales reaccionan a nivel atómico-molecular por separado.

Sin embargo, la resistencia mecánica es la máxima tensión que resiste el material y normalmente ocurre a mayores deformaciones, donde la transferencia de carga comienza a ser un factor determinante y consecuentemente la adhesión influencia su valor. Es de

destacar entonces, que los valores de resistencia mecánica, determinados a partir de las ecuaciones de la Tabla 6.1, asumen adhesión completa y por ende sobreestiman el valor real. Y esta problemática es más evidente para el caso de la resistencia mecánica transversal, dónde la matriz “tira” de las fibras por medio de la interfase. Por esa razón la ecuación se plantea sólo como una aproximación.

Hay predicciones más recientes, que tienen en cuenta la disposición espacial de las fibras orientadas, su empaquetamiento, orientación, proporción, etc. Pero tampoco tienen en cuenta variaciones en la adhesión. El modelo más conocido y usado para predecir el incremento de los distintos módulos en compuestos cargados con fibras largas es el de Halpin-Tsai. Este modelo incluye un sistema de relaciones empíricas que permiten expresar la propiedad de un material compuesto en términos de las propiedades de la matriz y las fases de refuerzo junto con sus proporciones y geometría [Halpin y col. 1976]. Fueron derivadas del ajuste matemático para sistemas de elasticidad exacta y se han confirmado por medidas experimentales [Halpin y col., 1969; Halpin y col., 1968; Halpin, 1984]. Las ecuaciones que resumen el modelo de Halpin y Tsai son:

$$P = P_m \left(\frac{1 + \zeta \eta f}{1 - \eta f} \right) \quad (6.8)$$

$$\eta = \frac{\left(\left(\frac{P_f}{P_m} \right) - 1 \right)}{\left(\left(\frac{P_f}{P_m} \right) + \zeta \right)} \quad (6.9)$$

Donde P es un módulo elástico determinado. El factor ζ se utiliza para describir la influencia de la geometría y el empaquetamiento del refuerzo y de las condiciones de carga de una propiedad particular. Este factor es diferente para diversas propiedades del material compuesto. Notar que cuando $\zeta \rightarrow \infty$, una sustitución de η en la ecuación de Halpin-Tsai por E da el mismo resultado que la regla de las mezclas. Este modelo ha sido adaptado por

otros autores para materiales compuestos con cargas particuladas [Nielsen y Landel, 1994; Mallick, 1993].

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. Preparación de las muestras

Los ensayos mecánicos se llevaron a cabo sobre materiales compuestos laminados preparados a partir de films comerciales de PP con tres tipos distintos de relleno fibrosos, cintas multifilamentos (CF) y redes con distinta trama, gruesa y fina (RG y RF, respectivamente). El PP utilizado fue descrito en el Cap. 5 sec. 5.4. Los films tienen un espesor nominal de 78 μm . Los distintos rellenos fibrosos, a su vez se usaron en tres formas diferentes:

- sin tratamiento
- tratados únicamente con MAO
- copolimerizadas con propileno con 1% de hidroxio- α -olefina (concentración óptima)

Los compuestos se prepararon colocando el refuerzo entre los films de PP (tipo sándwich PP/refuerzo/PP), se fundieron en prensa hidráulica a 165 °C durante 3 minutos y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Especial atención requirió la preparación de los compuestos sándwich a partir de las cintas monofilamentos, dado que estas debían quedar orientadas. Para ello se las fijó previamente con cinta de papel a un marco y luego se llevó a cabo la fusión en la prensa. La Tabla 6.2 muestra un resumen con la denominación y la descripción de todas las muestras preparadas.

Una vez preparados los compuestos, las muestras a ensayar a tracción se cortaron en forma rectangular con bisturí, de modo tal de tener bordes muy lisos y netos para no alterar la medición con concentradores de tensión externos (típicos de los defectos de bordes en probetas tracción). El tamaño de los especímenes estuvo limitado por el tamaño de las

muestras, que a su vez, está determinado por el tamaño del reactor de polimerización. En tal sentido, se eligió reducir el tamaño de las muestras en pos de analizar la repetitividad de las medidas. Se midieron 10 muestras de cada compuesto y los tamaños nominales de las mismas se listan a continuación por “grupo” de muestras en mm (l x a x e)

- PP/PP 10 x 5 x 0.05
- PP/CF/PP 10 x 5 x 0.15
- PP/RG/PP 20 x 10 x 0.5
- PP/RF/PP 20 x 5 x 0.22

Tabla 6.2. Muestras sometidas a ensayos mecánicos y denominación de las muestras

Denominación	Descripción
PP/PP	La muestra PP/PP fueron fundidos en la prensa en iguales condiciones de preparación que los compuestos, asegurando la ausencia de imperfecciones.
FV	Se caracterizaron las fibras de vidrio que constituyen la cinta multifilamento
PP/CF/PP	PP/cintas de fibra de vidrio/PP
PP/CFMAO/PP	PP/cintas de fibra de vidrio tratadas solo con MAO/PP
PP/CF1%/PP	PP/cintas de fibra de vidrio polimerizadas con 1% de hidroxí- α -olefina /PP
PP/RG/PP	PP/red gruesa/PP
PP/RGMAO/PP	PP/red gruesa tratadas únicamente con MAO /PP
PP/RG1%/PP	PP/red gruesa polimerizadas con 1% de hidroxí- α -olefina/PP
PP/RF/PP	PP/red fina/PP
PP/RFMAO/PP	PP/red fina tratadas únicamente con MAO /PP
PP/RF1%/PP	PP/red fina polimerizadas con 1% de hidroxí- α -olefina/PP

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en un espectrómetro mecánico Instron 3369 a temperatura ambiente, con una velocidad de 1 mm/minuto utilizando una celda de carga de

1 kN. Los datos de fuerza y tiempo se adquirieron y procesaron con el software Blue Hill. El mismo programa se utilizó para el cálculo de las propiedades. Cabe destacar que, dado que las muestras no están normalizadas, los valores absolutos de las propiedades obtenidas sólo son comparables entre ellos y no con las mediciones de módulo y resistencia mecánicas del vidrio medidas según norma que se presentan en el capítulo anterior.

Teniendo en cuenta que la penetrabilidad de las resinas en la matriz es un factor determinante en la eficiencia de un material compuesto cargado con tejidos de fibras, el sistema de compatibilización propuesto se estudió en ese sentido. Para tal fin, las todas las muestras RG y RF preparadas se fracturaron criogénicamente y la superficie de fractura se analizó por SEM. Cabe destacar que la fractura no fue sencilla pues los materiales presentaban una suerte de “ductilidad” aún bajo nitrógeno líquido. Por lo que se los debió “cortar” bajo el mismo líquido.

6.2.2. Determinación de la concentración de fibras en los compuestos preparados

La concentración de fibras dentro de los compuestos fue “nominalmente” similar, dado que se utilizó una cantidad análoga de fibras y matriz en todos ellos. Sin embargo se controló gravimétricamente en todas las muestras sometidas a los ensayos de tracción.

Inicialmente, se obtuvo el peso de un monofilamento del largo de la muestra correspondiente. Por ejemplo se pesaron, en balanza analítica, 50 monofilamentos de 2 cm de largo dando un valor promedio de $2,3 \times 10^{-2} \pm 4 \times 10^{-3}$ mg cada monofilamento. Con este peso y teniendo en cuenta el diámetro nominal de los mismos (25 μ), se calculó el volumen de una, $V = \pi r^2 h = 9,8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$.

La concentración de las fibras dentro del compuesto laminado se determinó por diferencia de peso entre una muestra PP/PP de dimensiones equivalentes y las fibras. Cada compuesto fue pesado antes de ser medido. Por diferencia de peso se obtiene la fracción en peso de las fibras y de la matriz. Con la densidad de las fibras (2,53 g/cm³) y la de la

matriz ($0,9 \text{ g/cm}^3$) se obtienen las fracciones en volumen. Cabe destacar que los valores promedio obtenidos se verificaron calcinando 5 muestras al azar y controlando el peso final obtenido. En todos los casos, las fracciones recalculadas coinciden con el rango de fracciones obtenidas por diferencia de peso. La Tabla 6.3 resume los valores de las fracciones en peso y volumétricas de las fibras para todas las muestras preparadas.

Tabla 6.3. Concentración media de fibras en los compuestos preparados

Fracción porcentual	PP/CF/PP	PP/CFMAO/PP	PP/CF1%/PP
ϕ_{vol}	$53,8 \pm 5,9$	$50,8 \pm 4,8$	$46,6 \pm 5,3$
ϕ_{peso}	$76,4 \pm 4,35$	$74,2 \pm 3,66$	$70,8 \pm 4,58$
	PP/RG/PP	PP/RGMAO/PP	PP/RG1%/PP
ϕ_{vol}	$83,4 \pm 1,8$	$82,1 \pm 0,8$	$82,3 \pm 0,5$
ϕ_{peso}	$93,381 \pm 0,65$	$92,787 \pm 0,38$	$92,88 \pm 0,24$
	PP/RF/PP	PP/RFMAO/PP	PP/RF1%/PP
ϕ_{vol}	$63,5 \pm 2,7$	$55,4 \pm 3,0$	$62,0 \pm 1,7$
ϕ_{peso}	$82,98 \pm 1,7$	$77,70 \pm 2,15$	$82,09 \pm 1,06$

6.3. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS FIBRAS Y LA MATRIZ

La Tabla 6.4 resume las propiedades mecánicas medidas sobre el PP matriz y las fibras usadas en los compuestos. Cabe destacar que estos valores son los que se usan como parámetro de comparación porque fueron medidos en condiciones análogas con muestras de igual dimensión.

Tabla 6.4. Propiedades mecánicas de la matriz de PP y las fibras de vidrio

Propiedad	PP	Fibra de vidrio
E [MPa]	685 ± 69,6	17600 ± 2015
σ_u [MPa]	25,67 ± 1,68	234 ± 31,3
ϵ_y [%]*	9,96 ± 1,76	----
ϵ_b [%]**	412 ± 92	3,6 ± 0.9

* ϵ_y : valor de la deformación correspondiente a la máxima resistencia mecánica

** ϵ_b : máximo valor de deformación (deformación a rotura)

6.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPUESTOS MULTIFILAMENTO

La figura 6.2 muestra las curvas tensión-deformación para todos los compuestos laminados unidireccionales preparados con las cintas multifilamento. Cabe destacar que para efectuar la comparación gráfica se seleccionó un conjunto de curvas con la concentración de fibras lo más parecida posible, alrededor de 48 %.

La diferencia entre las curvas es notable, sobre todo entre las polimerizadas y las otras. Para efectuar el análisis, los parámetros medios de todas las medidas de tensión-deformación efectuadas se resumen en la Tabla 6.5, junto con su intervalo de error. El módulo elástico no parece sufrir grandes variaciones, lo que es esperable, dado que esta es una propiedad de “deformación cero”. La resistencia mecánica tampoco parece haber sufrido grandes cambios en su valor absoluto. Si se asume como válida la regla de las mezclas, y se usa para calcular el módulo y la resistencia mecánica de los compuestos uniaxiales con una fracción en volumen de fibras de 0,48, los resultados son:

$$E_{\text{calc}} = 0,48 * 17600 + 0,52 * 685 = 8804 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{u \text{ calc}} = 0,48 * 234 + 0,52 * 25,67 = 125,7 \text{ MPa}$$

Es claro que estos valores aproximan bastante bien los valores medidos y esa aproximación es relativamente mejor para el módulo que para la resistencia mecánica. Lo que es esperable porque en esta última comienza a evidenciarse la influencia de la interfase. Sin embargo esta influencia, más que en el valor absoluto de la resistencia mecánica, se pone de manifiesto en el valor de deformación a la que ésta se alcanza; en la deformación total a la que el material se rompe y en la energía que necesita para romperlo (área bajo la curva). Este comportamiento es evidente en las curvas de la figura 6.2. En los compuestos PP/CF/PP y PP/CFMAO/PP la resistencia mecánica se alcanza a una deformación de entre 3 y 4 % mientras que para el compuesto PP/CF1%/PP, el valor se triplica, aprox. 15 %. Esto está directamente relacionado con la forma de las curvas donde es claro que para las dos primeras el material se rompe casi drásticamente a partir de ese punto, donde las fibras se rompen masivamente (3 %) y comienza a resistir el polímero que no está bien adherido a la fibra tal como se demostró en el capítulo anterior.

