

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**MORFOLOGIA Y PROPIEDADES DE TERMOPLASTICOS
REFORZADOS CON FIBRAS ORGANICAS CORTAS.
EFECTO DE LA MODIFICACION DE LA INTERFASE.**

MEMORIA

que para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

presenta

MIGUEL ANGEL LOPEZ MANCHADO

DIRECTOR:



Dr. MIGUEL ARROYO RAMOS. Investigador Científico del C.S.I.C.

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS



MADRID, Enero 1997

**A mi mujer Mari Carmen
y a mi hijo Carlos**

**A mis padres,
mi hermano y Ricky**

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del C.S.I.C., bajo la dirección del Dr. Miguel Arroyo Ramos, Investigador Científico de dicho Departamento, a quien expreso mi agradecimiento.

Asimismo agradezco a todo el personal del citado Departamento y muy especialmente a Jose María Fernández Bravo, las facilidades y colaboración prestadas para la realización de este trabajo.

Mi agradecimiento también a todas aquellas personas del Instituto que de una u otra forma me han apoyado en el desarrollo de mis trabajos.

Por último, deseo agradecer a la Dra. Irmina Hernández Fuentes, Catedrática del Departamento de Química-Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid la revisión y presentación de esta Memoria.

Madrid, Enero 1997

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION	1
1.1 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	7
2. MATERIALES	11
2.1 AZIDAS	13
2.1.1 Características generales	13
2.1.2 Reactividad	15
2.1.3 Transposición de Curtius	18
2.2 POLIETILEN TEREFALATO (PET)	21
2.2.1 Propiedades	23
2.2.2 Aplicaciones	24
2.2.3 Características técnicas	25
2.3 POLIAMIDA (PA)	25
2.3.1 Síntesis	25
2.3.2 Propiedades	27
2.3.3 Aplicaciones	29
2.3.4 Características técnicas	29
2.4 POLIETILENO	30
2.4.1 Propiedades	32
2.4.2 Aplicaciones	35
2.4.3 Alkathene PE-017	36
2.4.4 Polietileno de alta densidad 6006-L	36
2.5 POLIPROPILENO	37
2.5.1 Síntesis	37
2.5.2 Propiedades	39
2.5.3 Aplicaciones	40
2.5.4 Isplen PP-051	41

3.	p-CARBONIL SULFONIL AZIDA DEL ACIDO BENZOICO	43
3.1	METODO DE SINTESIS	45
3.2	CARACTERIZACION	50
3.2.1	Espectroscopía infrarroja	50
3.2.2	Resonancia magnética nuclear de protón	54
3.2.3	Calorimetría diferencial de barrido	55
3.2.4	Análisis químico	56
4.	TRATAMIENTO QUIMICO DE FIBRAS	57
4.1	INTRODUCCION	59
4.2	METODO EXPERIMENTAL	60
4.3	CINETICA DE REACCION	62
4.4	CARACTERIZACION DE LAS FIBRAS MODIFICADAS	64
4.4.1	Caracterización de las fibras de PET	64
4.4.1.1	<i>Valoración de grupos hidroxilos</i>	64
4.4.1.2	<i>Calorimetría diferencial de barrido</i>	66
4.4.1.3	<i>Análisis termogravimétrico</i>	68
4.4.2	Caracterización de las fibras de PA	69
4.4.2.1	<i>Valoración de grupos amino</i>	69
4.4.2.2	<i>Calorimetría diferencial de barrido</i>	71
4.4.2.3	<i>Análisis termogravimétrico</i>	72
5.	PREPARACION DE COMPOSITES POLIMERICOS	73
5.1	INTRODUCCION	75
5.2	MEZCLADO DE LOS COMPONENTES POR RODILLO	79
5.2.1	Descripción del proceso	79
5.3	PREPARACION DE MATERIALES POR COMPRESION	80
5.3.1	Descripción del proceso	80

6.	ESTUDIO TECNOLÓGICO DE LOS COMPOSITOS	83
6.1	COMPORTAMIENTO ESFUERZO-DEFORMACION	85
6.1.1	Condiciones de ensayo	88
6.1.2	Resultados y discusión	89
6.2	COMPORTAMIENTO EN FLEXION	97
6.2.1	Condiciones de ensayo	98
6.2.2	Resultados y discusión	98
6.3	COMPORTAMIENTO AL IMPACTO	105
6.3.1	Condiciones de ensayo	106
6.3.2	Resultados y discusión	107
7.	PROPIEDADES DINAMICAS	115
7.1	INTRODUCCION	117
7.2	CONDICIONES DE ENSAYO	122
7.3	RESULTADOS Y DISCUSION	124
8.	ESTUDIO MORFOLOGICO DE LOS COMPOSITOS	139
8.1	INTRODUCCION	141
8.2	PROCEDIMIENTOS	143
8.3	RESULTADOS Y DISCUSION	146
9.	ESTUDIO MICROSCOPICO	177
9.1	PROCEDIMIENTO OPERATORIO	179
9.2	RESULTADOS Y DISCUSIONES	180
10.	CONCLUSIONES GENERALES	191
11.	BIBLIOGRAFIA	195

1. Introducción

Debido a sus peculiares y variadas características, junto a su fácil procesabilidad y relativamente bajo precio, los termoplásticos son los materiales poliméricos de mayor consumo, como puede verse en la Tabla 1.1 donde se indica el consumo mundial de materias primas para la industria de plásticos, en miles de toneladas, durante el año 1995, distribuido por países o áreas internacionales (1).

TABLA 1.1 Consumo mundial de materias primas en miles de toneladas.

	Termoplásticos de gran consumo	Termoendurecibles	Plásticos técnicos	Otros	Total
EEUU	23867	5277	4375	910	34249
UE	22112	784	2292	6178	31375
Japón	8074	1786	1701	1387	12948
España	1745	334	244	98	2421

Del total de materiales plásticos consumidos en España, durante el año 1995, el 72,1% corresponde al grupo de los termoplásticos de gran consumo, con un importe total de 243.000 millones de pesetas, y dentro del grupo de los termoplásticos, los polietilenos de alta y baja densidad, junto con el polipropileno, representan en conjunto más del 61% del consumo de esta familia de polímeros, según la distribución que aparece en la Tabla 1.2 (1).

TABLA 1.2 Termoplásticos de gran consumo.

Termoplásticos	Porcentaje (%)
Polipropileno (PP)	18.4
Poliétileno de baja densidad (LDPE)	20.8
Poliétileno de alta densidad (HDPE)	22.0
Policloruro de vinilo (PVC)	24.0
Poliestireno (PS)	10.3
Poliétileno lineal de baja densidad (LLDPE) + Poliásetato de vinilo (EVA)	4.5

La mayor parte de las investigaciones que se llevan a cabo dentro del campo de las poliolefinas se centran en mejorar las características de los materiales existentes mediante su modificación, más que en desarrollar otros nuevos productos. Así, se han diseñado productos específicos para determinadas aplicaciones permitiendo atender a la demanda de forma inmediata y sin apenas variar los costes de fabricación.

El mezclado de polímeros constituye un procedimiento práctico para modificar las propiedades de los polímeros originales. Una de las mezclas de mayor éxito ha sido el poliestireno de alto impacto obtenido mediante la incorporación de un caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno a poliestireno (2). Durante las últimas décadas el estudio de mezclas poliméricas ha despertado gran interés como lo prueba la gran cantidad de bibliografía y monografías dedicadas a esta materia (3-15). Aún así, el empleo de mezclas poliméricas se ve muy restringido por la incompatibilidad que presentan.

Por otra parte, de todos es bien conocido el efecto reforzante de cargas y fibras en el

campo de los materiales poliméricos y que dio lugar al enorme desarrollo de los plásticos reforzados/composites (16,17). Los composites poliméricos reforzados con fibras ofrecen importantes ventajas frente a otros materiales convencionales, entre las que cabe señalar su alta rigidez y resistencia específicas, lo cual ha permitido su aplicación en áreas tan importantes como la industria aeroespacial y la automoción que requieren estructuras resistentes y ligeras.

Si bien las resinas termoestables han sido fundamentales en el desarrollo de los composites poliméricos, los polímeros termoplásticos van, día a día, ganando terreno a los termoestables debido a su mayor tenacidad, larga vida en almacén y, principalmente, su rápido y económico procesado, lo cual junto a la gran posibilidad de reciclado que presentan, les convierte en firmes candidatos para su aplicación en la fabricación de composites. De hecho, la incorporación de cargas y fibras reforzantes a matrices termoplásticas es un procedimiento ampliamente utilizado para mejorar las pobres características mecánicas de estos polímeros (18).

En este aspecto, cabe añadir que cualquier fibra orgánica de origen textil puede incorporarse en matrices poliméricas para preparar materiales compuestos o composites, pero su rigidez relativamente baja limita su empleo a matrices con rigidez aún más baja, entre las que se incluyen los cauchos y los termoplásticos (19). Así, la incorporación de altos porcentajes de fibras de poliéster y poliamida en matrices termoplásticas y elastoméricas han permitido mejorar sensiblemente, entre otras características, la rigidez de aquéllas (20,21) y el amortiguamiento y la resistencia a la abrasión y al desgarro de las últimas (22).

Las propiedades de los materiales compuestos o composites vienen determinadas por las propias características de la matriz y del refuerzo y por la integridad de la interfase polímero/refuerzo que depende fundamentalmente de los defectos (huecos) y de la resistencia de la unión que pueda existir en la interfase. De los diferentes mecanismos de adhesión que tienen lugar en la interfase los más importantes son la humectación y la unión química (23). Ambos mecanismos facilitan una óptima transferencia de esfuerzos desde la matriz a las fibras a través de la interfase.

Para mejorar el comportamiento de polímeros cargados o reforzados, mediante la introducción de grupos orgánicos en la superficie de la carga o refuerzo (organofilización), facilitando así la humectación por el polímero, o mediante la formación de enlaces covalentes entre una matriz polimérica y el refuerzo, surgieron los llamados agentes de acoplamiento, basados en silanos y titanatos orgánicos (24,25). Generalmente, los agentes de acoplamiento poseen en su molécula grupos silanoles reactivos con los silanoles presentes en la superficie de las cargas y refuerzos inorgánicos (normalmente constituidos por silicatos), y por otro lado grupos reactivos con la matriz polimérica. Las resinas epoxi o de poliéster insaturado poseen puntos activos en su molécula (grupos epoxi o dobles enlaces, respectivamente) pero las poliolefinas, como el polietileno o polipropileno, son químicamente inactivas con lo cual los agentes de acoplamiento convencionales apenas son eficaces con esta clase de matrices.

Sin embargo, el comportamiento químico único del grupo azida, que permite la unión covalente a cualquier enlace carbono-hidrógeno, ha ofrecido una mayor versatilidad al usuario. Aunque la oferta comercial de agentes de acoplamiento basados en azidosilanos es muy restringida, su empleo para el tratamiento de mica y fibras de vidrio incorporadas a matrices termoplásticas ha resultado muy efectivo (26,27). Este efecto reforzante tiene lugar sin reacciones secundarias de rotura o entrecruzamiento de cadenas comunes a los sistemas de injerto basados en peróxidos orgánicos.

Teniendo en cuenta que, durante la última década, uno de los objetivos de los trabajos desarrollados en nuestros laboratorios ha sido ampliar las posibilidades de reciclado de los desperdicios de plástico, constituidos principalmente por poliolefinas, nuestras actividades se han centrado en la preparación de composites basados en mezclas de polietilenos y polipropileno reforzados con cargas minerales y fibras de vidrio y textiles, estas últimas, procedentes de residuos de hilatura de la industria textil. De esta forma, además de mejorar el comportamiento de los polímeros citados, se ampliarán las posibilidades de recuperación de residuos textiles.

Sin embargo, tanto las fibras textiles, de origen orgánico, como el polietileno y

polipropileno, no son reactivas con los agentes de acoplamiento comerciales, lo cual nos ha movido a emplear la p-carbonil-sulfonil diazida del ácido benzoico, desarrollada en nuestros laboratorios, en principio para su aplicación en el campo de los elastómeros, con objeto de aumentar las propiedades mecánicas de los composites anteriores.

Ahora bien si las características morfológicas de los polímeros semicristalinos dependen en gran parte de las condiciones de procesado, en los composites termoplásticos esta situación se complica más aún por el efecto de las fibras reforzantes sobre la morfología de la matriz polimérica. Es bien conocido que la incorporación de fibras de alto módulo a matrices termoplásticas produce un sensible aumento de la rigidez, resistencia a tracción y temperatura de distorsión bajo carga (28-30). Se ha propuesto que esta mejora de propiedades puede deberse a modificaciones en la morfología y cristalinidad de la matriz polimérica en la región interfacial, en particular cuando tiene lugar el fenómeno de la transcristalización de la matriz alrededor de la fibra reforzante. Sin embargo todavía no está claro el mecanismo por el que tiene lugar este fenómeno ni se puede predecir, aunque depende del tipo de fibra, su topología y tratamiento superficial así como del tipo de matriz polimérica y su historia térmica (28-36).

1.1. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

La presente Memoria tiene por objeto la caracterización física y morfológica de una serie de composites basados en matrices de polipropileno y polietileno de baja y alta densidad cargados con fibras cortas de poli-etilentereftalato (PET) y poliamida (nylon 66) procedentes de residuos de hilatura, y analizar el efecto del tratamiento químico de las fibras con p-carbonil-sulfonil diazida del ácido benzoico, mediante el estudio tecnológico y el análisis morfológico de los composites a través de su comportamiento esfuerzo-deformación, propiedades viscoelásticas, cinéticas de cristalización y microscopía electrónica de barrido. Los resultados obtenidos nos permitirán conocer la influencia de las fibras y su tratamiento en la microestructura de los composites y relacionar su morfología con su comportamiento.

En base a lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se ha llevado a cabo el estudio sistemático de la modificación de propiedades de poliolefinas, como el polipropileno y polietileno de baja y alta densidad, con el propósito de ampliar sus campos de aplicación desde un punto de vista tecnológico e industrial, de acuerdo a los siguientes objetivos:

- Estudio de las posibilidades de empleo de fibras de poliéster (PET) y poliamida (PA), de origen textil, como agentes reforzantes de poliolefinas de alto consumo (PP, LDPE y HDPE).
- Estudio de las posibilidades de productos basados en azida (sulfonil azidas) como agentes de acoplamiento entre fibras orgánicas sintéticas y poliolefinas.
- Estudio de las características morfológicas y tecnológicas de composites basados en poliolefinas de gran consumo cargadas con fibras de origen textil.
- Efecto de la modificación de las fibras con un derivado de sulfonil azida en la morfología y comportamiento de los composites anteriores.

Los resultados obtenidos podrán aplicarse para formular materiales compuestos basados en poliolefinas de gran consumo (PP, LDPE, HDPE) y fibras sintéticas de origen textil (PET y nylon 66) en función de las prestaciones mecánicas que requiera una determinada pieza acabada. Estos resultados también se podrán utilizar de manera orientativa para conocer las posibilidades de recuperación de fibras textiles procedentes de residuos de hilatura e incluso de su empleo como refuerzo de termoplásticos recuperados.

Establecidos los objetivos fundamentales, se diseñó el plan de trabajo correspondiente, de acuerdo a los siguientes puntos:

- Síntesis de derivados de sulfonil azidas mediante procedimiento desarrollado en nuestro laboratorio. Caracterización de los productos intermedios y finales: espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear de protón (RMN- H^+), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis químico.
- Tratamiento químico de las fibras orgánicas (PET y Nylon) con derivados de azida, para su incorporación en matrices poliméricas. Cinética de reacción y optimización del proceso.
- Caracterización física, química y físico-química de las fibras en su estado natural y modificado (DSC, termogravimetría, análisis de grupos finales).
- Incorporación de fibras en matrices poliméricas, tales como polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE, respectivamente) y polipropileno (PP), mediante mezclado por rodillos y posterior moldeo por compresión. Optimización de las condiciones de procesado.
- Estudio tecnológico de los composites. Comportamiento esfuerzo-deformación en tracción y flexión, y tenacidad a bajas temperaturas.
- Comportamiento viscoelástico de los composites mediante su caracterización mecano-dinámica en función de la frecuencia y de la temperatura. Energías de activación de las dispersiones fibra/polímero.

- Estudio morfológico de los composites.
 - ▶ Morfología de la matriz polimérica (cristalinidad, cinética de cristalización, desarrollo esferulítico), mediante calorimetría diferencial de barrido y microscopía óptica.
 - ▶ Morfología de la interfase fibra/matriz. Análisis de la superficie de fractura de los composites mediante microscopía electrónica de barrido.
 - ▶ Relación morfología/comportamiento.
- Conclusiones y redacción de los resultados.

2. Materiales

2.1 AZIDAS

2.1.1 CARACTERISTICAS GENERALES

El radical azida, N_3 , pertenece a un grupo de radicales inorgánicos que tienen ciertas propiedades en común con los átomos de halógeno. Otros miembros de este grupo son los radicales CN , NCO , SCN , etc... Por esta razón, sus correspondientes derivados se suelen llamar pseudohaluros. Son radicales lineales y más electronegativos que el carbono, por lo que generalmente ejercen un efecto inductivo negativo (-I) en los compuestos orgánicos. El interés del grupo azida radica, fundamentalmente, en aquellas propiedades que dependen de la modificación de su geometría, de su flexión para formar compuestos cíclicos (37) y su disociación en $-N+N_2$.

La estructura química de las azidas covalentes se muestra a continuación:

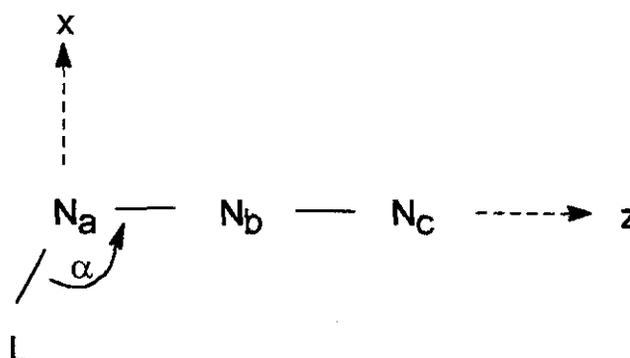


Figura 2.1 Geometría de las azidas covalentes.

Hasta 1944, se consideraba que las azidas adoptaban la estructura clásica $R-N=N=N$, principalmente con nitrógenos pentavalentes (38). Esta estructura ha sido totalmente rechazada y ahora se acepta de forma general, que el nitrógeno cumple el modelo del octeto, pudiéndose

describir dos estructuras canónicas en concordancia con el modelo del octeto y con el modelo de carga adyacente (39):



La característica fundamental que define a una azida es su gran reactividad. Por otra parte, su manejo exige las debidas precauciones ya que presentan propiedades tóxicas y explosivas. Su exposición al calor, a ácidos fuertes (ácido sulfúrico concentrado) (40,41), a impactos mecánicos o incluso a la luz puede provocar la descomposición de la azida orgánica, con formación de nitrógeno mediante una reacción fuertemente exotérmica con desprendimiento de grandes cantidades de energía. Todos estos inconvenientes se solventan si se encuentran en un medio capaz de amortiguar esta energía, como puede ser un disolvente o el propio fragmento orgánico al que se encuentra unido el grupo azida.

En función de la diferente reactividad y propiedades, las azidas se pueden clasificar en cuatro grandes grupos :

- RN_3 : Azidas unidas directamente a una cadena hidrocarbonada alifática o aromática y cuyos representantes más importantes, por su mayor estabilidad son las azidas aromáticas.
- RCO_3N : Carbonilazidas, donde R- puede ser una cadena alifática o aromática.
- R-OCON_3 : Formilazidas, en las que R- suele ser una cadena alifática.

- $\text{R-SO}_2\text{N}_3$: Sulfonilazidas, en las que R- puede ser una cadena alifática o aromática, aunque por su mejor manejo y propiedades, las más importantes son las aromáticas.

Todas las azidas orgánicas son materiales sintéticos, y hasta la fecha no existe información sobre derivados de azida naturales. Las azidas se aplican fundamentalmente en bioquímica, sobre todo para introducir grupos protectores durante la síntesis peptídica, para formar enlaces péptido y para la síntesis estereoespecífica de derivados amínicos de azúcares y esteroides.

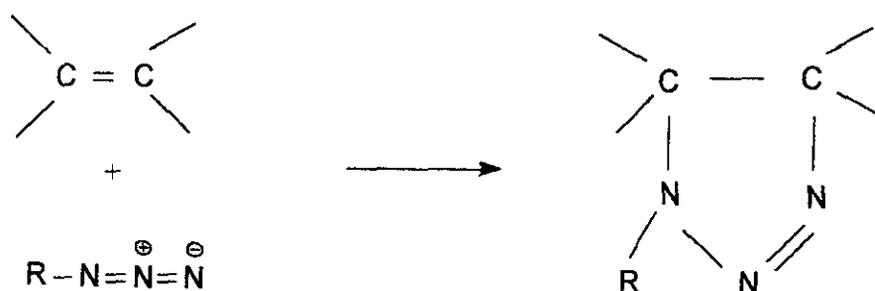
Para la realización de este trabajo se ha elegido una diazida aromática con grupos carbonil y sulfonilazida, debido entre otros motivos a que son los derivados más estables, y presentan además la posibilidad de reaccionar con los sustratos que vamos a utilizar (fibras de poliéster, fibras de poliamida y poliolefinas).

2.1.2 REACTIVIDAD

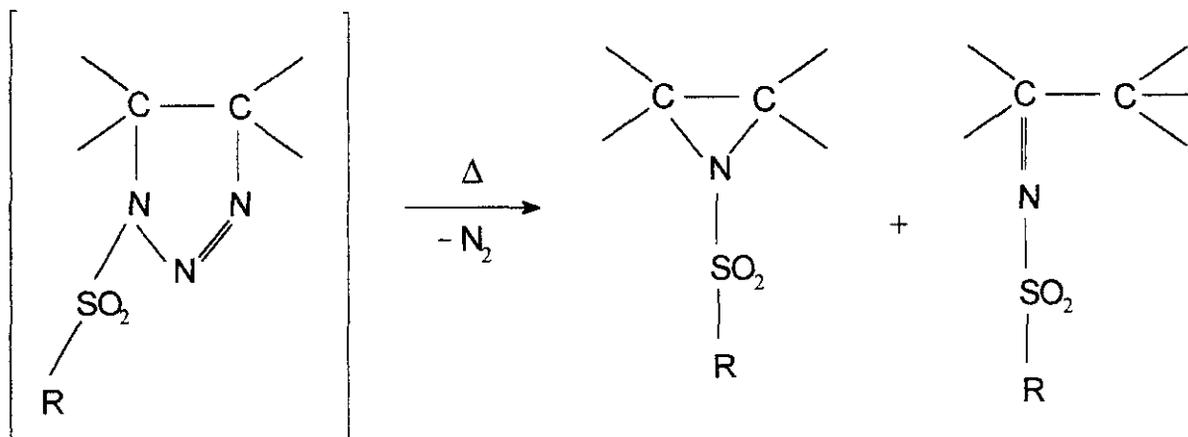
La reactividad de las azidas depende de la temperatura de trabajo.

A) A bajas temperaturas

A temperaturas por debajo de los 100°C , las azidas son capaces de reaccionar con cadenas hidrocarbonadas que poseen dobles enlaces olefínicos. La reacción se lleva a cabo, mediante una unión 1,3 dipolar al doble enlace, formándose un heterociclo de 1,2,3-A²-triazolina.



Al aumentar la temperatura se produce la ruptura del anillo, con desprendimiento de una molécula de nitrógeno y formación de una aziridina y una imida o mezcla de ambos :



Las carbonilazidas ($\text{R}-\text{CON}_3$), presentan principalmente y en la mayoría de los casos la reacción de transposición de Curtius mientras que la reacción de formación de la triazolina se produce sólo con olefinas muy especiales y en condiciones determinadas. En el caso de las sulfonilazidas ($\text{R}-\text{SO}_2\text{N}_3$), debido al carácter fuertemente aceptor de electrones, las triazolinas que se obtienen se pueden considerar meramente un estado intermedio de la reacción, sin ser posible su aislamiento.

B) A altas temperaturas

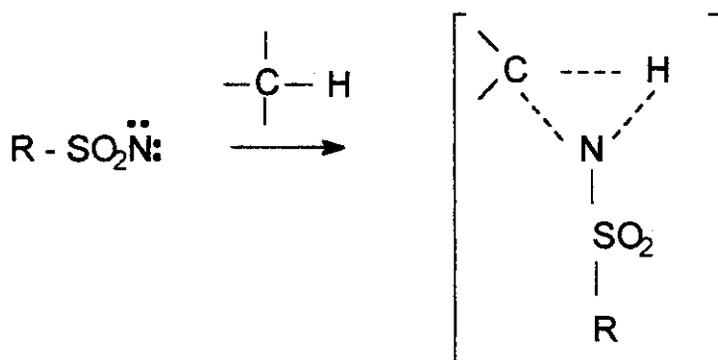
A temperaturas superiores a los 155°C , las azidas se descomponen, originando precursores estables (especie nitreno) que poseen la capacidad de insertarse en los enlaces C-H, lo que permite su incorporación a polímeros tanto saturados como insaturados. La descomposición térmica tiene lugar según se expresa a continuación:



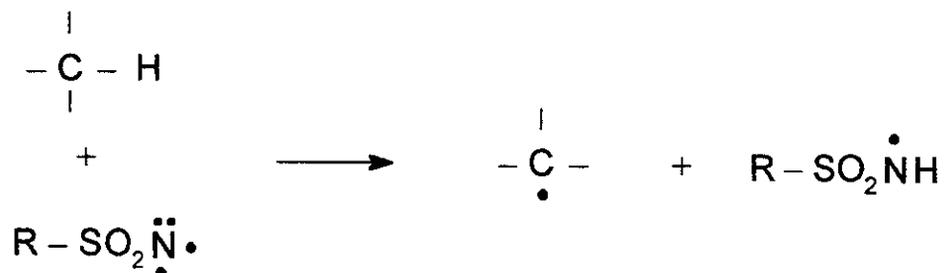
La cinética de la descomposición térmica de las sulfonilazidas aromáticas se ajusta a una reacción de primer orden, hasta grados de conversión superiores al 95 % (42,43). La etapa determinante de la velocidad de reacción es la pérdida de la molécula de nitrógeno, para formar la especie nitreno reactiva. El nitreno así formado, puede encontrarse en forma de singlete (electrones apareados) o por cruce intersistema, en la forma triplete (electrones desapareados).

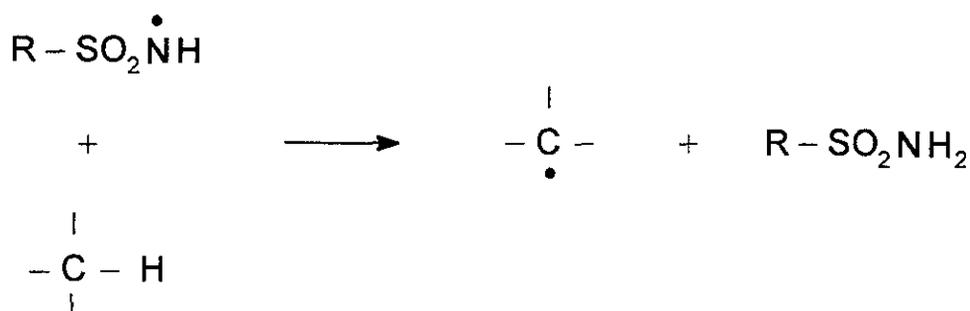


Los nitrenos singletes reaccionan principalmente, con enlaces C-H, con retención de la configuración, mediante el siguiente mecanismo:

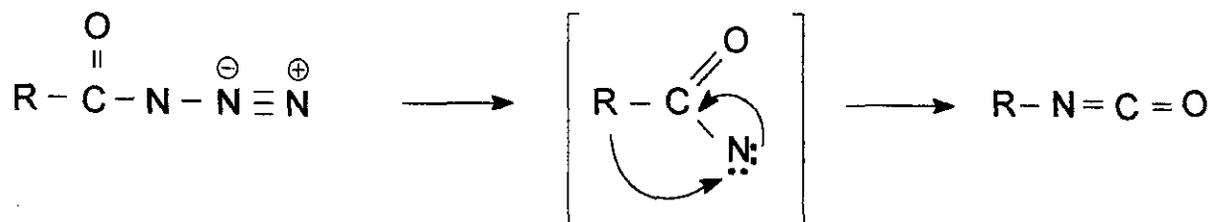


Los nitrenos tripletes dan mayoritariamente reacciones de abstracción de hidrógeno de la cadena, con formación de radicales, mediante un mecanismo de dos pasos :





Las carbonilazidas al descomponerse térmicamente originan la especie reactiva nitreno, pero también se produce una transposición (transposición de Curtius) y por consiguiente una reordenación de la estructura que disminuye acentuadamente su reactividad. El mecanismo de la reacción es el siguiente :



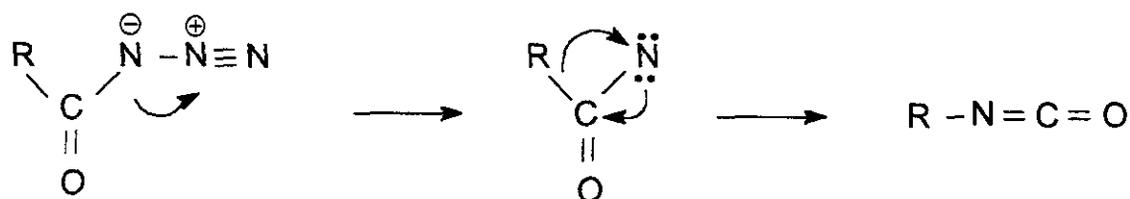
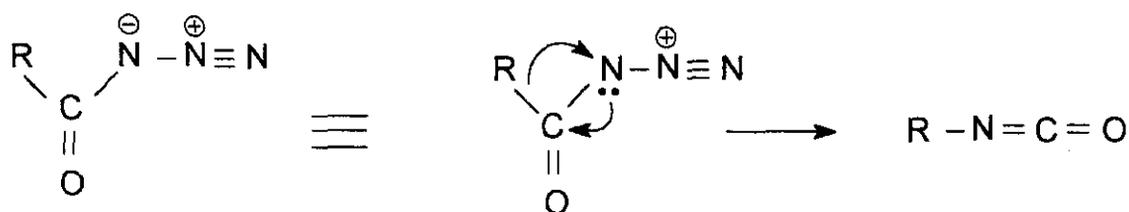
El producto de la reacción es un grupo isocianato, cuya reactividad es totalmente diferente a la de los nitrenos.

2.1.3 TRANSPOSICION DE CURTIUS

En 1890 (44), Curtius descubrió que al calentar las carbonilazidas en un disolvente inerte, perdían nitrógeno y originaban grupos isocianatos. En algunos casos se requería reflujo durante muchas horas y en otros la reacción tenía lugar a temperatura ambiente.



El citado reordenamiento se debe a la tendencia del nitrógeno a adquirir electrones de un carbono β - próximo, existiendo una considerable controversia sobre si el ordenamiento ocurre en una etapa simultánea de migración y pérdida de nitrógeno o en dos etapas con la formación de un intermedio de nitreno. Ambas alternativas se muestran en las siguientes ecuaciones:



Reactividad del grupo isocianato

La química de los isocyanatos orgánicos se conoce desde hace muchos años, pero la posibilidad de producir materiales plásticos a partir de los isocyanatos, surgió de las investigaciones llevadas a cabo por Otto Bayer (45) sobre la poliadición de diisocianato para preparar diferentes poliuretanos y poliureas. Los isocyanatos no son, en general, cómodos de manejar puesto que se caracterizan comúnmente por su fuerte olor desagradable y propiedades lacrimógenas. Existe una serie de métodos generales utilizados en la preparación de los isocyanatos, de entre los cuales hemos elegido para este trabajo, como veremos más adelante, la reacción entre los cloruros de ácido y la azida sódica.

Esta facilidad de reacción del grupo isocianato con los grupos alcoholes, nos ha movido a emplear las carbonilazidas para favorecer su reacción con los hidrógenos activos de las fibras orgánicas (PET y PA) y por otro lado, usar el grupo sulfonilazida a temperaturas elevadas para promover la unión con los enlaces C-H de las matrices poliméricas utilizadas (en nuestro caso, las poliolefinas).

2.2 POLIETILEN TEREFALATO (PET)

El polietilentereftalato (PET), pertenece a la familia de los poliésteres, los cuales se encuentran en muy diversas formas. Son materiales muy empleados en la fabricación de laminados, mezclas de moldeo, fibras, películas, resinas recubridoras de superficies, cauchos y plastificantes. El factor común de estos materiales tan dispersos es la presencia de uniones tipo éster (-CO-O-) en la cadena principal.

Los poliésteres se preparan por métodos muy variados, de los cuales los más importantes desde el punto de vista técnico son:

1. Autocondensación de los ω -hidroxiácidos:



2. Condensación de compuestos polialcohólicos con ácidos polibásicos:



3. Intercambio de la función éster (Transesterificación):



La reacción se lleva a cabo en dos fases: la primera es una transesterificación en presencia de un catalizador (trióxido de antimonio con acetato de cobalto), para producir un polímero de bajo peso molecular y la segunda consiste en un calentamiento a temperaturas más elevadas y presión reducida para completar la condensación.

El peso molecular de las fibras de poliéster oscila entre 18.000-25.000 (53) y por otra parte, su distribución de peso molecular se corresponde con la predicción de la distribución de Flory; Dichos pesos moleculares se determinan en disolución de una mezcla de fenol y tetracloroetano. Las fibras se fabrican mediante un proceso de hilado del fundido, que requiere temperaturas de 290-315°C y resinas muy secas.

2.2.1 PROPIEDADES

Estas fibras presentan una elevada orientación y se caracterizan por una estructura cristalina muy regular, lo que las permite cristalizar por encima de su Tg. Mientras que la atracción intermolecular es menor que en el caso del nylon 66, la presencia de un anillo bencénico, las hace más rígidas, por lo que su Tg (80 °C) y su punto de fusión cristalino (265 °C) son mayores. Por otra parte, debido a su carácter altamente cristalino, sólo se disuelve en disolventes donadores de protones que son capaces de interactuar con grupos éster.

Van Veld, Morris y Billica (54), por microscopía electrónica de barrido, han mostrado un complejo heterogéneo de la estructura de la fibra incluyendo una costra y una matriz fibrilar interna. Dependiendo del peso molecular y del proceso de hilado, la fibra puede presentar las siguientes propiedades (55-58):

1. Elevada resistencia y tenacidad, tanto en seco como en húmedo
2. Alta resistencia a elongación
3. Alta resistencia a abrasión o fricción

4. Alta resiliencia; preserva la forma tanto en seco como en húmedo
5. Excelente resistencia a ácidos y agentes oxidantes
6. Excelentes propiedades dieléctricas
7. Inmune al ataque de bacterias o de insectos
8. Excelente resistencia al calor
9. Excepcional resistencia a la intemperie y a la luz solar, especialmente bajo cristales
10. Suave al tacto
11. Repele el agua y seca rápidamente

2.2.2 APLICACIONES

Los primeros informes sobre la fibra muestran que es eminentemente adecuada como material textil, aunque presenta ciertos problemas en el tinte. Además de su aplicación en la fabricación de fibras textiles, estas resinas pueden utilizarse para modificar los tejidos de fibras naturales, para aumentar su resistencia al plegado, su resistencia al enmohecimiento y para aumentar la duración de la ropa que requiere continuos lavados. El efecto que produce depende de la forma en que se aplica, pudiéndose distinguir (59):

- A. Formación de resinas *in situ*
- B. Aplicación al tejido, de películas resinosas preformadas
- C. Aplicación de resinas disueltas en disolventes orgánicos
- D. Aplicación de resinas en dispersiones acuosas

2.2.3 CARACTERISTICAS TECNICAS

La fibra de polietilentereftalato, empleada en el presente trabajo ha sido suministrada por la empresa Velutex-Flock, S.A y sus características técnicas son las siguientes:

Densidad.....	1.38 g/cm ³
Temperatura de fusión.....	250/260°C
Temperatura de transición vítrea.....	80 °C
Temperatura máxima de trabajo en continuo.....	150 °C
Resistencia a la tracción (MPa).....	890/1100
Módulo elástico (GPa).....	17.5
Alargamiento a rotura.....	85/105 %
Absorción de humedad.....	0.4 %

Las características físicas que se indican corresponden a medidas efectuadas a 20°C de temperatura y un 65% de humedad relativa.

2.3 POLIAMIDA (PA)

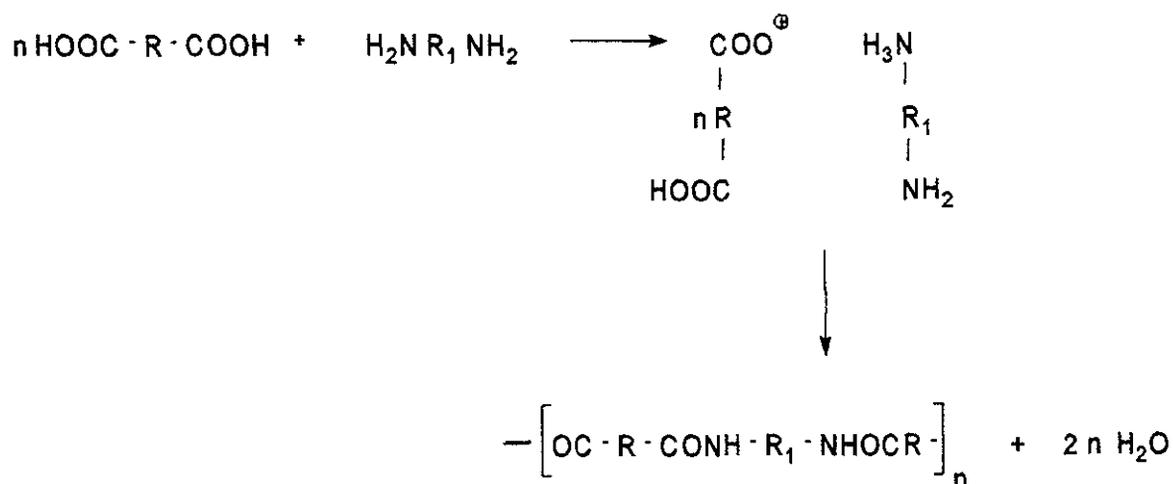
2.3.1 SINTESIS

Las poliamidas se utilizan fundamentalmente en forma de fibras, si bien dentro, del sector de los materiales plásticos han alcanzado cierta importancia, principalmente para aplicaciones ingenieriles. A las poliamidas formadoras de fibras y a sus derivados se les conoce con el nombre genérico de nylon. Los primeros trabajos desarrollados sobre las poliamidas se debieron a W.H. Carothers y sus colaboradores (60), quiénes sintetizaron primeramente el nylon 66 (1935). La producción comercial de este polímero y su subsiguiente transformación en fibras la llevó a cabo Du Pont Company en 1.939 (61). El primer nylon destinado a moldeo se produjo en 1.941, si bien

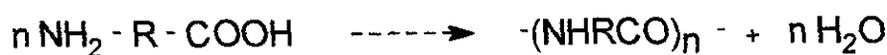
el polímero no llegó a conocerse de esta forma hasta 1.950. Se han sintetizado numerosas poliamidas aunque sólo algunas han alcanzado relativo interés dentro del campo de los materiales plásticos; entre otras debemos incluir los nylon 6, 11, 12, 610 y 66/610/6. En la actualidad, los nylon 66 y 6 constituyen casi la totalidad de nylon producidos para aplicaciones en forma de fibras.