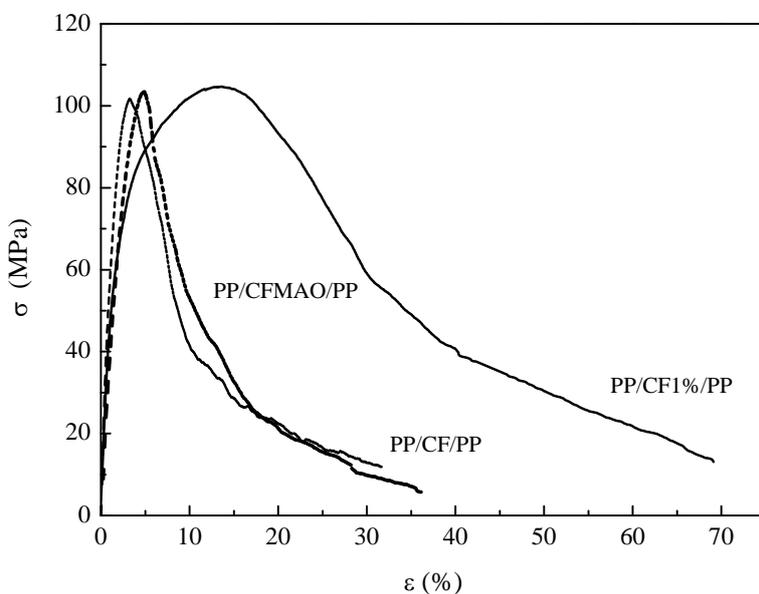


Figura 6.2. Curvas tensión deformación del laminado PP/CF/PP

Tabla 6.5. Propiedades mecánicas medias con su desviación estándar para los compuestos preparados con multifilamentos

Compuesto	PP/CF/PP	PP/CFMAO/PP	PP/CF1%/PP
E [MPa]	8125 ± 1060	8491±1029	8852 ± 1017
σ_u [MPa]	101,6 ± 14,1	103,4 ± 12,3	104,7 ± 11,1
ε_y [%]	3,2 ± 0,8	4,1 ± 0,4	14,23 ± 0,9
ε_b [%]	30,1 ± 10,3	34,56 ± 6,4	68 ± 7,2
Energía a rotura [J]	0,091 ± 0,008	0,095 ± 0,006	0,289 ± 0,012

A su vez, la curva tensión-deformación de los compuestos con fibras copolimerizadas presentan un punto de quiebre alrededor de 4 % de deformación, lo que es esperable dado que es el punto dónde se rompen las fibras y casi coincide con el máximo de las curvas correspondientes a las muestras PP/CF/PP y PP/CFMAO/PP. Sin embargo, el crecimiento de la resistencia del material continúa hasta llegar a un valor de deformación de 15%. Esto puede atribuirse al incremento de la adhesión fibra/matriz. En el capítulo anterior, se demostró que para una misma tensión, las fibras copolimerizadas se rompen en segmentos mucho más pequeños que en las muestras con fibras sin tratar. Así entonces, aunque la primera fractura “coincida”, las fibras siguen rompiéndose a medida que la deformación crece, por una efectiva transferencia de carga de la matriz y “consumiendo” más energía. A partir de ese punto el compuesto, originalmente de fibras continuas orientadas en la dirección del esfuerzo, se convierte en un compuesto de fibras cortadas, bien adheridas, que siguen orientadas en la dirección del esfuerzo y cuya resistencia sigue creciendo hasta alcanzar el máximo. Cabe destacar que la velocidad de crecimiento es relativamente menor

como es esperable porque en los extremos de las fibras, ahora cortadas, comienzan a incluirse huecos. La figura 6.3 esquematiza el mecanismo propuesto:

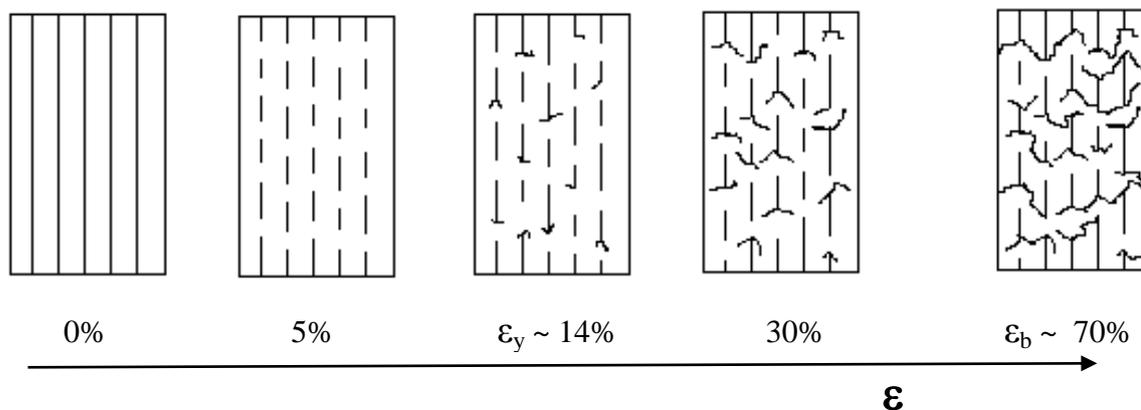


Figura 6.3. Esquema propuesto para explicar el comportamiento tensión-deformación de los compuestos con fibras copolimerizadas a medida que aumenta la deformación

A partir del máximo, en todos los compuestos las fibras están partidas, sin embargo el mecanismo para la propagación de las fisuras es distinto, como se demostró en el capítulo anterior. En el caso de los compuestos donde la adhesión es baja, el mecanismo de propagación es por despegado de las fibras cortadas o debonding, que a su vez son una menor cantidad de segmentos más largos. En el caso de las fibras copolimerizadas, la fisura se propaga radialmente, impidiendo el pull out. Pero al propagarse encuentra otro segmento de fibras que tampoco se despegan, por lo que la energía para romperlo debe ser aún mayor y así sucesivamente hasta que la fisura logra propagarse. Es decir, al ser los segmentos más cortos y bien adheridos, se aumentaría el impedimento por incrementarse la “tortuosidad” en el camino de la fisura.

El mecanismo propuesto permite justificar el notable incremento en la elongación a rotura (mayor del doble que para la muestra PP/CF/PP y PP/CFMAO/PP) y la energía necesaria para romperlo, que se triplica. Este último parámetro se entiende como la cantidad de

energía necesaria para romper el material y fue calculada a partir del área bajo la curva tensión-deformación como:

$$E_{total} = \int_0^{L_b} F \cdot dL = \frac{(\text{areabajolacurvacompleta})}{100} \cdot A_o \cdot L_o \quad (6.10)$$

siendo A_o el área transversal de las muestras y L_o la longitud inicial.

A su vez, si se analizan comparativamente los valores de energía hasta el máximo, que se corresponde con la energía necesaria para generar fisuras en el material, respecto de la energía total, es claro que el material con fibras polimerizadas necesita un 10 % más que los que no tienen fibras copolimerizadas. Esta evidencia, valida aún más el mecanismo propuesto. Comportamientos análogos encontraron otros autores, pero lo atribuyen a que los agentes acoplantes cambian la naturaleza de la matriz, lo que podría actuar como “freno” a la propagación de las fisuras. Cabe destacar que ellos no reportan un aumento en la deformación a la que se produce el punto máximo y utilizan agentes acoplantes que ductilizan la matriz [Grellmann y col., 1991; 1992].

De estos resultados es claro que la técnica de compatibilización propuesta permite obtener materiales compuestos mucho más dúctiles sin perjudicar su rigidez.

6.5. ESTUDIO DE PENETRABILIDAD EN COMPUESTOS CON REDES DE FIBRAS

Las fibras reforzantes, cuando se usan tejidas mejoran notablemente la performance de los materiales compuestos, dado que la carga actúa en 3 dimensiones. Sin embargo, su eficiencia, depende de la transferencia de fuerzas entre la matriz y el relleno y por ende, de su contacto. Grandes esfuerzos se han hecho para lograr que las matrices penetren en las redes de fibras y tengan un buen contacto con ellas. En el caso de los materiales compuestos con matrices termorrígidas esto se ve favorecido por la baja viscosidad de la matriz al momento de la formación del compuesto. Aún así los tejidos fibrosos se venden

preimpregnados de resina, prepregs, [U.S Dep. of Def., 2002; Peters, 1998; Tong y col., 2002].

Cuando la resina es termoplástica, el material que debe impregnarse es un polímero fundido, en general de alta viscosidad. Es claro que, la viscosidad puede bajarse aumentando la temperatura, pero ésta tiene un límite dado que a altas temperaturas los termoplásticos se degradan, sus cadenas se cortan y su resistencia baja notablemente. Esta, justamente es la principal limitante para usar tejidos de fibras como relleno de materiales termoplásticos, principalmente poliolefinas. [Vlassov, 1995; Bigg, 1995; Nygård y col., 2003].

Particularmente, para compuestos con PP, numerosos esfuerzos se han llevado a cabo para mejorar la penetrabilidad en tejidos de fibras de vidrio y se sigue investigando en esta dirección [Nygård y col., 2003]. Ejemplos de esto son, el mojado de la red con una dispersión previa de polvo de PP en alcohol isopropílico [Bigg, 1992], spray de polvo muy fino de PP [Ericson y col., 1992] y el tejido conjunto de fibras de PP y de vidrio a la vez. De éste último caso, Vetrotex-Saint Gobain ha puesto un producto en el mercado, pero su principal desventaja es que no se pueden obtener altos porcentajes de fibras en los tejidos [www.saint-gobain.com, 2010].

En esta sección se discute la eficiencia de la técnica propuesta de copolimerización con propileno con el vidrio, como promotora de la penetrabilidad en redes de fibras de vidrio. El mejoramiento de la penetrabilidad en principio, sería esperable ya que al realizar la polimerización in situ sobre las fibras, el polímero se forma a partir de un gas, permitiendo una buena penetración entre los tejidos. La penetrabilidad se analizó sobre ambas redes con la condición óptima de reacción.

La figura 6.4 muestra los resultados para el compuesto PP/RF/PP polimerizada con la condición óptima de hidroxialfa-olefina (1%) respecto del PP/RF/PP sin tratamiento. Se

muestra además la RF de partida y la RF polimerizada con 1% de hidroxí- α -olefina. Como se corroboró en el capítulo anterior el pico de C correspondiente al espectro EDX da evidencia de la presencia de PP adherido a la superficie.

Si se comparan las figuras 6.4c y 6.4d la mejora de la penetrabilidad es evidente. En las muestras sin tratar se observa un claro borde de film de PP y sólo se observa PP en la parte superior de la red. Para el caso de las muestra tratadas, la penetrabilidad parece ser muy alta, observándose PP en el centro de la red aún teniendo en cuenta que la trama de la red es pequeña (Cap. 4).

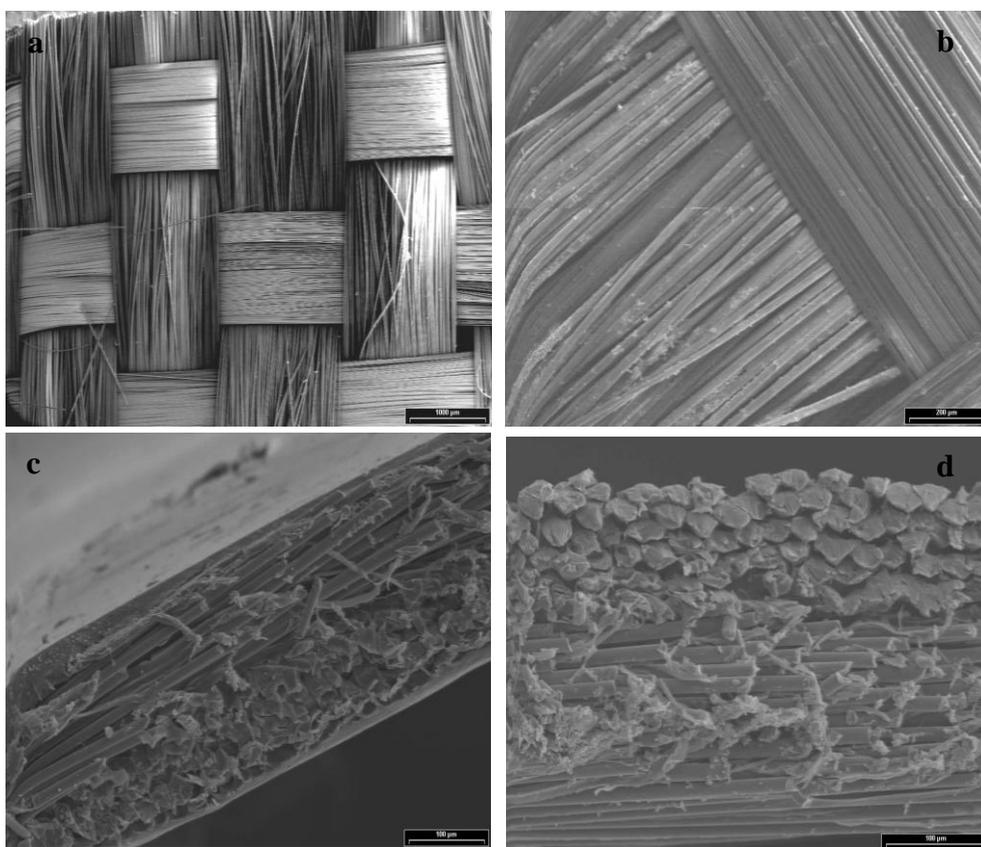


Figura 6.4. Análisis de penetrabilidad por SEM en la red fina. Vistas superiores de las redes: a) **RF0**, (20x) y b) **RF1%** (100x); y de las superficies de fractura de: c) **PP/RF0/PP** (150x) y d) **PP/RF1%/PP** (200x)

La figura 6.5 muestra los resultados obtenidos para la RG. Nuevamente se compara los compuestos PP/RG0/PP con PP/RG1%/PP y se muestra la red de partida con y sin tratamiento.

Si comparamos la figura 6.4c con la figura 6.5c podemos observar que la penetrabilidad no es, como era de esperar, una función de la trama del tejido ya que en la figura 6.5b el film permanece en la superficie de la red aún teniendo un tramado mucho mayor. La penetrabilidad no parece estar influenciada por la morfología del PP graft, ya que se observa en ambas micrografías la penetrabilidad de PP (figura 6.4d y 6.5d).

Cabe destacar que la penetrabilidad de PP en la RG fue mucho mayor probablemente debido a que la reacción de copolimerización es más efectiva que sobre la RF (ver Cap 4). En la figura 6.5e se observa que el PP penetró “completamente” en la red. La figura 6.6 se muestra las micrografías a una mayor magnificación de fibras correspondientes al borde de la RG sin tratar y al “interior” de las tratadas con la condición óptima. En el primer caso puede observarse la no adhesión existente y los huecos generados alrededor de la fibra mientras que para la RG tratada se observa PP no solo adherido a la superficie de la fibra sino también entre ellas.

Se puede concluir entonces que, en todos los casos se notó que la penetrabilidad mejora notablemente en redes sobre los que se llevó a cabo la reacción de copolimerización, pero es mucho mayor en la red gruesa. Este resultado es esperable dado que estos tejidos son análogos a los “prepregs” usados con polímeros termorrígidos, es decir están pre-impregnados con el mismo polímero, que logró penetrar en la red dado que se generó a partir de un gas.

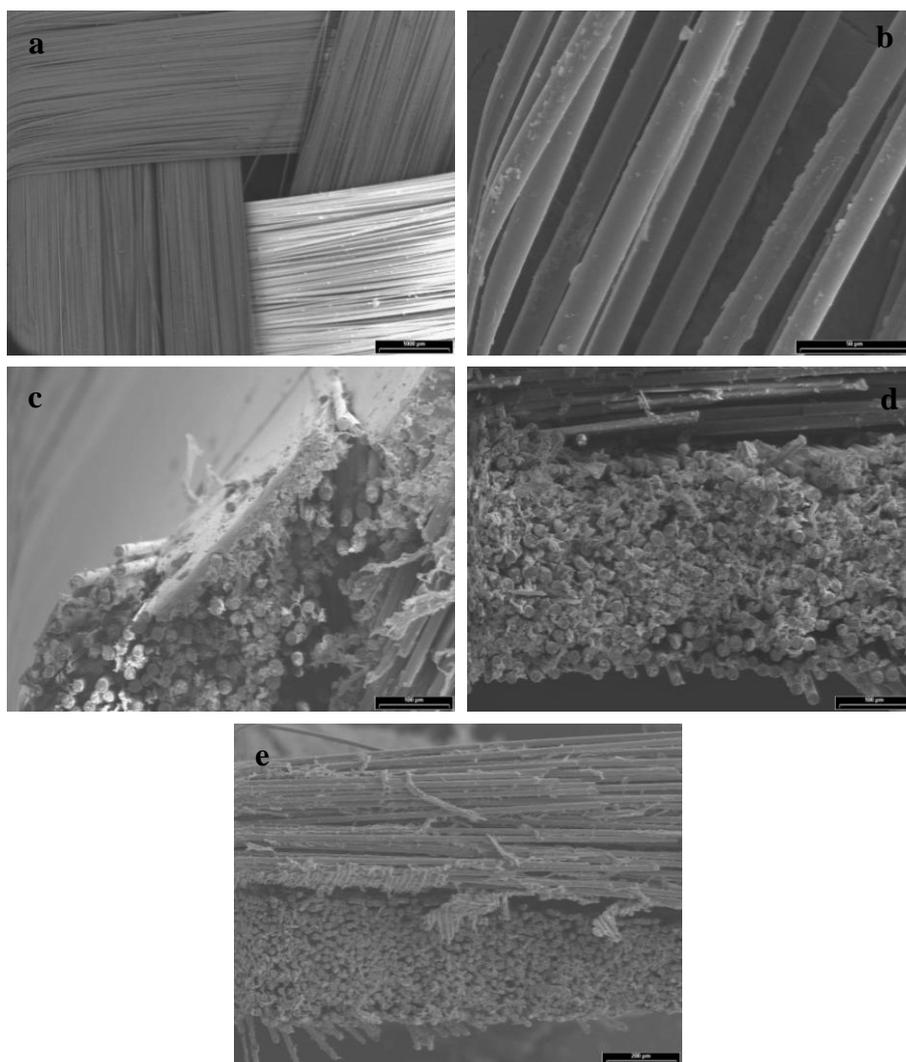


Figura 6.5. Análisis de penetrabilidad por SEM en la red gruesa. Vistas superiores de las redes: a) **RG0**, (20x) y b) **RG1%** (150x); y de las superficies de fractura de: c) **PP/RG0/PP** (500x), d) **PP/RG1%/PP** (500x) y e) **PP/RG1%/PP** (200x)

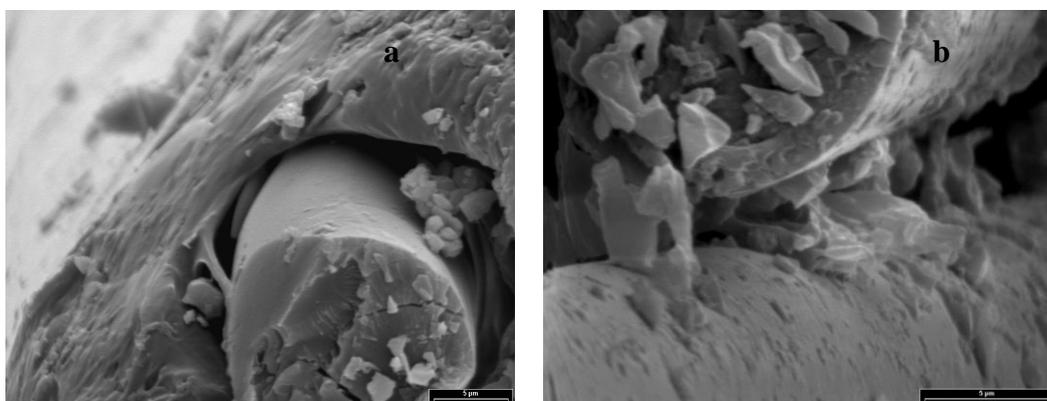


Figura 6.6. Micrografías SEM de las muestras: a) **PP/RG0/PP** (3600x), b) **PP/RG1%/PP** (6000x)

6.6. PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS CON RED FINA

El comportamiento mecánico de las redes finas se presenta en la figura 6.7. Es claro que la forma de las curvas y los valores de propiedades obtenidos (Tabla 6.6) son totalmente distintos al caso anterior. La principal diferencia radica en la matriz fibrosa. Como se presentó en el Cap. 4, estas redes tienen un recubrimiento de acrilatos que hace que el espectro EDX detecte C antes de que sean copolimerizadas. La polimerización fue llevada a cabo de igual forma, y se demostró que quedaba polímero químicamente pegado a la superficie. Sin embargo, los rendimientos de las reacciones fueron notablemente más bajos que en los casos de cintas y RG. Los estudios de penetrabilidad muestran que ésta se ve mejorada en la red fina copolimerizada respecto de las no tratadas. Sin embargo, los resultados mecánicos muestran que, el módulo elástico se incrementa levemente por acción del MAO pero la resistencia mecánica y la elongación a rotura no. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que la curva donde sólo se atacó a la red con MAO también es distinta. Evidentemente el tratamiento con MAO induce fallas en el recubrimiento acrílico y afecta la resistencia de las fibras. El aumento notable en la elongación en los compuestos PP/RF/PP no es a causa de una mayor compatibilidad con el PP sino a causa de la propia resistencia de la red con su recubrimiento, lo que es evidente comparándolo con la curva de RF sin PP.

La forma de las curvas son las típicas de los laminados en dos direcciones cruzadas “cross-ply laminate”, donde a una elongación de aproximadamente 3 % se rompen las fibras en una dirección y continúan resistiendo las otras [Nielsen y Landel, 1994].

Es claro que éste no es un ejemplo donde la reacción propuesta sea aplicable dado que es distinto el sustrato, sin embargo una leve mejoría de las propiedades se nota entre las redes polimerizadas y las sólo tratadas con MAO.