De los diversos métodos posibles de preparar las poliamidas lineales, tres han alcanzado importancia comercial:

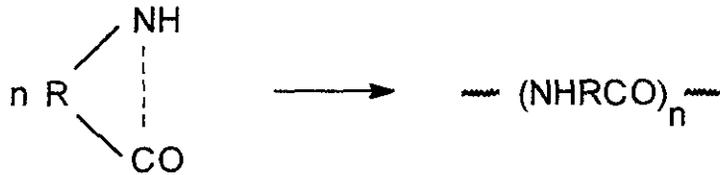
1. Reacción de diaminas con ácidos dicarboxílicos, via sal de nylon:



2. Condensación consigo mismo de un ω -aminoácido.



3. Apertura del anillo de una lactama.



En el presente trabajo, hemos empleado el nylon 66, sintetizada a partir del ácido hexanodioico y hexametildiamina.

2.3.2 PROPIEDADES

El nylon 66, es una poliamida lineal y por consiguiente, un material termoplástico. Contiene el grupo polar -CONH- espaciado regularmente, de tal forma, que cristaliza y mantiene una alta atracción intermolecular. También contiene segmentos de cadenas alifáticas, las cuales, en función de su longitud, dan mayor o menor flexibilidad al polímero. La combinación por una parte, de una alta atracción intermolecular en las zonas cristalinas y, de otra, la flexibilidad impartida por los segmentos hidrocarbonados en las zonas amorfas, confieren al nylon una alta tenacidad por encima de la Tg aparente. Podíamos resumir las propiedades del nylon en:

1. Resistencia a la tracción del orden de los 400-600 Kg/cm², próxima a la de algunos metales férricos.
2. Rozamiento bajísimo, no requiere lubricantes.
3. Bajo peso específico
4. Buena resistencia química. Buena resistencia a los hidrocarburos.
5. Resistencia a la temperatura (permite trabajar hasta los 100 °C)
6. Alta tenacidad por encima de la Tg.

7. Altos puntos de fusión. Por encima de esta temperatura, la viscosidad es baja.
8. Son solubles en disolventes de igual parámetro de solubilidad que tengan algún tipo de interacción específica con dichos polímeros.
9. Buenos aislantes eléctricos a temperatura ambiente, en ambientes de baja humedad y a frecuencias bajas.
10. La Tg está por debajo de la temperatura ambiente, por lo que mantiene una cierta flexibilidad en condiciones de servicio.
11. Son higroscópicos. El agua absorbida tiene un efecto plastificante, por lo que reducirá la resistencia a tracción y en el moldeo las características aislantes, así como un incremento en la resistencia al impacto.
12. Fácil moldeo.

Estas propiedades se ven afectadas por la estructura de la poliamida:

- a. La distancia entre los grupos amida. Cuanto mayor sea ésta, menor será la atracción intermolecular, por lo que menor será el punto de fusión y la absorción de agua.
- b. El número de grupos metilenos entre grupos amidas. Los polímeros con un número par de grupos metilenos tienen puntos de fusión más altos.
- c. Peso molecular. La diferencia estriba en la viscosidad del fundido, empleándose los de mayor viscosidad para transformación por extrusión.
- d. Sustitución de los hidrógenos del grupo amida por otros grupos (CH_3 y CH_2OCH_2), origina una reducción de la atracción intermolecular y con ello, un descenso del punto de fusión.
- e. Grado de cristalización. Cuanto mayor sea, menor es la absorción de agua y mayor será la resistencia a la abrasión.

2.3.3 APLICACIONES

Se utilizan en sectores donde se requieren más de una de estas propiedades: Alta tenacidad, rigidez, buena resistencia a la abrasión, a los hidrocarburos y al calor. Debido a su elevado costo no han alcanzado la aplicabilidad de otros materiales como el polietileno y el poliestireno. Se emplean fundamentalmente en los siguientes campos:

- i. Ingeniería mecánica: Asientos de válvulas, engranajes, rodamientos, etc.
- ii. Medicina: Objetos moldeados y esterilizables. Ej. peines.
- iii. Embalaje para productos alimenticios y farmacéuticos.
- iv. Sector eléctrico: Bobinas, arrollamientos y bloques terminales.
- v. En cepillos, cirugía, equipos deportivos, etc.

2.3.4 CARACTERISTICAS TECNICAS

- Excelentes cualidades de moldeo.
- Módulo elástico: 5.17 GPa
- Resistencia a tracción: 620-820 MPa
- Alargamiento: 60-300%.
- Se decolora ligeramente con el efecto de la luz del sol.
- Resistencia al efecto de los ácidos débiles, aunque le atacan los fuertes.
- No le atacan los álcalis débiles y es resistente a los fuertes.
- Resiste a disolventes comunes, pero se disuelve con fenoles y ácido fórmico.
- Son translúcidos u opacos.

2.4 POLIETILENO (PE)

El polietileno a pesar de ser un material relativamente joven (fue producido a escala comercial en 1939), es quizá el polímero sobre el que más se ha escrito y uno de los dos plásticos de mayor producción mundial. Los principales atractivos del polietileno, además de su precio, que le han llevado a su gran producción actual, son los siguientes: excelentes propiedades como aislante eléctrico en un amplio intervalo de frecuencia, buena procesabilidad, alta tenacidad, alta flexibilidad, tendencia a cristalizar y, en películas delgadas, cierto grado de transparencia.

Aunque el término polietileno es químicamente el más correcto, suele emplearse también el de politeno, sobre todo en el sector de transformación. El término polietileno, que responde a la fórmula $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$, designa a los polímeros de etileno; el etileno constituye el monómero de partida, cuyas principales fuentes son el cracking catalítico de hidrocarburos procedentes del gas natural o de subproductos gaseosos de las refinerías de petróleo o la pirólisis de fracciones de petróleo. Según esto, los procesos de producción de etileno son los siguientes:

- a) Método de cracking y pirólisis
- b) Procesos de cracking catalítico
- c) Procesos de cracking térmico

Los procesos industriales de polimerización de etileno son los siguientes:

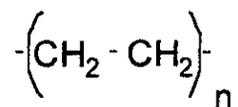
i) Polimerización a alta presión (proceso ICI) (62). Mediante este proceso se obtienen polietilenos de baja densidad (LDPE) no lineal (0.915-0.94) y de peso molecular más bajo que el de los procesos de baja presión.

ii) Proceso Ziegler (63). Polimerización a bajas y medias presiones, con catalizadores de coordinación (tetracloruro de titanio y trietilamonio). Los polímeros tipo Ziegler tienen una densidad intermedia (alrededor de 0.945) entre los polietilenos de alta presión y los procesos

Phillips y Standard Oil.

iii) Proceso Phillips (64) y Standard Oil (65). Son dos procesos de polimerización muy similares; Ambos utilizan óxidos metálicos como catalizadores. Mediante ambos procesos se obtienen polietilenos de alta densidad (0.96), denominados HDPE.

Dependiendo de cual sea el proceso de polimerización obtendremos polietilenos con diferentes estructuras y por tanto con diferentes propiedades. El polímero es esencialmente un hidrocarburo alifático de cadena larga del tipo esquematizado a continuación:



y, por consiguiente, se trata de un polímero termoplástico. La flexibilidad del enlace C-C, conduce a una T_g baja ($-120\text{ }^\circ\text{C}$), si bien esta flexibilidad está enmascarada por la cristalización debida a la alta regularidad de la cadena polimérica. En la actualidad existen numerosos tipos o grados de polietilenos disponibles, con diferentes propiedades y características. Estas diferencias se deben a una de las razones siguientes:

1. Variación en el grado de ramificación
2. Variación del grado de ramificaciones largas
3. Variación en el peso molecular
4. Variación de la distribución del peso molecular
5. La presencia de impurezas o residuos de polimerización
6. La presencia de pequeñas cantidades de comonomero residual

Las ramificaciones en los polietilenos lineales disminuyen la capacidad de cristalización, observándose cambios importantes de propiedades con la variación en el número de

ramificaciones.

Los polietilenos de alto peso molecular son los más ramificados, por lo que tienen menor porcentaje de cristalinidad, menor densidad, menor opacidad, puntos de fusión más bajos, menor dureza superficial y módulo de Young y un punto de fluencia más bajos. También cuanto mayor es la cristalinidad más baja es la permeabilidad del polímero a los gases y vapores.

Cuanto mayor es el peso molecular, mayor es el número de puntos de atracción entre las moléculas y se produce una mejora de las propiedades que implican grandes deformaciones: mayor resistencia a tracción en rotura, elongación a rotura, viscosidad del fundido, punto de fragilidad o rotura bajo tensión en medios activos.

Con la aparición de los polímeros de alta densidad, el valor del índice de fluidez como medida del peso molecular ha disminuido. Así, entre dos polímeros de igual peso molecular, el más ramificado tiene una viscosidad 50 veces menor que la del polímero menos ramificado.

2.4.1 PROPIEDADES

El polietileno es un termoplástico de aspecto céreo que se reblandece a 80-130°C y posee una densidad inferior a la del agua. Es tenaz, si bien tiene sólo moderada resistencia a la tracción; es un excelente aislante eléctrico y tiene muy buena resistencia a los agentes químicos. Es translúcido u opaco, pudiendo, en películas delgadas, llegar a ser transparente.

i) Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del polietileno dependen en gran medida del peso molecular y del grado de ramificación. También dependen de la velocidad a la que se realice el ensayo, de la temperatura de la prueba, del método de preparación de la muestra o del tamaño y forma de

la probeta. En la Tabla 2.1, se adjuntan algunas propiedades físicas y mecánicas en función del tipo de polietileno.

ii) Propiedades térmicas

La flexibilidad del enlace C-C debiera conducir en principio a temperaturas de transición vítrea bajas. Sin embargo, la T_g está asociada al movimiento de segmentos comparativamente largos en la materia amorfa y puesto que en un polímero cristalino el número de estos segmentos es pequeño, la T_g tiene poco significado físico. Existe controversia en cuanto a su valor, pero parece aceptarse el de -120°C . Mucho más importante es el punto de fusión cristalina T_m , cuyo valor es de 137°C . Estos valores bajos son de esperar de una estructura formada por una cadena flexible y sin fuerzas intermoleculares importantes. Por lo tanto, este material es tenaz a temperatura ambiente y se vuelve quebradizo al enfriarse por debajo de la T_g ; en general al aumentar el peso molecular y la ramificación, el punto de fragilidad es menor. El calor específico del polietileno es más alto que el de la mayoría de los termoplásticos y depende de manera muy acusada de la temperatura; de modo, que su valor aumenta al aumentar la temperatura. Como sucede con otros termoplásticos, el comportamiento del polietileno fundido no es Newtoniano, observándose un decrecimiento de la viscosidad aparente a medida que la velocidad de cizalla crece.

iii) Propiedades químicas

El polietileno es una parafina de alto peso molecular y como tal parafina presenta una gran resistencia al ataque químico. No es químicamente atacado por ácidos no oxidantes, álcalis y soluciones en general. Como sucede con las parafinas de bajo peso molecular, el polietileno se combina con los halógenos, dando por sustitución derivados halogenados.

La oxidación del polietileno, con la aparición de cambios estructurales de cierta importancia, ocurre a temperaturas relativamente bajas, aunque bajo la influencia de la luz, dicha

reacción puede ocurrir a temperatura ambiente. Por otra parte, el polímero de etileno tiene una densidad energética de cohesión baja (el parámetro de solubilidad δ es de alrededor de $16.1 \text{ (Mj/m}^3)^{1/2}$ y no debe disolverse en líquidos con un parámetro de solubilidad superior a $18.5 \text{ (Mj/m}^3)^{1/2}$). Por otra parte, dado que se trata de un polímero cristalino inerte, no se disuelve en ningún líquido a temperatura ambiente, como consecuencia de la imposibilidad de interactuar con ningún disolvente. A temperaturas más elevadas, en condiciones termodinámicas más favorables, el polímero se disuelve en hidrocarburos de parámetros de solubilidad similares, tales como el tolueno, xileno, etc.

Tabla 2.1 Propiedades físicas y mecánicas de los diferentes tipos de polietilenos.

PROPIEDAD	ENSAYO	DENSIDAD=0,92	DENSIDAD=0,95	DENSIDAD=0,96
Indice de fluidez (g/10 min)	BS2782	0.7	2.0	1.5
Resistencia a tracción (MPa)	BS903	10-15	13-20	18-34
Elongación a rotura (%)	BS903	---	380	500
Resistencia al impacto (cm/Kg/cm)	BS2782 (Izod)	86	86	4.4-76
Punto Vicat (°C)	BS2782	116	121	---
Temperatura Reblandecmto (°C)	BS1493	---	110	122
Punto de Fusión (°C)	---	125	130	133
CH ₃ por 1.000 carbonos	---	---	5-7	< 1.5

iv) Propiedades eléctricas

Las propiedades aislantes del polietileno son excelentes y comparativamente superiores a la de otros materiales dieléctricos. Dado que se trata de un material no-polar, propiedades tales como factor de potencia y constante dieléctrica son casi independientes de la temperatura y de la frecuencia. La constante dieléctrica depende linealmente de la densidad; de tal modo que una reducción de la densidad originada por calentamiento conduce a una pequeña reducción de la constante dieléctrica.

2.4.2 APLICACIONES

Las características del polietileno responsables de su espectacular desarrollo son las siguientes:

1. Bajo costo
2. Facilidad de procesado
3. Excelentes propiedades eléctricas
4. Excelente resistencia química
5. Alta tenacidad y flexibilidad
6. Razonable transparencia en filmes delgados
7. Ausencia de toxicidad y olor
8. Permeabilidad al vapor de agua suficientemente baja para su empleo en embalaje, en la construcción y en el sector de la agricultura

2.4.3 ALKATHENE PE-017

Polietileno de baja densidad, elegido para la realización de este trabajo, por ser un polímero de gran versatilidad y especialmente recomendado para el moldeo por inyección.

Por sus características de tenacidad, procesado y resistencia al cuaternamiento por tensiones en medio activo, puede utilizarse en aplicaciones tales como recipientes, vasijas, tapas con cierre hermético, etc..

Las características de este material se enumeran en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2 Características del Alkathene PE-017

CARACTERISTICA	Unidad de medida	Método de ensayo	Valor numérico
Indice de fluidez	g/10 min	ASTM D-1238-73	7
Densidad a 23°C	g/cm ³	ASTM D-1505-68	0.92
Módulo de rigidez en flexión	MPa	BS-2782-301 F	148
Resistencia a tracción en el punto de fluencia	MPa	ASTM D-1248-74	9
Alargamiento a rotura	%	ASTM D-1248-74	570

2.4.4 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD 6006-L

El polietileno de alta densidad 6006-L es un homopolímero de peso molecular medio, especialmente diseñado para la fabricación, por extrusión-soplado, de botellas para leche esterilizada, ya que incorpora un paquete de aditivos que le permite retener sus propiedades de resistencia y alargamiento a la rotura, después de haber sido sometido al proceso de

esterilización.

Tabla 2.3 Características del HDPE 6006-L

Característica	Unidad de medida	Método de ensayo	Valor numérico
Índice de fluidez	g/10 min	ASTM D-1238	0.6
Densidad a 23 °C	g/cm ³	ASTM D-1505	0.956
Punto Vicat	° C	ASTM D-1525	129
Dureza, Shore D		ASTM D-2240	68
Resistencia a tracción a rotura	MPa	ASTM D-638/882	25
Alargamiento a rotura	%	ASTM D-638/882	700
Módulo flexión	MPa	ASTM D-790	1400
Temperatura fragilidad	° C	ASTM D-746	< -118
Resistencia al medio ambiente activo	h	ASTM D-1693	15

2.5 POLIPROPILENO (PP)

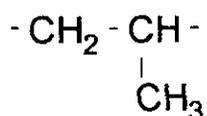
2.5.1 SINTESIS

En 1954, G. Natta (66), utilizando los catalizadores descritos por Ziegler, comprobó que éstos eran capaces de producir polímeros con el propileno y otras olefinas de alto peso molecular. La estereoregularidad y posibilidad de cristalización de estas poli- α -olefinas abrió una nueva dimensión tanto a la ciencia como a las aplicaciones de los polímeros. Modificando las

condiciones de polimerización es posible obtener tres tipos de polipropileno: isotáctico, sindiotáctico y atáctico.

El propileno es un hidrocarburo de punto de ebullición -40°C (760 mm/Hg). La materia prima fundamental para la obtención de este monómero es el petróleo. El propileno que se utiliza en la polimerización debe estar libre de las impurezas que pueden desactivar el catalizador. Hay muchos catalizadores capaces de inducir la polimerización estereoespecífica del polipropileno que los podemos clasificar por su composición (monometálicos y bimetálicos), o bien por la estereoespecificidad que producen. Para originar el proceso de la polimerización, se cargan en el reactor el propileno bajo presión, y separadamente la solución del catalizador y el medio de reacción (generalmente nafta). La reacción se realiza a unos 60°C durante 8 horas, obteniéndose en los casos más generales una conversión del 80-85%. Una vez completada la polimerización, en el reactor se encuentran los siguientes materiales: polímero isotáctico, polímero atáctico, el medio de reacción, el monómero y el catalizador. Posteriormente, mediante una serie de tratamientos, se aísla el polímero isotáctico que se lava y se seca a unos 80°C . El polímero así obtenido puede mezclarse con antioxidantes para extraerlo y fabricar la granza.

El polipropileno es un hidrocarburo lineal de alto peso molecular, que responde a la fórmula:



sin apenas insaturación alguna. No es de extrañar, por consiguiente, que el polipropileno tenga muchos puntos en común con el polietileno, particularmente en su comportamiento frente a los disolventes, en sus propiedades en solución y en sus propiedades eléctricas. A pesar de las similitudes entre estos dos polímeros la existencia del radical metilo da origen a alteraciones que para ciertas propiedades pueden ser importantes. Los grupos metilo, por ejemplo, deben causar

un ligero aumento en la rigidez, interfiriendo por otra parte en la simetría molecular. El primer efecto conduce a un incremento del punto de fusión, mientras que el segundo produciría una disminución del punto de fusión. En el caso de los polipropilenos más regulares el efecto total es el de un aumento de 50°C en el punto de fusión con respecto a los polietilenos más regulares. El aspecto más significativo de los grupos metilos es el de la formación de polímeros con diferente tacticidad; pueden obtenerse polímeros que van desde los materiales altamente ordenados, isotácticos y sindiotácticos hasta los que corresponden a un encadenamiento y posición espacial de los grupos metilos al azar (atácticos). La forma isotáctica es la más regular, ya que todos los grupos metilos se encuentran a un mismo lado de la cadena principal. Los polímeros comerciales son en un 90-95% isotácticos. En dichos materiales comerciales pueden existir moléculas aisladas y secuencias atácticas o sindiotácticas dentro de la cadena fundamentalmente isotáctica.

2.5.2 PROPIEDADES

Aunque muy similar en muchas propiedades al polietileno, el polipropileno difiere de aquél en las siguientes características:

1. Tiene densidad más baja (0.90 g/cm³)
2. Tiene un punto de reblandecimiento más alto y, por tanto, un intervalo de temperatura útil más amplio.
3. El polipropileno parece no sufrir roturas bajo tensión en medio activo; a excepción, con los ácidos sulfúrico concentrado y crómico y con el agua regia.
4. Tiene un punto de fragilidad más alto
5. Es más susceptible a la oxidación

Las propiedades mecánicas y térmicas del polipropileno dependen fundamentalmente de la isotacticidad, peso molecular y de otros factores estructurales del polímero. Así un incremento

en el peso molecular (decrecimiento en el índice de fluidez), produce una reducción en la resistencia a la tracción, rigidez, dureza y punto de fragilidad, y un aumento en la resistencia al impacto. A su vez, su conducta en el procesado se puede deducir a partir de las propiedades térmicas del polímero. El calor específico del polipropileno es más bajo que el del polietileno, por lo tanto, cabe esperar que la capacidad de plastificación en una máquina de inyección sea mayor que con el polietileno de alta densidad. También se ha demostrado, que el polipropileno fundido es menos newtoniano que el polietileno y, por tanto, su viscosidad aparente disminuye más rápidamente a medida que crece la velocidad de cizalla. La viscosidad del fundido es también más sensible a la temperatura. En cuanto a las propiedades eléctricas del polipropileno, éstas son muy similares a las del polietileno de alta densidad. Como sucede con las propiedades eléctricas, la resistencia química del polipropileno muestra grandes similitudes con la del polietileno de alta densidad. Los dos polímeros tienen parámetros de solubilidad similares y tienden a hincharse por la acción de los mismos disolventes. En ambos casos, la ausencia de cualquier tipo de interacción entre el polímero cristalino y el disolvente impide la formación de una solución del polímero a temperatura ambiente. La reactividad química del polipropileno difiere de la del polietileno debido a la presencia de carbonos terciarios alternantes en la cadena principal. El polipropileno se oxida con mayor facilidad a temperaturas relativamente elevadas. Por otra parte, el tratamiento del polímero con calor y elevada energía conduce a rotura de cadenas en lugar de entrecruzamiento, como sucede con el polietileno.

2.5.3 APLICACIONES

El polipropileno se utiliza fundamentalmente para la fabricación de moldeados por inyección, soplado y extrusión. Se considera que la mitad, aproximadamente, de la producción del polipropileno se transforma en máquinas de inyección. Otra de las salidas fundamentales del polipropileno la constituye el sector de películas o el empleo como fibra en la elaboración de tejidos diversos. La combinación de propiedades, tales como la baja densidad, alta tenacidad y buena resistencia a la abrasión del polipropileno han llevado a emplearlo en la fabricación de

cordeles o cuerdas, cepillos, redes, etc. También se usa en la fabricación de láminas, tuberías, recubrimientos de cables y en el moldeo por soplado, aunque el consumo de estos últimos sectores no es muy elevado, debido a que existen otros materiales que para aplicaciones normales resultan más económicos, por lo que sólo se usa el polipropileno cuando se requieran propiedades muy específicas que no presenten los otros materiales.

2.5.4 ISPLEN PP-051

Para la realización del presente trabajo se ha elegido el Isplen PP 051, homopolímero del polipropileno de fluidez media-alta, adecuado para el moldeo por inyección de piezas de uso técnico, sometidos a temperaturas de trabajo de hasta 120°C. Su aplicación va dirigida fundamentalmente al campo de los electrodomésticos, industria del automóvil, construcción de válvulas, hélices, retenes. Sus principales características se reúnen en la Tabla 2.4

Tabla 2.4 Características del Isplen PP-051.

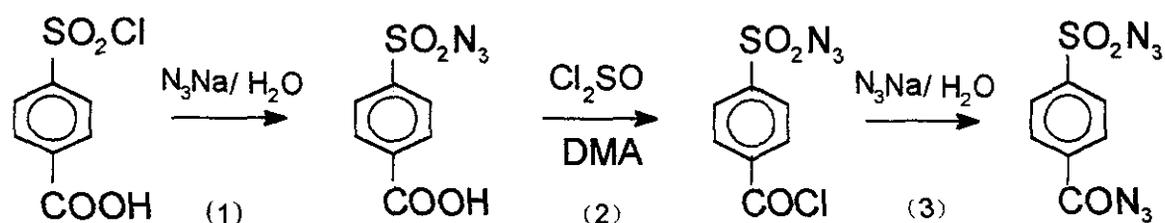
CARACTERISTICA	Unidad de medida	Método de ensayo	Valor numérico
Índice de fluidez	dg/min	ASTM-D-1238/L	5.8
Densidad	gr/cm ³	ASTM-D-1505	0.905
Resistencia a tracción en el punto de fluencia	MPa	ASTM-D-638	35
Alargamiento al punto de fluencia	%	ASTM-D-638	10
Módulo de rigidez a flexión	MPa	ASTM-D-790	1600

3. Síntesis de la p-carbonil sulfonil azida del ácido benzoico

3.1 METODO DE SINTESIS

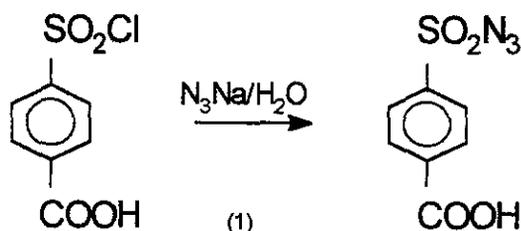
Para la obtención de este producto, se siguieron dos esquemas de reacción (67):

A) PROCESO DE SINTESIS EN TRES ETAPAS



Como productos de partida se tomaron: p-clorosulfonilo del ácido benzoico suministrado por Aldrich-Chemie, azida sódica suministrado por Panreac, cloruro de tionilo y dimetilacetamida de la firma Scharlau y acetona suministrada por Quimicen.

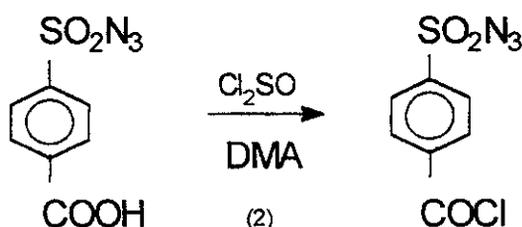
1ª ETAPA.



En un matraz de 500 cc se disuelven 25 gramos de p-clorosulfonilo del ácido benzoico (0.1136 moles), en 300 cc de acetona y se enfrían en un baño de hielo hasta que su temperatura sea inferior a 5°C. Paralelamente, en un matraz de 250 cc se disuelven 8.935 gramos de azida sódica (0.1374 moles) en 100 cc de agua destilada, dejándose enfriar también hasta una

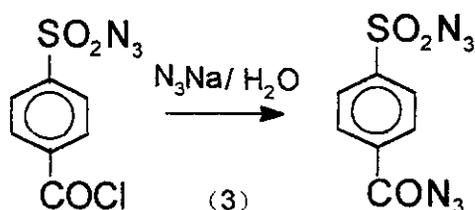
temperatura inferior a los 5°C. La relación de cloruro de ácido:azida es 1:1.2 y el exceso de azida sódica se elimina posteriormente con agua. Cuando ambas disoluciones están lo suficientemente frías y sin quitar el baño del hielo, se vierte muy lentamente la disolución de la azida sódica sobre la del p-clorosulfonilo del ácido benzoico, agitándolo suavemente durante dos horas y manteniendo la temperatura por debajo de 5°C durante todo el proceso. Transcurrido este tiempo, se vierte la mezcla de reacción sobre hielo picado apareciendo un precipitado de color salmón que se filtra en un Büchner y se lava con agua. La azida así obtenida se purifica, se recristaliza en mezcla de etanol y agua, se filtra y se seca posteriormente en línea de vacío durante 24 horas. Se guarda el producto para su empleo en la siguiente etapa.

2ª ETAPA.



En un matraz de 500 cc, se mezclan 24.2 gramos de p-sulfonilazida del ácido benzoico (0.1066 moles) con cloruro de tionilo en una relación molar de 1:4, lo que equivale a 0.4264 moles de cloruro de tionilo y se agregan 16 gotas de dimetilacetamida. La mezcla de reacción, que adquiere un color violeta al disolverse, se coloca a reflujo durante dos horas a una temperatura de 77°C. Una vez terminada la reacción, se hace precipitar sobre hielo picado, observándose la formación de pequeños precipitados de color granate que se producen nada más entrar en contacto con el hielo; Este precipitado se filtra en un Büchner, se lava con agua y se deja secar durante una noche en línea de vacío sin calor. El producto resultante (p-sulfonilazida del cloruro del ácido benzoico), será el punto de partida en la etapa siguiente.

3ª ETAPA

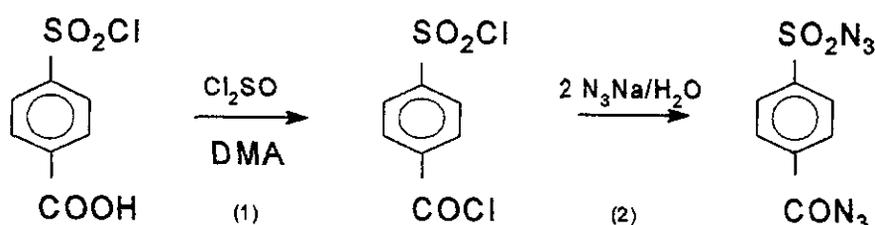


En un matraz de 500 cc, se disuelven 23.63 gramos de p-sulfonilazida del ácido benzoico, (0.0964 moles) en 200 cc de acetona y se enfrían en un baño de hielo hasta que su temperatura sea inferior a los 5°C. Simultáneamente, en otro matraz de 250 cc se disuelven 7.5857 gramos de azida sódica (0.1167 moles) en 100 cc de agua destilada dejándose enfriar por debajo de los 5°C. Una vez enfriadas las dos disoluciones, se vierte lentamente la disolución de azida sódica sobre la del derivado del ácido benzoico, adquiriendo la solución un color más claro (amarillo-anaranjado). Se deja la mezcla en agitación dos horas manteniéndose por debajo de los 5°C (la reacción es exotérmica por lo que se derrite el hielo y hay que estar renovándolo constantemente). Pasado este tiempo, se vierte la solución sobre hielo picado adquiriendo el precipitado color crema; Se filtra en un Büchner, se lava con agua y se deja secar durante 24 horas resultando un precipitado de color blanco.

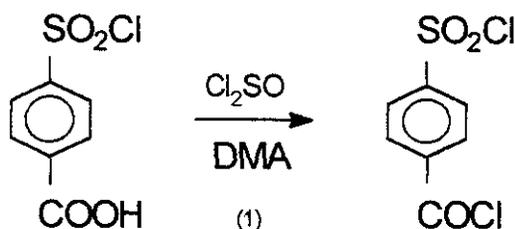
El rendimiento total de la reacción, al final del proceso, es de un 80 % y el producto obtenido se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de protón y calorimetría diferencial de barrido, como se describe posteriormente.

B) PROCESO DE SINTESIS EN DOS ETAPAS

También es posible sintetizar la p-carbonil sulfonildiazida del ácido benzoico siguiendo un procedimiento experimental similar pero limitando la reacción a tan solo dos etapas:

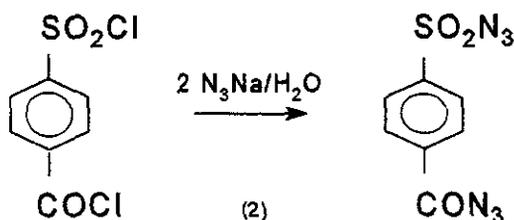


1ª ETAPA.



En un matraz de 250 cc, se mezclan 15.87 gramos del p-clorurosulfonilo del ácido benzoico (0.0721 moles), con 40 cm³ de cloruro de tionilo (0.5768 moles), en una relación molar de 1:8 y se le añaden 15 gotas de dimetilacetamida. La mezcla que toma color crema instantáneamente, se coloca a reflujo durante dos horas a 77°C. A medida que avanza la reacción, la disolución va tomando color rojo que cada vez se hace más intenso. Transcurrido este tiempo, añadimos el producto sobre hielo picado, obteniéndose un masa fina de color naranja claro; Se filtra en un Büchner, se lava y se deja secar durante 24 horas consiguiendo un producto de color naranja claro que se usará como punto de partida en la siguiente etapa.

2ª ETAPA



En un matraz de 250 cc, se disuelven 16.3112 gramos de p-cloro sulfonylo del cloruro del ácido benzoico (0.06852 moles) en 150 cc de acetona tomando la disolución color amarillo-anaranjado y se deja enfriar durante 20 minutos a una temperatura inferior a los 5°C. Al mismo tiempo, se disuelven en un erlenmeyer de 100 cc, 10.77 gramos de azida sódica (0.1658 moles), sobre 100 cc de agua destilada e igualmente se deja enfriar a una temperatura inferior a los 5°C. Pasado este tiempo, se vierte esta solución sobre la primera, sin que se produzca variación en el color, dejándose reaccionar durante dos horas con una leve agitación con ayuda de un agitador magnético. Transcurrido este tiempo, se añade la mezcla sobre hielo picado observándose la formación de un precipitado blanco correspondiente a la diazida; Se filtra en un Büchner, se lava con agua y se deja secar a vacío, sin calor, toda una noche.

Por este segundo procedimiento, obtenemos un rendimiento mayor, del orden del 90%. El producto se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de protón y calorimetría diferencial de barrido.

3.2 CARACTERIZACION

3.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los estudios de infrarrojo se llevaron a cabo en un Perkin-Elmer, modelo 457, en pastillas de KBr. Los espectros de IR de los productos intermedios obtenidos en el proceso de síntesis, se representan en las Figuras 3.1 a 3.3.

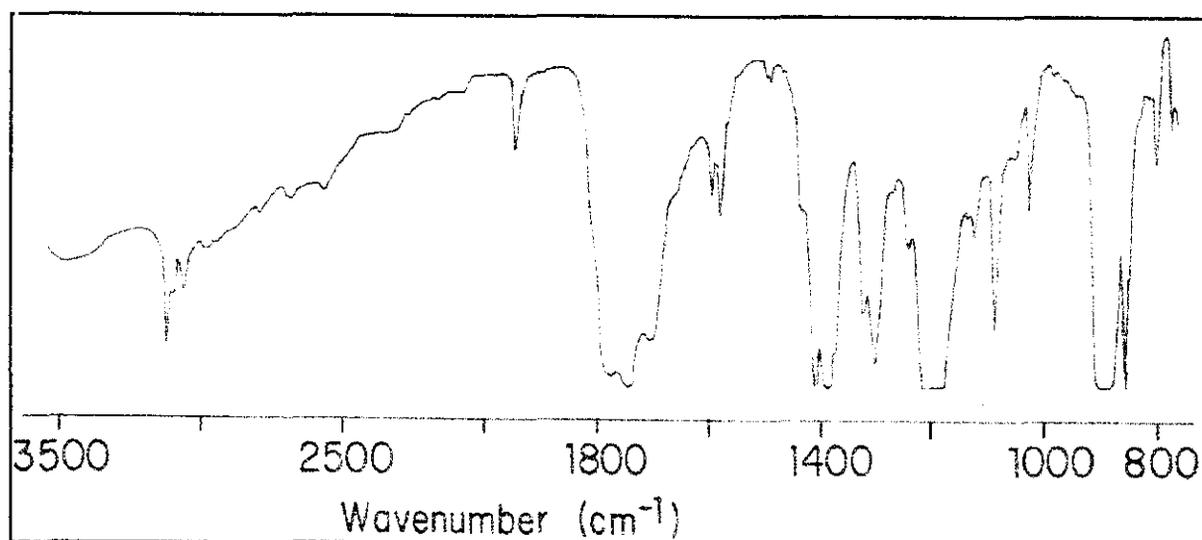


Figura 3.1 Espectro IR del p-cloro sulfonilo del cloruro del ácido benzoico.

Donde las bandas características son:

Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
3100	M	Tensión =C-H del anillo aromático
1780	D	Tensión del grupo C=O
1380	F	Tensión asimétrica SO ₂ -Cl
1335	F	Tensión asimétrica SO ₂
1185	F	Tensión simétrica SO ₂ -Cl
875	M	Flexión C-H fuera del plano

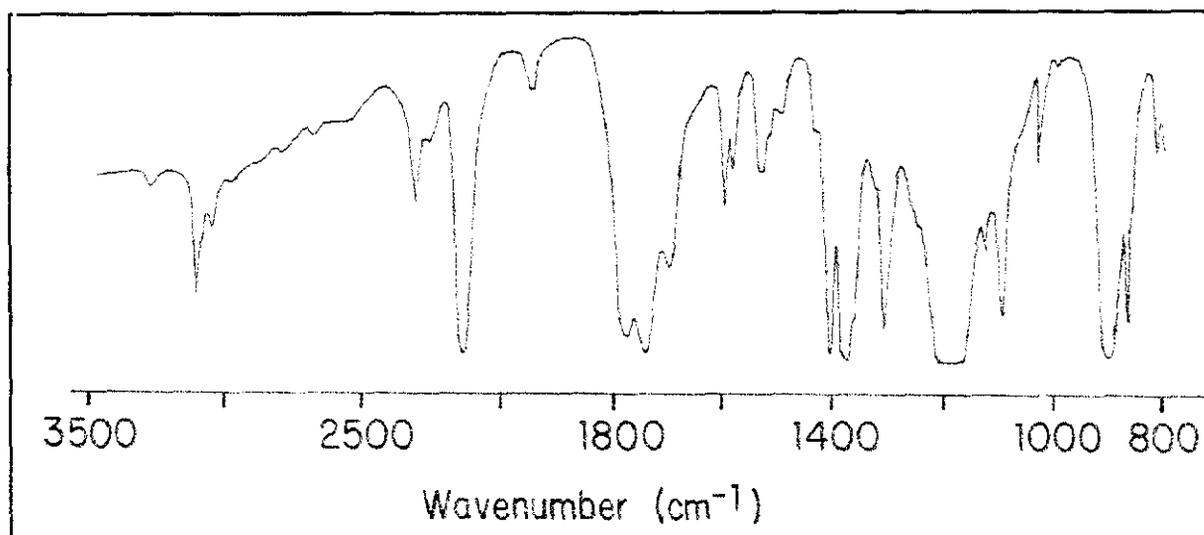


Figura 3.2 Espectro IR de la p-sulfonil azida del cloruro del ácido benzoico.

Donde las bandas características son:

Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
3100	M	Tensión =C-H del anillo aromático
2310	D	Banda de combinación de azida
2140	F	Tensión asimétrica -N ₃
1780	D	Tensión del grupo C=O
1190	F	Tensión simétrica -N ₃
1165	F	Tensión simétrica -SO ₂
885	M	Flexión C-H fuera del plano

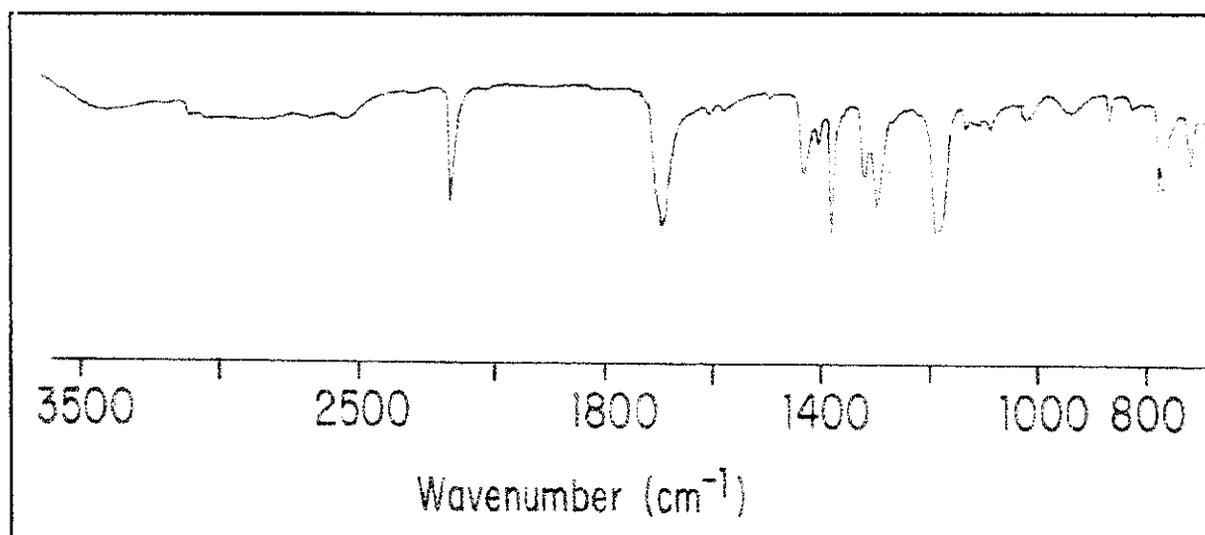


Figura 3.3 Espectro IR de la p-sulfonil azida del ácido benzoico

Donde las bandas más significativas son:

Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
3100	M	Tensión =C-H del anillo aromático
2140	F	Tensión asimétrica -N ₃
1700	D	Tensión del grupo C=O
1190	F	Tensión simétrica -N ₃
885	M	Flexión C-H fuera del plano

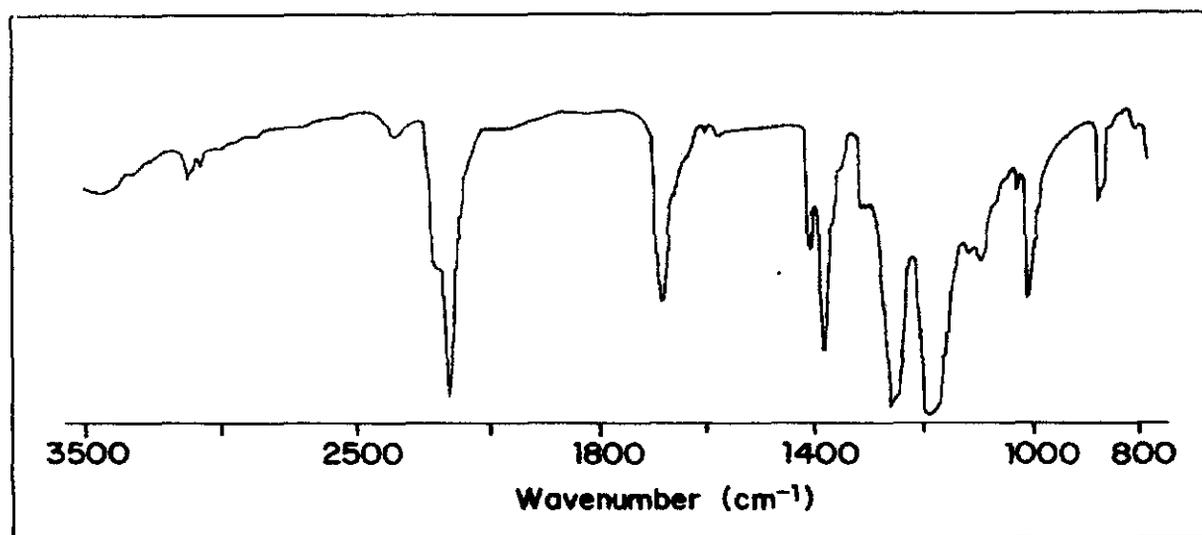


Figura 3.4 Espectro IR de la p-carbonil sulfonil diazida del ácido benzoico.

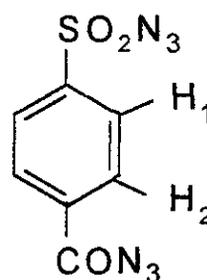
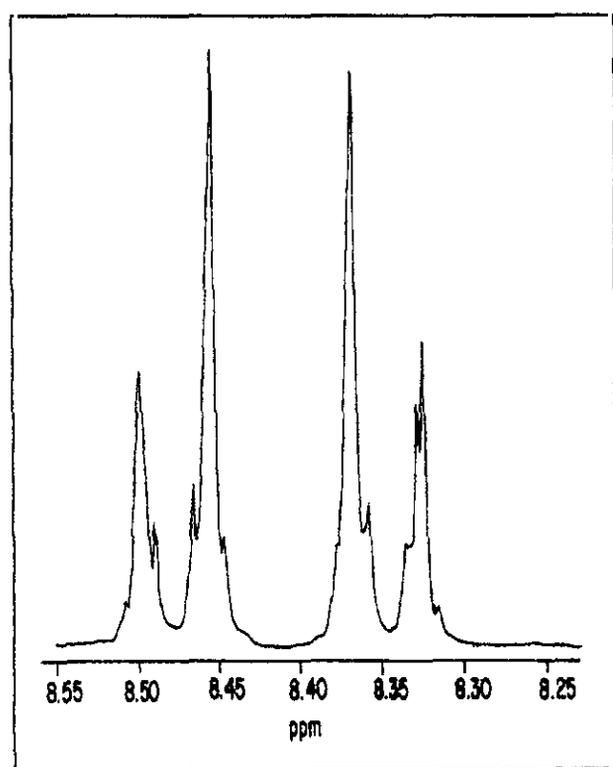
Donde las bandas características son:

Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
3090	F	Tensión = C- H del anillo aromático
2310	D	Banda de combinación de azida
2140	F	Tensión asimétrica de -N ₃
1780-1750	D	Tensión del grupo carboxilo
1375-1340	F	Tensión simétrica del SO ₂ -N y
1190-1160	F	tensión simétrica del -N ₃

La banda más característica es la que aparece a 2140 cm⁻¹ con un pequeño hombro, correspondiente a los grupos azidas. Dicha banda se ha empleado posteriormente, para seguir el proceso de modificación de las fibras de PET.

3.2.2 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTON

En la Figura 3.5 se representa el espectro de RMN correspondiente a la p-carbonil sulfonil diazida del ácido benzoico, obtenido en un Varian, modelo EM-390 90 MHz, utilizando TMS como referencia y en solución de $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Protón	δ (ppm)
H ₁	8.37
H ₂	8.46

Figura 3.5 RMN-H⁺ de la p-carbonil sulfonil diazida del ácido benzoico

3.2.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido ha permitido identificar los grupos carbonil y sulfonil azida, cuya descomposición tiene lugar alrededor de 125 y 185°C, respectivamente. Dicho estudio se llevó a cabo en un Perkin-Elmer DSC 7, con muestras de alrededor de 10 mg y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera inerte. Además de los picos exotérmicos antes citados, correspondientes a la descomposición de los grupos azida, aparece el pico de fusión del producto alrededor de 80°C, como puede verse en la Figura 3.6.

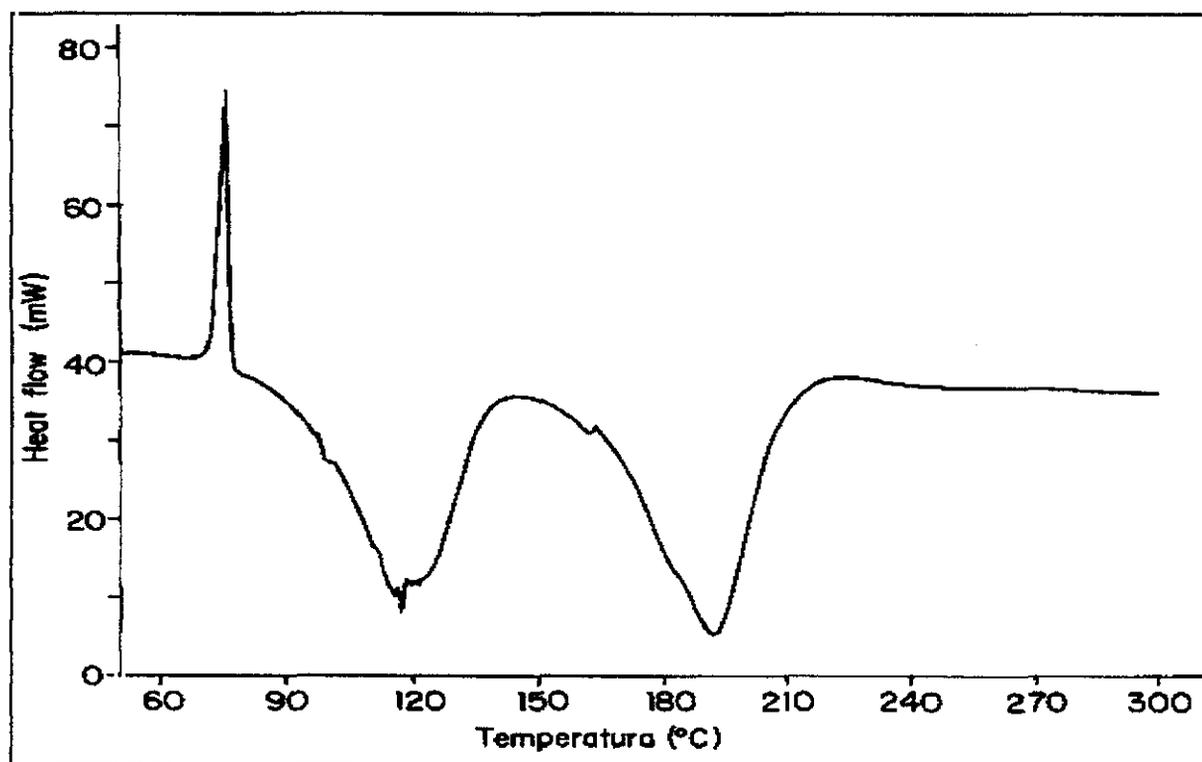


Figura 3.6 Espectro de DSC de la p-carbonil sulfonil diazida del ácido benzoico.

3.2.4 ANALISIS QUIMICO

El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno se midió en un Perkin-Elmer 240 CHNO, obteniéndose los resultados recopilados en la siguiente Tabla:

Tabla 3.1 Análisis químico de la p-carbonil sulfonil diazida del ácido benzoico

ELEMENTO QUIMICO	TEORICO (%)	EXPERIMENTAL (%)
C	33.30	33.60
H	1.58	1.80
N	33.33	33.04

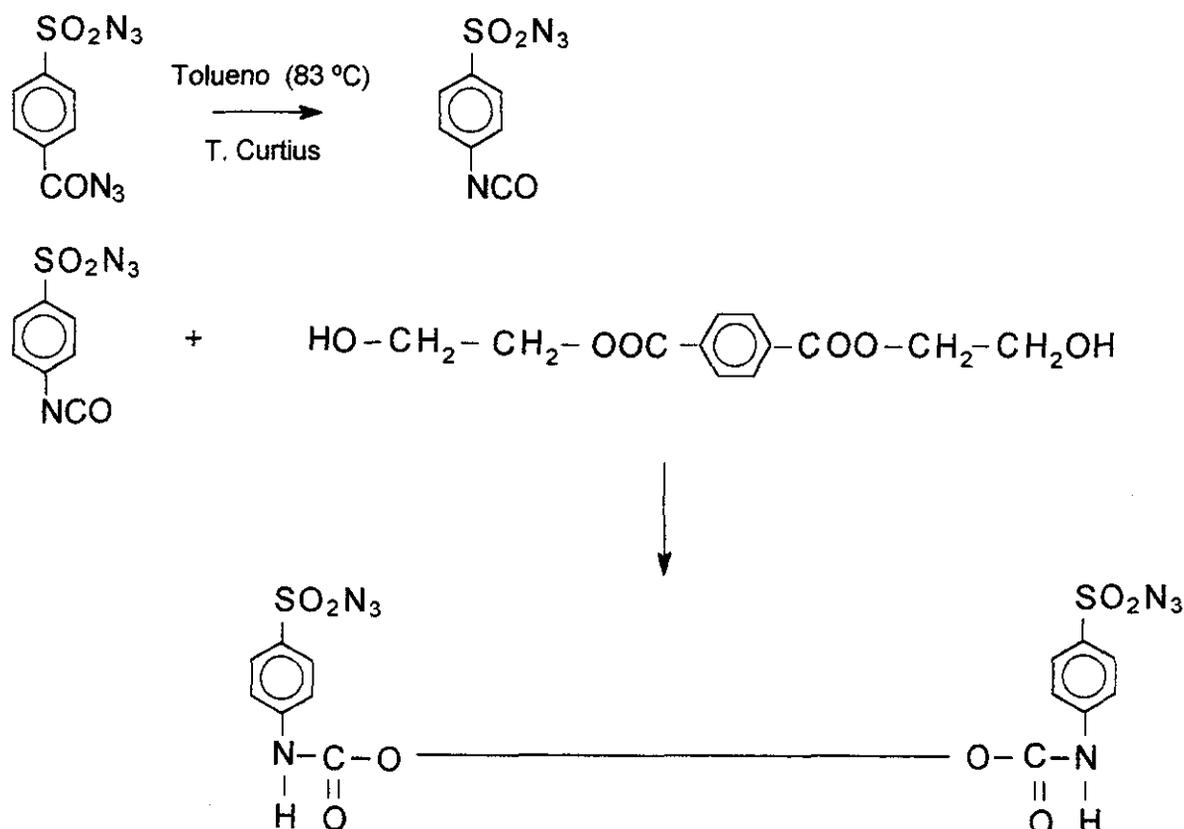
4. Tratamiento químico de fibras

4.1 INTRODUCCION

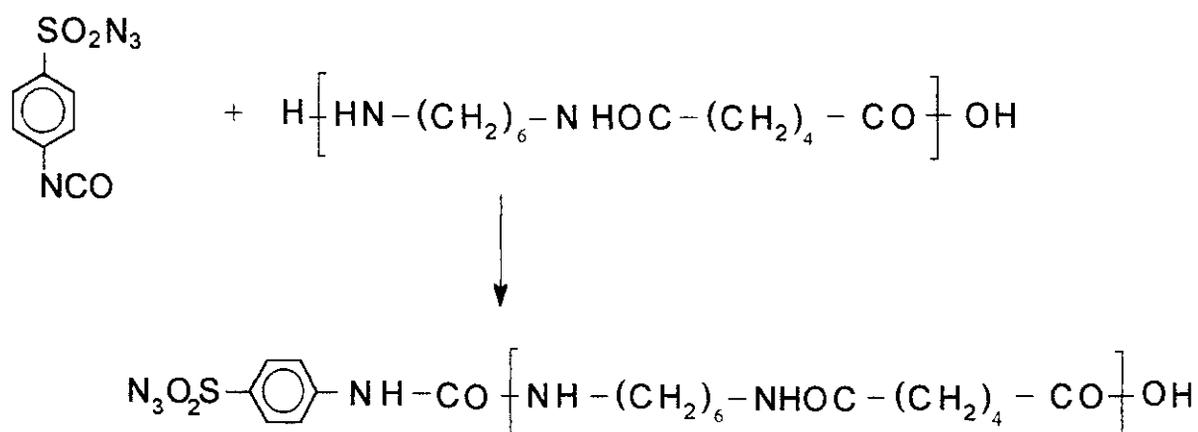
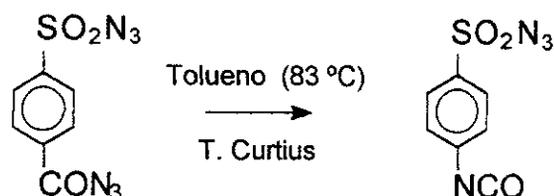
La reacción entre la p-carbonil sulfonil diazida del ácido benzoico, previamente obtenido, y las fibras de poliéster y poliamida empleadas en el presente estudio, se llevó a cabo a 80°C, en tolueno, y ausencia total de humedad. Bajo estas condiciones, a partir de un grupo carbonil diazida, y mediante una transposición de Curtius, se obtuvo un grupo isocianato fácilmente reactivo con los protones de los grupos finales hidroxilo o amina, presentes en las fibras de poliéster y poliamida, respectivamente; De este modo, se han podido incorporar anillos aromáticos con un grupo sulfonil azida, en posición para, a la estructura de las fibras.

Los esquemas de reacción para ambas fibras son los siguientes:

A) Fibra de PET



B) Fibra de PA

4.2 METODO EXPERIMENTAL

El procedimiento operatorio utilizado es el siguiente (68):

En un reactor de 10 litros con doble camisa, a través de la cual circula aceite impulsado por una bomba y a temperatura controlada mediante un termostato, se introducen 4.5 litros de tolueno seco. La reacción debe llevarse a cabo en ausencia de humedad, para evitar la descomposición del grupo isocianato que se va a formar durante el proceso. Para ello se calienta previamente el tolueno a ebullición durante 4-5 horas y hasta eliminar el agua por destilación y separación en fase azeotrópica. Posteriormente, se deja enfriar y se añade el agente de acoplamiento (Diazida), en la cantidad deseada, previamente disuelta en tolueno seco para evitar

que se quede depositada en el fondo del reactor; Por último, se incorpora la cantidad de fibra necesaria para conseguir la relación molar deseada con respecto a la diazida. Se introduce un termómetro en el reactor para controlar la temperatura de la masa de reacción. La reacción transcurre a 83°C, durante unas 6 horas, tiempo suficiente para que se produzca la modificación total de la fibra. La fibra de PET presenta dos grupos OH terminales y la modificación se ha realizado a relaciones moleculares 1:1 y 1:2, para observar la influencia del grado de modificación en las propiedades finales del composite. La fibra de poliamida tan solo presenta un grupo OH fácilmente reactivo con el isocianato procedente de la transformación de Curtius (44) del grupo carbonilazida, por lo que la reacción con la diazida se realizará con una relación molar 1:1.

En principio, los grupos isocianatos formados, por transposición de Curtius, a partir de los grupos carbonilazida (-CON₃) de la p-carbonil sulfonil diazida del ácido benzoico, pueden reaccionar con los grupos amina o ácidos terminales de las poliamidas, así como con los grupos amida, presentes en la estructura química de la fibra. Sin embargo, la velocidad de reacción es mucho mayor con los grupos amino terminales que con los grupos ácido y amida, en este orden, según resultados descritos previamente (69,70).

Las cantidades utilizadas en los diferentes tratamientos son:

D) Fibra de PET

	Relación 1:1	Relación 1:2
Fibra	1000 g	1000 g
Diazida	18 g	36 g
Tolueno	4500 ml	4500 ml

El peso molecular del PET, se calculó mediante análisis de grupos finales, obteniéndose un valor de aproximadamente 13000.

II) Fibra de PA

Fibra	1000 g
Diazida	21 g
Tolueno	4500 ml

El peso molecular de la fibra de PA es de 12000, según datos suministrados por el propio fabricante.

4.3 CINETICA DE REACCION

El porcentaje de diazida incorporado en la reacción viene determinado por el contenido de grupos reactivos de las fibras; la temperatura de la reacción viene controlada por la necesaria para que tenga lugar la transposición de Curtius que sufren las carbonilazidas para pasar a grupos isocianato y oscila alrededor de los 83°C. El tiempo de reacción es, por tanto, la única variable a conocer. Para ello se llevó a cabo una reacción previa, siguiendo procedimiento descrito en el apartado anterior y tomando muestras de la solución de reacción a intervalos determinados de tiempo. Dichas muestras fueron analizadas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), lo que permitió observar la transformación de la banda correspondiente al grupo carbonilazida (2140 cm^{-1}), al correspondiente isocianato (2280 cm^{-1}) y la desaparición simultánea de la banda de isocianato, a medida que reacciona con los grupos reactivos de las fibras, y de la banda de sulfonilazida (2140 cm^{-1}) por su incorporación a la fibra.

En la Figura 4.1 se muestra la variación del espectro infrarrojo de la solución a medida que progresa la reacción. De ella se deduce que la reacción de modificación de las fibras con la diazida oscila entre 6 y 24 horas.

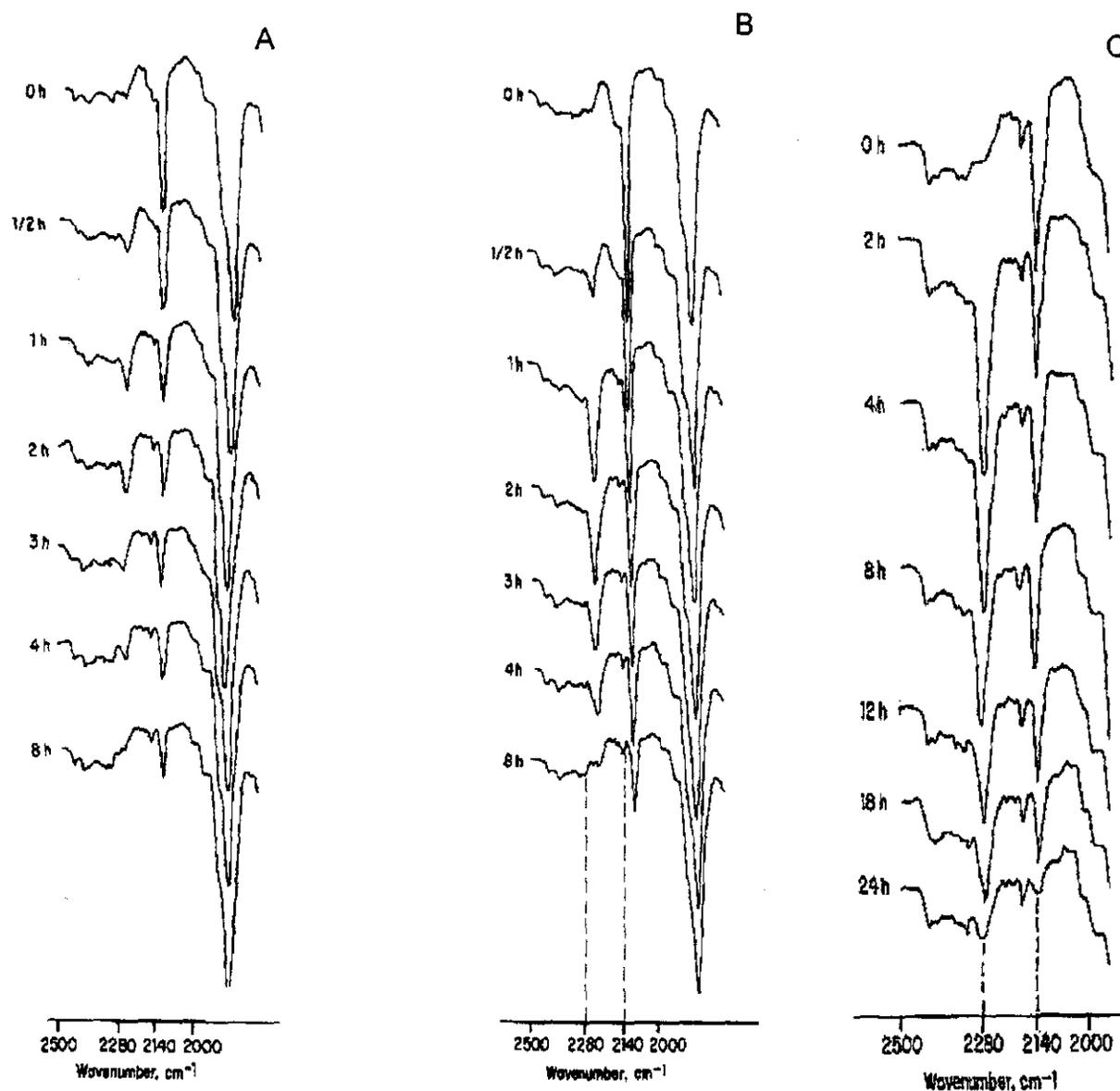


Figura 4.1 Espectro IR de la solución a diferentes tiempos de reacción: a) PET mod (1:1), b) PET mod (1:2) y c) PA mod

4.4 CARACTERIZACION DE LAS FIBRAS MODIFICADAS

Para la caracterización de ambas fibras (PET y PA), tratadas con la diazida, se emplearon las siguientes técnicas: valoración de grupos finales, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA), son dos de las técnicas fundamentales para caracterizar y evaluar el comportamiento térmico de los polímeros. Estas técnicas suministran una información muy amplia y cuantitativa sobre procesos que se pueden producir en un polímero, tales como, transiciones térmicas, cinéticas de cristalización, reacciones de entrecruzamiento, degradación, presencia de aditivos o en general cualquier proceso en el que se produzca desprendimiento o absorción de calor. En estas técnicas se emplean muestras de muy pocos miligramos.

4.4.1. CARACTERIZACION DE LAS FIBRAS DE PET

4.4.1.1 Valoración de grupos hidroxilos

La valoración de grupos hidroxilos libres (71) en las fibras de polietilentereftalato ha permitido confirmar la reacción entre la fibra y la diazida, a través de su grupo carbonilazida, por la desaparición de grupos hidroxilos libres en la propia fibra.

El método experimental consiste, en colocar en cuatro matraces de 250 cc. las siguientes muestras:

- Muestra A) 40 ml. de mezcla de acetilación (piridina + anhídrido acético en relación 320/1)
- Muestra B) 40 ml. de mezcla de acetilación + 2 gramos de fibra natural.
- Muestra C) 40 ml. de mezcla de acetilación + 2 gramos de fibra modificada (1:1).

Muestra D) 40 ml. de mezcla de acetilación + 2 gramos de fibra modificada (1:2)

Todas las mezclas, las calentamos a reflujo durante 45 minutos a 65°C. Transcurrido este tiempo, se dejan enfriar los matraces y se les añade 100 ml de agua destilada. A continuación, añadimos 7 gotas de fenolftaleína a cada matraz y comenzamos la valoración con NaOH 0.2 N, mientras se agita constantemente el matraz. Una vez realizada la prueba, se observa que en los matraces A y D se han consumido los mismos ml de NaOH, para obtener el viraje del indicador a color violeta. Los resultados obtenidos se reflejan en la siguiente Tabla:

MUESTRA	PESO (PET)	ML. NaOH	I (OH)
Blanco	0.0	13.4	0
PET natural	2.0	11.8	32
PET modificado (1:1)	2.0	12.4	20
PET modificado (1:2)	2.0	13.4	0

El índice de hidróxilo, viene dado por la siguiente expresión:

$$I(OH) = M_{NaOH} [ml\ OH(\text{blanco}) - ml\ OH(\text{muestra})] / \text{peso} + I(A)$$

siendo I(A) el índice del ácido

En nuestro caso, sustituyendo los valores en esta ecuación y teniendo en cuenta que el índice de ácido de las fibras de PET es 2×10^{-2} , obtendríamos un índice de hidroxilo igual a cero para la fibra de PET modificada (1:2), lo que nos confirma que la fibra está completamente modificada al no existir grupos hidroxilos libres.

4.4.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

Los ensayos se realizaron en un calorímetro de la firma Perkin-Elmer modelo DSC-7, que lleva incorporado una estación de datos Perkin-Elmer 7700 para el tratamiento de los mismos.

Las muestras de los diferentes materiales a analizar con un peso aproximado de 10 mg, se introducen en unas pequeñas cápsulas metálicas de aluminio, que se cierran con una fina lámina del mismo material mediante un sistema de pistón manual. La cápsula así preparada se coloca en el portamuestra del calorímetro, se selecciona el programa de tratamiento requerido, y en la pantalla se pueden observar los cambios que se producen a consecuencia del intercambio de calor.

El calentamiento de las muestras se realizó en atmósfera inerte. La temperatura de partida fue de 50°C, y la máxima alcanzada de 300°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.

Comparando los termogramas de las fibras de PET sin modificar y una vez tratadas con la diazida, obtenidos por DSC, podemos observar la aparición en estas últimas del pico exotérmico correspondiente a la descomposición del grupo sulfonilazida que tiene lugar alrededor de 180°C. En ambos espectros aparece el pico endotérmico correspondiente a la fusión de las fibras alrededor de los 250°C. Los espectros de las fibras de PET, tanto naturales como modificadas se representan en la Figura 4.2.

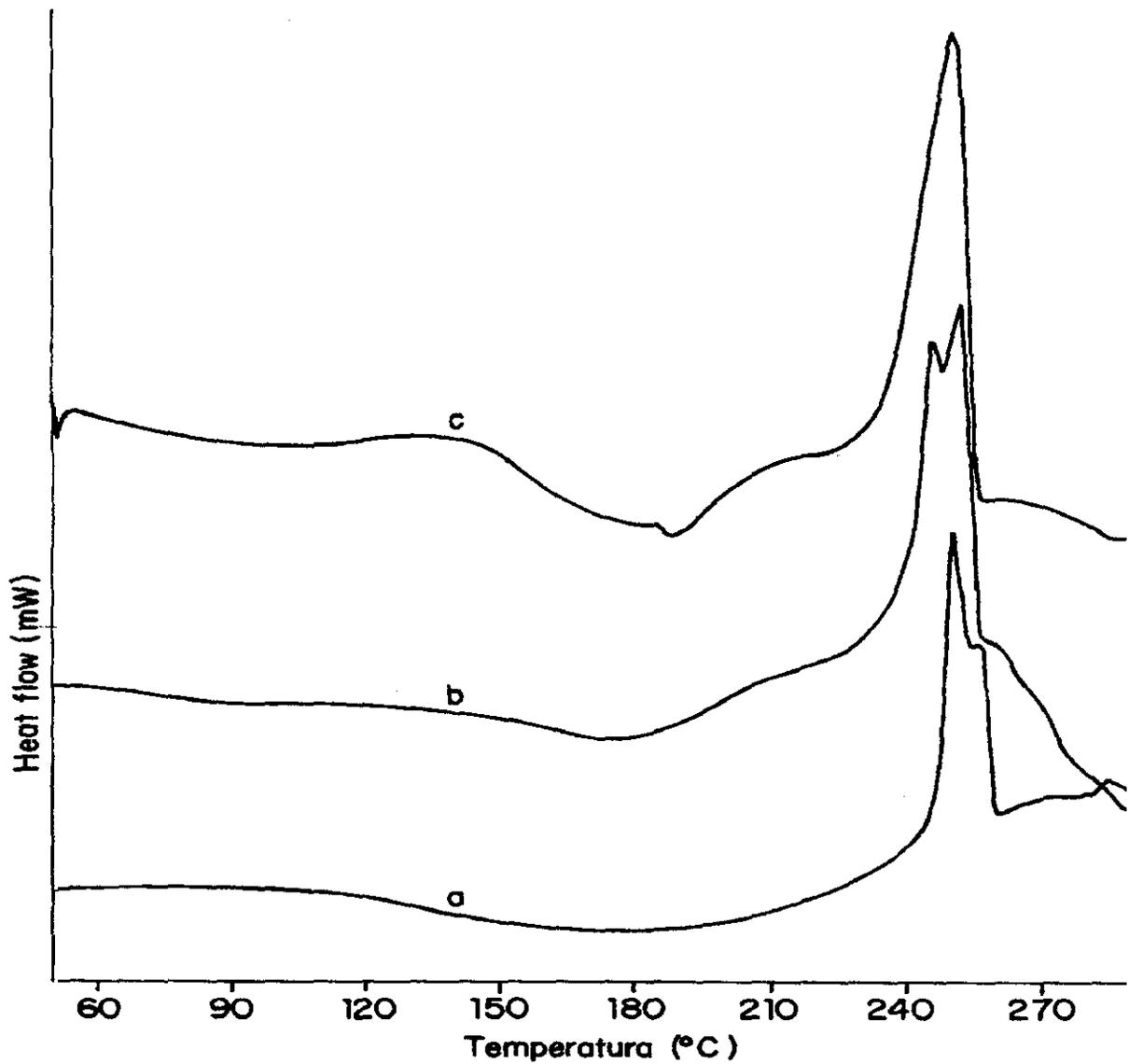


Figura 4.2 Espectros de calorimetría diferencial de barrido de la fibra de PET: a) PET natural, b) PET modificado (1:1) y c) PET modificado (1:2).

4.4.1.3 Análisis Termogravimétrico

Los ensayos se realizaron en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7, controlada por un microprocesador PE TAC 7/DX. Todas las muestras se analizaron bajo flujo de N_2 de 50 ml/min y a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$. Las muestras pesaron entre 2-3 mg. Se obtuvieron los termogramas correspondientes a las fibras naturales y tratadas con azida (1:1 y 1:2).

En la Figura 4.3, se representan dichas curvas de las que se deduce que se ha incorporado de un 1 a un 2% de diazida a las fibras de polietilentereftalato, cantidad que corresponde aproximadamente a la teórica calculada.

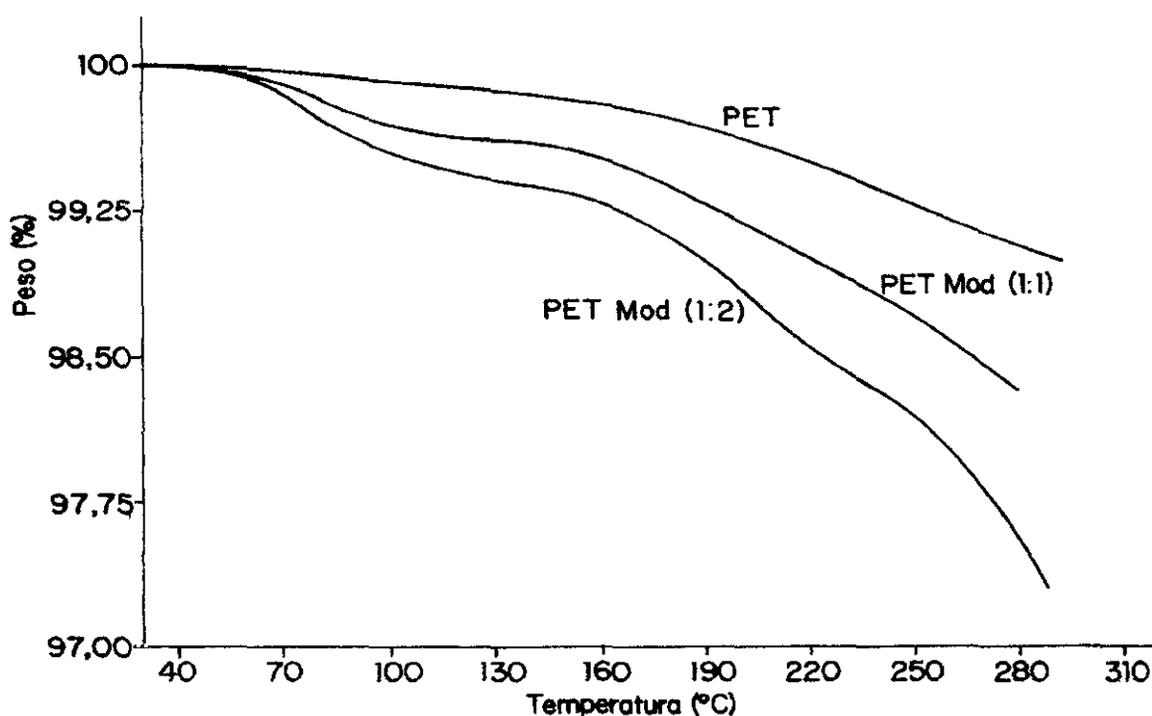


Figura 4.3 Termogramas de la fibras de PET naturales y modificadas con diazida en una relación molar (1:1) y (1:2).

4.4.2. CARACTERIZACION DE LAS FIBRAS DE PA

4.4.2.1 Valoración de grupos amino (72)

Se pesan 2 gramos de muestra, perfectamente secas, se disuelven en 50 ml de fenol purificado, calentando a 125°C; una vez disuelta la fibra y enfriada la solución, se añaden 25 ml de etanol al 95% y 25 ml de agua. Agitando constantemente se valora la solución con HCl 0.1 N. Se mide la resistencia eléctrica de la solución a pequeños intervalos de tiempo y se representa la conductancia (inversa de la resistencia) frente a la cantidad de ácido clorhídrico añadida. En el gráfico aparecerán dos líneas rectas cuyo punto de intersección corresponde al punto de equivalencia de la reacción de valoración (la cantidad de ácido clorhídrico añadido correspondiente a este punto equivale a los grupos amino presentes en la poliamida).

Se preparan tres muestras:

- Muestra A) 50 ml de fenol + 25 ml de etanol + 25 ml de agua
 Muestra B) 1.5 gramos de fibra natural + 50 ml de fenol + 25 ml de etanol + 25 ml de agua
 Muestra C) 1.5 gramos de fibra modificada + 50 ml de fenol + 25 ml de etanol + 25 ml de agua

La cantidad de grupos amino presentes en la muestra, expresada en meq/Kg, viene dado por:

$$\frac{(V_1 - V_0) * t * 1000}{p}$$

donde:

- V_1 ml de valorante utilizados para la muestra
 V_0 ml de valorante usados para el blanco
 t molaridad del valorante en mol/l
 p peso en gramos de la muestra analizada

Los resultados obtenidos se describen en la siguiente Tabla:

Muestra	HCl 0.1 N (ml)	meq/Kg
Blanco	0.32	0
PA nat	1.55	82
PA mod	0.34	1.3

A partir de los resultados obtenidos, se calculó el peso molecular de la fibra de poliamida que resultó ser aproximadamente de 12.200.