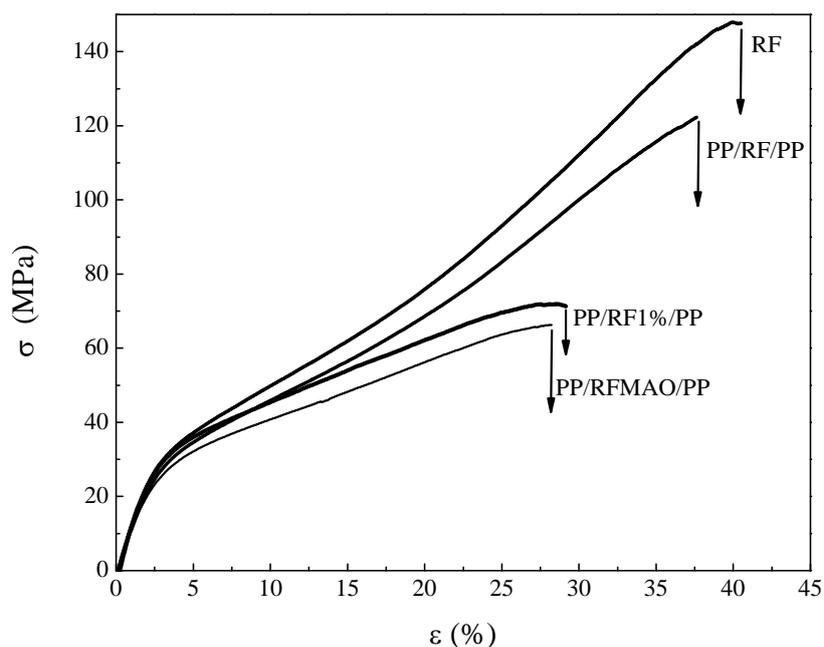


Figura 6.7. Curvas tensión-deformación para los compuestos PP/RF/PP

Tabla 6.6. Parámetros medios de todas las medidas de tensión-deformación de los compuestos PP/RF/PP

Propiedad	RF	PP/RF/PP	PP/RFMAO/PP	PP/RF1%/PP
E [MPa]	1200 ±130	1189 ± 147	1131 ± 88,6	1556 ±120
σ_u [MPa]	161 ± 20,12	155 ± 19,84	50,07 ± 14,98	60,91 ± 7,51
ε_u [%]	41,5 ± 5,03	40,71 ± 8,3	30,12 ± 4,7	30,11 ± 3,66

6.7. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPUESTOS CON LA RED GRUESA

La figura 6.8 muestra el comportamiento mecánico de los compuestos producidos con redes de fibras de trama gruesa, copolimerizada, sólo tratadas con MAO y sin tratar. A su vez las propiedades de las mismas de las mismas se resumen en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7. Parámetros medios de todas las medidas de tensión-deformación de los compuestos PP/RG/PP

Compuesto	PP/RG/PP	PP/RGMAO/PP	PP/RG1%/PP
E [MPa]	7803 ± 1060	9891 ± 1029	9452 ± 1017
σ_u [MPa]	47,4 ± 4,3	48,0 ± 3,2	149,9 ± 16,3
ε_y [%]	4,1 ± 0,7	6,1 ± 0,6	18,0 ± 1,1
ε_b [%]	43,2 ± 18,1	39,3 ± 6,3	90,1 ± 12,6
Energía a rotura [J]	0,314 ± 0,18	0,513 ± 0,21	3,62 ± 0,61

De su análisis es clara la diferencia de comportamientos encontrada entre las muestras copolimerizadas y el resto. El módulo elástico es similar, lo que es esperable nuevamente por las razones ya expuestas. Si se utiliza la regla de las mezclas para predecirlo, en función del valor medio de concentración de fibras de vidrio (0,82%), asumiendo que, por la forma de las muestras sólo la mitad está en la dirección de la tensión y el resto exactamente perpendicular, el resultado es:

$$E_{\text{calc}} = (0,41 \cdot 17600 + 0,59 \cdot 685) + (17600 \cdot 685) / (0,41 \cdot 17600 + 0,59 \cdot 685) = 9202 \text{ MPa}$$

Es claro que este parámetro es sólo indicativo dado que se lo calculó como si fuesen dos láminas perpendiculares con la mitad de la proporción de fibras. Sin embargo su valor no es tan distinto del medido.

La primera gran diferencia se encuentra en el valor de la resistencia mecánica. Los compuestos con las fibras copolimerizadas triplican el valor de las otras muestras. La regla de las mezclas predice:

$$\sigma_{u \text{ calc}} = (0,41*234 + 0,59*25,37) + 25,37/2 = 262,06 \text{ MPa}$$

Pero como se aclaró anteriormente, este valor es muy incierto sobre todo teniendo en cuenta que las fibras tienen distintas direcciones. De todos modos es mucho más similar al resultado obtenido para las redes copolimerizadas. Inicialmente este resultado resultó sorprendente, pero luego y a partir del análisis de penetrabilidad que se presenta en la primera parte de este capítulo, pudo justificarse completamente. En las muestras PP/RG/PP y PP/RGMAO/PP, la película de PP literalmente se despegaba del tejido dado que no penetra en el mismo y por ende la adhesión es mala y sólo superficial. Esto hace que a medida que la prueba mecánica se desarrolla, el film se vaya despegando, la resistencia es similar a la del PP puro y la “rotura” sea por despegado total del mismo.

Por otra parte y en total acuerdo con la muy buena penetrabilidad mostrada anteriormente, las muestras polimerizadas tienen un comportamiento más similar al de los compuestos laminados con monofilamentos unidireccionales. El máximo de resistencia mecánica y la elongación a rotura está en el mismo valor, a pesar de que no todas las fibras están orientadas uniaxialmente. Resultados análogos en cuanto a comportamiento mecánico, no a valores, fueron encontrados por otros autores en compuestos de un solo componente, es decir redes de PP en matriz de PP [*Khondker y col., 2006*]. Este resultado es muy promisorio porque indica que la adhesión se lleva a cabo efectivamente por entrelazamientos de moléculas de PP entre sí.

Este resultado es contundente dado que con el método de compatibilización propuesto se pueden obtener redes preimpregnadas que mejoran notablemente el comportamiento mecánicos de los compuestos que las contienen, básicamente por el mejoramiento conjunto de la impregnación y la adhesión.

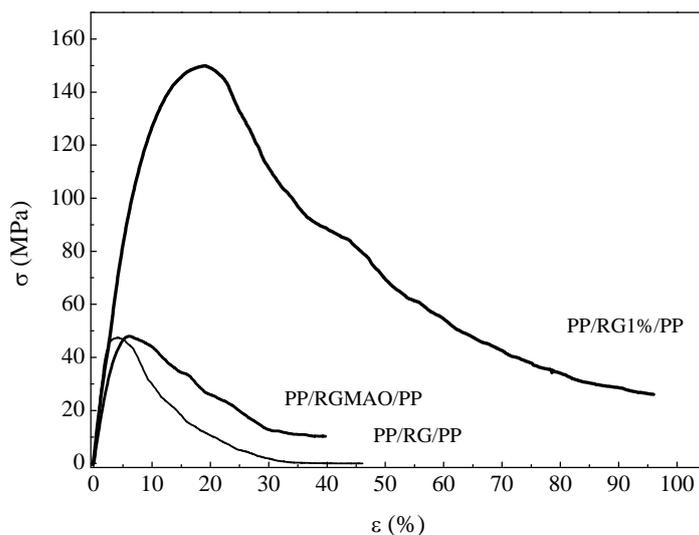


Figura 6.8. Curvas tensión-deformación para los compuestos PP/RG/PP

6.8. CONCLUSIONES PARCIALES

Las propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos preparados a partir de cintas multifilamento y redes de fibra copolimerizadas fueron medidos y analizados fenomenológicamente. Las principales conclusiones alcanzadas son:

- Los materiales compuestos uniaxiales preparados con fibras copolimerizadas aumentan notablemente la ductilidad y la energía a rotura respecto de los preparados con fibras no polimerizadas, manteniendo las propiedades de resistencia.
- Las variaciones en las propiedades son atribuibles sólo al aumento de adhesión provocado por los entrelazamientos entre el copolímero injertado al vidrio y el de la matriz. Esta conclusión se sustenta en la no variación del comportamiento mecánico de los compuestos preparados con fibras tratadas sólo con MAO respecto del de los compuestos preparados con fibras no tratadas. Es decir el tratamiento con metilaluminoxano no incluye variaciones físicas superficiales en la matriz que aumenten o bajen ni la adhesión con el PP, ni las propiedades de las fibras.

- Una característica particular del comportamiento mecánico de los compuestos a partir de las fibras copolimerizadas está dada por la mayor deformación a la que se alcanza la resistencia mecánica. Este comportamiento, se debe básicamente a un aumento de la adhesión con un mayor impedimento del despegado de las fibras. Similares características presentan los materiales compuestos de un solo componente, garantizando indirectamente que la adhesión está gobernada por los entrelazamientos físicos entre moléculas de polipropileno.
- La copolimerización de propileno sólo es efectiva cuando las fibras no poseen ningún recubrimiento previo. Esto potencia la posibilidad de aplicación directa luego de la fabricación de las mismas. La conclusión se sustenta en los resultados obtenidos en la copolimerización sobre redes finas con un recubrimiento de acrilatos.
- La reacción de compatibilización propuesta es altamente favorable para incrementar todas las propiedades mecánicas de los tejidos planos de fibras debido tanto al aumento de adhesión como al notable mejoramiento de la penetrabilidad dentro de las mismas. Esto se sustenta en los resultados obtenidos comparativamente en compuestos laminados cargados con redes gruesas. Esta característica hace que la copolimerización directa de propileno (gas) sobre las fibras sea una ruta muy promisoría para obtener redes preimpregnadas de polipropileno.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

7.1. Conclusiones	178
7.2. Trabajos futuros	182

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

7.1. CONCLUSIONES

El objetivo general de este trabajo de Tesis, que es incrementar las propiedades finales de materiales compuestos de matriz polipropilénica y fibra de vidrio, se alcanzó completamente dado que se pudo mejorar ampliamente la adhesión polímero-vidrio por anclaje químico de las moléculas de polipropileno sobre el mismo. Para lograrlo se propuso una técnica totalmente innovadora que involucra la copolimerización directa de propileno sobre vidrio, usando metilaluminoxano e hidroxí- α -olefina como comonómeros. Cabe destacar que para la copolimerización se utilizó un sistema catalítico metalocénico. La variación de la adhesión se analizó midiendo la tensión interfacial y analizando las propiedades mecánicas obtenidas. Este trabajo constituye un punto de partida para el mejoramiento de la adhesión en materiales compuestos de base termoplástica. Si bien hay algunos trabajos de polimerización directa sobre sustratos inorgánicos, en ninguno de ellos se polimeriza una poliolefina, cuya reacción de copolimerización implica un complejo sistema catalítico.

De lo desarrollado en los capítulos precedentes se puede concluir que para injertar polipropileno sobre la superficie del vidrio es necesaria una concentración de oxidrilos superficiales que permitan la generación del macrocomonómero sobre éste. Estos oxidrilos reaccionan con metilaluminoxano, que a su vez reacciona con una hidroxí- α -olefina, constituyendo el macrocomonómero con dobles enlaces terminales. La copolimerización con propileno en solución se hace efectiva a partir de los dobles enlaces del macrocomonómero y es catalizada por metalocenos activados por metilaluminoxano.

La inclusión de hidroxialfa-olefina en el medio de reacción afecta el funcionamiento de los catalizadores metalocénicos. Un incremento de la concentración, produce una disminución de la actividad del catalizador por envenenamiento de los sitios activos, lo que llevó a acotar el rango de trabajo de olefina agregada. Desde el punto de vista de la reacción de copolimerización, el aumento de hidroxialfa-olefina produce una competencia entre la generación de puntos de anclaje con el vidrio (necesarios para un cubrimiento homogéneo del mismo) y la longitud de las cadenas de polipropileno obtenidas a partir de ésta (necesarios para generar los entrelazamientos físicos con la matriz de polipropileno).

En el rango estudiado, la reacción de copolimerización propuesta fue efectiva y se realizó sobre distintos tipos de vidrio, borosilicatos laminados y fibras de vidrio E. La diferencia entre ambos es que los primeros no incluyen OH superficiales, debido básicamente a su forma de procesamiento, por lo que hubo que generarlos.

Para injertar oxidrilos en la superficie del vidrio se propuso un tratamiento ácido/base a partir de una solución de ácido fluorhídrico o de una solución tampón del mismo con fluoruro de amonio, e hidróxido de potasio. Ambos tratamientos ácidos atacan al vidrio y permiten que el tratamiento alcalino incorpore los oxidrilos. Sin embargo, el primero causa mucho más defectos superficiales y la generación de puntos de anclaje, OH, no está homogéneamente distribuida en la superficie. Los resultados de la copolimerización posterior muestran que, con el tratamiento con la solución tampón, se incrementó mucho el número de puntos de anclaje y su distribución es muy homogénea. Prueba de ello, es la cantidad y distribución del polímero que queda pegado luego de la extracción.

La reacción de copolimerización directa sobre fibras de vidrio y cintas multifilamento fue efectiva en todos los casos. Con estas geometrías de refuerzos, se pudo determinar la condición óptima respecto de la obtención de una distribución homogénea de polímero injertado sobre la fibra, con un largo adecuado para mejorar los entrelazamientos físicos.

Esta condición se consiguió utilizando un 1% de hidroxio- α -olefina, coincidiendo con la de mayor rendimiento de reacción cuando se lleva a cabo en ausencia de fibras. La condición óptima es la mejor tanto desde el punto de vista del rendimiento de reacción de copolimerización propileno-9-decen-1-ol, como de las reacciones de injerto sobre cualquier superficie de vidrio (láminas o fibras).

Las modificaciones superficiales logradas sobre las fibras se verifican microscópicamente, dónde es posible observar polímero pegado, pero su masividad y homogeneidad se comprueba en forma “macroscópica” mediante ensayos de hidrofobicidad comparativos entre las fibras de partida y las copolimerizadas. Este resultado cualitativo es muy concluyente dado que la energía superficial de las fibras cambia a punto tal que las fuerzas debidas a la “compatibilidad” con los solventes orgánicos de las fibras copolimerizadas supera las fuerzas de gravedad que tienden a sedimentarlas por su propio peso.

La copolimerización de propileno en la condición óptima fue efectiva también cuando se llevó a cabo sobre redes de fibras con distinta trama. Sin embargo, sobre la red de trama fina fue menos eficiente dado que esta posee un recubrimiento acrílico. Esto corrobora aún más, que éste método es muy eficiente cuando es aplicado sobre fibras sin modificación, lo que lo hace mucho mas atractivo desde el punto de vista económico. En estas muestras, la penetrabilidad de la resina en las redes polimerizadas mejora sustancialmente respecto de las no polimerizadas.

La adhesión de las fibras copolimerizadas con propileno se incrementa notablemente para todas las concentraciones de hidroxio- α -olefina usadas, notándose un máximo en la condición óptima, 1%, donde la tensión interfacial aumenta a más del doble que cuando se usan las fibras de partida. La condición óptima está dada por una solución de compromiso entre la cantidad de puntos de anclaje y el largo de las cadenas obtenidas durante la copolimerización. El análisis morfológico de la fractura criogénica de los

microcompuestos, corrobora el incremento en los valores de tensión interfacial en las muestras copolimerizadas. Es evidente el cambio en las formas de fractura, tanto por las líneas de propagación como por la cantidad de polímero que queda adherido a la fibra luego de la fractura en los compuestos con fibras copolimerizadas.

Los compuestos uniaxiales preparados con fibras copolimerizadas aumentan notablemente su ductilidad y tenacidad, medida como energía necesaria para romper el material, respecto de los preparados con fibras no polimerizadas, manteniendo las propiedades de resistencia. Las variaciones en las propiedades son atribuibles sólo al aumento de adhesión provocado por los entrelazamientos entre el copolímero injertado al vidrio y el de la matriz. Esta conclusión se sustenta en la no variación del comportamiento mecánico de los compuestos preparados con fibras tratadas sólo con metilaluminoxano respecto de los compuestos preparados con fibras no tratadas. Es decir el tratamiento con metilaluminoxano no incluye variaciones físicas superficiales en la matriz que aumenten o bajen ni la adhesión con el PP, ni las propiedades de las fibras.

La reacción de compatibilización propuesta es altamente favorable para incrementar todas las propiedades mecánicas de los tejidos planos de fibras debido tanto al aumento de adhesión como al notable mejoramiento de la penetrabilidad dentro de las mismas. Esto se sustenta en los resultados obtenidos comparativamente en compuestos laminados cargados con redes gruesas. Esta característica hace que la polimerización directa de propileno gas sobre las fibras sea una ruta muy promisorio para obtener redes preimpregnadas de polipropileno.

Así entonces, durante el desarrollo de esta Tesis se logró la comprensión de las técnicas de tratamiento químico de la superficie de fibras de vidrio para la generación de macrocomonómeros anclados sobre los que pueda desarrollarse la interfase matriz-fibra y del mecanismo de adhesión matriz-fibra resultante de la ruta de modificación superficial

propuesta. Se desarrolló, además la capacidad para preparar muestras reproducibles de compuestos termoplásticos con adhesión interfacial superior a la que se reporta en la bibliografía actual basados en acoplantes u otras técnicas de compatibilización comerciales, tanto con monofilamentos de fibras como con tejidos planos, dónde se mejora notablemente la impregnación.

Se puede concluir entonces, que la técnica de compatibilización propuesta para los sistemas fibra de vidrio-polipropileno, es viable para ser llevada a cabo directamente sobre las fibras sin modificación superficial previa. Su inclusión dentro de materiales compuestos muestra que aumenta notablemente la adhesión y por ende las propiedades mecánicas, así como la penetrabilidad en compuestos rellenos con tejidos de fibras. Esta técnica brinda una ruta alternativa para solucionar un problema crucial en la preparación de materiales compuestos de base termoplástica cargados con tejidos de fibras, la impregnación.

7.2. TRABAJOS FUTUROS

De acuerdo a los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo, se plantean muchas posibilidades de trabajos futuros tanto desde el punto de vista de la reacción en sí misma como en la utilidad de los resultados para el procesamiento de materiales compuestos.

Académicamente, se plantea el desafío de obtener el modelo mecanístico de la reacción de copolimerización directa sobre el vidrio, para lo cual se están llevando a cabo medidas de RMN multielemento sobre las muestras. Esto ayudará a elucidar la efectividad de la reacción respecto de la cuantificación relativa de los puntos de anclaje y el largo de cadena obtenidos. Con estos conocimientos se puede modelar la hipótesis de que el incremento de adhesión se logra por entrelazamientos físicos entre cadenas polipropilénicas, como se observa experimentalmente.

Desde el punto de vista de la aplicación al procesamiento de materiales compuestos, se plantea la posibilidad de utilizar la ruta de compatibilización para la impregnación de tejidos tridimensionales de fibras. Por otra parte, con los tejidos planos se plantea el uso de las mismas en distintas operaciones de procesamiento. Se planea continuar en dos rutas:

- Termoformado: Se preimpregnan fibras continuas (o redes) en un reactor siguiendo la ruta química propuesta en la Tesis, luego se intercalan capas de fibra y de película del polímero matriz en el molde ubicado entre las platinas de una prensa, y se moldea por compresión. La ventaja principal de este proceso es la posibilidad de controlar la orientación y distribución del refuerzo con precisión mediante una adecuada laminación. Este proceso permitirá obtener propiedades mecánicas superiores que podrían competir con compuestos de alta performance actuales.

- Moldeo por inyección de compuestos con fibras copolimerizadas cortadas: En este proceso fluyen el polímero y la matriz, formando una suspensión que se inyecta directamente en el molde. Se presume que las propiedades mecánicas de los compuestos así preparados mejorarán notablemente debido al gran aumento de adhesión y a la disminución de la longitud crítica medida.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

- Aaltonen, P.; Fink, G.; Löfgren, B.; Seppälä, J. *Macromolecules*, 29, 5255, 1996.
- Aaltonen, P.; Löfgren, B. *Eur Polym J*, 33,1187, 1997.
- Albano, C.; Ichazo, M.; Gonzalez, J.; Delgado, M.; Poleo, R. *Mat Res Innovat*, 4, 284, 2001.
- Andresen, A.; Cordes, H.G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.J. *Angew Chem Int Ed. Engl*, 15, 630, 1976.
- Arbelaiz, A.; Fernandez, B.; Ramos, J.A.; Retegi, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragón, I. *Composites Science and Technology*, 65, 1582, 2005.
- Arnold, M.; Henschke, O.; Knoor, J. *Makromol Chem Phys*, 197, 563, 1996.
- Barbero, E.J. *Materiales Compuestos Avanzados en la Construcción*. Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, 2004.
- Barbosa, S.; Ferreira, M.L.; Damiani, D.; Capiati N. *J Appl Polym Sci*, 81, 1266, 2001.
- Belelli, P.; Ferreira, M.L.; Damiani, D. *Macromol Chem Phys*, 201, 1466, 2000.
- Belelli, P.G. *Tesis Doctoral* Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2001.
- Belelli, P.G.; Ferreira, M.L.; Damiani, D. *Stud. Surf Sci Catal*, 130, 3855. 2000.
- Bierwagen, E.B.; Bercaw, J.E.; Goddard, W.A. *J Am Chem Soc*, 116, 1481, 1994.
- Bigg, D. En: *Polipropylene Strustrure, Blends and Composites*, Ed. Karger Kocsis, CapVII vol.3, Chapman & Hall, 1995.
- Bigg, D. *International Journal of Polymer Processing* 7, 172, 1992.
- Bledzki, A.K.; Gassan, J. *Progress in Polymer Science*, 24, 221, 1999.
- Bond, E.; Spruiell, J.; Lin, J. *J. Polym Sci Part B Polym Phys*, 37, 3050, 1999.
- Breslow, D.S.; Newburg, N.R. *J Am Chem Soc*, 79, 5072, 1957.