4.4.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

Las condiciones de trabajo empleadas para la realización del ensayo son análogas a las utilizadas en el análisis de las fibras de PET.

Al igual que sucede con los espectros calorimétricos de la fibra de PET, se observa la aparición del pico exotérmico correspondiente a la descomposición del grupo sulfonilazida próximo a los 180 °C, en las fibras tratadas con la diazida. Por otra parte, observamos en ambos espectros (fibra tratada y sin tratar), los picos endotérmicos correspondientes a la fusión de la poliamida, alrededor de los 250-260 °C. Dichos espectros se representan en la Figura 4.4.

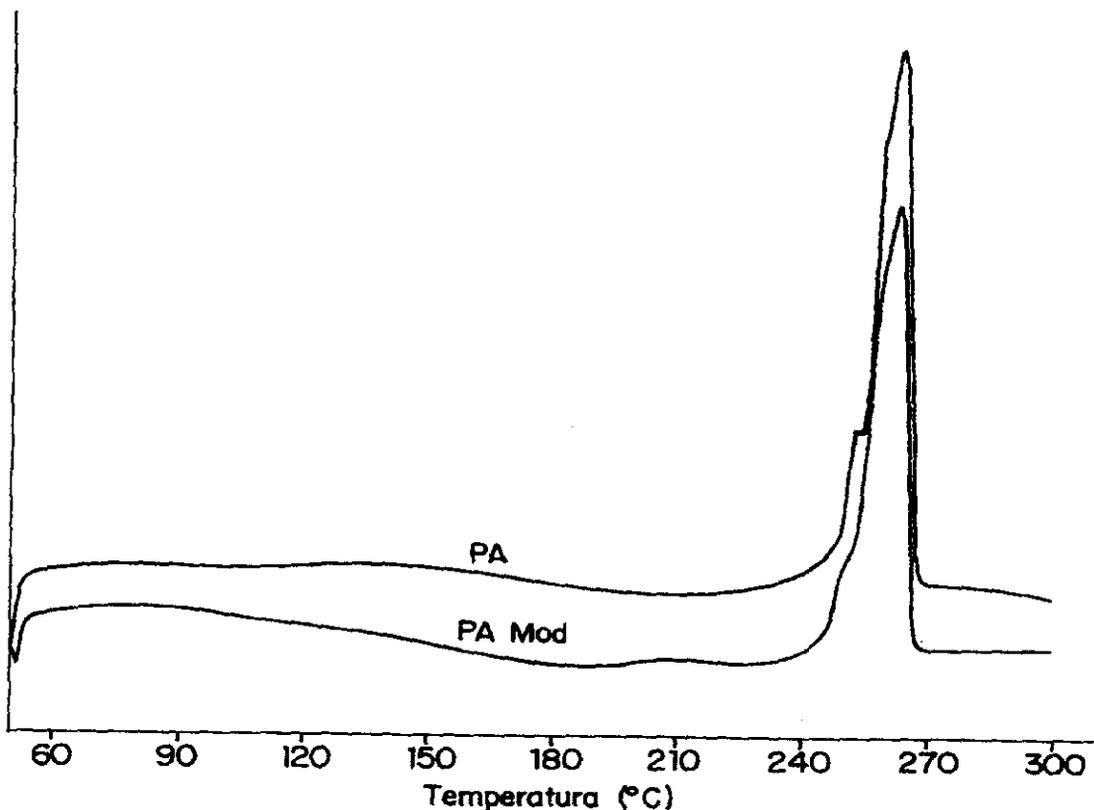


Figura 4.4 Espectros de DSC de la fibra de PA natural y modificada.

4.4.2.3 Análisis Termogravimétrico

Los ensayos se realizaron en las mismas condiciones de trabajo que las empleadas para la fibra de PET.

En la Figura 4.5, se representan ambas curvas, de las que se deduce que se ha incorporado aproximadamente un 2% de diazida a las fibras de poliamida, cantidad correspondiente a la calculada teóricamente a partir del contenido de grupos amina en las fibras.

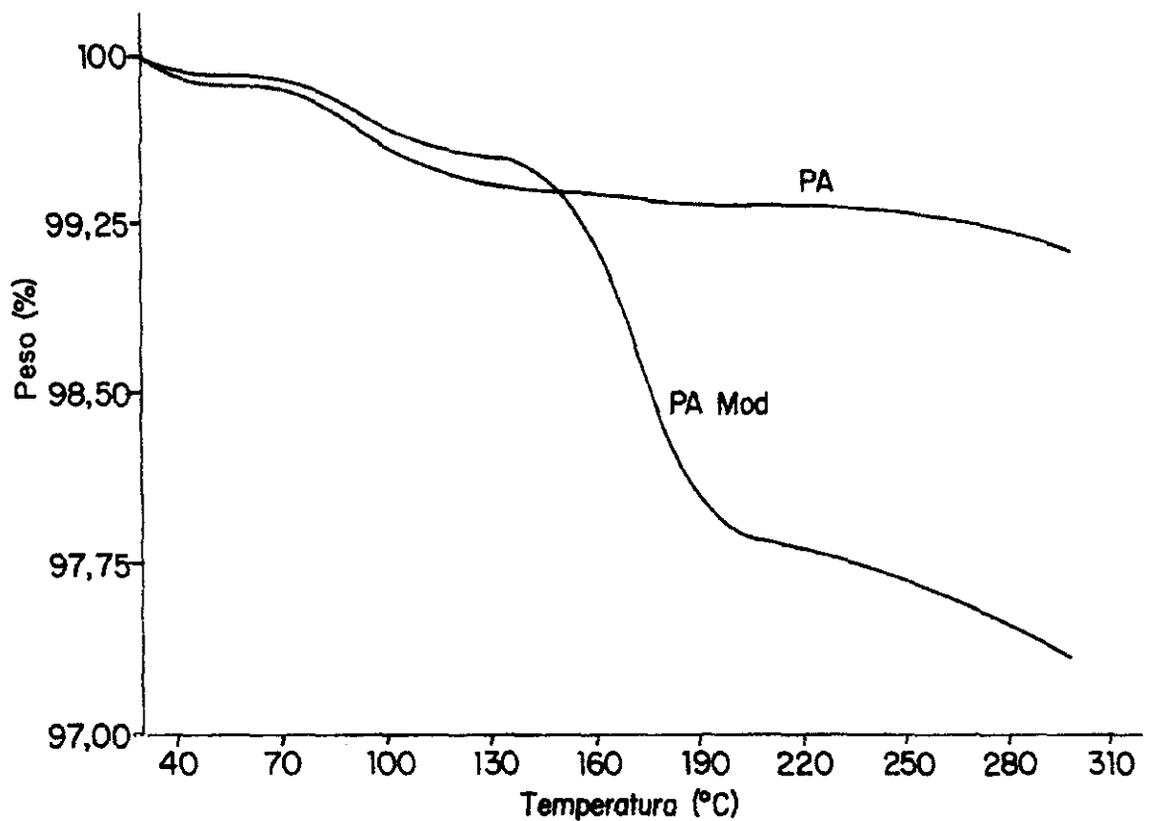


Figura 4.5 Termogramas de la fibra de PA natural y tratada con azida.

5. Preparación de composites poliméricos

5.1 INTRODUCCION

Se consideran composites poliméricos a aquellos materiales multifase constituidos por dos o más componentes, en los cuales el polímero forma la fase continua en la que se encuentran dispersas cargas o agentes reforzantes (73).

También pueden definirse los composites como combinaciones de dos o más materiales formando fases distintas para obtener estructuras determinadas que permitan aprovechar aquellas propiedades de interés de cada uno de los componentes.

El empleo de materiales compuestos o composites se debe, fundamentalmente, a las características técnicas que aportan:

Mayor rigidez, resistencia y estabilidad dimensional, mayor tenacidad o resistencia al impacto, mejores características de amortiguamiento, aumento de la temperatura de distorsión por calor, disminución de la permeabilidad a gases y líquidos, y modificación de las propiedades eléctricas. Todas ellas referidas, naturalmente, a las características propias de la matriz. Otra de las razones del empleo de los materiales compuestos es la disminución de los costos frente a materiales tradicionales con propiedades similares, debido al menor consumo energético necesario para su fabricación. Este ahorro de energía procede, en primer lugar, de la matriz polimérica; en segundo lugar, de las cargas inorgánicas o minerales, y, finalmente, de los procesos de transformación.

Entre los diferentes componentes empleados para la fabricación de composites poliméricos se encuentran los siguientes:

- Matrices
- Cargas
- Refuerzos

Las ventajas fundamentales del empleo de matrices termoplásticas reforzadas con fibras cortas es la posibilidad de su fabricación mediante las técnicas convencionales de extrusión, inyección y compresión, lo que permite la preparación de grandes series con altas velocidades de fabricación, disminuyendo considerablemente los costes.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen fundamentalmente, de los siguientes factores, todos ellos íntimamente relacionados con sus características morfológicas:

1. Características y propiedades de la matriz.
2. Características y propiedades del refuerzo.
3. Naturaleza de la interfase.

De hecho, las propiedades físicas y mecánicas de un composite dependen, en gran parte, de las características de la interfase. Las tensiones que actúan sobre una matriz se transmiten a la fibra a través de la interfase y, a su vez, esta depende del sistema específico fibra/matriz.

La adhesión de la fibra a la matriz en la interfase se puede atribuir a los siguientes mecanismos, descritos por Hull (23):

- Adsorción y humectación. La energía superficial de la fibra o refuerzo debe ser mayor que la del polímero para que tenga lugar una fácil humectación.
- Interdifusión o unión formada entre dos superficies por difusión de las moléculas de una superficie en la otra.
- Unión química formada por reacción química entre la fibra y la matriz.
- Adhesión mecánica.

- Otros como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals.

De entre todos los mecanismos, los más importantes son la humectación y la unión química. Ambos originan una fuerte adhesión en la interfase. La perfecta humectación de las fibras durante la fabricación de los composites evitará la formación de huecos o defectos en la interfase, y, por otro lado, la unión química entre la fibra reforzante y la matriz polimérica es el camino más efectivo para obtener una fuerte adhesión en la interfase. Ambos mecanismos permitirán una óptima transferencia de esfuerzos a las fibras a través de la interfase.

Para mejorar las características físicas de los polímeros reforzados, se han empleado agentes de acoplamiento basados en silanos y titanatos orgánicos (24). Estos agentes son moléculas bifuncionales que contienen grupos alcoxi silanos capaces de reaccionar con los grupos silanoles superficiales de una carga inorgánica, y un grupo organofuncional que reacciona o al menos interacciona fuertemente con la matriz polimérica.

Pero esto no ocurre con matrices poliméricas que generalmente no tienen puntos reactivos en su composición molecular. Sin embargo, el exclusivo comportamiento químico del grupo azida permite la unión covalente a cualquier enlace C-H disponible. De hecho, se han empleado azido silanos para mejorar las propiedades de composites basados en poliolefinas y cargas minerales, como la mica, o fibras de vidrio (26,27).

En este sentido, mediante la modificación química de las fibras de PET y PA, se han introducido grupos azida (sulfonil azida) en los extremos de dichas fibras para promover su unión química con las matrices de polipropileno y polietileno de alta y baja densidad. Las formulaciones de los composites que se pretenden estudiar vienen indicadas en la Tabla 5.1 y se han preparado mediante los procesos convencionales de mezclado por rodillos para incorporar las fibras a las matrices poliméricas y compresión para la obtención de las probetas de ensayo.

Tabla 5.1 Composición de los materiales compuestos estudiados.

Muestra (n°)	PP (%)	LDPE (%)	HDPE (%)	PET (%)			PA (%)	
				Nat	Mod		Nat	Mod
					1:1	1:2		
1	100	---	---	---	---	---	---	---
2	80	---	---	20	---	---	---	---
3	80	---	---	---	20	---	---	---
4	80	---	---	---	---	20	---	---
5	80	---	---	---	---	---	20	---
6	80	---	---	---	---	---	---	20
7	---	100	---	---	---	---	---	---
8	---	80	---	20	---	---	---	---
9	---	80	---	---	20	---	---	---
10	---	80	---	---	---	20	---	---
11	---	80	---	---	---	---	20	---
12	---	80	---	---	---	---	---	20
13	---	---	100	---	---	---	---	---
14	---	---	80	20	---	---	---	---
15	---	---	80	---	20	---	---	---
16	---	---	80	---	---	20	---	---
17	---	---	80	---	---	---	20	---
18	---	---	80	---	---	---	---	20

5.2 MEZCLADO DE LOS COMPONENTES POR RODILLOS

5.2.1 DESCRIPCION DEL PROCESO

El mezclador de rodillos juega un importante papel en el procesamiento de termoplásticos y aunque, en principio, es un mezclador para operaciones discontinuas, a veces se utiliza en operaciones continuas en las que el material se alimenta por un lado y se retira por el lado opuesto en forma de cinta (Figura 5.1).

Al colocarse el material termoplástico entre los rodillos, es atrapado por las fuerzas de fricción entre él y los rodillos obligándole a deformarse y fluir a través del espacio libre entre los rodillos (h_0) en dirección del movimiento de los mismos (x).

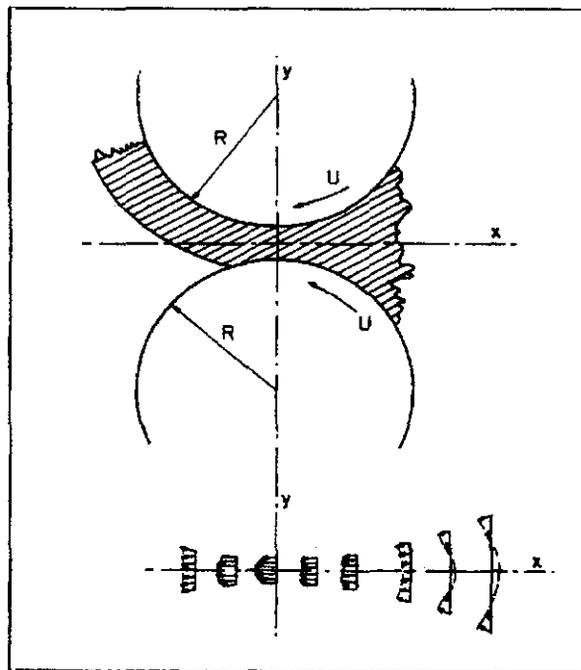


Figura 5.1 Esquema de una mezcladora de rodillos con sus correspondientes líneas de flujo desarrolladas durante el proceso de mezclado.

Generalmente, ajustando la temperatura de los rodillos, puede conseguirse que el material polimérico se adhiera a uno de los rodillos en forma de una lámina delgada. Por esta razón, los rodillos son cilindros huecos por los que fluye un líquido de calefacción o refrigeración.

Los rodillos generalmente giran a diferentes velocidades (u), y durante el transcurso del mezclado, la banda formada se corta frecuentemente y se introduce nuevamente entre los rodillos para mejorar la homogenización. En este caso se emplearon rodillos malaxadores tipo GUIX modelo GX-207C y las condiciones de procesado fueron las siguientes:

- Temperatura de los rodillos: 170-180 °C para el PP y HDPE.
140-150 °C para el LDPE.
- Relación de velocidad en marcha lenta: 11/9.
- Relación de velocidad en marcha rápida: 22/18
- Tiempo total de mezclado: 25 minutos.

En primer lugar se fundió el polímero entre los rodillos y una vez perfectamente fundido se añadió el porcentaje de fibra estipulado.

5.3 PREPARACION DE MATERIALES POR COMPRESION

5.3.1 DESCRIPCION DEL PROCESO

A partir de las mezclas obtenidas mediante rodillos se moldearon placas por compresión, de acuerdo con la norma UNE 53-195-74, en una prensa Collins modelo M 200-10.

El material, situado entre dos placas de acero inoxidable, se coloca entre los platos de la prensa, previamente calentados a una determinada temperatura. Se espera, sin apenas ejercer presión, un tiempo adecuado, para que el material se funda y se alcance la homogenización térmica de la muestra (aproximadamente 8-10 minutos). Inmediatamente después, los platos de la prensa se cierran para que el material tome la forma del molde empleado, y se mantiene presionada a fin de eliminar las burbujas de aire que pudieran encontrarse dentro de la masa del fundido. Después de unos tres minutos, se sacan las placas que contienen en su interior la muestra moldeada y se coloca entre dos platos de refrigeración; todo el sistema en conjunto se introduce de nuevo entre las placas de la prensa, se ejerce presión, y se abre la entrada de agua a los platos de refrigeración para que el molde se enfrie bajo presión y el material mantenga la forma deseada.

Las dimensiones nominales de las placas fueron de 120x120x4 mm y las condiciones de moldeo fueron las siguientes:

- Temperatura: 180 °C
- Presión máxima: 27 Kg/cm²

A partir de las placas así obtenidas se prepararon por mecanizado las probetas necesarias para la determinación de las propiedades mecánicas según normas establecidas.

6. Estudio tecnológico de los composites

6.1 COMPORTAMIENTO ESFUERZO - DEFORMACION

Los ensayos de esfuerzo-deformación son los más utilizados para la caracterización física de polímeros, aunque en la mayoría de los casos son más difíciles de interpretar que otros procedimientos de ensayo. El sistema de medida más comúnmente empleado para obtener los diagramas de esfuerzo-deformación es aquél que se consigue mediante un ensayo de tracción. Este ensayo consiste en estirar a velocidad constante una probeta de ensayo, hasta su rotura, registrando gráficamente la fuerza ejercida sobre la probeta durante el ensayo frente a los alargamientos resultantes, como se ilustra en la Figura 6.1.

Las propiedades mecánicas dan información sobre el comportamiento de los polímeros a grandes deformaciones. Estas propiedades dependen de la separación de fases, tamaño y perfección de los dominios y conectividad entre dominios (74).

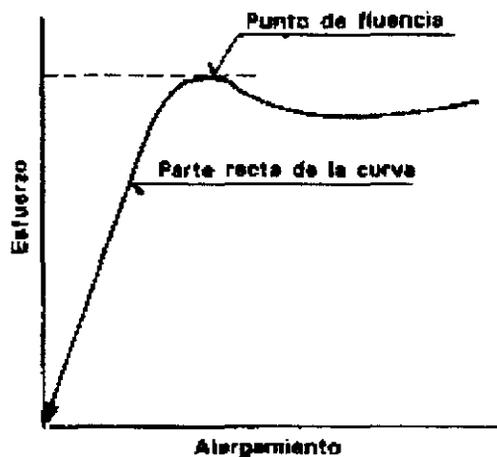


Figura 6.1 Diagrama esfuerzo-deformación, obtenido en un ensayo de tracción.

De acuerdo con la ley de Hooke, para un sólido elástico ideal, los esfuerzos son proporcionales a las deformaciones, pero dado el carácter viscoelástico de los polímeros su comportamiento no cumple dicha ley, obteniéndose diagramas de forma muy característica según aparecen representados en la figura 6.2 (75):

- a) Material blando y débil
- b) Material duro y frágil
- c) Material duro y fuerte
- d) Material blando y tenaz
- e) Material duro y tenaz

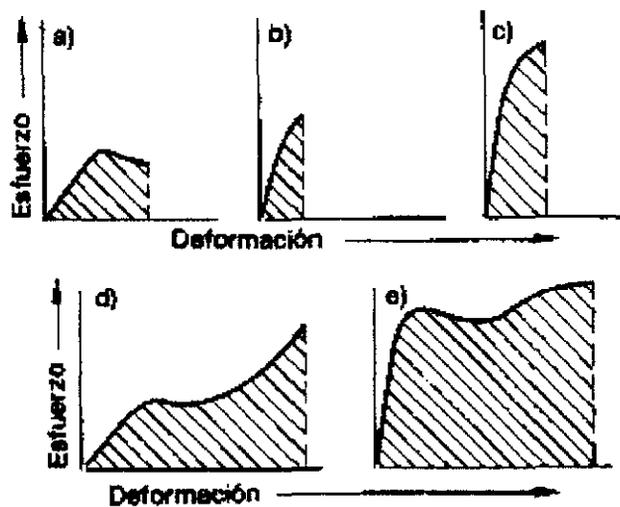


Figura 6.2 Distintas formas de las curvas para un gran espectro de materiales plásticos.

La forma de las curvas no sólo depende de las características del material, sino también de otros factores externos, como pueden ser las condiciones de ensayo.

Mediante el ensayo de tracción se puede determinar:

- **Módulo de elasticidad (Módulo de Young)**

Se define como la relación entre el esfuerzo de tracción y el alargamiento unitario correspondiente, por debajo del límite de proporcionalidad. En los materiales plásticos, que no presentan un límite de proporcionalidad definido, se toma como módulo elástico la pendiente de la tangente en la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación para una deformación muy pequeña. Viene expresado en MPa y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{F}{A\Delta y}$$

donde:

F : Esfuerzo soportado por el material a una deformación Y

A : Area de la sección de la probeta (mm²)

y : Alargamiento o modificación de la longitud de referencia por unidad de dicha longitud. Adimensional.

- **Resistencia a la tracción**

Es el esfuerzo máximo de tracción soportado por la probeta durante el ensayo. Viene dado en MPa y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

donde F es la fuerza para la carga máxima expresada en Newtons y A el área de la probeta en milímetros cuadrados.

- **Alargamiento a rotura**

Es el alargamiento máximo que va a sufrir la probeta durante el ensayo, hasta el punto de rotura. Viene expresado en milímetros, aunque generalmente se suele expresar como deformación en tanto por ciento.

6.1.1 CONDICIONES DE ENSAYO

Las probetas de ensayo pueden ser de dos formas, anulares o halterios. Las utilizadas en este trabajo son de tipo halterio, normalizadas de acuerdo con la norma UNE 53021 equivalente a la norma internacional ISO 37.

Los ensayos se realizaron en un dinamómetro Instron, modelo T-5001 y la toma de datos se efectuó a través de una tarjeta de adquisición de la firma Computer Boards INC, modelo C10-

ADOZ, conectada a un microordenador, llevándose a cabo los ensayos a una velocidad de 5 mm/min, siendo los resultados la media de al menos cinco medidas para cada material.

6.1.2 RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tablas 6.1.1 a 6.1.3, se recopilan los valores de la rigidez (módulo), de la resistencia a la tracción y de la deformación a rotura, en tanto por ciento, de los componentes poliméricos empleados en este trabajo (PP, LDPE, HDPE). Asimismo en las Figuras 6.1.1 a 6.1.3, se representan gráficamente las curvas obtenidas en los ensayos esfuerzo - deformación de los diferentes materiales estudiados.

Matriz de PP

Del análisis de los resultados obtenidos, se deduce que la incorporación de fibras orgánicas en matrices de polipropileno, produce un aumento de la rigidez de estos materiales. Sin embargo, la modificación de las fibras ejerce un efecto diferente en función de la fibra. Así, la introducción del grupo sulfonil azida en las fibras de poliéster (PET), ha conducido a un aumento del módulo de hasta un 16%, dependiendo del grado de modificación, siendo mayor cuanto mayor es éste. Por el contrario, el tratamiento de las fibras de PA, apenas influye en esta característica, como se describe en la Tabla 6.1.1.

Estos resultados vienen corroborados por las observaciones llevadas a cabo en microscopía electrónica de barrido sobre superficies de fractura de los composites anteriores. Las microfotografías obtenidas han permitido comprobar una mejor interacción refuerzo-polímero en los composites con fibras de poliéster, que es mucho más acusada en presencia de grupos sulfonil azida. Por el contrario, las fibras de PA tratadas con diazida, apenas modifican el aspecto de la interfase fibra-polímero.

La diferencia fundamental entre la rigidez y la resistencia de un material estriba en la deformación a la que se le somete durante el ensayo. En el primer caso, apenas se deforma el material ya que el módulo se mide en la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación, considerándose que el material se comporta de forma elástica. Sin embargo, la resistencia de un material supone deformaciones más allá del límite elástico, con aparición del agrietamiento y finalmente fallo total del mismo.

La resistencia de los composites depende de las propias características de la matriz y del refuerzo, así como de la adhesión en la interfase, ya que a través de ella se transmiten los esfuerzos desde el polímero a la fibra. De este modo, se explica que la incorporación de la fibra de PET a la matriz aumenta la resistencia del material de un 10 a un 43%, siendo más acusado este aumento cuanto mayor es el grado de modificación. Sin embargo, la agregación de la fibra de PA al polímero, no mejora la resistencia a tracción del material.

Tabla 6.1.1 Propiedades medidas en tracción para los composites con matriz de PP.

COMPOSITES	MODULO (MPa)	RESISTENCIA MAXIMA (MPa)	DEFORMACION A ROTURA (%)
PP	1200	26.0	> 100
PP + PET nat	1350	28.6	30.4
PP + PET mod (1:1)	1443	36.1	12.1
PP + PET mod (1:2)	1547	37.1	6.1
PP + PA nat	1320	20.1	26.4
PP + PA mod	1255	21.3	31.8

En general, a grandes deformaciones y cuando no existe una buena adhesión en la interfase, la incorporación de cualquier carga reforzante o fibras cortas a un polímero, conduce, a la aparición de defectos en la interfase que se ponen de manifiesto en una disminución de la resistencia, debido, fundamentalmente, a la concentración de esfuerzos creados por solapamiento de fibras y los propios extremos de las mismas. Así, los composites preparados con fibras de PA, debido a su pobre humectabilidad, disminuyen la resistencia de la matriz por la aparición de dichos defectos en la interfase, responsables, a su vez, de la formación de huecos que facilitan la deformación del material. Sin embargo, cuando existe una mejor adhesión de los refuerzos a la matriz, como es el caso de las fibras de PET, no sólo aumentará la resistencia de dichos materiales sino que también la fuerte unión de la fibra al polímero dificulta la formación de huecos, disminuyendo por tanto su deformación. En este caso, el tratamiento de las fibras produce una diferente respuesta, ya que si bien las de PET aumentan la resistencia y disminuyen la deformación con el tratamiento, las fibras de PA tratadas apenas modifican la resistencia del composite mientras que su deformación aumenta ligeramente. En todo caso, la deformación del material a rotura vendrá controlada por la resistencia del propio material y de la adhesión en la interfase.

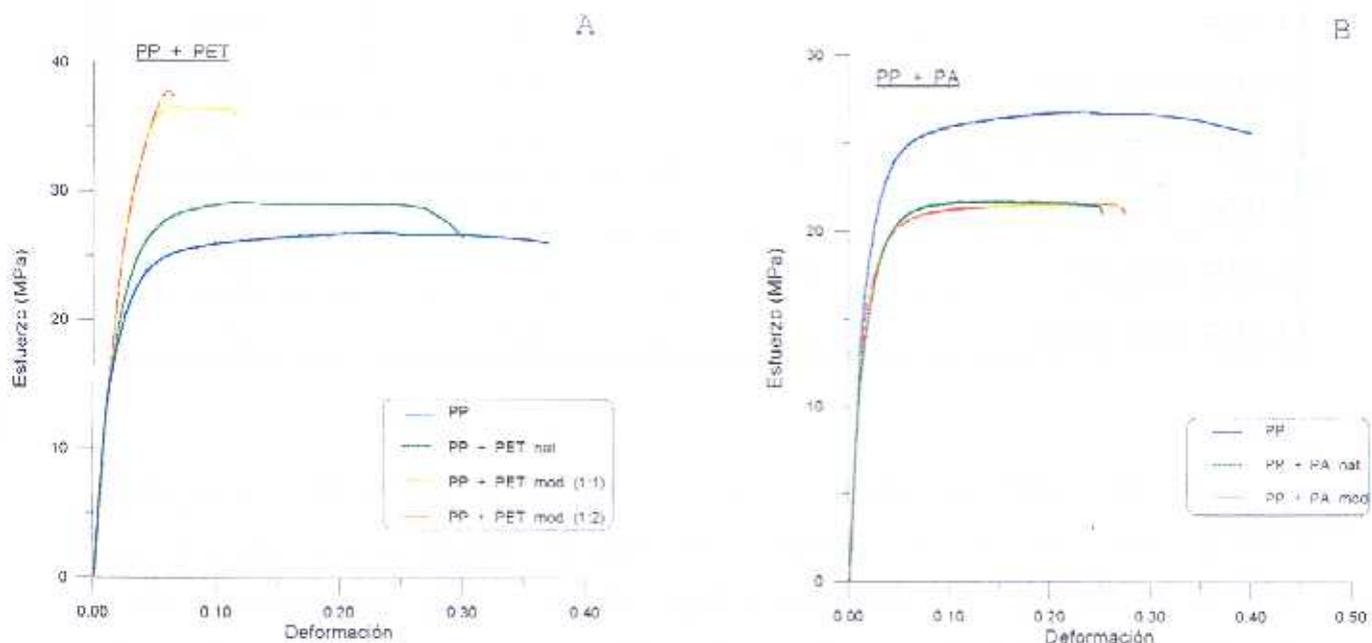


Figura 6.1.1 Curvas esfuerzo-deformación en tracción de los composites de PP.

En la Figura 6.1.1 se observa claramente la diferencia que existe entre los composites obtenidos con fibra de PET y PA, y el efecto de su modificación. La fibra de PET ejerce mayor efecto reforzante que la de PA y su tratamiento conduce a un material más rígido como se pone de manifiesto en la misma gráfica.

Matriz de LDPE

En la Tabla 6.1.2, se muestran las propiedades mecánicas de los composites de LDPE.

Tabla 6.1.2 Propiedades medidas en tracción para los composites con matriz de LDPE.

COMPOSITES	MODULO (MPa)	RESISTENCIA MAXIMA (MPa)	DEFORMACION A ROTURA (%)
LDPE	140	6	> 500
LDPE + PET nat	200	6.5	40
LDPE + PET mod (1:1)	244	7.1	8
LDPE + PET mod (1:2)	271	8.9	10
LDPE + PA nat	275	9.7	38
LDPE + PA mod	260	9.0	45

Del análisis de estos resultados, se aprecia que la incorporación de las fibras orgánicas a matrices de LDPE, provoca un aumento en la rigidez del material, que oscila de un 43 a un 97%, siendo este efecto más acusado con las fibras de PA. Sin embargo, el tratamiento químico de la fibra ejerce un efecto diferente en función de la fibra empleada. Así, la presencia de grupos

azida en la fibra de PET, conduce a un aumento adicional del módulo de un 20 a un 35%, dependiendo del grado de modificación, siendo mayor cuanto mayor es éste.

De hecho, las microfotografías de las superficies de fractura obtenidas en microscopía electrónica de barrido ponen de manifiesto el aumento de la adhesión en la interfase fibra/polímero cuanto más modificada está la fibra.

Por el contrario, la modificación química de la fibra de PA apenas influye en el comportamiento de los composites.

Por otro lado, la resistencia a la tracción del LDPE también aumenta con la adición de las fibras. Así, la fibra de PET origina un incremento de un 8 a un 50%, dependiendo del tratamiento químico de la fibra, siendo más sensible cuanto mayor es el grado de modificación de la fibra. Por otra parte, la incorporación de la fibra de PA aumenta la resistencia del LDPE, en más de un 60%, aunque la modificación disminuye ligeramente dicha propiedad.

En la Figura 6.1.2, se observa la diferencia entre los composites obtenidos con ambas fibras, y el efecto del tratamiento. La fibra de PA natural ejerce un efecto reforzante mayor que la de PET, sin embargo el tratamiento químico de la fibra de PET permite obtener materiales más rígidos y menos elásticos.

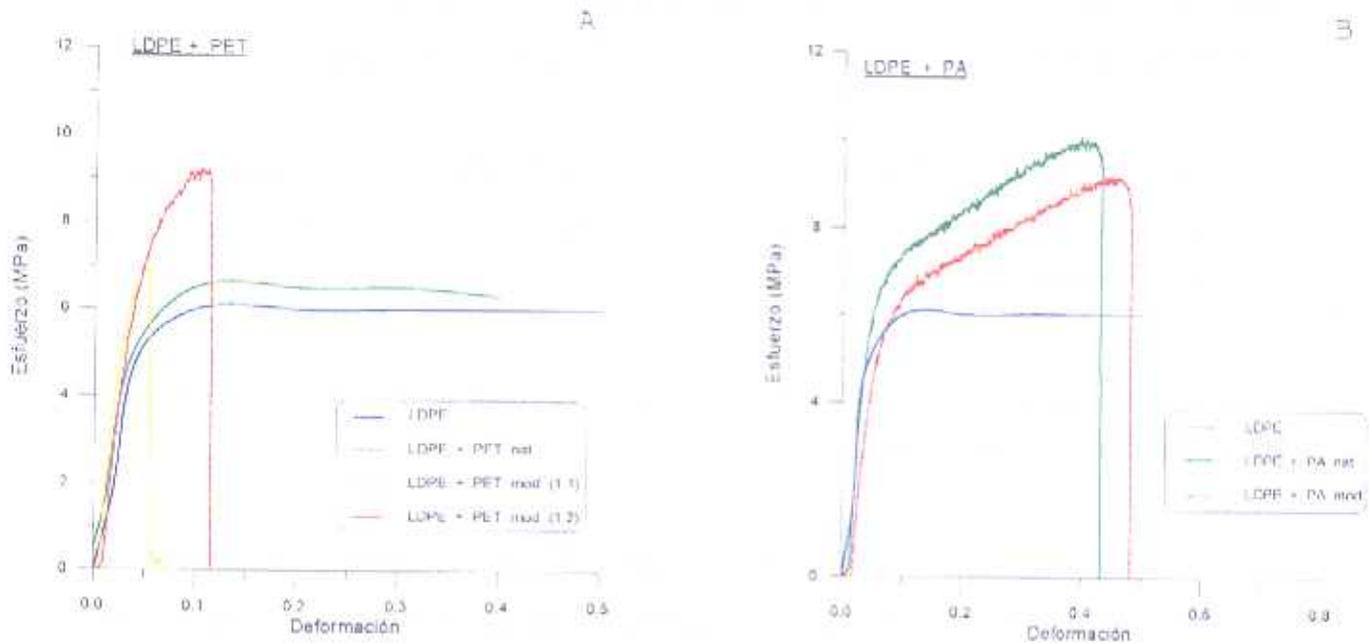


Figura 6.1.2 Curvas esfuerzo-deformación en tracción de los composites de LDPE

Matriz de HDPE

Por último, en la Tabla 6.1.3, se recopilan las propiedades mecánicas de los composites con matriz de HDPE. La rigidez del material aumenta con la adición de ambos tipos de fibras. Por otro lado, la incorporación de azida a las fibras de PET muestra una tendencia a aumentar la rigidez del material, aunque las diferencias no son muy sensibles, mientras que en la fibra de PA, se observa una pequeña disminución.

Sin embargo, la resistencia a la tracción del HDPE apenas se modifica con la incorporación de fibras y el efecto del tratamiento de las fibras con diazida es casi imperceptible (entre un 5 y un 10%). Los resultados anteriores han sido confirmados con las observaciones llevadas a cabo en microscopía electrónica y las microfotografías apenas muestran diferencias en la interfase fibra/polimero de los composites citados.

La deformación de la matriz polimérica a rotura disminuye considerablemente con la incorporación de las fibras y continúa disminuyendo de forma menos acusada con el tratamiento de las mismas mostrando un comportamiento similar al observado con las matrices anteriores.

En la Figura 6.1.3, se representan las curvas correspondientes a estos materiales y en ella se aprecian las diferencias antes apuntadas.

Tabla 6.1.3 Propiedades medidas en tracción para los composites con matriz de HDPE.

COMPOSITES	MODULO (MPa)	RESISTENCIA MAXIMA (MPa)	DEFORMACION A ROTURA (%)
HDPE	1000	24.0	> 100
HDPE + PET nat	1200	26.0	29.9
HDPE + PET mod (1:1)	1237	24.3	22.8
HDPE + PET mod (1:2)	1241	23.2	10.8
HDPE + PA nat	1225	23.0	43.4
HDPE + PA mod	1161	24.2	24.5

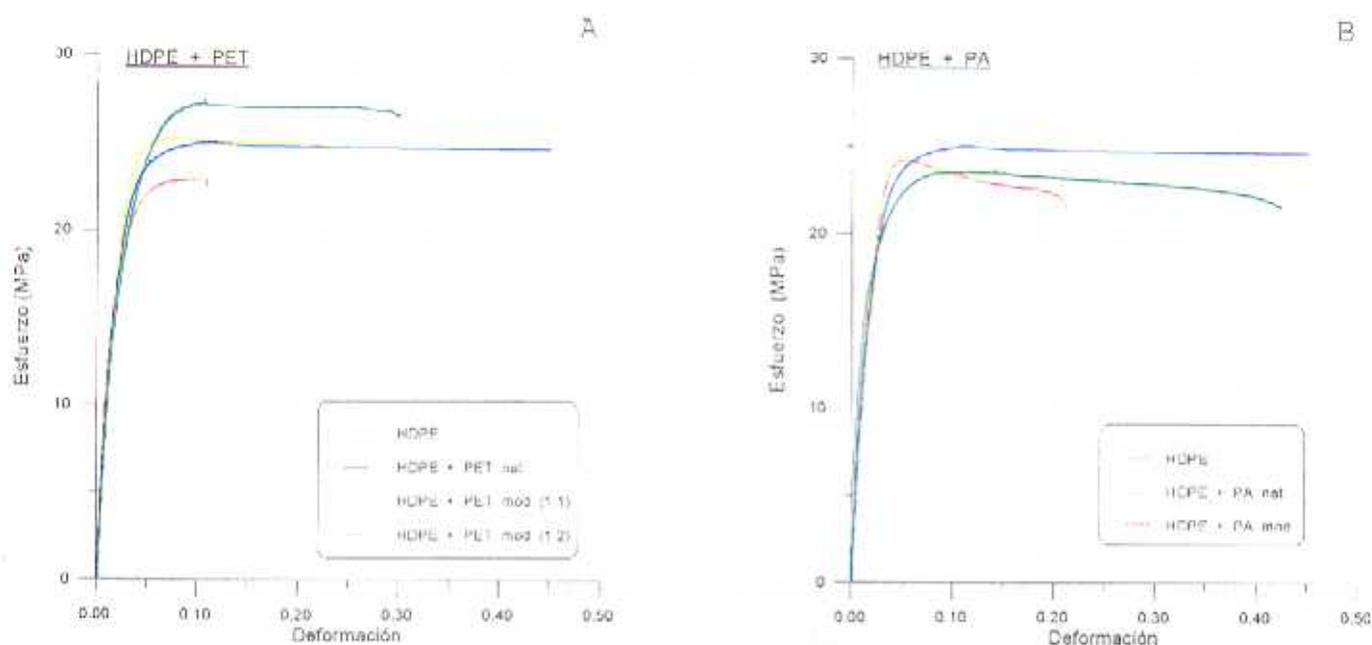


Figura 6.1.3 Curvas esfuerzo-deformación en tracción de los composites de HDPE

Los resultados expuestos, muestran que las fibras textiles empleadas, actúan como verdaderos refuerzos, siendo más sensible el efecto reforzante en el polímero con características físicas más bajas, observándose una mejor humectación o interacción entre las fibras y la matriz de LDPE. El tratamiento químico de las fibras origina una respuesta diferente, ya que en las fibras de PET, produce un aumento de la rigidez y un descenso de la deformación del material, siendo este efecto más acusado en matrices de LDPE, lo que nos indica que la modificación conduce a una mejor unión en la interfase fibra-matriz, mientras que en las fibras de PA, el tratamiento químico apenas influye en las propiedades de los composites estudiados.