- Broutman, L.J.** In: *Interfaces in Composites, ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials*, 27, **1969**.
- Brückner s., Meille S.V.; Petraccone, U.; Pirozzi, B.** *Prog Polym Sci*, 16, 361, **1991**.
- Callister, W.D.** *Materials Science and Engineering, An introduction* 6th Ed. John Wiley & Sons, Hoboken NJ, **2003**.
- CEP (Centro Español de Plásticos).** *El Sector De Los Plásticos: Estadísticas, Situación y Perspectivas*. Barcelona, **2004**.
- Chalaye, H.** *Le 4 Pages des Statistiques Industrielles*, n° 158, Francia, **2002**.
- Cheremisinoff, N.P.** *Handbook of Advanced Materials Testing*. Nueva York, Marcel Dekker, **1995**.
- Chien J.C.W.; Sugimoto, R.** *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 29, 459, **1991**.
- Chien, J.; Wang, B.** *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 28, 15, **1991**.
- Chua, P.S.; Piggot, M.R.** *Compos Sci Technol*, 22, 107, **1985**.
- Chuiko, A.** *Russian Chemical Bulletin*, Springer, 39, 2173, **1990**.
- Composite Materials Handbook** *Department of Defense Handbook* vol. 1, U.S, **2002**.
- Cruz, V.L.; Muñoz-Escalona, A.; Martinez-Salazar, J.** *J Polym Sci Part A: Polymer Chem*, 36, 1157, **1998**.
- Day, R.A.; Underwood, A.L.** *Química Analítica Cuantitativa*, Prentice Hall, Mexico, **1999**.
- De Rosa, C.; Auriemma, F.; Di Capua, A.; Resconi, I.; Guidotti, S.; Camurati I.** *J Am Chem Soc*, 126, 17040, **2004**.
- Delamare, X.; Cazes, J.** *Chromatographic Science series-vol 13 Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials-II* Marcel Dekker, New York, **1981**.
- Desaenger, M.; Verpoest, I.** *Compos Sci Technol*, 48, 215, **1993**.
- DiBenedetto, A.T.** *Compos Sci Technol*, 42, 103, **1991**.

- DiBenedetto, A.T.** *Mater Sci Eng A*, 302, 74, **2001**.
- Ericson M.; Berglund, L.** *Polymer Composites*, 14, 35, **1992**.
- Etcheverry, M.; Damiani, D.; Ferreira, M.L.; Barbosa, S.; Capiati, N.** *J Appl Polym Sci*, 109, 2815, **2007**.
- Ewen, J.A.; Elder, M.J.; Jones, R.I.; Curtis, S.; Cheng, H.N.** *Catalytic Olefin Polymerization*, Eds. Keii T. and Soga K., 439, Elsevier, Tokyo, **1990**.
- Ewen, J.A.; Jones, R.L.; Razavi, R.L.; Ferrara, J.D.** *J Am Chem Soc*, 110, 6255, **1988**.
- Feillard, P.; Désarmont, G.; Favre, J.P.** *Compos Sci Technol*, 49, 109, **1993**.
- Feillard, P.; Désarmont, G.; Favre, J.P.** *Compos Sci Technol*, 50, 265, **1994**.
- Felix, J.M.; Gatenholm, P.** *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 609, **1991**.
- Feller, J.F.; Chabert, B; Guyot, A.; Spitz, R.; Wagner, HD.; Gerard, JF.** *J Adhes*, 58, 299, **1996**.
- Feller, J.F.; Grohens, Y.** *Composites: Part A*, 35, 1, **2004**.
- Ferreira M.L.; Belelli, P.; Damiani, D.** *Macromol Chem Phys*, 202, 830, **2001**.
- Ferro, D.R.; Brückner, S.; Meille, S.V.; Ragazzi, M.** *Macromolecules*, 25, 5231, **1992**.
- Fink, G.; Herfert, N.; Montang, P.** *Ziegler catalysts* Fink/Mülhaupt/Brintzinger (Eds), **1995**.
- Folkes, M. J.** En: *Multicomponent Polymer Systems*. Eds. Miles IS, Rostami S. Essex: Longman Scientific and Technical; Chapter. 8, **1992**.
- Fraser, A.A.; Ancker, F.H.; DiBenedetto, A.T.** En: *Proceedings of 30th SPE-ANTEC*, Washington DC, USA, Paper 22-A, 1, **1975**.
- Gahleitner, M.; Bachner, C.; Ratajski, G.; Neibl, W.** *J Appl Pol Sci*, 73, 2507, **1999**.
- Gassman, P.G.; Callstrom, M.R.** *J Am Chem Soc*, 109, 7875, **1987**.
- Gaur, U.; Miller, B.** *Compos Sci Technol*, 34, 35, **1989**.

- Gauthier, R.; Joly, C.; Coupas, H.; Gauthier, H.; Escaubes, M.** *Polymer Composites* 19, 287, **1998**.
- Gondra, K.** En: *16ª Jornadas de Materiales Compuestos*, Barcelona, **2002**.
- Grellmann, W.; Seidler S.; Nezbedova, E.** *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 41, 195, **1991**.
- Grellmann, W.; Seidler, S.** *Journal of Polymer Engineering*, 11, 71, **1992**.
- Griffiths, P.** *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy* John J. Wiley & Sons: New York, **1975**.
- Guerra, G.; Longo, P.; Cavallo, L.; Corradini, P.; Resconi, L.** *J Am Chem Soc*, 119, 4394, **1997**.
- HaŁasa, E.** *Przemysl Chemiczny*, 88, 136, **2009**.
- Hashimoto, K.; Fujisawa, T.; Kobayashia, M.; Yosomiya, R.** *J Appl Polym Sci*, 27, 4259, **1982**.
- Herrera-Franco, P.J.; Drzal, L.T.** *Composites*, 23, 2, **1992**.
- Higashi, G.S.; Chabal, Y.J.; Trucks, G.W.; Raghavachari, K.** *Appl Phys Lett*, 56, 656, **1990**.
- Hlatky, G. G.;** *Coord Chem Rerv*, 181, 243, **1999**.
- Hoshino, T., Nishioka, Y.** *Journal of Chemical Physics*, 111, 2109, **1999**.
- Hosier I.; Alamo,R.; Lin, J.** *Polymer*, 45, 3441, **2004**.
- Huang, J.; Rempel, G.L.** *Prog Polym Sci*, 20, 459, **1995**.
- Hull, D.** *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge England, **1981**.
- Hull, D.; Clyne, T.W.** *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, **1996**.
- IMPI, Instituto Mejicano de Plásticos Industriales, Revista Ambiente Plástico, 2005.**

ISS Fiber Root Cause Investigation Team-NASA GSFC-ISS Fiber Optic Failure Investigation Root Cause Report, USA, **2000**.

IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition*, **1997**.

Janiak, Ch. *Metallocenes 2*, Cap. 9, 457, **1998**.

Jones, A.T.; Aizlewood, J.M.; Beckett, D.R. *Makromol Chem*, 75,134, **1964**.

Jordan, R.F. *J Chem Educ*, 65, 285, **1988**.

Judge, J. S. *J Electrochem Soc*, 118, 1772, **1971**.

Jüngling, S.; Mülhaupt, R.; Fischer, D.; Langhauser, F. *Angew. Makromol Chem*, 229, 93, **1995**.

Kalinka, G.; Leistner, A.; Hampe, A. *Compos Sci Technol*, 57,845, **1997**.

Kamaker, A.C.; Youngquist, J. A. *Journal of Applied polymer Science*, 62, 1147, **1996**.

Kaminsky, W. *Macromol Chem Phys*, 197, 3907, **1996**.

Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R.; *J Mol Catal*, 74, 109, **1992**.

Kaminsky, W.; Engehausen, R.; Zoumis, K.; Spaleck, W.; Rohrmann, J. *Macromol Chem*, 193, 1643, **1992**.

Kaminsky, W.; Kopf, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.J. *Angew Chem*, 88, 688, **1976**.

Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. *Makromol Chem Rapid Commun*, 4, 417, **1998**.

Kaminsky, W.; Steiger, R. *Polyhedron*, 7, 2375, **1988**.

Kang, J.K.; Musgrave, C.B. *J Chem Phys*, 116, 275, **2002**.

Karger-Kocsis J. *Polypropylene: Structure, Blends and Composites. Composites*, vol. 3. London: Chapman & Hall; **1994**.

Kaw, A.K. *Mechanics of Composite Materials*. Boca Raton (Florida): CRC Press, **1997**.

Keener, T.J.; Stuart, R.K.; Brown, T.K. *Composites Part A*, 35, 357, **2004**.

Kelly, A.; Tyson, W.R. *J Mech Phys Solids*, 13, 329, **1965**.

- Khondker , O.A.; Yang, X.; Usui, N.; Hamada H.** *Composites: Part A* 37, 2285, **2006**.
- Kikuyama, H.; Waki, M.; Kawanabe, I.; Miyashit, M.; Yabune, T.; Miki, N.; Takano, J.; Ohmi, T. J.** *J Electrochem Soc*, 139, 2239, **1992**.
- Kim, J.K.; Mai, Y.W.** *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, Oxford: Elsevier; **1998**.
- Koivumäki, J.; Fink, G.; Seppälä, J.V.** *Macromolecules*, 27, 6254, **1994**.
- Koltzenburg, S. J.** *Molec Catal A: Chem*, 116, 355, **1997**.
- Köppl, A.; Babel, A.L.; Alt, H.G.** *J Molec Catal A Chem* 153, 109, **2000**.
- Krenchel, H.** *Fiber Reinforcement*. Copenhagen:AkademiskForlag; **1964**.
- Mäder, E.; Jacobasch, H.J.; Grundke, K.; Gietzelt, T.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 27, 907, **1996**.
- Mallick P.K.** *Fiber Reinforced Composites*,Ed. Faulkner L, Marcel Dekker, New York, Chapter I, **2003**.
- Mallick, P.K.** *Composite Materials Technology: processes and properties*. Munich: Hanser, **1990**.
- Mallick, P.K.** *Composites Engineering Handbook*. University of Michigan, Dearborn, **1996**.
- Mallick, P.K.** *Fiber Reinforced Composites. Materials, Manufacturing and Design*; Marcel Dekker: New York, USA, **1997**.
- Mandell, J.F.; Grande, D.H.; Tsiang, T.H.; McGarry, F.J.** En: *Proceedings of the 7th Conference Composite Materials: testing and design*, Whithney JM, editor, ASTM STP 893, Philadelphia, 87, **1986**.
- Mansó, J.** *Materiales Compuestos Avanzados en la Construcción*. Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción, Eduardo Torroja, **2004**.

- Marco, C.; Gómez, M.; Allis, G.** *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos* Instituto de Ciencia y Tecnología (CSIC), Madrid. **2004.**
- Meille, S.V.; Brückner, S.; Porzio, W.** *Macromolecules*, 23, 4114, **1990.**
- Mezghani, K.; Phillips, P.** *Polymer*, 36, 2407, **1995.**
- Michaeli, W.** *Tecnología de los Composites/Plásticos Reforzados*. Barcelona: Hanser, **1992.**
- Michiels, W.; Muñoz-Escalona, A.;** *Macromol Symp*, 97, 171, **1995.**
- Miki, N.; Kikuyama; H.; Kawabe I.; Miyashita, M.; Ohmi, T.** *IEEE Tran. Electron Devices* 37, 107, **1991.**
- Miller, B.; Muri, P.; Rebenfeld, L.** *Compos Sci Technol*, 28, 17, **1987.**
- Miravete, A.** *Los nuevos materiales en la construcción*. 2ª Ed. Zaragoza: Ed. Antonio Miravete, **1995.**
- Moore E.** En *Polypropylene Handbook*, Ed. Moore, E, Hanser Publishers New York, **1996.**
- Morrow, D.; Newman, B.J.** *J Appl Phys*, 39, 4944, **1968.**
- Muñoz-Escalona, A.; Ramos, J.; Cruz, V.L.; Martínez –Salazar J.** *J Polym Sci Part A: Polymer Chem*, 38, 571, **2000.**
- Nago, N.; Mizunuma, K.** *Macromol Chem Phys*, 199, 113, **1998.**
- Narkis, M.; Chen, J.H.** *Polym Compos*, 9, 245, **1988.**
- Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U.;** *J Am Chem Soc*, 79, 2975, **1957.**
- Nielsen, L; Landel, R;** *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York, **1994.**
- Nodal Consultants, www.nodal.fr, 2002**
- Nygård, P.; Gustafson, Claes-Göran** *Composites: Part A* 34, 995, **2003.**
- Owens Corning.** *Comunicación particular*, **2002.**

- Paiva, M.C.; Bernardo, CA.; Nardin, M.** *Carbon*, 38, 1323, **2000**.
- Pape, P.G.; Plueddemann, E.P.** En: *Silanes and Other Coupling Agents*, K.L. Mittal (Ed.), VSP, The Netherlands, 105, **1992**.
- Parisi, G.I., Haszko, S.E., Rozgony, G.A.** *J Electrochem Soc*, 124, 917, **1977**.
- Pegoretti, A.; Accorsi, M.L.; DiBenedetto, A.T.** *J Mater Sci* 31, 6145, **1996**.
- Pegoretti, A.; Fambri, L.; Migliaresi, C.** *Polym Compos*, 21, 466, **2000**.
- Penn, L.S.; Lee, S.M.** *Compos Technol Res*, 11, 23, **1989**.
- Peters, S.T.** *Handbook of Composites* second edition Ed. Peters S., California, USA Chapman & Hall, **1998**.
- Petitjean, L.; Pattou, D.; Ruiz-Lopez, M.F.** *J Phys Chem B*, 103, 27, **1999**
- Phillips, R.; Wolkowicz, M.D.** *Structure and Morphology*, in *Polypropylene Handbook*, E.P.J. Moore, Editor. Hanser: Munich, **1996**.
- Plueddemann, E.P.** *Silane Coupling Agents Plenum*, New York, Chap 1, **1982**.
- Plueddemann, E.P.** *Silane Coupling agents*, 2nd Ed. New York: Plenum Press; **1991**.
- Plueddemann, E.P.; Clark, H. A.; Nelson, L.E.; Hoffmann, K.R.** *Modern Plastics*, 39, 136, **1962**.
- Prosenc, M.; Janiak, C.; Brintzinger, H.H.** *Organometallics*, 11, 4036, **1992**.
- Qiu, W.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T.** *Journal of Applied polymer Science*, 91, 1703, **2004**.
- Quinn, F.X.; Hatakeyama T.** *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science*, John j. Wiley & Sons: chichester, **1994**.
- Raghavachari, K.; Higashi, G.S.; Chabal, Y.J.; Trucks, G.W.** *Mater Res Soc Symp Proc*, 315, 437, **1993**.
- Rana, A.K.; Mandal, A.; Mitra, B.C.; Jacobson, R.; Rowell, R.; Banerjee, A.** *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 329, **1998**.

- Resconi, L.; Bossi, S.; Abis, L.** *Macromolec*, 20, 4489, **1990**.
- Revuelta, D.** *Materiales Compuestos Avanzados en la Construcción*. Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, **2004**.
- Rieger, B.; Mu, X.; Mallin, D.T.; Rausch M.D.; Chien, J.C.W.** *Macromolecules*, 23, 3559, **1990**.
- Rowel, R.M.; Sanadi, A. R.; Cauldfield, D.F.; Jacobson, R. E.** En: *Plastic Composites: Problems and Opportunities*, São Paulo, USP & UNESP, 23, **1997**.
- Sawyer, L.C.; Grubb, D.T.** *Polymer Microscopy*, Chapman & Hall, London, **1996**.
- Scheele, C.** *Sämmtliche physische und chemische Werke*. Nach dem Tode des Verfassers gesammelt und in deutscher Sprache herausgegeben von Sigismund Friedrich Hermbstädt, 2 Vols., Unchanged reprint of the 1793 edition, Niederwalluf, Vol. 2, (first publ. 1771), **1971**.
- Scollard, J.D.; McConville, D.H.; Payne, N.C.; Vittal, J.J.** *Macromolec*, 29, 5241, **1996**.
- Sishta, C.; Hathorn, R.M.; Marks, T.J.** *J Am Chem Soc*, 114, 1112, **1992**.
- Takahagi, T.; Nagai, I.; Ishitani, A.; Kuroda, H.; Nagasawa, Y.** *J Appl Phys*, 64, 3516, **1988**.
- Thomann R.; Wang, C.; Kressler, J.; Mulhaupt, R.** *Macromolecule,s* 29, 8425, **1996**.
- Tong, L.; Mouritz, A.P.; Bannister, M.K.** *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*, Elsevier, **2002**.
- Toso, M.; Cavallo, L.; Corradini, P.; Moscardi, G.; Resconi, L.; Guerra, G.** *Macromolec*, 31, 3431, **1998**.
- Toto, M.; Cavallo, L.; Corradini P.; Moscardi, G.; Resconi, L.; Guerra, G.** *Macrom*, 31, 3431, **1998**.

- Trucks, G.W.; Raghavachari, K.; Higashi, G.S.; Chabal, Y.** *J Phys Rev Lett*, 65, 504, 1990.
- Turnes-Jones A.** *Polymer*, 12, 487, 1971.
- Utracki, L.**, *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. The Netherlands, 2002.
- Vallejos, M.E.** *Tesis Doctoral*, Universidad de Girona, España, 2006.
- Vlassov, S.; Kuleznev, V.** En *Polipropylene Structure, Blends and Composites*, Ed. Karger Kocsis CapV vol.2, Chapman & Hall, 1995.
- Wagner, H.D.; Gallis, H.E.; Wiesel, E.** *J Mater Sci*, 28, 2238, 1993.
- Weibull, W.** *J Appl Mech ASME*, 18, 293, 1951.
- Wild, F.R.W.P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.** *J Organomet Chem*, 232, 233, 1982.
- Woo T.K.; Fan, L.; Ziegler, T.** *“Ziegler Catalysts”*; Fink/Mülhaupt/Brintzinger (Eds), 1995.
- Wu, S.** *Polymer Interface and Adhesion*, Publisher: Marcel Dekker Inc, 1982.
- Wunderlich B.** *Advan Polym Sci*, 5, 568, 1968.
- Wunderlich, B.** *Angew Chem*, 80, 1009, 1968.
- Wunderlich, B., y Sullivan, P.J.** *Polym Sci*, 61,195, 1962.
- www.saint-gobain.com.**, marzo 2010.
- Xantos, M.** *Functional Fillers for Plastics, part II*. Molenbach, Germany: Wiley; 2005.
- Yosoyima, R.; Morimoto, K.; Susuki, T.; Nakajima, A.; Ikada, Y.** *Adhesion and Bonding in Composites*. New York, Marcel Dekker, 1990.
- Zakharov II; Zakharov, V.A.** *Macromol Theory Simul*, 11, 352, 2002.
- Zakharov, II.; Zakharov, V.A.; Potapov, A.G.; Zhidomirov, G.M.** *A Macromol Theory Simul*, 8, 272, 1999.

Zarzycki, J. *Glasses and the Vitreous State* Cambridge University press, **1991**.

Zurek, E.; Woo, T.K.; Firman, T.K.; Ziegler T. Proceedings of *Organometallic catalysts and olefin polymerization*. New Millenium International Conference, Oslo, Norway, Berlin, 109, **2001**.

Zurek, E.; Woo, TK.; Firman, TK.; Ziegler, T. *Inorg Chem*, 40, 361, **2001**.

ANEXO A

Anexo A

CALCULOS AUXILIARES

A.1. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE Zr Y Al EN LA COPOLIMERIZACIÓN DE PROPILENO

Para calcular las concentraciones de Zr y Al en la copolimerización de propileno se mantuvo la concentración de Zr en 9×10^{-6} mol/l y la relación [Al]:[Zr] en 8000. Para determinar la masa de zirconoceno a utilizar es necesario realizar el cálculo que se detalla a continuación:

- Conociendo el volumen del reactor (270 ml) se determinan la masa de zirconoceno

$$M_{\text{bis(Ind)EtZrCl}_2} = 418,22 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Zr}} = 91,22 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{zirconoceno}} = \frac{9 \times 10^{-6} \text{ moles-Zr}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{270 \text{ mL}}{1} \times \frac{91,22 \text{ g-Zr}}{1 \text{ mol-Zr}} \times \frac{418,22 \text{ g zirconoceno}}{91,22 \text{ g-Zr}} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ g}$$

La masa de zirconoceno a utilizar es 1,01 mg. Pesar esta masa con exactitud no es posible debido a la complejidad de manipulación del catalizador, que se debe manipular en caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno.

El contenido de Al a utilizar se determina a partir de la concentración de Zr y de la relación [Al]:[Zr]:

$$\frac{[Al]}{[Zr]} = 8000 \rightarrow [Al] = 8000 \times [Zr] = 0,072 \text{ M}$$

La solución de MAO utilizada es al 10% p/v de tolueno. Además, se asumió que la masa de MAO es 1000 g/mol y que cada mol de MAO contiene en promedio 20 moles de Al. A partir de estas consideraciones se determina el volumen de MAO necesario para mantener la relación en 8000:

$$ml\ solución\ MAO = \frac{0,072\ moles\ Al}{1000\ ml} \times \frac{270\ ml}{1} \times \frac{1\ mol\ MAO}{20\ moles\ Al} \times \frac{1000\ g\ MAO}{1\ mol\ MAO} \times \frac{100\ ml}{10\ g\ MAO} = 9,72\ ml$$

Por lo tanto para esta relación se adicionarán 10 ml de MAO llegando a 15 ml para una relación [Al]:[Zr] = 12000.

A.2. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN PORCENTUAL DE HIDROXI- α -OLEFINA EN EL MEDIO DE REACCIÓN

Para determinar el porcentaje de hidroxio- α -olefina en el medio de reacción y teniendo en cuenta sus especificaciones, se realizan los cálculos que se ejemplifican a continuación para el agregado del 0,1 ml de 9-decen-1-ol.

$$M_{9\text{-decen-1-ol}} = 156,3\ g/mol$$

Densidad a 20 °C = 0,846 g/ml (97% p).

Volumen del reactor: 270 ml

Concentración de propileno: 0,2 M (ver Cap. 2)

Moles de 9-decen-1-ol

$$moles\ de\ olefina = 0,1\ ml \times \frac{0,846\ g\ se}{1\ ml} \times \frac{97\ g}{100\ g\ se} \times \frac{1\ mol}{156,3\ g} = 5,25 \times 10^{-4}\ moles$$

Moles de propileno en el reactor

$$\text{moles de prop} = \frac{0,20 \text{ moles prop} \times 270 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,054 \text{ moles}$$

Porcentaje de olefina en el medio de reacción:

$$\% \text{ olefina} = \frac{\text{moles de olefina}}{\text{moles de olefina} + \text{moles prop}} \times 100 = \frac{5,24 \times 10^{-4}}{5,45 \times 10^{-2}} \times 100 = 0,98\% \cong 1\%$$

ANEXO B

ANEXO B

TECNICAS DE CARACTERIZACION. FUNDAMENTOS, EQUIPOS Y CONDICIONES

B.1.CROMATOGRAFIA POR PERMEACION DE GELES (GPC)

Fundamento: La cromatografía por permeación de geles (GPC), también denominada por exclusión de tamaños, es la técnica más versátil para la determinación de pesos moleculares de polímeros. Permite medir la distribución completa de pesos moleculares (MWD) y calcular sus valores promedios en peso y en número, M_w y M_n , resp. Esta técnica consiste en hacer pasar una solución diluida de polímero a través de una columna tubular empacada con esferas de un gel polimérico (entrecruzado). El flujo de la solución se hace a alta presión y fuerza a las cadenas poliméricas cortas a pasar por los poros del gel quedando retenidas, mientras que las más grandes pasan entre las esferas de gel. El tiempo de residencia de una dada cadena de polímero en la columna empacada depende del camino que tomó a través del gel. De este modo, un oligómero de bajo peso molecular será fácilmente forzado dentro de los poros y tomará un camino indirecto dentro de la columna, viajando una distancia equivalente a cientos de veces la longitud de la misma. Las especies de alto peso molecular no pueden entrar dentro de los poros del gel, y pasan hacia la salida de la columna viajando una distancia aproximadamente igual a la longitud de la columna. La señal a detectar en un GPC debe variar linealmente con la concentración, por lo que típicamente se utiliza la medida del índice de refracción de la solución. El refractómetro en línea mide cambios en el índice de refracción de la fase móvil como consecuencia de la presencia de un soluto, en comparación con la fase móvil sin soluto (solvente puro). Un sustrato disuelto en un solvente le cambia a éste el valor de índice de refracción original. El signo y la magnitud de este cambio dependerán de la polarizabilidad de la molécula en

dicho solvente. El detector registra la concentración de polímero en el solvente eluido (solvente que pasó a través de la columna) como una función del tiempo, a una velocidad de flujo volumétrico constante [Delamare y Cazes, 1981].