6.2 COMPORTAMIENTO EN FLEXION

Otro procedimiento útil para determinar la deformación sufrida por un material a velocidad constante, es el estudio de sus características en flexión. En el proceso de flexión intervienen a la vez esfuerzos de tracción, compresión y cizallamiento. De todas formas, hay que destacar que para pequeñas deformaciones, en la práctica se considera que la flexión es pura.

Mediante un ensayo de flexión se puede determinar:

- **Módulo de elasticidad**

Viene dado por la pendiente en la parte inicial de la curva carga-elongación y debe considerarse únicamente como un valor aproximado del módulo de elasticidad de Young. Se expresa en MPa y viene dado por la siguiente ecuación:

$$E_f = \frac{L^3}{4be^3} \left[\frac{\Delta F}{\Delta y} \right]$$

donde:

- L: Distancia entre apoyos (mm)
- b: Anchura de la probeta (mm)
- e: Espesor de la probeta (mm)
- F: Incremento de la fuerza a la que se somete el material entre dos puntos elegidos en la parte recta inicial de la curva carga-flecha.
- y: Diferencia de flechas correspondientes a F (mm).

- **Resistencia máxima a la flexión**

Se define como el esfuerzo máximo de flexión que puede coincidir o no con el instante de la rotura. Su valor viene expresado en MPa y se obtiene a partir de la fórmula:

$$\sigma = \frac{3FL}{2be^2}$$

en la cual:

- F: Carga en Newtons
- L: Distancia entre apoyos medida en milímetros
- b,e: Dimensiones de la probeta (anchura y espesor respectivamente) medidas en milímetros.

6.2.1 CONDICIONES DE ENSAYO

Los datos se obtuvieron sobre probetas normalizadas según norma UNE 53-022-76 en un INSTROM de mesa modelo 4301. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 5 mm/min y a temperatura ambiente.

6.2.2 RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tablas 6.2.1 a 6.2.3, se recogen los valores de los módulos, resistencia y deformaciones de los composites preparados con las fibras sin tratamiento y modificadas químicamente. Asimismo, en las Figuras 6.2.1 a 6.2.3, se muestran las curvas esfuerzo-deformación de cada material cuando se someten a un ensayo de flexión.

Matriz de PP

Del análisis de la Tabla 6.2.1, se deduce que el módulo en flexión del PP, aumenta alrededor de un 30% con la incorporación de las fibras. Este efecto reforzante es más acusado cuando las fibras están modificadas con diazida. Así en la fibra de PET se observa un incremento del 20% a bajos porcentajes de modificación, que aumenta a más del 35% a porcentajes de modificación más altos, mientras que en las fibras de PA este efecto no es tan notorio.

Tabla 6.2.1. Propiedades medidas en flexión para composites con matriz de PP.

COMPOSITES	MODULO (MPa)	RESISTENCIA MAXIMA (MPa)
PP	1000	37.1
PP + PET nat	1263	40.2
PP + PET mod (1:1)	1517	47.9
PP + PET mod (1:2)	1707	51.5
PP + PA nat	1314	32.7
PP + PA mod	1352	35.5

En cuanto a la resistencia del PP, se aprecia un comportamiento diferente en función de la fibra que se añade al polímero; así, la incorporación de la fibra de PET aumenta en casi un 10% la resistencia de la matriz, mientras que al añadir la fibra de PA, se produce un descenso de dicha propiedad. Por otra parte, la presencia del grupo azida incrementa notablemente la resistencia de la matriz, siendo este efecto más sensible con la fibra de PET, llegando a aumentar dicha característica en más de un 40% a altos porcentajes de modificación.

En la Figura 6.2.1 se muestran los gráficos obtenidos en el ensayo de flexión, correspondientes a los composites de PP.

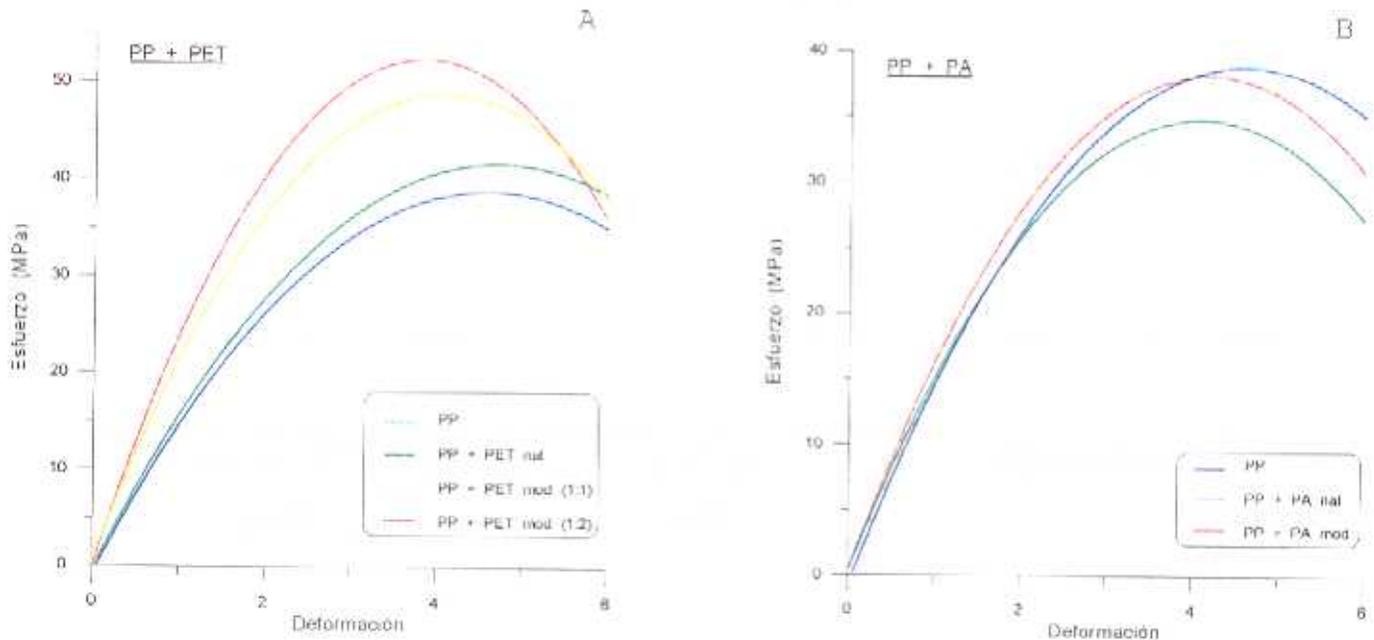


Figura 6.2.1 Curvas esfuerzo-deformación en flexión de los composites de PP.

Matriz de LDPE

Como se observa en la Tabla 6.2.2, en matrices de LDPE, también la adición de las fibras produce un incremento en la rigidez del material, aunque en esta matriz el efecto es mucho mayor, que en el polipropileno, de tal modo, que la adición de las fibras de PET aumenta el módulo en más de un 60%, mientras que con la fibra de PA sólo se alcanza un 30%. Las fibras de PET modificadas aumentan, al igual que en matrices de PP, la rigidez del composite, siendo este incremento mayor cuanto mayor es el porcentaje de modificación, alcanzando valores de más de un 100%. Por el contrario el tratamiento de las fibras de PA provoca una pequeña

disminución en la rigidez, aunque se mantiene por encima de la correspondiente al LDPE en bloque.

Tabla 6.2.2. Propiedades medidas en flexión para composites con matriz de LDPE.

COMPOSITES	MODULO (MPa)	RESISTENCIA MAXIMA (MPa)
LDPE	180	8.1
LDPE + PET nat	290	14.0
LDPE + PET mod (1:1)	330	14.8
LDPE + PET mod (1:2)	355	15.4
LDPE + PA nat	235	10.0
LDPE + PA mod	188	8.0

La resistencia del material muestra la misma tendencia que el módulo, de modo que la presencia de las fibras aumenta dicha característica, siendo este incremento mayor con las fibras de PET que con las de PA. Así, se han observado aumentos de la resistencia a flexión del material de un 73% con las fibras de PET y de más de un 35% con las de PA. Por otra parte, la resistencia del composite muestra un incremento adicional de un 10% con la modificación de la fibras de PET, mientras que en el caso de la fibra de PA modificada, se observa una pequeña disminución de dicha característica hacia un valor próximo al del LDPE.

En la Figura 6.2.2 pueden observarse las diferencias de comportamiento en flexión entre los composites anteriores.

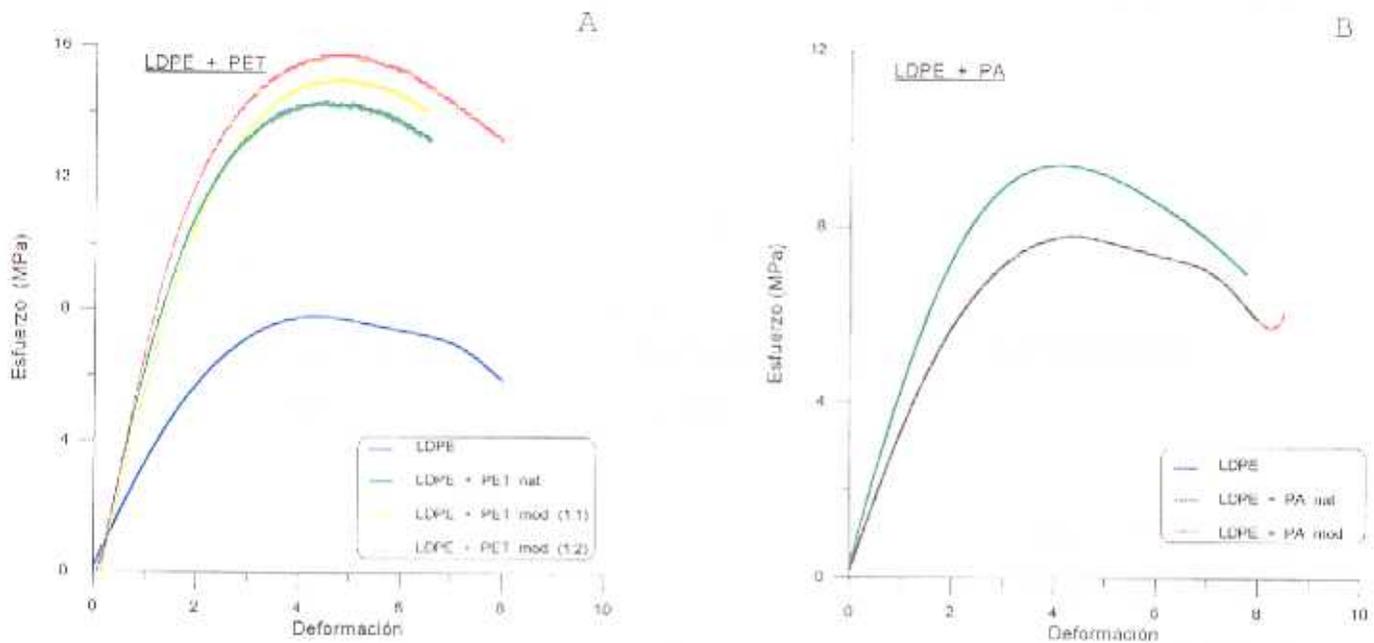


Figura 6.2.2 Curvas esfuerzo-deformación en flexión de los composites de LDPE.

Matriz de HDPE

Por último la incorporación de las fibras a matrices de HDPE (Tabla 6.2.3), ha mostrado una respuesta diferente que en el caso de las matrices anteriormente investigadas. La rigidez aumenta en presencia de ambas fibras, alcanzándose un incremento de un 47% y de un 20% con las fibras de PET y PA respectivamente. Por su parte, el tratamiento de las fibras origina un comportamiento muy diferente, ya que mientras en los composites con fibras de PET tratadas con diazida, se observa una ligera disminución de la rigidez en flexión con el grado de modificación de la fibra, aunque dichos valores se mantienen muy por encima del correspondiente a la matriz sin fibra, en el caso de las fibras de PA, su tratamiento produce un aumento adicional de un 20% aproximadamente, en dicha característica. Los resultados anteriores se representan gráficamente en la Figura 6.2.3.

Tabla 6.2.3 Propiedades medidas en flexión para los composites con matriz de HDPE.

COMPOSITES	MODULO (MPa)	RESISTENCIA MAXIMA (MPa)
HDPE	875	26.9
HDPE + PET nat	1283	31.4
HDPE + PET mod (1:1)	1119	28.1
HDPE + PET mod (1:2)	1200	25.5
HDPE + PA nat	1047	23.1
HDPE + PA mod	1201	28.2

Un comportamiento similar al de la rigidez se observa en la resistencia a flexión de los composites con fibras de PET. Sin embargo, con las fibras de PA el comportamiento es diferente ya que las fibras naturales disminuyen la resistencia del composite, y su tratamiento químico con la diazida permite incrementar dicha característica por encima del valor de la matriz.

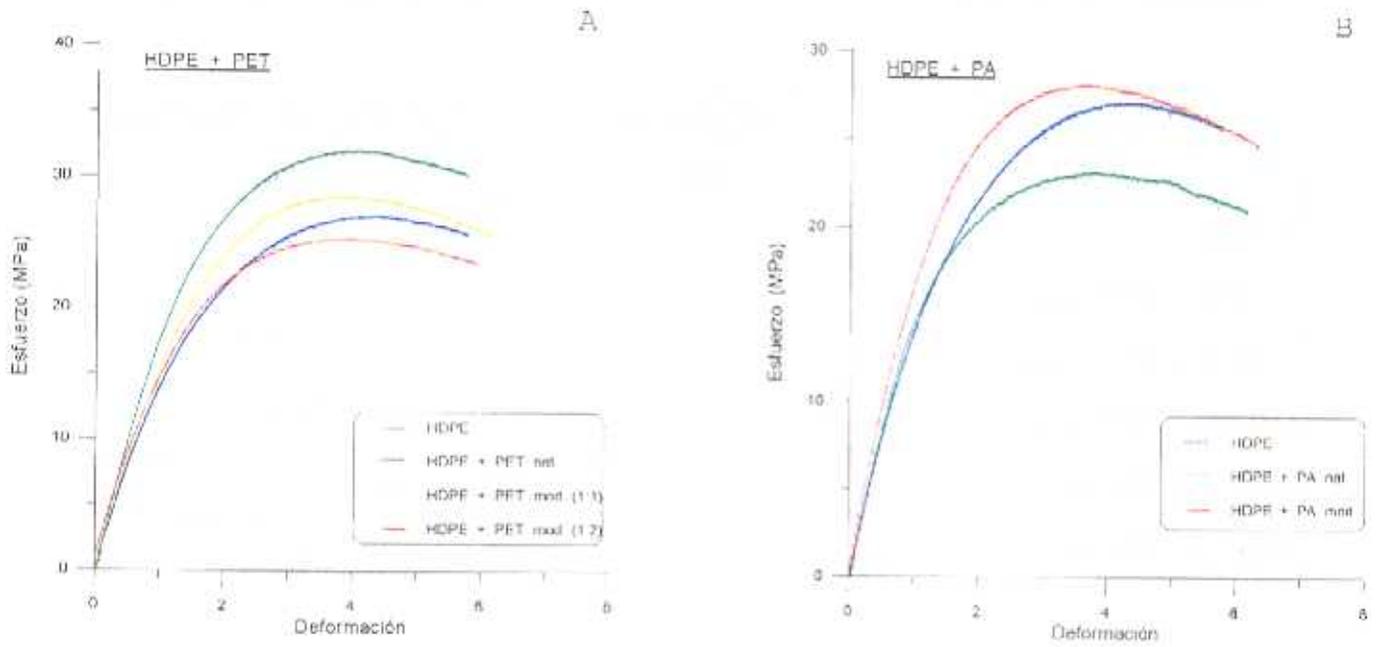


Figura 6.2.3 Curvas esfuerzo-deformación en flexión de los composites de HDPE.

6.3 COMPORTAMIENTO AL IMPACTO

El ensayo de impacto consiste en golpear una probeta de forma y tamaños definidos, con un péndulo de energía conocida. Dicho ensayo se corresponde con una fractura (en flexión o tracción) a alta velocidad y mediante él se determina la energía absorbida durante el proceso de rotura del material, cuyo valor equivale a la diferencia de la energía potencial inicial del péndulo y la que permanece en el mismo después de la rotura de la probeta. El valor de la energía, medido en la escala, deberá ser corregido adecuadamente, teniendo en cuenta las pérdidas por fricción y resistencia del aire, así como los errores de la escala.

La resistencia al impacto de una probeta entallada se define como la energía de impacto absorbida por el material en el proceso de su rotura y referida a la superficie inicial de la sección transversal de la entalla; se expresa en J/m^2 , y se obtiene a partir de la fórmula:

$$R = (A/X * Y) * 10^3$$

en donde:

R = Resistencia al impacto de la probeta entallada en KJ/m^2 .

A = Energía de impacto absorbida por la probeta entallada en Julios.

X = Longitud de la probeta en milímetros.

Y = Espesor de la entalla en milímetros.

Las características en impacto dependen de muchos factores, referidos unos a la naturaleza intrínseca del material (peso molecular, grado de cristalinidad, etc.), y otros a la integridad del mismo (homogeneidad, presencia de burbujas, etc).

El comportamiento al impacto de los composites es aún más complejo que el de los polímeros sin cargas debido al papel que juegan las fibras y la interfase en este tipo de ensayos. En general, para que un material sea muy tenaz y posea una elevada resistencia al impacto, deben presentarse algunos mecanismos que permitan que la energía almacenada durante el ensayo de impacto sea absorbida por el mayor volumen posible de material. Si esta energía se concentra en un pequeño volumen, el material se rompe de forma frágil y su resistencia al impacto es pequeña.

Las fibras presentan, al menos, dos mecanismos de disipación de energía: por extracción de las fibras de la matriz y disipación por fricción mecánica, o por separación de las fibras y de la matriz en la interfase, generalmente debida a la pérdida de unión ya sea química o mecánica en la interfase fibra/matriz, lo cual tiende a disipar la concentración de esfuerzos a través de una región mayor, e incluso puede evitar la propagación de las grietas.

Otros mecanismos por los que las fibras tienden, en este caso, a disminuir la resistencia al impacto se deben a la drástica reducción de la elongación a rotura que pueden originar en los compuestos, reduciendo así el área bajo la curva esfuerzo-deformación, y por otro lado la alta concentración de esfuerzos que se originan en los alrededores de los extremos de las fibras, zonas de pobre adhesión, e incluso puntos de contacto de unas fibras con otras. Por tanto, dependiendo de la naturaleza del composite y del tipo de ensayo de impacto, así como de la mayor o menor influencia de los factores anteriormente expuestos, las fibras pueden aumentar o reducir la resistencia al impacto de un polímero.

6.3.1 CONDICIONES DE ENSAYO

El ensayo de impacto se realizó sobre muestras mecanizadas según norma 53021, procedimiento Charpy. Las probetas convencionales de impacto, con una entalla de un 20% de su espesor, de dimensiones nominales 50mm*6mm*4mm, se ensayaron en un FRACTOSCOPE CEAST modelo 6547, que registra la energía de rotura, la deformación y la carga máxima en el

pico de fractura.

El principal interés de la entalla reside en la gran concentración de esfuerzos que crea y que será mayor cuanto más pequeño sea el radio de su vértice. Por otra parte, en una probeta sin entalla la deformación se distribuye en toda su longitud, mientras que en una probeta con entalla la mayor parte de la deformación se produce en las proximidades del vértice de la misma y consecuentemente origina una gran velocidad aparente de deformación, con lo cual el comportamiento del material puede variar de dúctil a frágil disminuyendo la resistencia al impacto. Otra diferencia radica en que la energía total de fractura viene dada por la suma de las energías de iniciación de la grieta y de propagación de la misma; en una probeta con entalla la iniciación ya está prácticamente provocada y la energía absorbida depende exclusivamente de la propagación.

El ensayo se llevó a cabo a -30°C . Para cada material se ensayaron diez muestras, siendo el resultado su media aritmética.

Las condiciones de ensayo fueron las siguientes:

Velocidad de impacto.: 1.920 m/s

Masa del péndulo.....: 1.09 Kg

Tiempo de barrido.....: 4 m/s

Fondo de escala.....: 19.1 daN

Angulo de caída.....: 60°

6.3.2 RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tablas 6.3.1 a 6.3.3, se recogen los valores de la fuerza máxima, deformación durante el ensayo y resistencia al impacto de los composites con matriz polimérica de PP, LDPE

y HDPE, respectivamente, con fibras de PET y PA naturales y tratadas químicamente con la diazida.

En general, al incorporar fibras a las distintas matrices poliméricas empleadas, la fuerza máxima en el ensayo de impacto tiende a aumentar, observándose un mayor efecto en matrices de menores propiedades mecánicas, como es el LDPE. De igual forma ocurre con la deformación aunque en este caso es más sensible el aumento en aquella matriz que presenta menor deformación en este ensayo, como es el caso del PP.

Tabla 6.3.1. Propiedades medidas en impacto para composites con matriz de PP.

COMPOSITES	FUERZA MAXIMA (MPa)	DEFORMACION (mm)	RESISTENCIA (Kj/m ²)
PP	40.0	0.7	1.5
PP + PET nat	47.6	1.0	1.5
PP + PET mod (1:1)	46.7	1.2	1.6
PP + PET mod (1:2)	48.9	2.2	2.0
PP + PA nat	43.3	1.6	2.4
PP + PA mod	51.4	1.2	2.6

La modificación de las fibras de PET conduce a un aumento de la fuerza máxima y la deformación al impacto más acusada en el LDPE, mientras que en las otras matrices apenas ejerce efecto alguno. Por su parte, la incorporación del grupo azida en las fibras de PA, origina en las distintas matrices estudiadas un aumento sensible de la fuerza máxima, y un ligero descenso de la deformación durante el impacto.

Tabla 6.3.2. Propiedades medidas en impacto para composites con matriz de LDPE.

COMPOSITES	FUERZA MAXIMA (MPa)	DEFORMACION (mm)	RESISTENCIA (Kj/m ²)
LDPE	23.0	1.6	1.5
LDPE + PET nat	26.0	1.3	1.5
LDPE + PET mod (1:1)	28.0	3.6	2.5
LDPE + PET mod (1:2)	30.7	3.8	3.0
LDPE + PA nat	30.4	1.8	2.3
LDPE + PA mod	33.2	1.4	2.9

La incorporación de la fibra de PET natural a las matrices de PP y LDPE, no provoca cambios en el valor de la resistencia a impacto, sin embargo la adición de la fibra de PA, aumenta considerablemente dicha propiedad en cualquiera de las matrices, lo que se atribuye a la propia morfología y propiedades de la fibra, debido a la mayor flexibilidad que presenta. Por otra parte, la modificación química de ambas fibras origina un sensible incremento del valor de la resistencia a impacto de los polímeros citados, siendo este efecto más significativo en matrices de LDPE. En el caso de la fibra de PET, a medida que aumenta el grado de modificación, se incrementa el valor de la resistencia.

En el caso del HDPE, matriz que presenta inicialmente una mayor resistencia al impacto que las anteriores, la fibra de PET natural produce un aumento de la tenacidad más sensible que el producido por las fibras de PA. En ambos casos el tratamiento de las fibras ejerce un efecto contrario sobre esta propiedad, más acusado con las fibras de PET, aunque siempre se mantienen dichos valores por encima del correspondiente a la matriz. Estos resultados se atribuyen al

singular comportamiento de la fuerza máxima y la deformación durante el impacto, que disminuyen con la modificación de la fibra, lo cual se traduce en una sensible reducción del área bajo la curva esfuerzo-deformación, que en definitiva es el valor de la resistencia al impacto.

A título de ejemplo en la Figura 6.3.1, se representan los gráficos correspondientes al HDPE en bloque y cargado con fibra de PET natural, obtenidos durante el ensayo de impacto.

Tabla 6.3.3 Propiedades medidas en impacto para composites con matriz de HDPE.

COMPOSITES	FUERZA MAXIMA (MPa)	DEFORMACION (mm)	RESISTENCIA (Kj/m ²)
HDPE	46.9	2.7	8.8
HDPE + PET nat	53.9	3.8	18.1
HDPE + PET mod (1:1)	48.2	3.6	17.2
HDPE + PET mod (1:2)	42.9	3.2	9.5
HDPE + PA nat	43.1	3.6	10.9
HDPE + PA mod	45.3	2.7	10.4

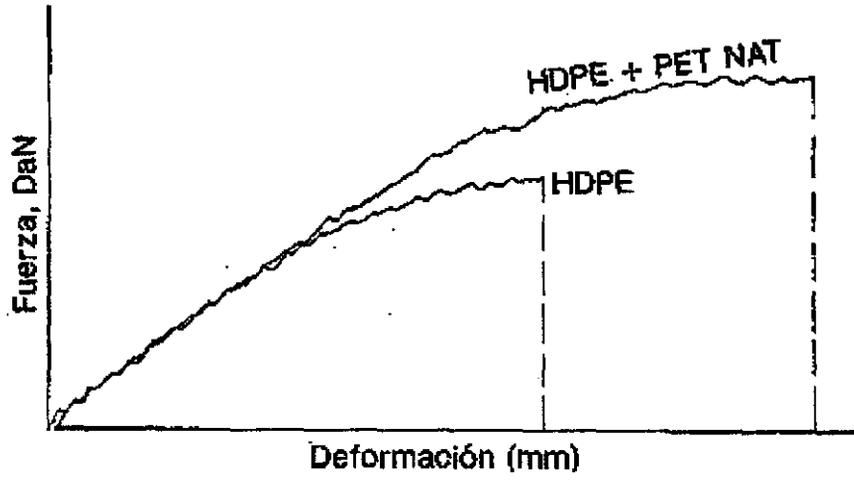


Figura 6.3.1 Efecto de la adición de la fibra de PET natural a la matriz de HDPE sobre el comportamiento esfuerzo-deformación durante el ensayo de impacto.

De los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento esfuerzo-deformación de los composites anteriores, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- Las fibras de polietilentereftalato y nylon 66 de procedencia textil, pueden utilizarse como agentes reforzantes en matrices termoplásticas tales como el polipropileno y polietilenos de baja y alta densidad.
- El efecto reforzante de dichas fibras sobre la rigidez (módulo), tanto en tracción como en flexión, es más notable en la matriz de peores características mecánicas, como es el caso del LDPE.
- Las fibras de PET mejoran la resistencia a tracción y flexión en todos los polímeros estudiados, mientras que las de PA solo la aumentan en el LDPE. La resistencia a rotura de un polímero reforzado depende del porcentaje de refuerzo y está fuertemente influenciada por la homogeneidad de la dispersión y la concentración de esfuerzos en los extremos de fibra o puntos de contacto entre ellas, lo que nos sugiere no solo una mejor dispersión de las fibras de PET sino también que el porcentaje de fibra de poliamida es, en este caso, demasiado elevado. Por los motivos anteriores, la deformación de un polímero disminuye considerablemente en presencia de una carga o refuerzo.
- Las fibras de PET y PA aumentan la tenacidad o resistencia al impacto de las poliolefinas empleadas en el presente trabajo.
- La rigidez y la resistencia, en tracción y flexión, y la tenacidad del polipropileno y polietileno de baja densidad cargados con fibras de PET puede aumentarse mediante el tratamiento químico de estas últimas con diazida.

- La modificación química de las fibras de PA con diazida, es solo interesante, desde un punto de vista práctico, cuando se pretende mejorar la resistencia al impacto de los composites con matriz de PP y LDPE.
- En general y para las matrices empleadas en este trabajo, las fibras de PET son más eficaces refuerzos.
- La p-carbonil sulfonil diazida del ácido benzoico es un adecuado agente de acoplamiento para fibras textiles de poliéster o poliamida en matrices termoplásticas, fundamentalmente para las primeras.
- En general, el efecto del tratamiento de las fibras, sobre el comportamiento de las matrices termoplásticas estudiadas, es más efectivo con aquellas matrices, tales como el PP y LDPE, que poseen mayor cantidad de ramificaciones, lo que sugiere una mayor reactividad del grupo sulfonil-azida con los carbonos terciarios.

7. Propiedades dinámicas

7.1 INTRODUCCION

A diferencia de los materiales clásicos, los polímeros se caracterizan por su elevado y heterogéneo peso molecular y por la existencia de importantes fuerzas intermoleculares, factores que condicionan su comportamiento mecánico. De tal modo que las fuerzas aplicadas a polímeros y las deformaciones que éstas producen no son completamente locales, y como la respuesta del polímero a las sollicitaciones exteriores se extienden en un amplio intervalo de tiempo se origina el peculiar comportamiento viscoelástico de los polímeros.

Al depender las propiedades mecánicas de las macromoléculas de la temperatura y del tiempo, los estudios sobre el comportamiento viscoelástico de los polímeros son imprescindibles para su adecuada aplicación tecnológica en las más diversas condiciones de trabajo. Mediante dichos estudios, se puede relacionar el comportamiento mecánico y la estructura del polímero; y dados los avances de la química de la macromolécula se podrá sintetizar la más adecuada para cada aplicación.

Las relaciones entre comportamiento viscoelástico y estructura molecular sólo están bien establecidas de forma teórica en el caso de polímeros totalmente amorfos. En el caso de polímeros cristalinos existen diferentes tipos de agregados moleculares cada uno con su grado de cristalinidad y su particular modo de relajación, con lo cual el comportamiento viscoelástico es complejo y sólo se puede estudiar mediante el uso de modelos que se aproximen en menor o mayor grado a los resultados experimentales.

Dentro del grupo de los ensayos mecánicos, se encuentran las medidas dinámicas, en las que la deformación (o esfuerzo) que se aplica a la probeta es periódica, generalmente sinusoidal, de frecuencia determinada, de tal modo que se produce un esfuerzo (o deformación) también sinusoidal, aunque desfasado respecto a la causa que lo origina. Este desfase está motivado por el tiempo que necesitan las macromoléculas para reagruparse y es el que nos proporciona abundante información acerca de los diferentes modos de relajación de la cadena polimérica.

Los ensayos mecano-dinámicos, en general, dan más información sobre un material que otro tipo de ensayos. Los ensayos dinámicos sobre un extenso rango de temperaturas y frecuencias son especialmente sensibles a la estructura química y física de los plásticos. Tales ensayos son, en la mayoría de los casos, más sensibles para detectar transiciones, cambios morfológicos y cambios estructurales en los polímeros. Los largos picos de amortiguamiento asociados con los diferentes tipos de movimientos moleculares se pueden correlacionar con transiciones vítreas, transiciones vítreas secundarias y algunas con transiciones asociadas con el estado cristalino.

Los ensayos mecano-dinámicos miden la respuesta de un material a un esfuerzo sinusoidal o cualquier tipo de esfuerzo periódico. Puesto que el esfuerzo y la deformación no están, generalmente, en fase, podemos determinar su módulo y un ángulo de fase o término de amortiguamiento .

Schwarzl y col. (76), analizaron los efectos generales que las cargas rígidas producen sobre las propiedades dinámicas. El efecto más importante es el aumento del módulo desplazando la caída de la curva del módulo hacia mayores temperaturas (76,77). También la pendiente de la curva del módulo en la zona de transición disminuye a altas concentraciones de carga.

Schwarzl analizó, igualmente, el efecto de las cargas rígidas sobre el amortiguamiento G''/G' . El más importante es el ensanchamiento de la zona de transición a grandes porcentajes de carga. Esta anchura es mayor en cargas tipo escama como el grafito y la mica y su efecto es de gran interés para la preparación de materiales amortiguadores de vibraciones y ruido (78,79). Las cargas disminuyen, generalmente, el amortiguamiento expresado por G''/G' , sin embargo, en algunos casos suelen aumentarlo probablemente debido a la aparición de nuevos mecanismos de amortiguamiento que no se encuentran en el polímero puro. Estos mecanismos incluyen: la fricción partícula-partícula, fricción polímero-partícula donde en esencia no hay adhesión en la interfase, y, en último lugar, el exceso de amortiguamiento en el polímero, cerca de la región

interfacial, debido a tensiones inducidas de origen térmico o a modificaciones conformacionales o morfológicas del polímero. Normalmente, el mayor aumento del amortiguamiento proviene de la fricción polímero-partícula (80).

En la mayoría de los casos las cargas desplazan el pico de amortiguamiento y la T_g hacia mayores temperaturas (81-83). El desplazamiento de T_g es proporcional al área superficial de la carga por lo cual aumenta con la concentración y con la disminución del tamaño de la partícula puesto que este efecto se debe a los cambios sufridos por el polímero adsorbido por la carga. La adsorción de polímero sobre una superficie restringe los movimientos moleculares, modifica la densidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas y cambia la conformación y orientación de segmentos de cadena próximos a la superficie.

Los efectos de la amplitud son más acusados en composites (84). A bajas amplitudes de esfuerzo o deformación, las propiedades dinámicas apenas varían. Sin embargo, a altas amplitudes, los módulos de los materiales cargados disminuyen y el amortiguamiento aumenta como consecuencia de la rotura de la unión entre el polímero y la carga, la aparición de fisuración y agrietamiento alrededor de las partículas de carga debido a la concentración de esfuerzos y la rotura de aglomerados de partículas.

La información que podemos obtener de los ensayos mecano-dinámicos, incluyen entre otras:

1. Temperatura de transición vítrea y la intensidad de las transiciones vítreas.
2. Grado de cristalinidad desde G''/G' por entrecruzamiento ligero de materiales y desde G' por entrecruzamiento leve de polímeros termoestables
3. Compatibilidad de mezclas de polímeros.
4. Morfología de las fases en sistemas de dos fases.
5. Información sobre la adhesión y fricción partícula-partícula en polímeros rellenos.
6. Predicción aproximada del comportamiento del deslizamiento y de la relajación de

esfuerzos.

7. Predicción de algunas propiedades, tales como, el coeficiente de fricción, temperatura de distorsión bajo carga, temperatura de reblandecimiento y comportamiento aproximado de la fluencia y relajación de esfuerzos.

Los resultados mecano-dinámicos se expresan generalmente, en términos de módulos complejos (85,86), que se definen por:

$$G^* = G' + i G''$$

donde G^* es el módulo de relajación complejo, de los cuales se estudia separadamente, las partes real e imaginaria, siendo G' la parte real del módulo complejo (módulo de almacenamiento), que presentará un descenso acusado, mientras que G'' es la parte imaginaria (módulo de pérdida) que mostrará un máximo y representa el término de la energía disipada. Cada uno de los componentes del módulo complejo, como su nombre indica, mide la fracción de la energía retenida y disipada por el polímero en cada período, respectivamente.

El ángulo de desfase entre la fuerza aplicada y el esfuerzo es δ , y se define por una relación denominada el factor de disipación:

$$\tan \delta = G''/G'$$

La $\tan \delta$, es un término de amortiguamiento y es una medida de la relación entre la energía disipada en calor y la energía máxima almacenada en el material durante un ciclo de oscilación.

Cuando se mantiene constante la frecuencia de trabajo y se varía la temperatura a la que se determinan los módulos, las variaciones de sus partes real e imaginaria se deben a las que sufren los tiempos de relajación de los movimientos macromoleculares; entre los que cabe

señalar oscilaciones torsionales, rotación alrededor de enlaces, reagrupamientos configuracionales de cadenas laterales, rotaciones de grupos terminales, etc. Dichos tiempos de relajación varían de modo inversamente proporcional a la temperatura y al elevar ésta disminuyen aquéllos; y cuando su valor iguala al inverso de la pulsación fija con que trabajamos se produce un máximo (absorción) en la curva de variación del módulo de pérdida con la temperatura y un descenso pronunciado (dispersión) en la correspondiente al módulo de almacenamiento.

Este tipo de medidas viscoelásticas (variación de los módulos y del desfase con la temperatura a una frecuencia fija), es el que se realiza corrientemente por requerir menos instrumentación y cuidados con las teorías usuales de movimientos moleculares en las zonas de relajación. Cuando se dispone de un aparato o conjunto de ellos que permitan la medida en un amplio intervalo de frecuencias a una temperatura fija, se pueden construir curvas reducidas de la variación del módulo de pérdida a temperatura constante, espectros de relajación y mapas de relajación. De un modo general, puede decirse que lo mejor es obtener valores de los módulos y del desfase para varias frecuencias a temperatura constante y repetir las medidas en un amplio intervalo de temperaturas.

La expresión matemática del comportamiento viscoelástico se facilita considerablemente suponiendo que los polímeros obedecen las leyes de la viscoelasticidad lineal, para lo cual es necesario que las medidas dinámicas originen deformaciones muy pequeñas en la probeta. Tanto éstas como la fuerzas que las originan se tratan como magnitudes vectoriales y para el estudio de los desfases que se producen se utilizan los componentes ortogonales de los vectores.

Si $E'(G')$ y $E''(G'')$, son las partes real e imaginaria del módulo complejo de elasticidad (torsión), el desfase, $\tan \delta$ y el amortiguamiento, Δ , vendrán dados por la expresión:

$$\Delta/\pi = \tan \delta = (E''/E') = (G''/G')$$

Los polímeros cristalinos muestran un espectro dinámico más complejo que depende de:

- la estructura
- las condiciones del tratamiento térmico
- los parámetros estructurales resultantes

El polietileno ramificado presenta tres relajaciones que se denominan α , β y γ por orden decreciente de temperaturas, y que aparecen entre 60-80 (87), -20 a -30 (88), y -120 a -130 (89), respectivamente. La relajación α , que se produce a temperaturas superiores a la de la transición vítrea e inferiores a la de fusión, está asociada preferentemente con la fase cristalina del polímero y aparece como consecuencia de movimientos de rotación de laminillas cristalinas (90), si bien ésta no es la única causa de la relajación, que debe considerarse como un proceso complejo producido también por reorientación de los pliegues de la cadena, engrosamiento de las laminillas (91), e incluso algún tipo de contribución de la zona amorfa (92). El origen molecular de la relajación β es controvertido; En principio se atribuía al movimiento lateral de las ramas cortas, pero su existencia se relaciona con la interfase. Por último la relajación γ , que tiene lugar en las proximidades de -120 °C, aparece también en otros muchos polímeros. Su origen es discutido y la explicación más aceptada es que se presenta en polímeros que tienen secuencias de al menos tres metilenos contiguos, en la cadena principal o en las secundarias, siempre que dichas secuencias esten en la fase amorfa y puedan tener movimientos conjuntos de tipo manivela (93). La relajación γ se relaciona con la Tg del polímero.

El polipropileno presenta dos relajaciones importantes. La relajación α está relacionada con los cristalitos, mientras que la relajación β corresponde a la transición vítrea del polímero, y aparecen respectivamente alrededor de 0 °C y entre 30-80 °C (94).

7.2 CONDICIONES DE ENSAYO

Los ensayos se llevaron a cabo en un equipo Metravib con probetas de dimensiones

10*6*0.6 mm. y se realizaron a tracción-compresión con un barrido a diferentes frecuencias (5,10,22 y 50 Hz) en un amplio intervalo de temperaturas dependiendo de la matriz polimérica del composite. De este modo, se eligieron los siguientes intervalos de temperatura:

- PP -40 a 60 °C
- LDPE -140 a 90 °C
- HDPE -140 a 90 °C

Las condiciones empleadas en el ensayo son las siguientes:

Frecuencia variable	5, 10, 22 y 50 Hz
Desplazamiento	2 μ m
Tiempo de estabilización	100 mS
Tiempo de relajación	2 S
Velocidad de calentamiento	2°C/min

Con los datos suministrados por el aparato, se determinan E' (Módulo de almacenamiento), E'' (Módulo de pérdida) y $\tan \delta$ (relación entre E' y E''), en función de la frecuencia y la temperatura.

El módulo de almacenamiento (E'), representa la energía almacenada y recuperada, y se relaciona con el comportamiento elástico del polímero. El módulo de pérdida (E''), representa la energía disipada y se relaciona con el comportamiento viscoso del polímero. El valor de la $\tan \delta$ en cierta manera cuantifica el comportamiento elástico del polímero. Un menor valor significa un polímero más elástico.

Teniendo en cuenta que la energía de activación aparente, H , del proceso de relajación viene dada por la siguiente relación (95):

$$\text{Log } f = \text{Log } f_0 - H/2.303 RT$$

Si analizamos el comportamiento mecano-dinámico de un material compuesto a diferentes frecuencias y representamos la inversa de la temperatura correspondiente al máximo del pico de amortiguamiento frente al logaritmo de la frecuencia, podremos conocer la energía de activación del proceso de relajación, en íntima relación con la adhesión refuerzo/matriz.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Matriz de PP

En la Figura 7.1, se representan los espectros de relajación, o variación del factor de pérdidas, $\text{Tan } \delta$, frente a la temperatura, correspondientes a los composites de polipropileno con fibras de PET y PA, respectivamente, y obtenidos a una frecuencia de 5 Hz. En el intervalo de temperaturas estudiadas, los composites muestran un pico con un máximo de amortiguamiento que corresponde a la relajación de la matriz de polipropileno próxima a los 10°C.

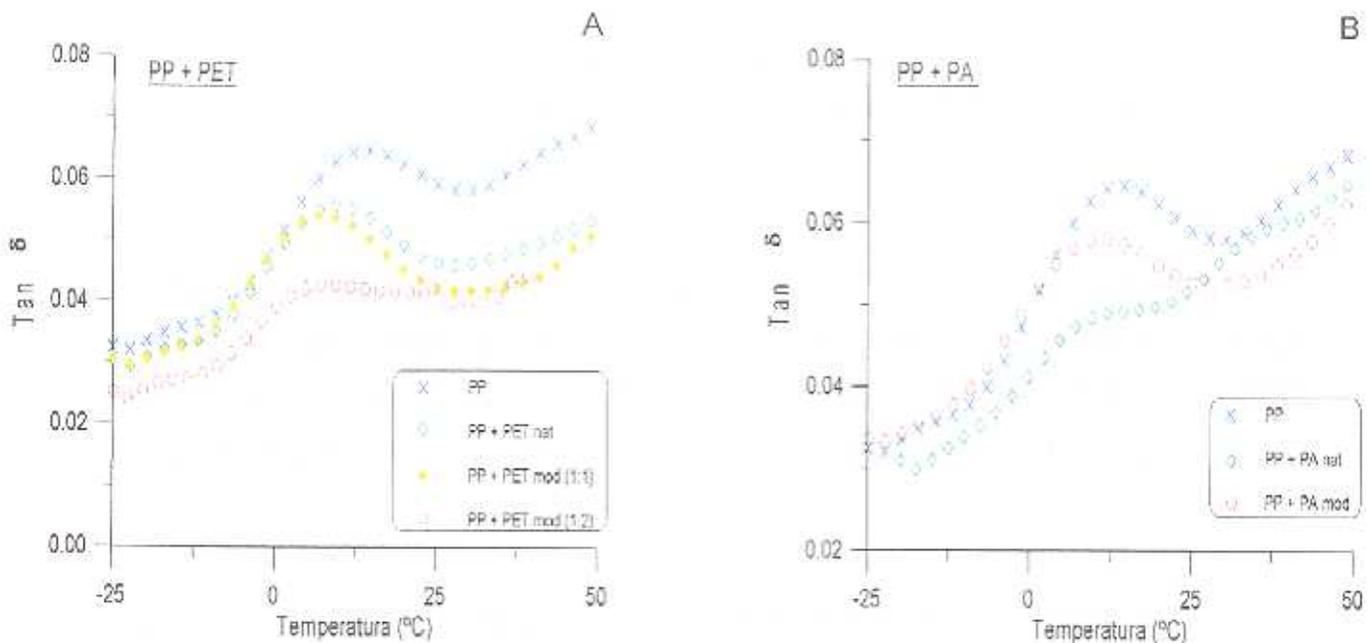


Figura 7.1 Espectros de relajación de los composites de PP con fibras de PET (A) y de PA (B).

La altura máxima del pico es más baja en los composites que en la matriz sin fibra, lo que hace suponer que las fibras reducen el efecto de amortiguamiento y, a su vez, los máximos del pico se desplazan hacia temperaturas más bajas lo que parece indicar que, si bien existe una efectiva interacción fibra/matriz según se deduce de los estudios morfológicos llevados a cabo por microscopía electrónica de barrido, tienen lugar simultáneamente otros mecanismos de disipación de energía, como pueden ser los efectos de deslizamiento fibra/fibra que pueden superar a los producidos entre la fibra y la matriz. Sólo en el caso de los composites con fibras de PA natural se ha observado un desplazamiento del máximo hacia una temperatura mayor que la correspondiente a la matriz en bloque. Los valores de los máximos de los picos, obtenidos a partir de las gráficas anteriores, se reúnen en la Tabla 7.1.

De igual modo, en la Figura 7.2, se muestra la relación existente entre la temperatura y el módulo de pérdidas, E'' , a una frecuencia de 5 Hz.

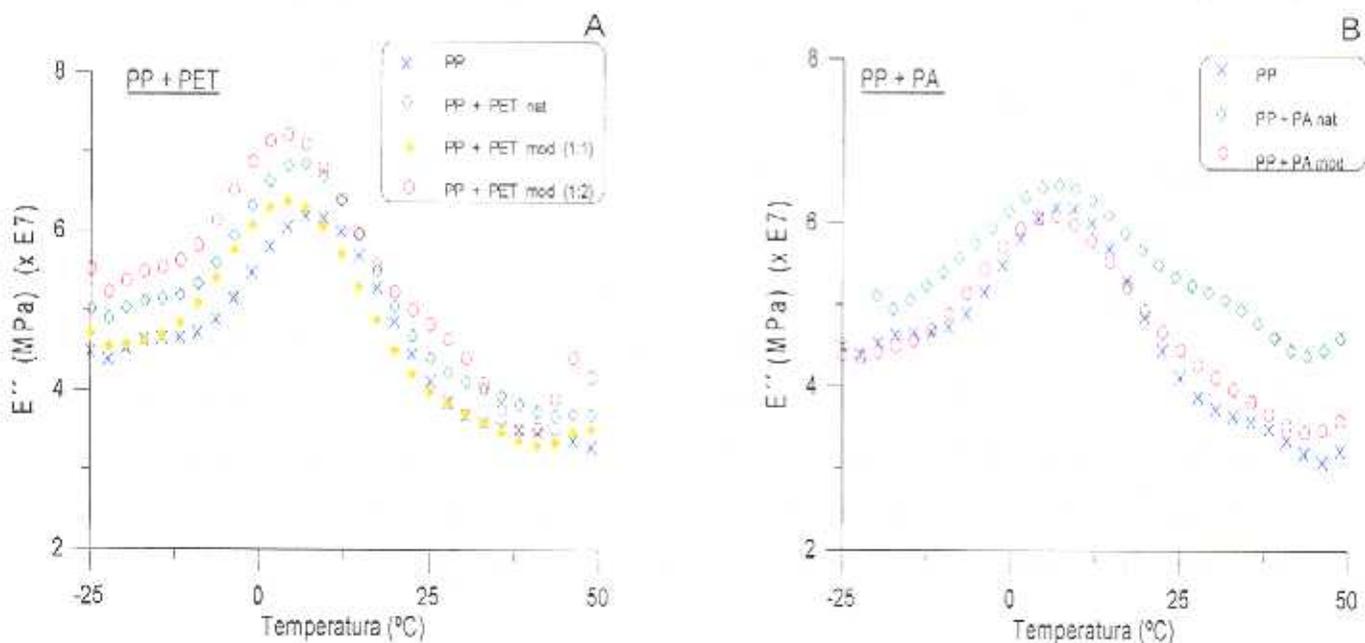


Figura 7.2 Módulo de pérdidas, E'' , frente a la temperatura de los composites de PP con fibras de PET (A) y de PA (B).

En ellas se observan también los picos de amortiguamiento que se corresponden con la transición térmica de la matriz que tiene lugar alrededor de los 10 °C. En todos los casos, la temperatura correspondiente al máximo de amortiguamiento es ligeramente inferior a la obtenida a partir de los espectros de relajación pero muestran la misma tendencia en su comportamiento.

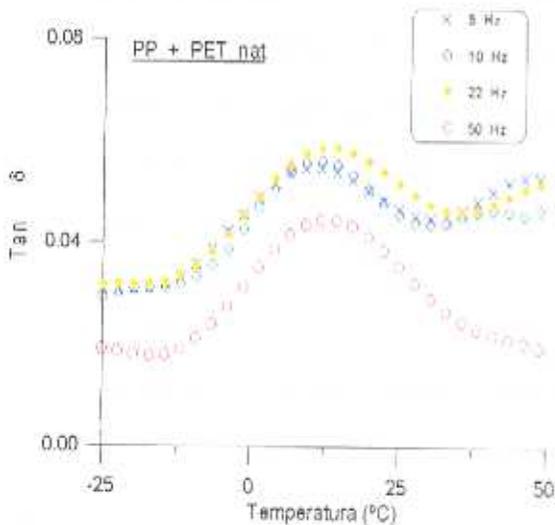


Figura 7.3. Amortiguamiento frente a la temperatura, a distintas frecuencias, en composites de PP con fibra de PET

aproximándose en este caso a 6 °C (ver Tabla 7.1).

En la Figura 7.3 se muestra el efecto de la frecuencia sobre el pico de amortiguamiento en los composites de polipropileno y fibras de polietilentereftalato naturales. El valor de la $\tan \delta$, correspondiente a la transición principal del polipropileno se desplaza hacia mayores temperaturas, aproximadamente unos 3 °C cuando la frecuencia se multiplica por 10. Este aumento se mantiene constante en todos los composites de PP estudiados, excepto en presencia de fibra de PA natural donde el aumento es más significativo, aproximándose en este caso a 6 °C (ver Tabla 7.1).

La Figura 7.4 muestra la variación del módulo de almacenamiento, E' , en función de la temperatura, a una frecuencia de 5 Hz y una deformación mecánica de 2 μm , para los composites de PP con fibras de PET y PA. Los módulos de los composites son mayores que los de la matriz sin cargar, lo que demuestra el efecto reforzante de las fibras y disminuyen al aumentar la temperatura. Sin embargo, esta reducción es menos drástica en presencia de fibras lo que indica una menor sensibilidad de los composites a las variaciones de temperatura.

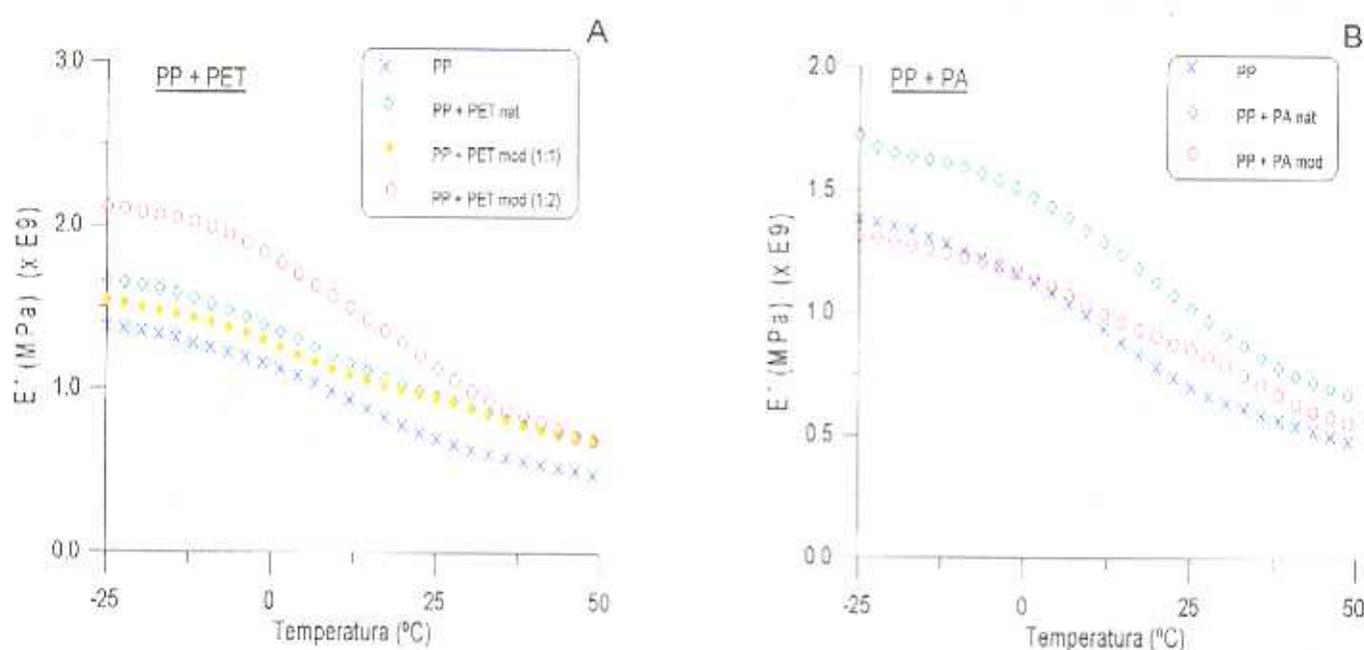


Figura 7.4 Módulo de almacenamiento, E' , frente a la temperatura, de los composites de PP con fibras de PET (A) y de PA (B).

En la Figura 7.5 se observa la relación existente entre la inversa de la temperatura correspondiente al máximo del pico de amortiguamiento y el logaritmo de la frecuencia, para los diferentes composites de PP y fibra. A partir de las gráficas anteriores podemos conocer las energías de activación del proceso de relajación que vienen dadas por la pendiente de las rectas obtenidas y cuyos valores se reúnen en la Tabla 7.4. La energía de activación de las fibras de PA natural es menor que la del PP en bloque. Sin embargo, se observan sensibles aumentos con las fibras de PET natural así como con las de PET y PA modificadas con azida. Estos resultados sugieren que en los composites de PA natural, la matriz de PP mantiene sus características originales probablemente debido a una pobre adhesión. Por otro lado, en los demás composites, la movilidad de dicha matriz queda reducida por una buena adhesión en la interfase refuerzo/polímero. En todos los casos, la energía de activación de las fibras de PET natural y modificadas es mayor que el valor correspondiente a la fibra de PET en bloque (314 kJ/mol) (95). Esta diferencia puede atribuirse a la formación de una nueva fase entre la matriz de PP y

las fibras mencionadas.

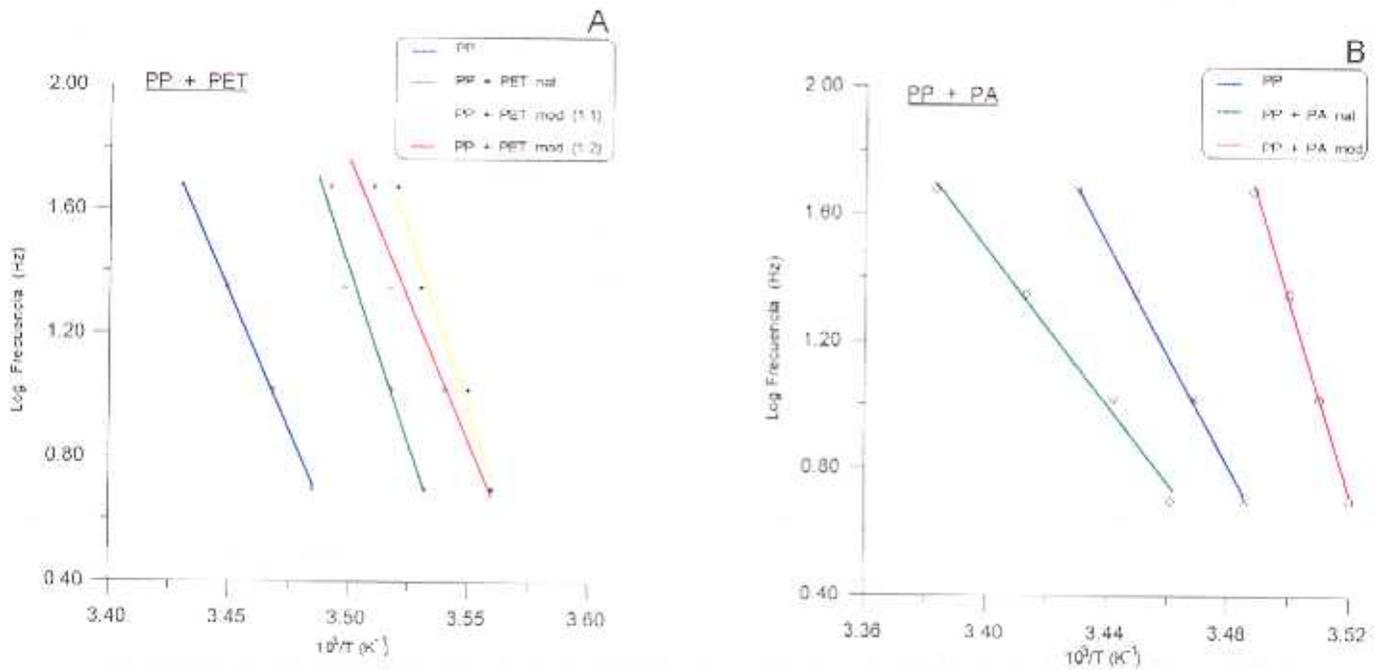


Figura 7.5 Relación de la frecuencia frente al máximo de la temperatura en matrices de PP con fibras de PET (A) y de PA (B).

Tabla 7.1 Transiciones térmicas de los composites con matriz polimérica de PP.

COMPOSITES	T _g							
	Tan δ				E''			
	5	10	22	50	5	10	22	50
PP	13.9	15.3	16.9	18.5	7.8	9.3	9.8	10.3
PP + PET nat	10.1	11.2	12.9	13.3	6.1	8.1	8.8	9.8
PP + PET mod (1:1)	7.9	9.0	10.1	10.9	3.8	5.3	7.9	8.0
PP + PET mod (1:2)	8.1	9.6	11.3	11.4	3.9	5.3	6.6	7.4
PP + PA nat	15.9	17.5	20.0	22.6	6.5	7.9	10.9	11.3
PP + PA mod	10.9	11.8	12.8	13.7	5.9	7.2	9.5	9.8

Matriz de LDPE

En la Figura 7.6, se representan los espectros de relajación correspondientes a los composites de polietileno de baja densidad con fibras de PET y PA. En ellas podemos observar un pico bien definido entre -120 a -135°C que corresponde a la transición γ del LDPE y que se ha tomado, en este caso, como referencia ya que la transición β , que aparece normalmente entre -20 y -30°C y la transición α , entre 50 - 70°C , quedan solapadas con las correspondientes a las de las fibras de PET y PA que tienen lugar a -20°C y entre 50 - 80°C , por lo que no se han tabulado estos valores. De los resultados expuestos en la Tabla 7.2 se deduce que, en general, la incorporación de fibras a la matriz de LDPE produce, a bajas frecuencias, un desplazamiento del pico máximo de amortiguamiento hacia temperaturas más bajas, mientras que a altas frecuencias se invierte este comportamiento. Este desplazamiento está relacionado con la adhesión en la interfase, lo que nos sugiere que, partiendo de la base de una interacción efectiva entre la fibra y la matriz, existen otros mecanismos de disipación de energía que superan al efecto producido por la adhesión en la interfase fibra/matriz y que deben atribuirse a rozamiento entre fibras.

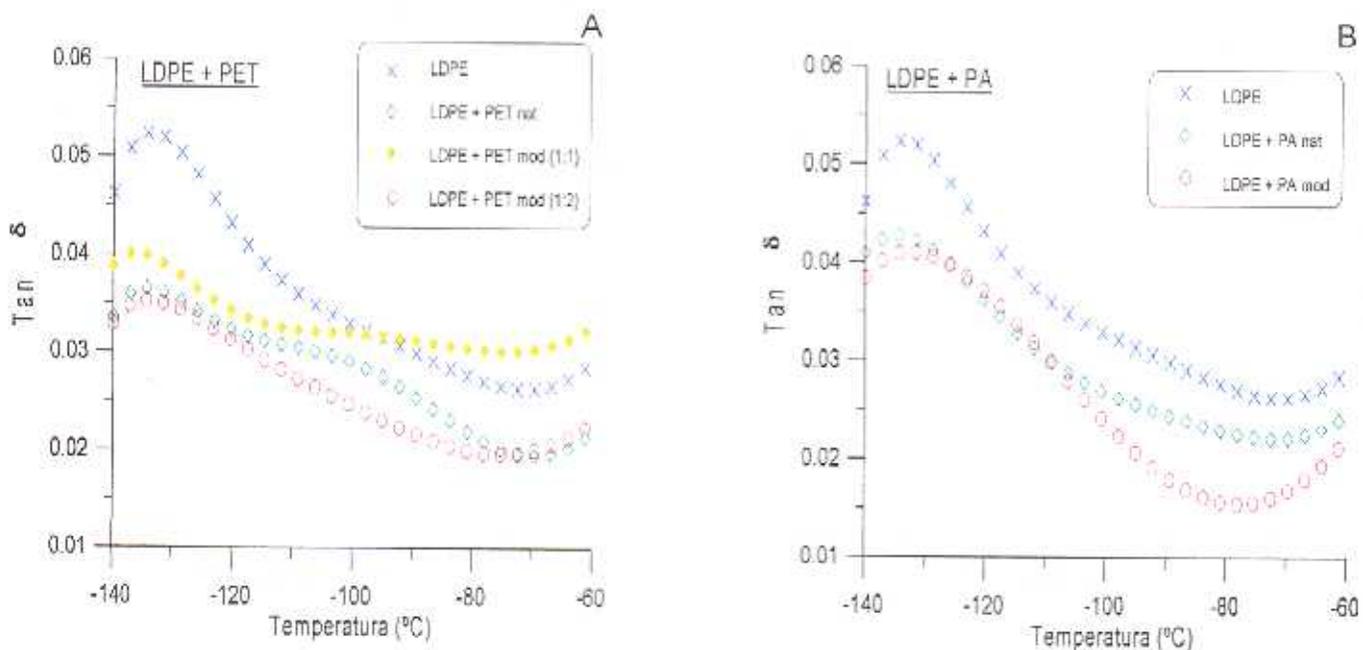


Figura 7.6 Espectros de relajación de los composites de LDPE con fibras PET (A) y de PA (B).

Los valores de los módulos de almacenamiento, E' , de los composites de LDPE con fibras, frente a la temperatura, y a una frecuencia de 5 Hz aparecen representados en la Figura 7.7. En todos los casos, y como es de esperar el efecto reforzante de dichas fibras, los módulos de los materiales con fibras son mayores que el de la matriz en bloque. Cabe resaltar que, al igual que ocurre con los composites de PP, la modificación de las fibras con azida produce un aumento adicional del valor del módulo, siendo más notable dicho aumento mientras mayor es el grado de modificación, como es el caso de las fibras de PET, lo cual parece indicar un aumento de la interacción en la interfase fibra/polimero en presencia de azida. Dicho efecto puede atribuirse a la formación de fuertes uniones, probablemente de tipo covalente, entre ambos componentes del sistema, procedentes de la reacción de los grupos azida presentes en las fibras con cualquier enlace C-H de la cadena de la matriz polimérica. Los módulos disminuyen con la temperatura siendo mayor esta disminución cuanto más modificada está la fibra aunque tiene lugar de forma progresiva en los composites y es muy abrupta en el LDPE en bloque.

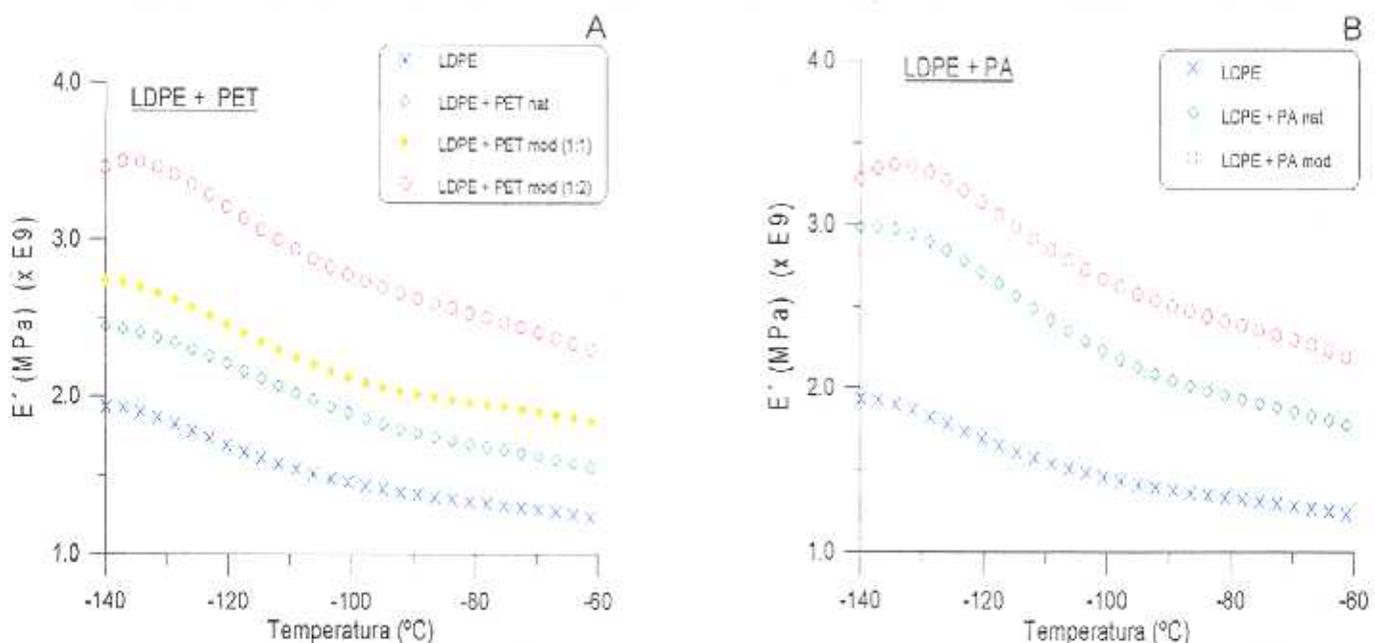


Figura 7.7 Módulo de almacenamiento, E' , frente a la temperatura, de los composites de LDPE con fibras de PET (A) y de PA (B).

Las energías de activación del proceso de relajación, calculadas a partir de las gráficas representadas en la Figura 7.8, y que permiten conocer de forma relativa la adhesión en la interfase, aparecen reunidas en la Tabla 7.4. Los resultados obtenidos permiten deducir que la introducción de grupos azida en la estructura química de dichas fibras aumenta la interacción con el polímero, lo cual se traduce en un aumento de la energía de activación. Estos resultados concuerdan con el comportamiento de los módulos de los composites.

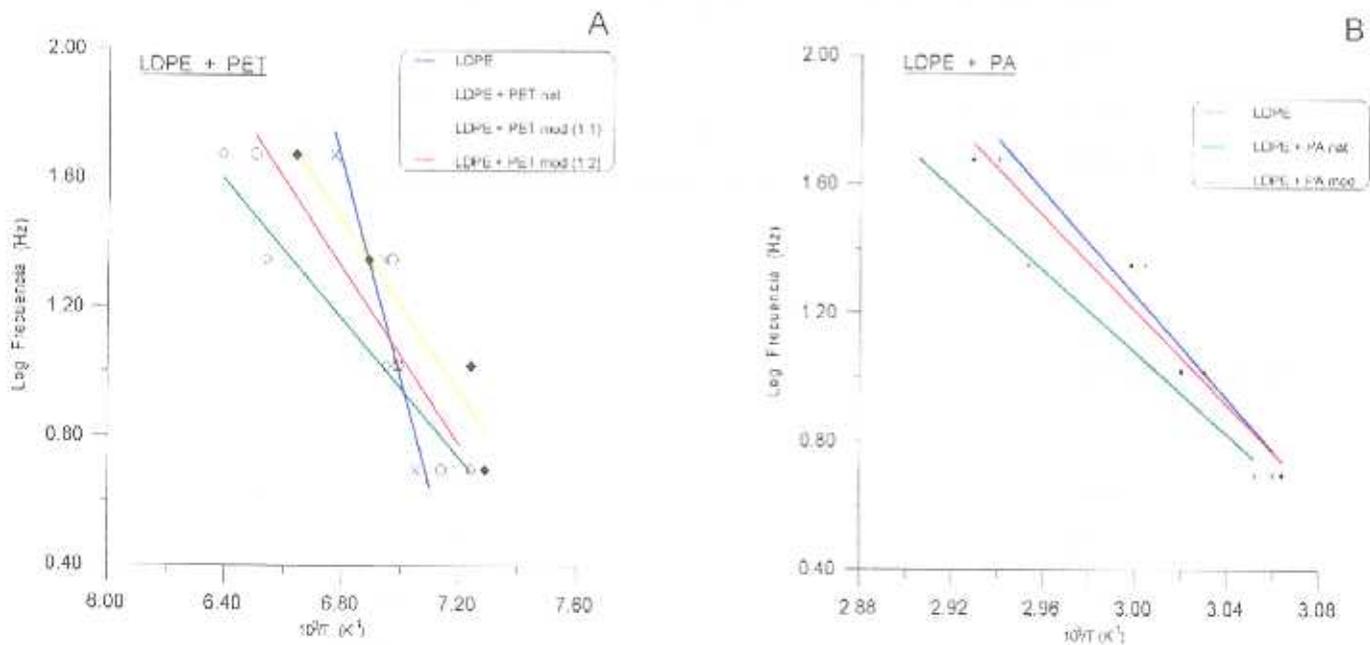


Figura 7.8 Relación de la frecuencia frente al máximo de la temperatura, en matrices de LDPE con fibras PET (A) y de PA (B).

Tabla 7.2 Transiciones térmicas de los composites con matriz polimérica de LDPE.

COMPOSITES	Tg			
	Tan δ			
	5	10	22	50
LDPE	-131.1	-130.0	-129.0	-125.4
LDPE + PET nat	-134.8	-129.2	-120.2	-116.6
LDPE + PET mod (1:1)	-135.8	-134.8	-127.8	-122.5
LDPE + PET mod (1:2)	-133.0	-130.0	-129.5	-119.1
LDPE + PA nat	-131.2	-130.2	-125.9	-123.5
LDPE + PA mod	-132.3	-130.6	-127.6	-124.4

Matriz de HDPE

Los espectros de relajación de los composites con matriz de HDPE y fibras de PET y PA, medidos a una frecuencia de 5 Hz, se representan gráficamente en la Figura 7.9. Se han tomado los máximos de los picos de amortiguamiento que aparecen alrededor de $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuidos a la relajación γ del HDPE, y cuyos valores se reúnen en la Tabla 7.3. Solamente las fibras de PA producen un desplazamiento del máximo del pico de amortiguamiento hacia mayores temperaturas. Sin embargo, al incorporar fibras de PET al HDPE, la temperatura de transición vítrea de la matriz tiende, en general, a disminuir. Esta disminución puede deberse no solo a que dichas fibras no produzcan restricción alguna a la movilidad de las cadenas poliméricas, sino también a que, al igual que en alguno de los composites anteriormente analizados, existan otros mecanismos de disipación de energía tales como, por ejemplo, efectos de deslizamiento fibra/fibra. En este caso, las observaciones llevadas a cabo en microscopía electrónica de barrido, sobre superficies de fractura de estos composites, han comprobado la ausencia de interacción entre las fibras de PET y el HDPE. Resultados similares se han obtenido de los valores de T_g .

calculados a través del máximo de los picos, alrededor de $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, en los gráficos del módulo de pérdidas, E'' , frente a la temperatura, que aparecen representados en la Figura 7.10. No se han tenido en cuenta los picos que aparecen entre -20 y $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por solapamiento de la transición del polímero con la de las fibras.

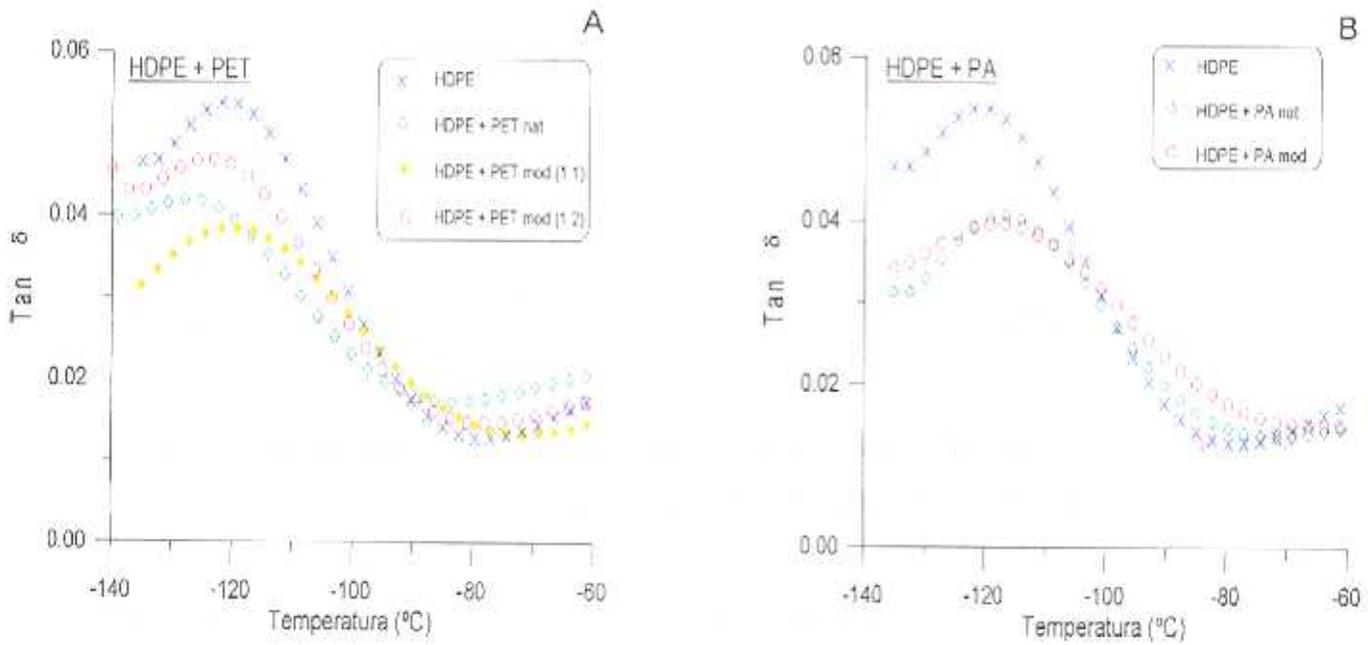


Figura 7.9 Espectros de relajación de los composites de HDPE con fibras de PET (A) y de PA (B).