Equipo y condiciones usadas: Se utilizó un cromatógrafo Waters Scientific modelo 150-CV, equipado con un detector de índice de refracción (DRI). Las muestras fueron disueltas en 1,2,4 triclorobenceno (con 0.0125 % BHT como antioxidante) con igual concentración inicial y luego inyectadas en el equipo a 135 °C.

B.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Fundamento: El espectro de infrarrojo (IR) permite la identificación de los grupos funcionales que presentan bandas de absorción en la zona del infrarrojo. La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Esta interacción es de diferente naturaleza (excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotacionales moleculares) dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda). En particular, una molécula al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [Griffiths, 1975]. La radiación incidente sobre la muestra puede: absorberse, transmitirse y/o reflejarse. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es menor que la intensidad incidente.

La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopías basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa. El espectro por transmisión a través de la muestra determina la intensidad transmitida por la sustancia, ya que esta pérdida en la intensidad luminosa incidente está relacionada con la concentración de la muestra. La relación que existe entre la concentración y la absorbancia está descrita por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon cl \quad (\text{B.1})$$

La absorción de la radiación por parte de la muestra (A) es proporcional a la longitud del camino óptico (ancho de la celda, l), a la concentración de la solución, c , y a una constante proporcional específica de cada muestra, ϵ , denominada absortividad molar [Day y Underwood, 1999]. El proceso de la señal se hace mediante transformadas de Fourier para minimizar ruidos, por lo que la técnica actualmente se denomina Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Equipo y condiciones usadas: El equipo utilizado, Nicolet 520-FTIR cubre el espectro del infrarrojo medio ($6.000-400\text{cm}^{-1}$). La resolución utilizada fue de 4 cm^{-1} y el espectro resultante el promedio de 30 barridos en el rango comprendido entre $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Se utilizó en modo transmisión. En todos los casos, los espectros se realizaron a partir de films de 1 mm de espesor, preparados por compresión en prensa hidráulica calefaccionada a $160\text{ }^\circ\text{C}$. Se realizaron 3 medidas de cada muestra.

B.3. MICROSCOPIA OPTICA

Fundamento: La microscopía óptica utiliza la luz visible para crear una imagen aumentada de un objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con

una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2000 veces. El microscopio óptico tiene un límite de resolución aproximado de 200 nm (0,2 μm). Este límite se debe a la longitud de onda de la luz (0,4-0,7 μm). El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se observa a través del ocular se ve una imagen virtual que corresponde a la imagen real aumentada. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes [Sawyer y Grubb, 1996].

Análisis de fusión/cristalización bajo microscopio óptico: Este tipo de estudios se llevan a cabo en un microscopio óptico con luz polarizada y permiten observar cambios en la estructura cristalina de los polímeros semicristalinos a medida que varía la temperatura. Para esto se utiliza un dispositivo denominado platina calefactora que permite llevar a cabo las operaciones de fusión y cristalización bajo la lente del microscopio. La observación se hace convenientemente usando luz polarizada y en modo transmisión. La muestra muy delgada se coloca entre dos cubreobjetos que a su vez se apoyan sobre una plancha que se calienta eléctricamente y está dentro de un dispositivo cerrado. La luz pasa por un pequeño orificio; y el objetivo y el ocular del microscopio se ajustan de tal manera, que puede verse la polarización producida por los cristales de la muestra. La temperatura se varía con una determinada velocidad de enfriamiento o calentamiento según lo que se desee sea observar los cambios en fusión o en solidificación. El enfriamiento lo realiza utilizando un sistema

de ventiladores. Este sistema permite además determinar el rango de temperaturas dónde la muestra se funde o cristaliza.

Equipo y condiciones usadas: Se utilizó un microscopio óptico Zeiss Phomi III POL en modo transmisión. Las imágenes fueron adquiridas mediante un sistema de cámara conectado en línea al microscopio. El sistema cuenta con una platina calefactora Mettler FP5.

En las observaciones de las superficies de las placas de vidrio polimerizadas se utilizaron diferentes objetivos (2.5, 10, 25 y 40), y por lo tanto diferentes magnificaciones. Los estudios de variación de la microestructura con la temperatura se llevaron a cabo bajo la platina calefactora con un programa de temperaturas desde 35°C hasta 165 °C, subiendo la temperatura a razón 10°C/min. Una vez alcanzada la temperatura se llevo a cabo el enfriamiento a las mismas velocidades.

B.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA

Fundamento: es una herramienta analítica que permite aumentar una imagen hasta 200.000 veces a través de un accesorio analítico que expone una muestra a una columna de electrones en un sistema al vacío. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. El registro de las interacciones de los electrones con la muestra crea una imagen que permite visualizar en la superficie rasgos extremadamente pequeños.

Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 Å (10^{-10} m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0,5 ángstroms. El microscopio electrónico tiene un límite de resolución de 2nm. Todos los microscopios electrónicos

cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. Teniendo en cuenta que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, debe hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características para evitar la dispersión de los electrones antes de llegar a la muestra. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones. El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) [Sawyer y Grubb, 1996], crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto, sólo se requiere que la superficie sea conductora, si esto no es así (por ej. en polímeros), se los recubre con una delgada capa de metal noble como oro. Esta técnica permite realizar el análisis elemental de la superficie de una muestra y analizar su composición elemental, por medio de un detector de los rayos X emitidos por la misma al ser excitada con los electrones (EDX).

Equipo y condiciones usadas: Se usaron dos microscopios electrónicos distintos. El equipo EVO (marca LEO Modelo EVO 40xVP) que detecta electrones secundarios y retrodifundidos y permite alcanzar magnificaciones de las muestras hasta 200000x, pero no cuenta con sistema de microanálisis en línea. Para realizar las medidas con análisis elemental cuali y cuantitativo se utilizó un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con sólo detector de electrones secundarios y acoplado al sistema de microanálisis EDAX 2000. Previo a ser observadas, las superficies de las muestras fueron cubiertas con una capa de oro de aproximadamente 300 Å utilizando una metalizadora por plasma de Argón (sputter coater PELCO 91000). Las muestras se irradiaron con 15 kV.

B.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Fundamento: Las técnicas calorimétricas, en particular la diferencial por barrido (DSC) permiten determinar cambios de entalpía y entropía en función de la temperatura. Este análisis mide los efectos térmicos asociados a cambios físicos y químicos de una sustancia cuya temperatura aumenta o disminuye a velocidad constante. Realiza el registro en función del tiempo, de la diferencia de energía que se debe suministrar para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en todo el rango de temperaturas que será barrido. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida disipada en el curso de una transición de la muestra, obteniéndose máximos o mínimos para los diferentes cambios físicos y químicos, cuya área es proporcional al cambio entálpico asociado a la transición. Los valores determinados son la temperatura de transición vítrea (T_g) y/o temperatura de cristalización (T_c), y de fusión (T_m), el calor específico (ΔC_p), entalpía de fisión (ΔH_m), y cristalización (ΔH_c) que deben normalizarse por el peso de la muestra. Mediante la observación de la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia se determina la temperatura a la cual ocurre la transición de fase y la cantidad de energía absorbida o liberada durante la misma [Quinn y Hatakeyama, 1994].

Equipo y condiciones usadas: se utilizó un calorímetro Perkin Elmer Pyris I. Todas las muestras fueron medidas previa cancelación de su historia térmica por fusión. En tal sentido se realizó un barrido inicial desde 30 °C hasta 160 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min. Se lo enfrió a 30 °C con igual rampa y nuevamente se realizó el calentamiento hasta 160 °C. Esta última curva de calentamiento fue la utilizada para el análisis correspondiente. Se trabajó con aproximadamente 8 mg de muestras y todas las curvas fueron normalizadas con el peso de las muestras para fines comparativos. La

temperatura de fusión se calculó como la temperatura correspondiente al pico máximo de calor.

B.6. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Fundamento: El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica termoanalítica que permite medir, con alta precisión, la variación de peso de una muestra con cambios térmicos bajo una atmósfera específica. El programa de temperatura puede ser isotérmico ($T=cte$), calentamiento a velocidad constante, enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 . También se usan H_2 , Cl_2 , o SO_2 . Una característica fundamental del TGA es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc., pero no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

Equipo y condiciones usadas: Se utilizó una balanza termogravimétrica Perkin Elmer TGS-2, con una rampa de temperatura $10^\circ C/minuto$ desde $30^\circ C$ hasta $500^\circ C$, bajo atmósfera de nitrógeno. Los datos de variación de peso con el tiempo y la temperatura se adquirieron on-line.

B.7. RAYOS X:

B.7.1 Difracción de rayos X:

Fundamento: La Difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de una sustancia sujeta a estudio. Si esta sustancia es cristalina, el haz

se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Es una de las técnicas que dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos in vivo, a sistemas amorfos o a gases. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

Equipo y condiciones utilizadas: Se utilizó un Difractómetro PHILIPS PW 1710, con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito, operado a 45 Kv y 30 mAmp. El barrido se llevo a cabo entre 2θ : 5.000 y 2θ : 60.000. Previamente al análisis las muestras (polvo) fueron sometidas a un calentamiento de 30 a 180 °C a 10°C/min para borrar la historia térmica previa y enfriadas hasta temperatura ambiente con la misma velocidad.

B.7.2. Fluorescencia de rayos x

Fundamento: La técnica de Fluorescencia de Rayos X permite llevar a cabo un análisis elemental muy preciso de las muestras. Consiste en la excitación de una muestra por una fuente de rayos X. Esta fuente excita los electrones de los elementos que constituyen la muestra de tal manera que algunos de ellos abandonan sus niveles orbitales originales. Posteriormente, otros electrones ocuparán los lugares dejados por aquellos, emitiéndose un fotón con una energía característica para cada elemento. La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición electrónica. El fundamento de la Fluorescencia de rayos-X se basa en la existencia de un

sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos.

El fenómeno de fluorescencia de rayos-X se puede describir en dos etapas: a) Excitación y b) Emisión.

a) Excitación: Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos-X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos-X primarios.

b) Emisión: Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos-X secundaria llamada fluorescencia de rayos-X.

Equipo y condiciones utilizadas: se utilizó un Espectrómetro por fluorescencia de rayos X, PHILIPS PW 2403 MagiX con ánodo de rodio, cristales LiF200, PE, PX1 y PX4; atmósferas de aire y vacío. Esta técnica permite identificar los elementos químicos en forma cualitativa comprendidos entre Boro ($Z= 5$) y Uranio ($Z= 92$) con límite de detección de 1 ppm.