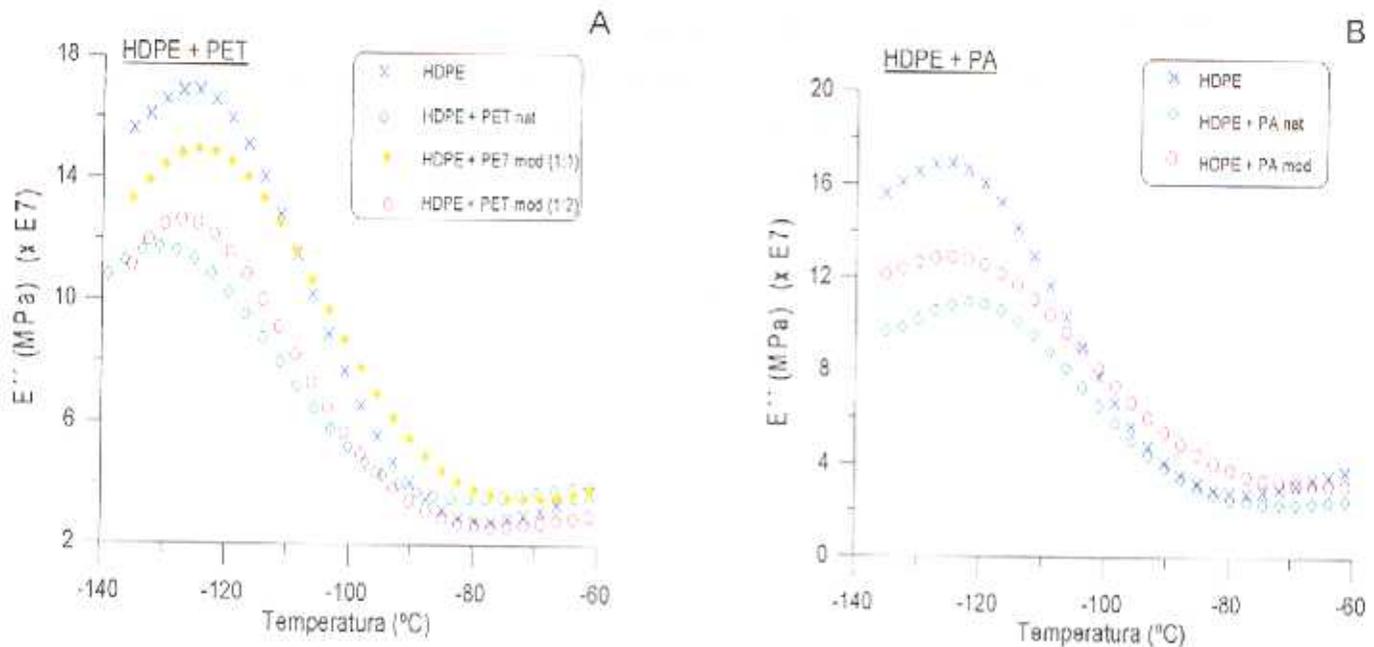


Figura 7.10 Variación del módulo de pérdidas, E'' , con la temperatura, en composites de HDPE con fibras de PET (A) y de PA (B).

En la Figura 7.11, se representa el módulo de almacenamiento, E' , frente a la temperatura, a una frecuencia de 5 Hz, de los composites anteriores. En general se observa que las fibras de PET y PA naturales no solo no ejercen ningún efecto reforzante sobre la matriz de HDPE, sino que incluso disminuyen los valores de los módulos, fundamentalmente a bajas temperaturas. Estos resultados pueden sugerir la presencia de otros factores, tales como burbujas o aglomerados de fibra, que pudieran ser los responsables de la disminución de esta característica. Se observa una tendencia, sin embargo, a mejorar el comportamiento del composite cuando las fibras se modifican químicamente con azida.

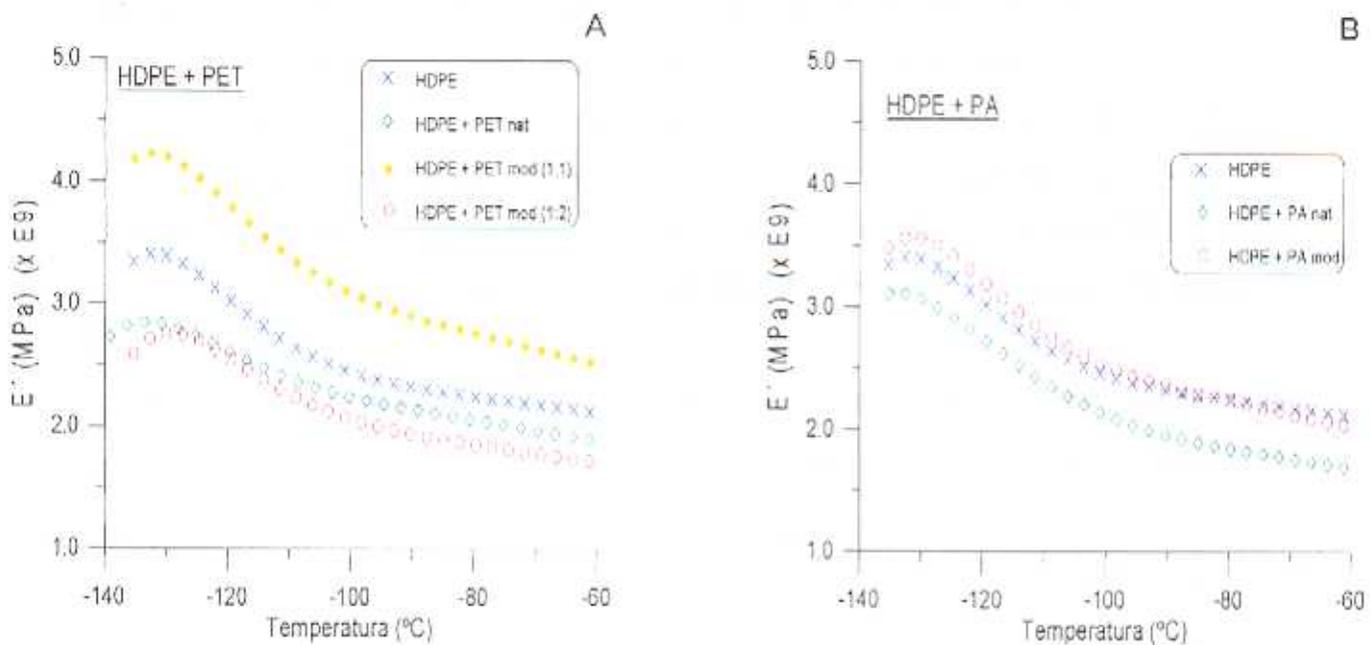


Figura 7.11 Módulo de almacenamiento, E' , frente a la temperatura, de los composites de HDPE con fibras de PET (A) y de PA (B).

Tabla 7.3 Transiciones térmicas de los composites con matriz polimérica de HDPE.

COMPOSITES	T _g							
	Tan δ				E''			
	5	10	22	50	5	10	22	50
HDPE	-120.9	-118.1	-117.0	-116.2	-125.7	-122.7	-121.9	-118.9
HDPE + PET nat	-127.5	-124.2	-122.4	-120.6	-130.4	-127.9	-125.8	-123.6
HDPE + PET mod (1:1)	-120.1	-117.6	-115.9	-114.0	-124.2	-121.7	-120.5	-116.9
HDPE + PET mod (1:2)	-123.8	-121.5	-119.3	-115.7	-126.9	-124.6	-123.9	-119.8
HDPE + PA nat	-116.9	-115.9	-114.7	-112.6	-121.9	-120.8	-118.6	-116.2
HDPE + PA mod	-116.3	-115.9	-114.7	-113.6	-121.3	-119.8	-118.3	-117.1

Por último, las energías de activación del proceso de relajación de los composites anteriores ponen de manifiesto la pobre adhesión existente entre las fibras de PET y el HDPE (Figura 7.12). Sin embargo, las fibras de PA presentan una mayor energía de activación que indica una interacción efectiva en la interfase fibra/polímero y que es mayor cuando la fibra se encuentra modificada con azida. Los resultados obtenidos confirman las características de estos materiales deducidas del análisis de su comportamiento mecano-dinámico.

Los valores de las energías de activación del proceso de relajación de los composites estudiados se exponen en la Tabla 7.4

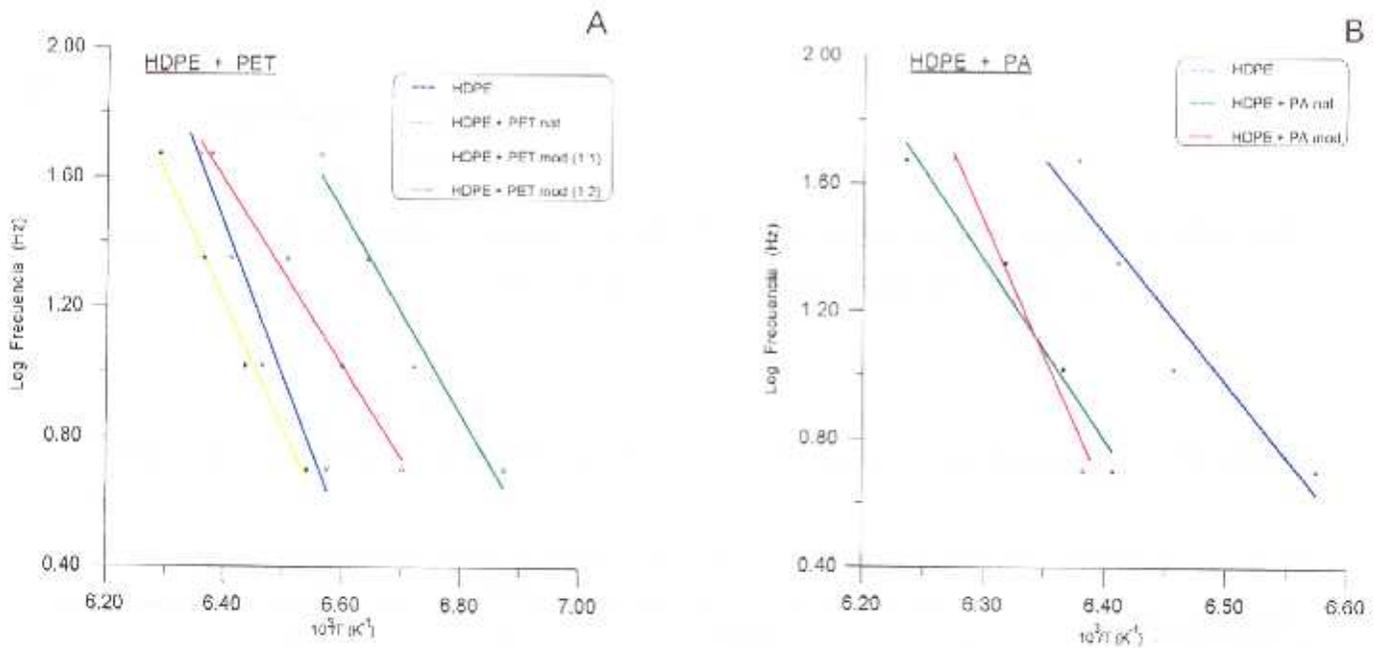


Figura 7.12 Relación de la frecuencia frente al máximo de la temperatura en matrices de HDPE con fibras de PET (A) y de PA (B).

Tabla 7.4 Energías de activación del proceso de relajación (Kj/mol)

Material compuesto	Energía de activación (Kj/mol)
PP	335.8
PP + PET nat	429.8
PP + PET mod (1:1)	436.8
PP + PET mod (1:2)	468.0
PP + PA nat	232.7
PP + PA mod	587.1
LDPE	67.3
LDPE + PET nat	20.7
LDPE + PET mod (1:1)	25.7
LDPE + PET mod (1:2)	28.3
LDPE + PA nat	46.0
LDPE + PA mod	48.1
HDPE	89.1
HDPE + PET nat	59.6
HDPE + PET mod (1:1)	75.1
HDPE + PET mod (1:2)	54.6
HDPE + PA nat	107.4
HDPE + PA mod	160.9

De los resultados anteriores se deducen las siguientes conclusiones:

- El efecto reforzante de las fibras depende del tipo de fibra y su tratamiento, y de la matriz termoplástica empleada.

- Las fibras de PET muestran, en general, un mayor efecto reforzante que las de PA.
- La disminución del efecto de amortiguamiento de las matrices poliméricas y el ensanchamiento de la región de transición en presencia de las fibras, ponen de manifiesto la existencia de una interacción fibra/matriz, que es más acusada con fibras de PET, naturales y modificadas con azida, en el PP y el LDPE.
- A frecuencias mayores de 20 Hz, el máximo del pico de amortiguamiento (transición vítrea dinámica) de las matrices poliméricas se desplaza hacia mayores temperaturas lo que indica una disminución de la movilidad de las cadenas poliméricas en la proximidad de la interfase, bien por adsorción de segmentos o grupos moleculares en la superficie de la fibra o por la existencia de una reacción química entre ambos constituyentes del compuesto. A bajas frecuencias se observa un comportamiento opuesto que se atribuye a otros mecanismos de relajación, como fricción entre fibras.
- Las fibras de PET, naturales y modificadas, aumentan el módulo de almacenamiento y la estabilidad térmica del PP y LDPE. Sin embargo, en la matriz de HDPE el efecto de las fibras es desigual, lo que se atribuye a una falta de homogeneidad de la dispersión.
- El aumento de la frecuencia de ensayo produce un desplazamiento del máximo del pico de amortiguamiento hacia mayores temperaturas.
- Los valores de la energía de activación del proceso de relajación de los diferentes composites muestran que existe una mejor adhesión en la interfase entre el PP y las fibras de PET, naturales y modificadas, y entre el HDPE y las fibras de PA. En general, la modificación de las fibras con diazida produce un aumento de la energía de activación.

8. Estudio morfológico de los composites

8.1. INTRODUCCION

La cristalización de polímeros a partir del estado fundido tiene lugar a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión, en contraste con lo que ocurre con sustancias de bajo peso molecular. La razón de este necesario subenfriamiento del sistema está relacionada con las relativamente altas energías libres interfaciales asociadas con el plano basal del cristalito y la dificultad de disponer de secuencias ordenadas de suficiente longitud a partir de un fundido desordenado al azar y con cadenas desordenadas. Esto origina, que en la mayoría de los casos, sólo se obtenga una cristalización parcial con cristalinidades que varían del 30% al 90% dependiendo de la estructura química, peso molecular y temperatura de cristalización.

La estructura física de los polímeros cristalizados a partir del estado fundido corresponde a cristalitos laminares. El tamaño de los mismos y su distribución dependen fundamentalmente de las condiciones de cristalización y de la regularidad estructural del polímero. Los cristalitos mayores se obtienen cuando la cristalización tiene lugar en condiciones isotérmicas, en las que aparece un mecanismo de "crecimiento" complejo y cuya velocidad y magnitud depende del peso molecular y de la temperatura de cristalización (96).

A partir de observaciones microscópicas, se ha podido postular la idea del plegamiento regular de las cadenas en las laminillas cristalinas dando lugar a una interfase regular y bien definida. Se postula que asociados con los cristalitos hay regiones interconectadas con una conformación análoga a la existente en el estado líquido, y que existe una región interfacial anexa a las caras basales del cristalito.

Por otra parte, la microscopía de los polímeros cristalizados a partir del estado fundido muestra una organización estructural de las laminillas cristalinas. La ordenación más común se presenta en forma radial con simetría esférica y con un alto grado de organización intercristalina.

Las estructuras más típicas son la de la esferulita y hedritas, aunque se han observado

experimentalmente otras muchas formas de agregación que han sido clasificadas sistemáticamente y que incluyen agregados en varilla y estructuras no organizadas.

Las características morfológicas de la matriz, entre las que cabe señalar el grado de cristalinidad, tamaño de esferulita, espesor de lamela y orientación de los cristalitos, ejercen una marcada influencia en las propiedades finales del composite. A su vez, estas características, dependen de las condiciones de procesado y en los composites esta situación se complica más por el efecto de las fibras reforzantes sobre la morfología de la matriz polimérica.

La adición de fibras de alto módulo a polímeros termoplásticos produce, en general, un incremento de algunas propiedades ingenieriles tales como la rigidez, resistencia a tracción y temperatura de distorsión bajo carga (97-99).

Sin embargo, esta mejora de propiedades puede deberse a modificaciones de la morfología y cristalinidad de la matriz polimérica en la región interfacial.

En general, cuando tiene lugar una nucleación heterogénea, con una densidad suficientemente alta, a lo largo de la superficie de la fibra, el crecimiento del cristal está limitado a la dirección normal a la fibra, de tal forma que se desarrolla una capa alrededor de ella quedando envuelta en una columna cristalina de polímero. Este fenómeno recibe el nombre de *transcristalización* y se ha demostrado que está relacionado con la mejora de algunas propiedades de los composites (98,100 y 101).

Normalmente, la transcristalización tiene lugar en polímeros semicristalinos tales como el iPP en contacto con fibras de carbono y aramida (34,102). Sin embargo, en presencia de fibras de vidrio no parece observarse este fenómeno (103), aunque recientemente se ha comprobado su existencia cuando se aplica un esfuerzo en la interfase fibra-polímero fundido (104) independientemente de la temperatura de cristalización, o en presencia de agentes nucleantes adecuados recubriendo las fibras (105). Estos resultados así como la escasa comprensión de la

transcristalinidad del iPP en contacto con fibra de vidrio ha sido el motivo de la continuada investigación sobre la morfología de estos materiales (101,106-108), estudiándose el efecto del tratamiento superficial de las fibras en la transcristalización del PP. Se ha formado una región transcristalina con fibra de vidrio recubierta con ácido (101), sin embargo no se ha observado con fibra de vidrio sin tratar. También se ha demostrado que la transcristalización está relacionada con la mejora de las propiedades mecánicas de los composites, pero todavía no se conoce completamente el mecanismo por el que tiene lugar la transcristalización ni siquiera se puede predecir su aparición en una determinada combinación fibra-matriz, aunque el tipo de fibra, su topología y el recubrimiento o tratamiento superficial al que haya sido sometida, así como el tipo de matriz y su historia térmica parece afectar a la transcristalización (34,35,109-111).

En el presente estudio se pretende analizar la morfología de los composites y evaluar los parámetros cinéticos y características termodinámicas de las matrices termoplásticas de PP y HDPE en presencia de fibras de PET y PA naturales y tratadas con azida.

8.2 **PROCEDIMIENTOS**

Existe una gran variedad de técnicas para investigar la microestructura y la cristalinidad de polímeros. La primera puede ser analizada por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, rayos X, etc; y la última se determina normalmente mediante medidas de la densidad, volumen y calor específico, resistividad eléctrica y entalpía de los materiales. En general, la calorimetría diferencial de barrido es la técnica más comúnmente usada para el estudio de la cinética de cristalización de polímeros.

Para analizar la morfología de la estructura cristalina del PP y la velocidad de crecimiento esferulítico se ha empleado un microscopio óptico, con luz polarizada, modelo Leika Metalographic Aristomet, provisto de un sistema automático de control térmico (Hot-stage) Mettler FP-90. Para ello las muestras se colocan entre cristales, se funden a 200 °C y se mantiene

a esta temperatura durante 10 minutos con objeto de eliminar cualquier historia térmica del material. A continuación, se enfrían, de forma controlada, a la temperatura de cristalización deseada. Los radios de las esferulitas en crecimiento se miden mediante microfotografías tomadas a determinados intervalos de tiempo.

La cinética de cristalización y las propiedades térmicas de los homopolímeros y sus mezclas con las fibras de PET y PA, se han estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido utilizando un calorímetro Perkin-Elmer modelo DSC-7, que lleva incorporada una estación de datos PE 7700 para el tratamiento de los mismos.

El calentamiento de las muestras se realizó en atmósfera inerte. La temperatura de partida fue de 50°C, elevándose hasta los 200°C a una velocidad de 20°C/min, y manteniendo la muestra a esta temperatura durante 10 minutos para eliminar cualquier historia térmica. A continuación, se enfría la muestra a una velocidad de 64°C/min hasta la temperatura de cristalización requerida manteniendo la muestra a esta temperatura el tiempo necesario para que cristalice. Una vez cristalizada la muestra se calienta de nuevo hasta los 200°C a una velocidad de 10°C/min, para registrar su temperatura y entalpía de fusión.

La composición de los composites y las temperaturas de cristalización elegidas para este estudio viene indicadas en las Tablas 8.1-8.4. Las isotermas de cristalización se obtuvieron por integración del área bajo el pico exotérmico de acuerdo a la ecuación 1. La fracción cristalizada en peso se calculó mediante el procedimiento de Gray (112) y Richardson (113). Los cálculos se realizaron tomando para la entalpía de fusión del PP el valor de 209 J/g (50 cal/g). La cinética de cristalización isoterma de un material se calculó midiendo su cristalinidad (X_t) en función del tiempo, a una temperatura constante. La variación de la cristalinidad está relacionada con la relación del calor generado a un tiempo t y a un tiempo infinito t_∞ de acuerdo con la ecuación:

$$X_t = Q_t/Q_\infty = \int_{t_0}^t (dH/dt) dt / \int_{t_0}^{\infty} (dH/dT) dt \quad (1)$$

donde X_t es la fracción en peso del material cristalizado a un tiempo t , dH/dt es la relación de la evolución del calor y t es el tiempo en minutos.

Una vez cristalizadas las muestras se calientan hasta 200 °C a una velocidad de barrido de 10 °C/min. La T_m se obtiene del máximo de los picos endotérmicos.

Por otro lado, los parámetros que gobiernan la cristalización de un polímero, tales como la constante cinética de velocidad (K_n) y el exponente de Avrami (n), se calculan mediante la ecuación de Avrami:

$$\text{Log} (-\text{Ln}(1-X_t)) = n \text{Log } t + \text{Log } K_n / 2.3 \quad (2)$$

Los parámetros de n y K se pueden usar para interpretar cualitativamente el mecanismo y morfología de nucleación y la velocidad de cristalización del polímero, respectivamente. De la representación gráfica del $\text{Log} (-\text{Ln} (1-X_t))$ frente al $\text{Log} (t)$, se calcula el coeficiente de Avrami n (pendiente de la línea recta) y la constante cinética de cristalización K_n (intersección con el eje Y). El valor de K_n , también se puede obtener de la ecuación:

$$K_n = \text{Ln } 2 / \tau_{1/2} \quad (3)$$

La temperatura de fusión en el equilibrio (T_m^0), se obtiene de la intersección de dos líneas rectas, la primera corresponde a la temperatura de fusión experimental frente a la temperatura de cristalización y la segunda a una línea recta con pendiente igual a 1, y que pasa por el origen de coordenadas (Diagramas de Hoffman-Weeks).

Finalmente, la termodinámica y cinética de cristalización de las muestras se analiza en base a la teoría de nucleación secundaria de Hoffman y Lauritzen (114), que se expresa en la ecuación:

$$(1/n) \text{Log } K_n + \Delta F / 2.3RT_c = \Delta_0 - (4b_0\sigma\sigma_e T_m) / (2.3K\Delta H_f T_c \Delta T) \quad (4)$$

donde $\Delta T = T_m^\circ - T_c$, σ y σ_e son las energías libres por unidad de área de las superficies de las lamelas paralela y perpendicular a la dirección de la cadena, respectivamente. ΔH_f es la entalpía de fusión y b_0 es la distancia entre dos planos adyacentes de plegamiento. Suponiendo que la densidad del núcleo de la esferulita es independiente del tiempo, Δt , de la composición de la mezcla y T_m , entonces Δ_0 puede considerarse constante. Δf es la energía de activación para el proceso de transporte de la interfase líquido - sólido y se puede calcular con alta precisión por la ecuación de Willians-Landel-Ferry (115):

$$\Delta F = \Delta f_{whf} = (C_1 T_c) / (C_2 + T_c - T_g) \quad (5)$$

donde C_1 y C_2 son constantes, cuyos valores son de 4.12 Kcal/mol (17.24 Kj/mol) y 51.6 K, respectivamente. La T_g es la temperatura de transición del PP puro, que se ha tomado como 260 K. Al representar gráficamente $(1/n) \log K_n + \Delta F / 2.3RT_c$ frente a $T_m/T_c \Delta T$, calculamos el valor de $4b_0\sigma\sigma_e/K\Delta H_f$ de la pendiente de la línea recta, y considerando que b_0 , σ y ΔH_f siguen los valores dados en la literatura: 5.24 Å, 11 erg/cm² (11x10⁷ J/cm²) y 50 cal/g (209 J/g), respectivamente; es posible calcular el valor de la energía libre de plegamiento de los cristales del PP isotáctico y HDPE, σ_e , en función de la composición de las mezclas.

8.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Para analizar el efecto de las diferentes fibras y su tratamiento sobre la cristalización del polipropileno, se han representado, en las figuras 8.1 y 8.2, a título de ejemplo, las isoterms de cristalización de los diferentes composites, obtenidos a 403 K. De ellas se deduce que la fibra de polietilentereftalato (PET) natural acelera la cristalización del polipropileno, aumentando la velocidad del proceso con el grado de modificación de las fibras (Figuras 8.1a y 8.3a), lo que sugiere un efecto nucleante de las mismas. Por el contrario, aunque la fibra de poliamida (PA) natural acelera la cristalización del PP, su modificación con azida provoca un retraso del proceso (Figura 8.1b y 8.3b).

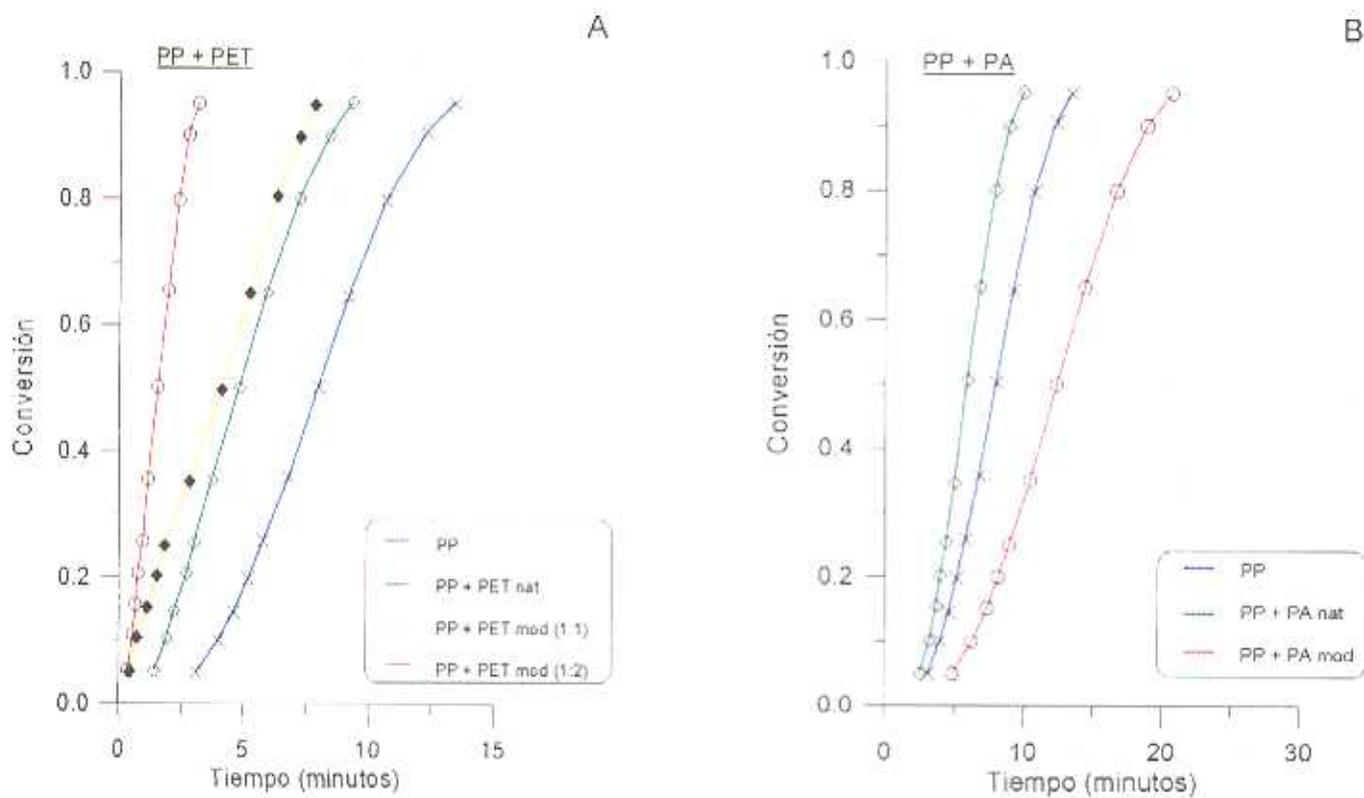


Figura 8.1 Cristalización del PP frente al tiempo a 403 K: a) con fibra de PET y b) con fibra de PA.

Efectivamente, a igual temperatura, los tiempos necesarios para alcanzar el 50% de la cristalinidad total ($\tau_{1/2}$) del polipropileno en los composites anteriores, muestran la misma tendencia como se puede observar en las Tablas 8.1 y 8.3. Cabe resaltar que el efecto de las diferentes fibras estudiadas sobre la cristalización del polipropileno es independiente de la temperatura de cristalización y en todos los casos el proceso es más rápido en presencia de fibras de PET, aumentando su velocidad con el grado de modificación de la fibra. Sin embargo aunque la fibra de PA natural actúa como nucleante del proceso, su tratamiento con azida ejerce un efecto retardante sobre la cristalización del PP.

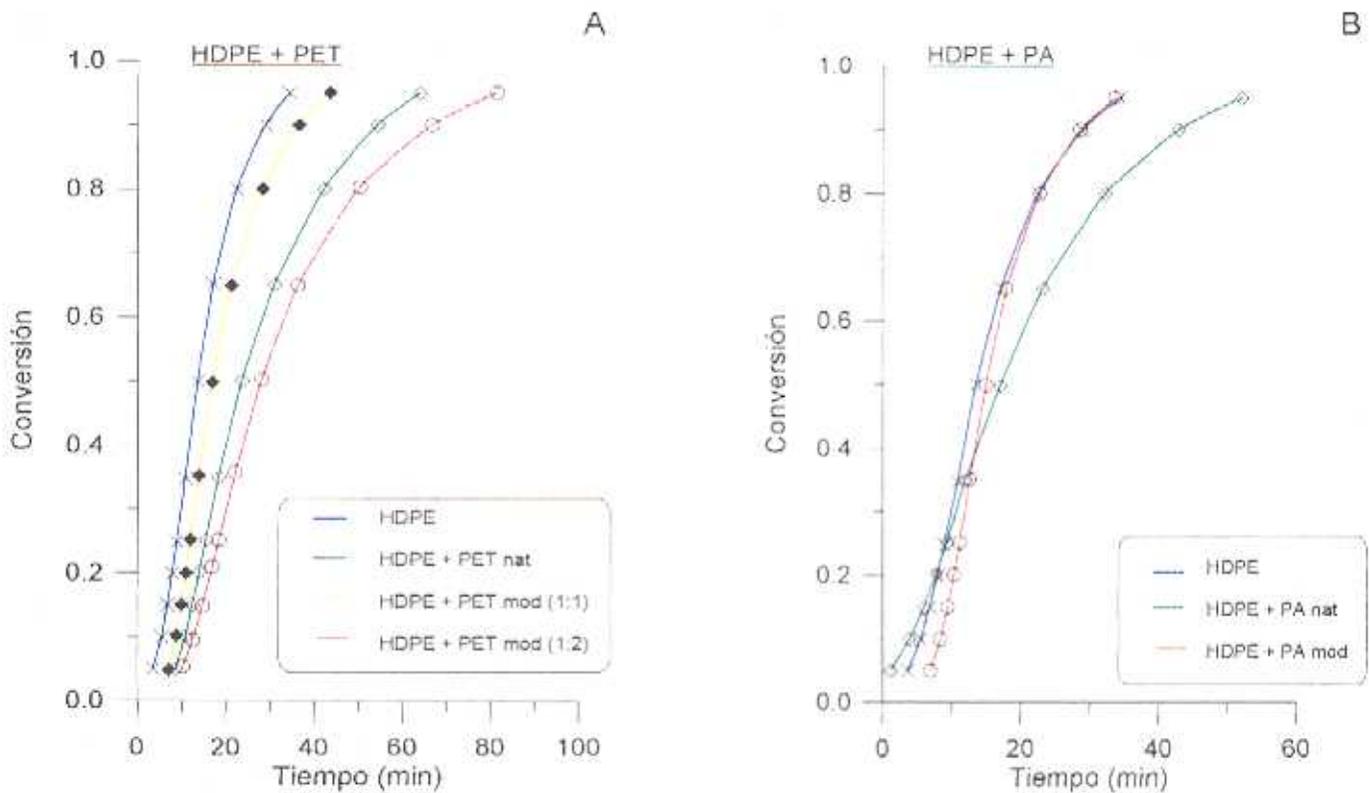


Figura 8.2 Crisolización del HDPE frente al tiempo a 395 K: a) con fibra de PET y b) con fibra de PA.

En matrices de polietileno de alta densidad (HDPE), el efecto de las fibras sobre la cristalización de este polímero no sólo depende de la naturaleza de las propias fibras y su grado de modificación sino también de la temperatura de cristalización. En general, puede decirse que las fibras dificultan la cristalización del HDPE y sólo a subenfriamientos muy elevados (393 K) apenas influye en dicho proceso. Por el contrario, la modificación de las fibras acelera la cristalización del polímero y sólo en el caso de bajos subenfriamientos o con fibras de PET con mayor grado de modificación, el efecto se invierte disminuyendo de nuevo la velocidad del proceso. Estos resultados pueden comprobarse en las gráficas de las Figuras 8.2 y 8.3 (c y d) donde se representan las isotermas de cristalización de los diferentes composites con matriz de HDPE obtenidos a una temperatura de cristalización relativamente alta (395 K) y por tanto bajo

subenfriamiento. Igual efecto puede deducirse del análisis de los tiempos de cristalización media ($\tau_{1/2}$) recopilados en las Tablas 8.1 a 8.4.

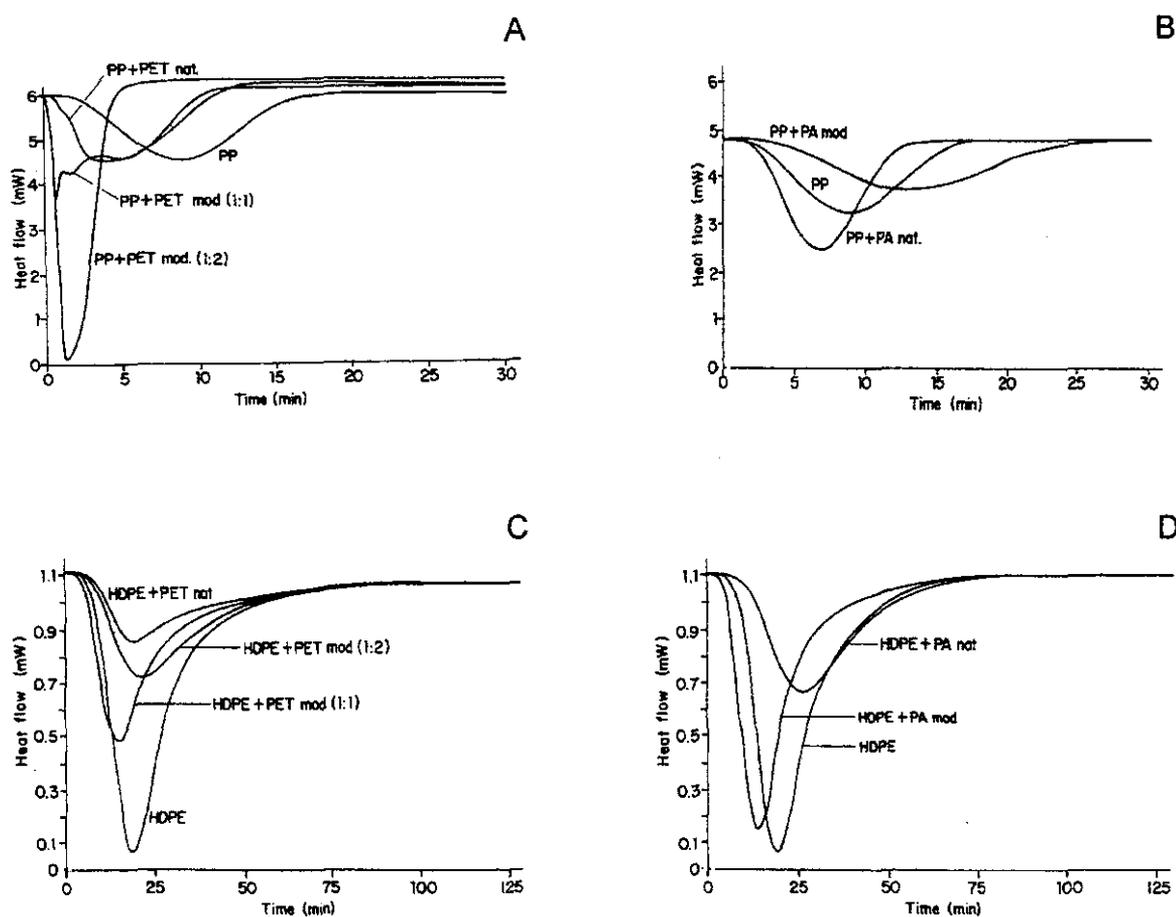


Figura 8.3 Representaciones de conversión frente al tiempo: A) PP + PET, B) PP + PA, C) HDPE + PET y D) HDPE + PA.

Con objeto de poder visualizar más fácilmente los efectos de la temperatura y del tipo de fibra sobre la velocidad de cristalización del PP y del HDPE en los composites estudiados, en las Figuras 8.4 y 8.5, respectivamente, se han representado gráficamente los tiempos de cristalización media ($\tau_{1/2}$) de los diferentes materiales frente a la temperatura de cristalización. En todos los casos se puede observar la gran influencia de la temperatura de cristalización sobre

$\tau_{1/2}$, fundamentalmente a bajos subenfriamientos o altas T_c , disminuyendo considerablemente la velocidad de cristalización de la matriz polimérica en los diferentes composites.

Es más importante, sin embargo, comparar los efectos de la incorporación de la fibra sobre los tiempos de cristalización media de los diferentes polímeros. Así, el polipropileno a 398 K, cristaliza más rápidamente en presencia de fibras de PET y PA naturales, con descensos de $\tau_{1/2}$ de aproximadamente un 50 y un 30% respectivamente (Figura 8.4). En general, estos descensos son más acusados cuanto mayor es la temperatura de cristalización. Sólo, las fibras de PA modificadas con diazida ejercen un efecto contrario sobre la cristalización del PP, disminuyendo su velocidad de cristalización o lo que es igual, aumentando los valores de $\tau_{1/2}$.

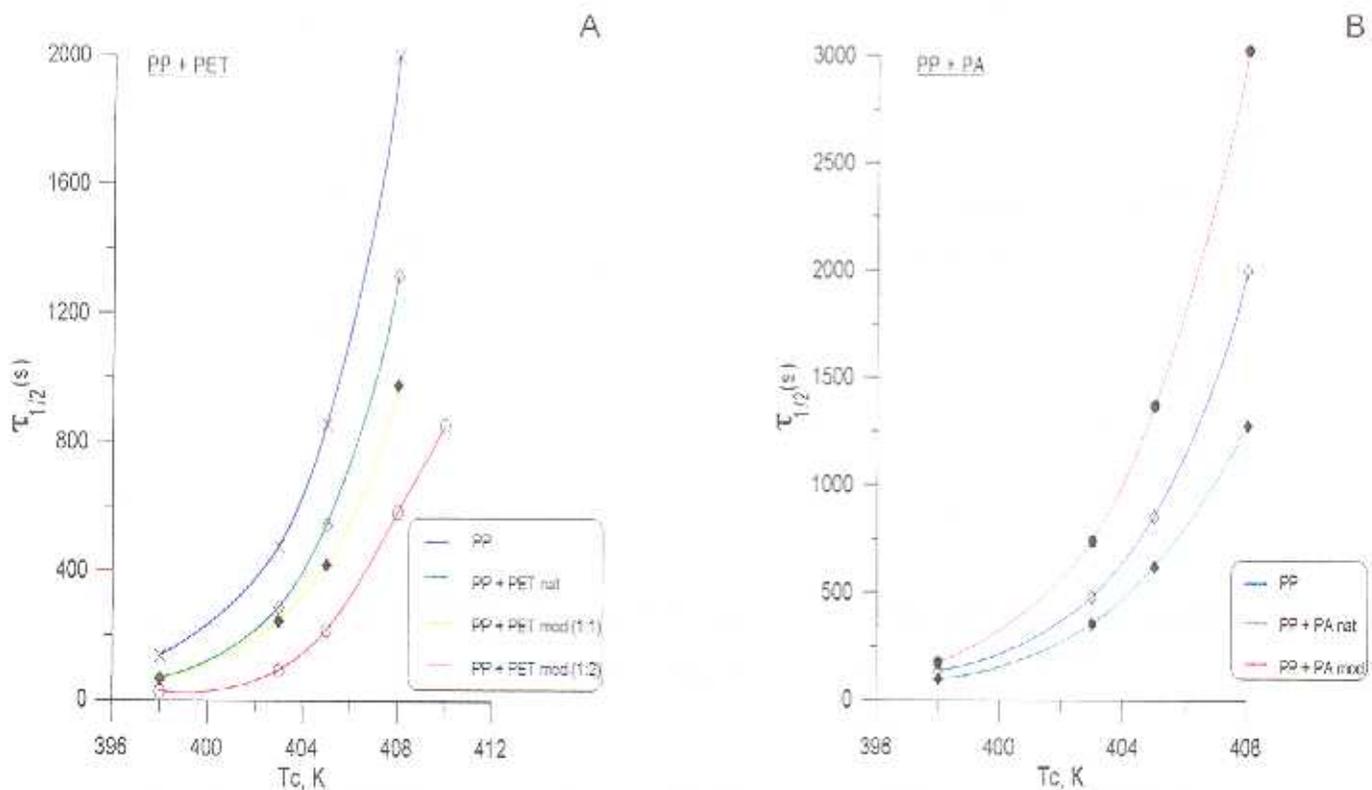


Figura 8.4 Variación del tiempo medio de cristalización en función de la temperatura de los composites con matrices poliméricas de PP: a) con fibra de PET y b) con fibra de PA.

Sin embargo, la cristalización del HDPE se dificulta en presencia de las fibras de PET y PA, ya sean naturales o modificadas con diazida, aumentando los tiempos de cristalización media.

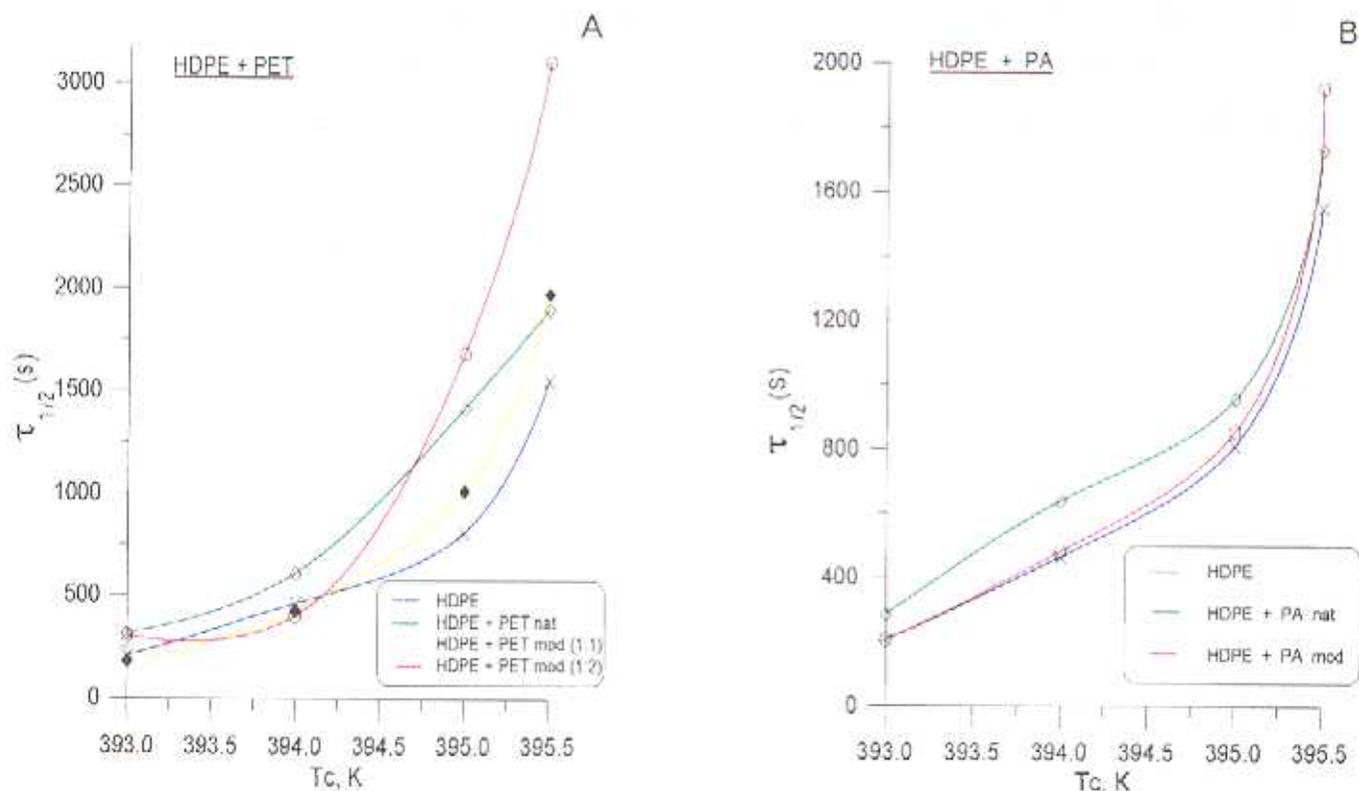


Figura 8.5 Variación del tiempo medio de cristalización en función de la temperatura de composites con matrices de HDPE: a) con fibra de PET y b) con fibra de PA.

Por otro lado, y a efectos de analizar la influencia del tratamiento, con diazida, de las fibras de PET sobre la cristalización del PP y HDPE en los distintos composites, en la Figura 8.6 se ha representado $\tau_{1/2}$ frente al porcentaje de modificación de las fibras. Es interesante resaltar que, a cualquier temperatura de cristalización, mientras mayor es el grado de modificación de las fibras de PET, más fácilmente cristaliza el PP mientras que en el caso del HDPE, apenas disminuye $\tau_{1/2}$ con la modificación de las fibras y en todo caso las fibras con mayor grado de modificación dificultan la cristalización del HDPE.

De los resultados anteriores, se deduce que las fibras de PET actúan como agente de nucleación en la cristalización del PP, siendo mayor este efecto cuanto mayor es el porcentaje de azida en la fibra, lo que indica a su vez que existe una mayor interacción entre las fibras de PET y el polipropileno y que esta interacción aumenta con la introducción de grupos azida en las fibras. Sin embargo, no parece existir interacción alguna entre las fibras anteriores y el HDPE y su tratamiento apenas mejora esta interacción.

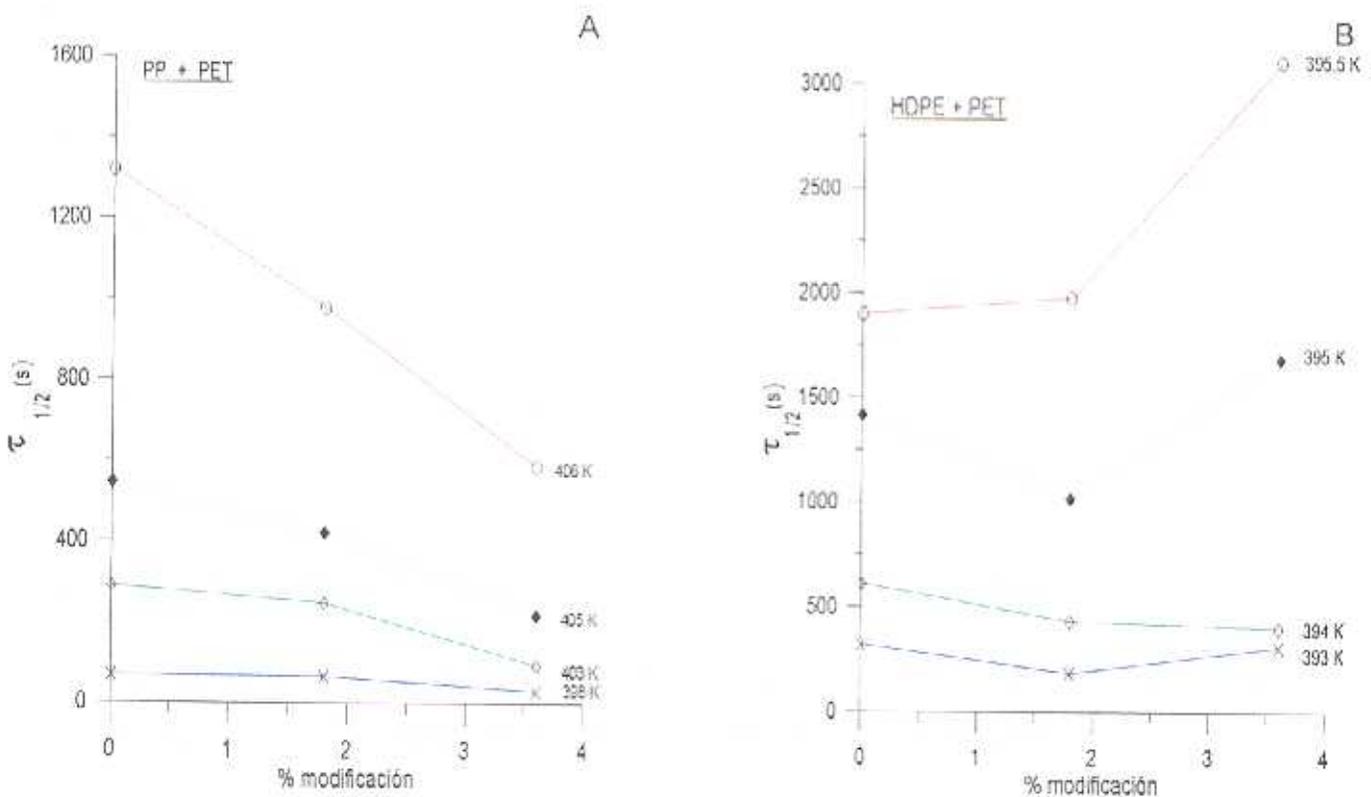


Figura 8.6 Variación del tiempo medio de cristalización en función del porcentaje de modificación de la fibra de PET: a) con matriz de PP y b) con matriz de HDPE.

Respecto a las fibras de PA, sólo las naturales aumentan la velocidad de cristalización del PP y tanto en su estado natural como modificadas con diazida retardan la cristalización del HDPE, lo que parece indicar una pobre interacción con esta matriz polimérica.

Se ha estudiado, asimismo, la velocidad de crecimiento esferulítico del PP en presencia de las fibras, a diferentes temperaturas de cristalización. Los resultados obtenidos, que se muestran gráficamente en la Figura 8.7, nos indican que esta velocidad depende exclusivamente de la temperatura de cristalización y es independiente del tipo y tratamiento de la fibra. En todos los casos, la velocidad de crecimiento esferulítico del PP, expresada en el aumento del radio de la esferulita frente al tiempo es de alrededor de 0.09, 0.13 y 0.38 $\mu\text{m/s}$, a 405, 403 y 398 K, respectivamente.

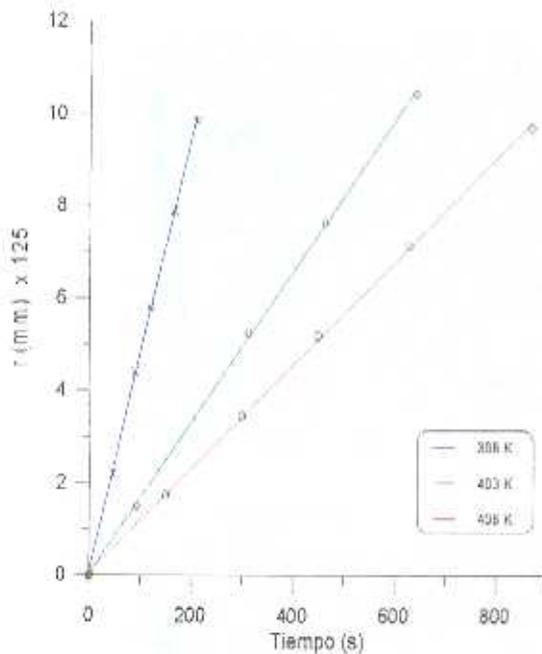


Figura 8.7. Velocidad del crecimiento esferulítico de composites con matriz de PP a diferentes temperaturas

En el caso del HDPE no ha sido posible calcular las velocidades de crecimiento esferulítico ya que el tamaño de esferulita era imperceptible a cualquier temperatura de cristalización, como puede verse, a título de ejemplo, en la Figura 8.8, donde se muestran diferentes microfotografías de composites de HDPE con fibras de PET natural (a y c) y fibras de PET modificado al 1:2 (b y d) tomados a los 10 y 20 minutos de cristalización a 399 K.

Se ha investigado, igualmente, la presencia de transcristalización del PP en la superficie de las diferentes fibras empleadas y la influencia de la temperatura de cristalización en dicho fenómeno.

Como resumen de las observaciones llevadas a cabo y según se desprende de las Figuras 8.9 y 8.10, las fibras naturales de PET y PA dan origen a la transcristalización del PP a altas y bajas temperaturas de cristalización. Sin embargo, no ocurre así con las fibras de PET modificadas aunque a mayor subenfriamiento (398 K) se ha observado la aparición parcial de este fenómeno. Las fibras de PA modificadas se comportan de igual forma que las de PET modificadas, lo que permite concluir que el tratamiento de las fibras dificulta la

transcristalización del PP y que este fenómeno se favorece a bajas temperaturas de cristalización. La transcristalinidad se cree que mejora la adhesión de las fibras con la matriz, en la interfase, por lo que cabe pensar en que puede influir en el comportamiento mecánico de los composites.

En el caso de matrices de HDPE se puede intuir la aparición de transcristalinidad con el tratamiento de las fibras, debido a la pérdida de definición de los bordes de la fibra en composites de PET modificado (1:2) de 20' de cristalización a 399 K (Figura 8.8 b).

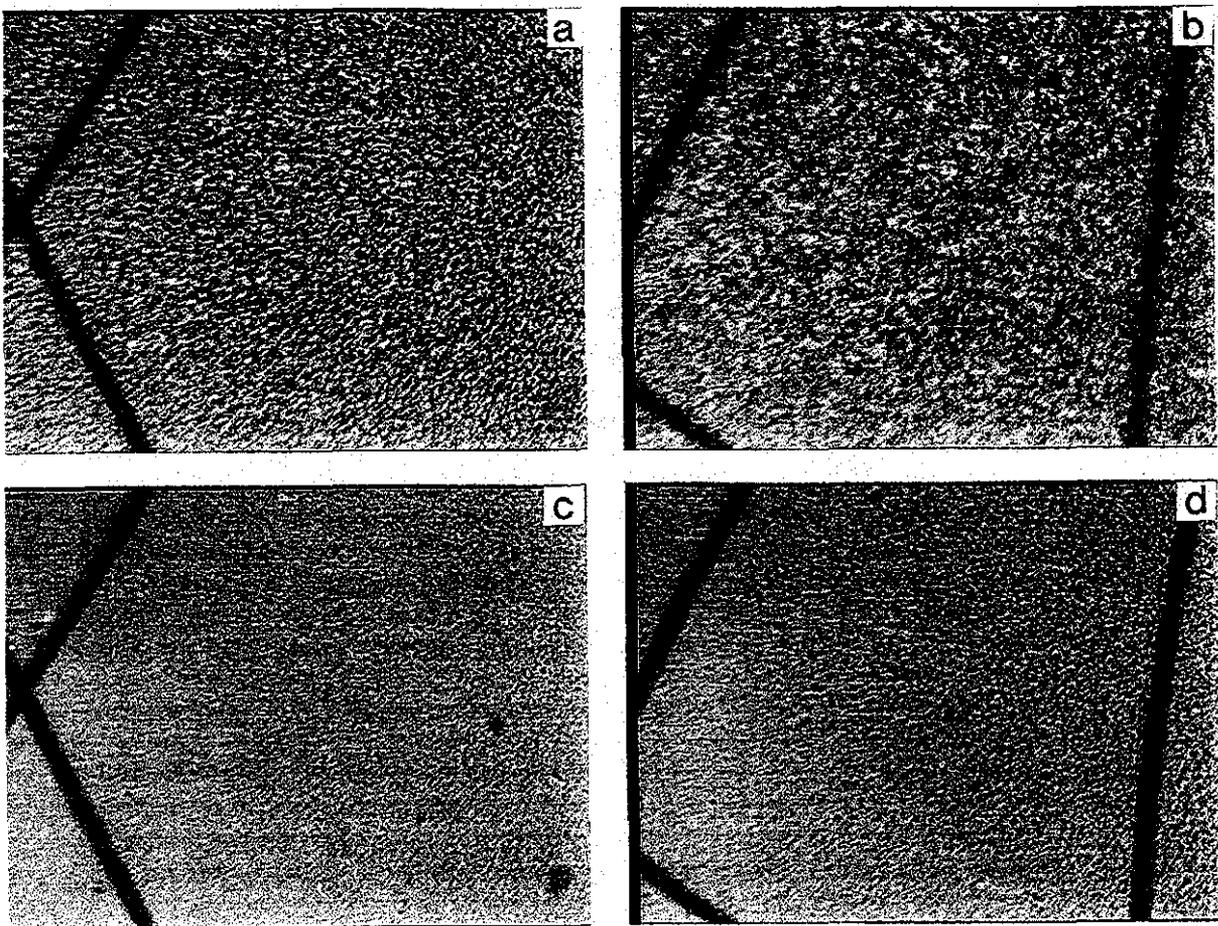


Figura 8.8 Cristalización del HDPE a 399 K con fibras de PET nat: a) 20 min, c) 10 min y PET mod (1:2): b) 20 min y d) 10 min.

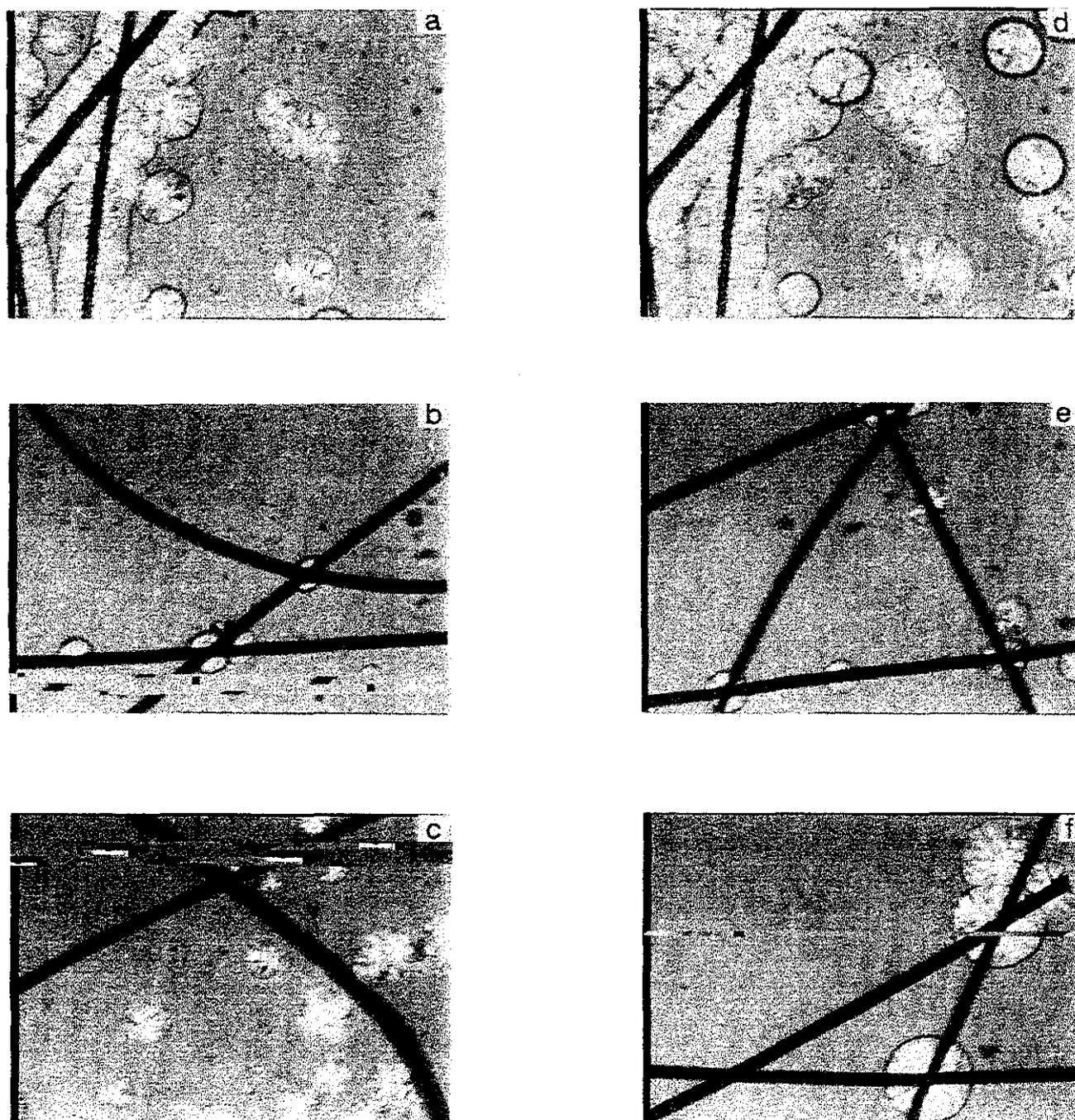


Figura 8.9 Cristalización del PP con fibra de PET: a) PET nat a 303 K, d) PET nat a 298 K, b) PET mod (1:1) a 303 K, e) PET mod (1:1) a 298 K, c) PET mod (1:2) a 303 K y f) PET mod (1:2) a 298 K.

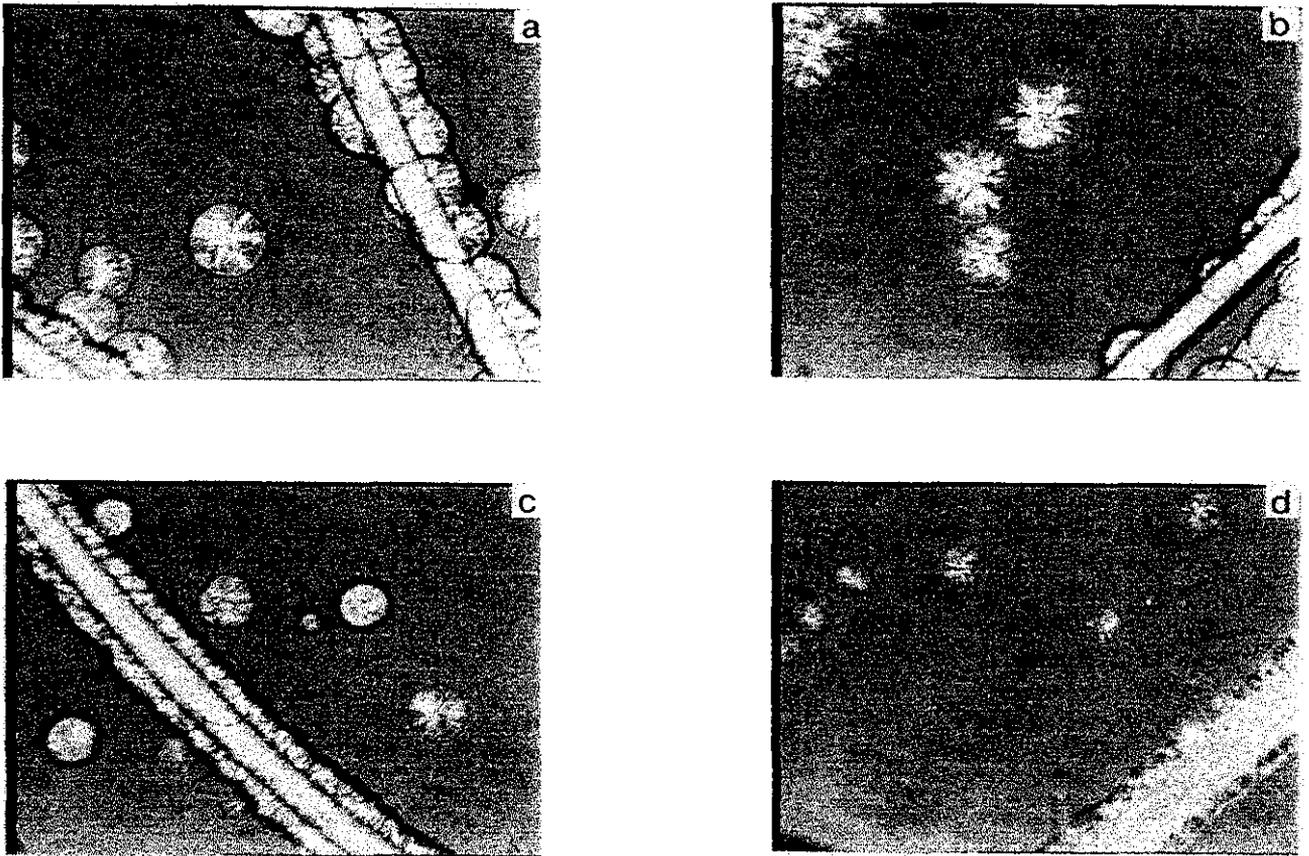


Figura 8.10 Cristalización del PP con fibra de PA: a) nat a 303 K, c) nat a 298 K, b) mod a 303 K y d) mod a 298 K.

Tabla 8.1 Parámetros de cristalización de los composites con matriz polimérica de PP con fibra de PET.

Parámetro	Temperatura (K)	PP puro	PP + PET nat	PP + PET mod (1:1)	PP + PET mod (1:2)
"n"	398	2.60	1.47	1.41	2.24
	403	2.75	2.08	1.31	1.85
	405	2.70	2.32	1.48	1.87
	408	2.77	1.94	1.74	1.64
$T_{1/2}$ (s)	398	137.6	68.4	66	28.2
	403	479.2	288.8	247.2	93.6
	405	856.1	546.2	421.9	218.4
	408	2001.6	1319.6	979.2	585.6
-Log K_n (min)	398	1.09	0.24	0.22	0.57
	403	2.64	1.58	0.96	0.52
	405	3.27	2.38	1.41	1.21
	408	4.38	2.76	2.27	1.78

Tabla 8.2 Parámetros de cristalización de composites con matriz polimérica de HDPE con fibra de PET.

Parámetro	Temperatura (K)	HDPE puro	HDPE + PET nat	HDPE + PET mod (1:1)	HDPE + PET mod (1:2)
"n"	393	1.77	1.51	1.77	1.95
	394	2.36	1.80	1.73	1.96
	395	2.65	1.93	2.17	1.88
	395.5	2.63	2.71	2.48	2.20
$T_{1/2}$ (s)	393	204.4	316.0	181.6	304.0
	394	462.0	609.6	428.4	399.6
	395	810.0	1416	1016.2	1686
	395.5	1551.2	1900	1977.6	3108
-Log K_n (min)	393	1.1	1.25	1.01	1.53
	394	2.25	1.97	1.64	1.77
	395	3.52	2.81	2.82	2.89
	395.5	3.87	4.23	3.92	3.93

Tabla 8.3 Parámetros de cristalización de los composites con matriz polimérica de PP con fibra de PA.

Parámetro	Temperatura (K)	PP puro	PP + PA nat	PP + PA mod
"n"	398	2.60	2.76	2.42
	403	2.75	2.98	2.80
	405	2.70	3.00	2.73
	408	2.77	2.86	2.86
$T_{1/2}$ (s)	398	137.6	98.4	173.4
	403	479.2	354	742.0
	405	856.1	621	1369.9
	408	2001.6	1277.4	3031.9
-Log K_n (min)	398	1.09	0.75	1.27
	403	2.64	2.46	3.22
	405	3.27	3.20	3.87
	408	4.38	3.96	5.03

Tabla 8.4 Parámetros de cristalización de los composites con matriz polimérica de HDPE con fibra de PA.

Parámetro	Temperatura (K)	HDPE puro	HDPE + PA nat	HDPE + PA mod
"n"	393	1.77	1.83	1.89
	394	2.36	2.23	2.06
	395	2.65	2.33	2.40
	395.5	2.63	2.79	2.45
$T_{1/2}$ (s)	393	204.4	281.8	203.2
	394	462.0	637.4	478.8
	395	810.0	955.0	853.9
	395.5	1551.2	1732.4	1923.8
-Log K_n (min)	393	1.1	1.39	1.16
	394	2.25	2.45	2.02
	395	3.52	3.50	2.93
	395.5	3.87	4.23	3.85

Mediante la representación gráfica de la ecuación de Avrami en forma logarítmica (ecuación 2), se ha llevado a cabo un análisis semicuantitativo de la dependencia del proceso de cristalización isoterma con el tiempo. A partir de los gráficos obtenidos (Figuras 8.11-8.14), se han calculado los parámetros de Avrami “n” y la constante cinética “ K_n ” de los diferentes composites. Dichos valores se reúnen en las Tablas 8.1 a 8.4. En todos los casos, se han obtenido valores fraccionarios de n. En general, estadísticamente, en la teoría de cristalización de Avrami se aceptan valores fraccionarios de n asumiendo un tiempo parcial de solapamiento de la nucleación primaria y del crecimiento del cristal (116).

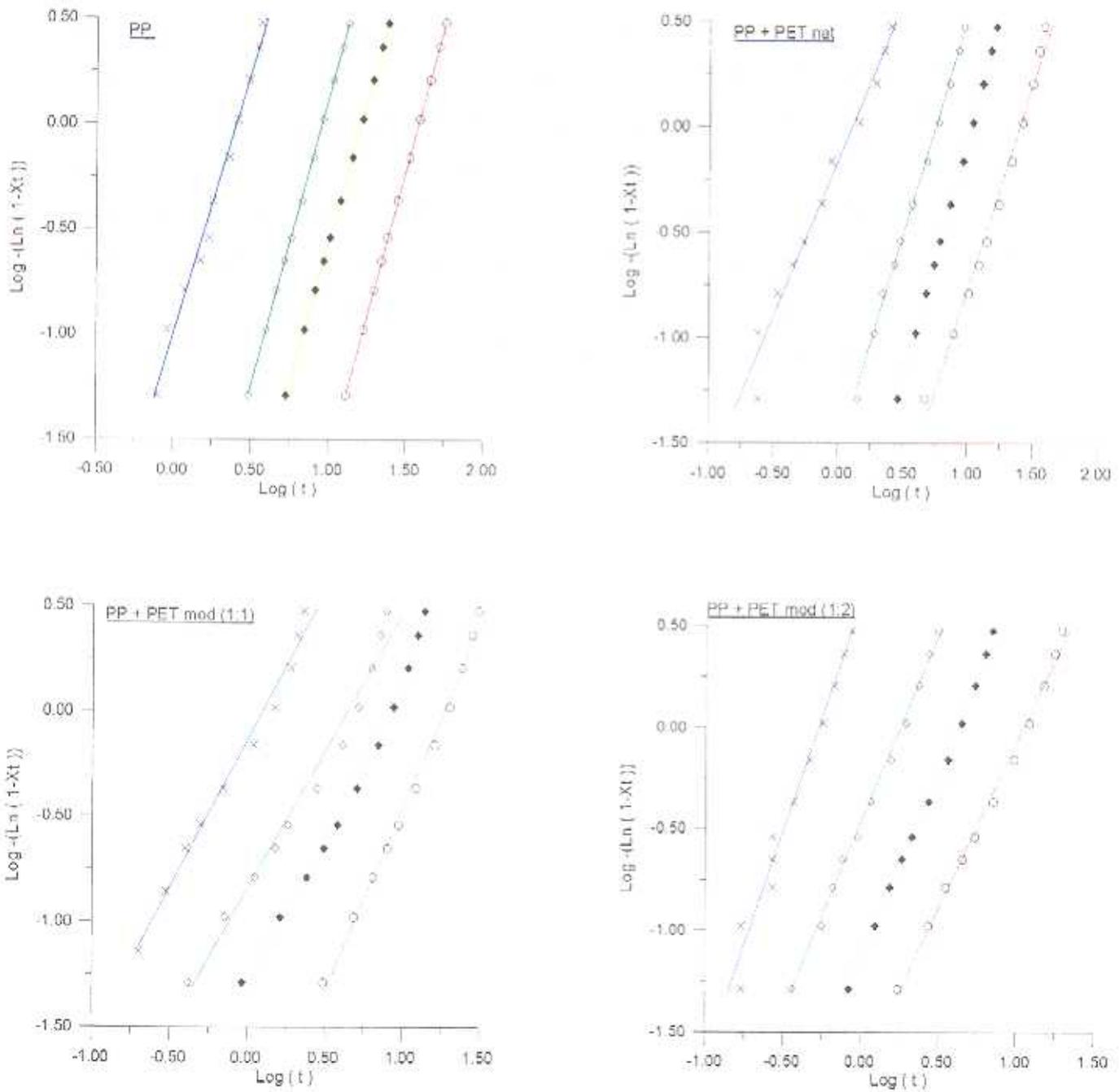


Figura 8.11 Gráficos de Avrami de los composites con matriz de PP y fibra de PET a distintas temperaturas: 398 K (azul), 403 K (verde), 405 K (amarilla) y 408 K (roja).

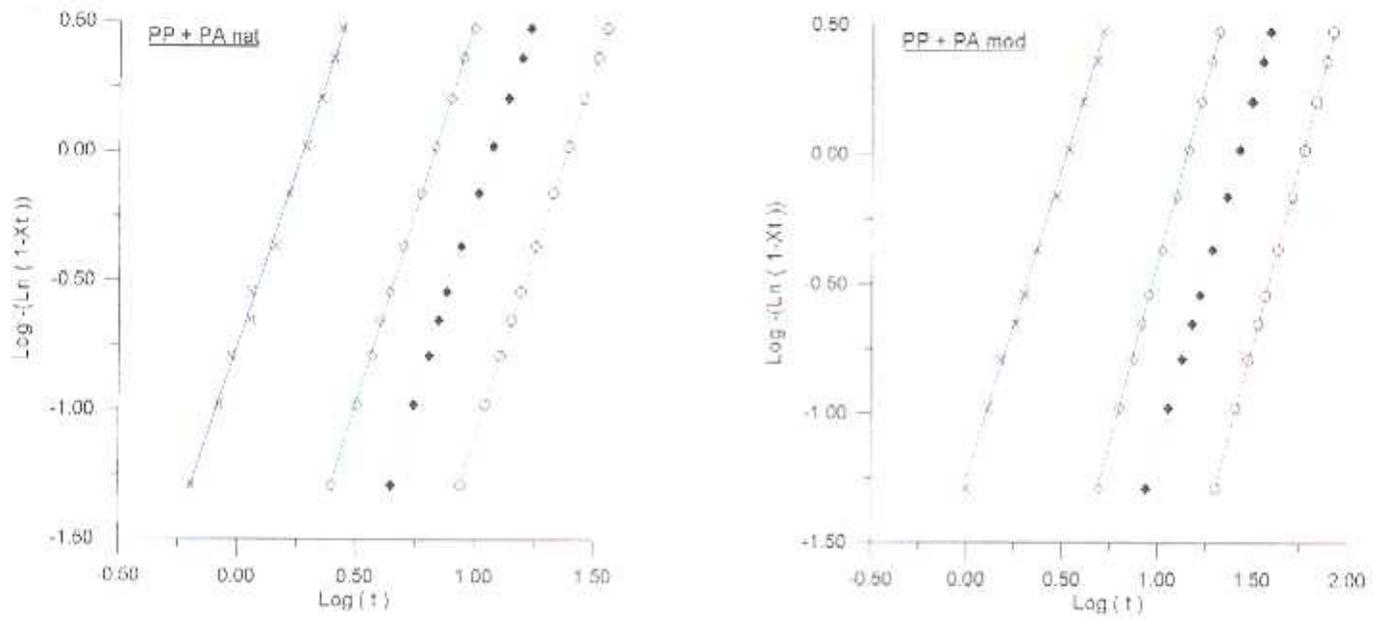


Figura 8.12 Gráficos de Avrami de los composites con matriz de PP y fibra de PA a distintas temperaturas: 398 K (azul), 403 K (verde), 405 K (amarilla) y 408 K (roja).

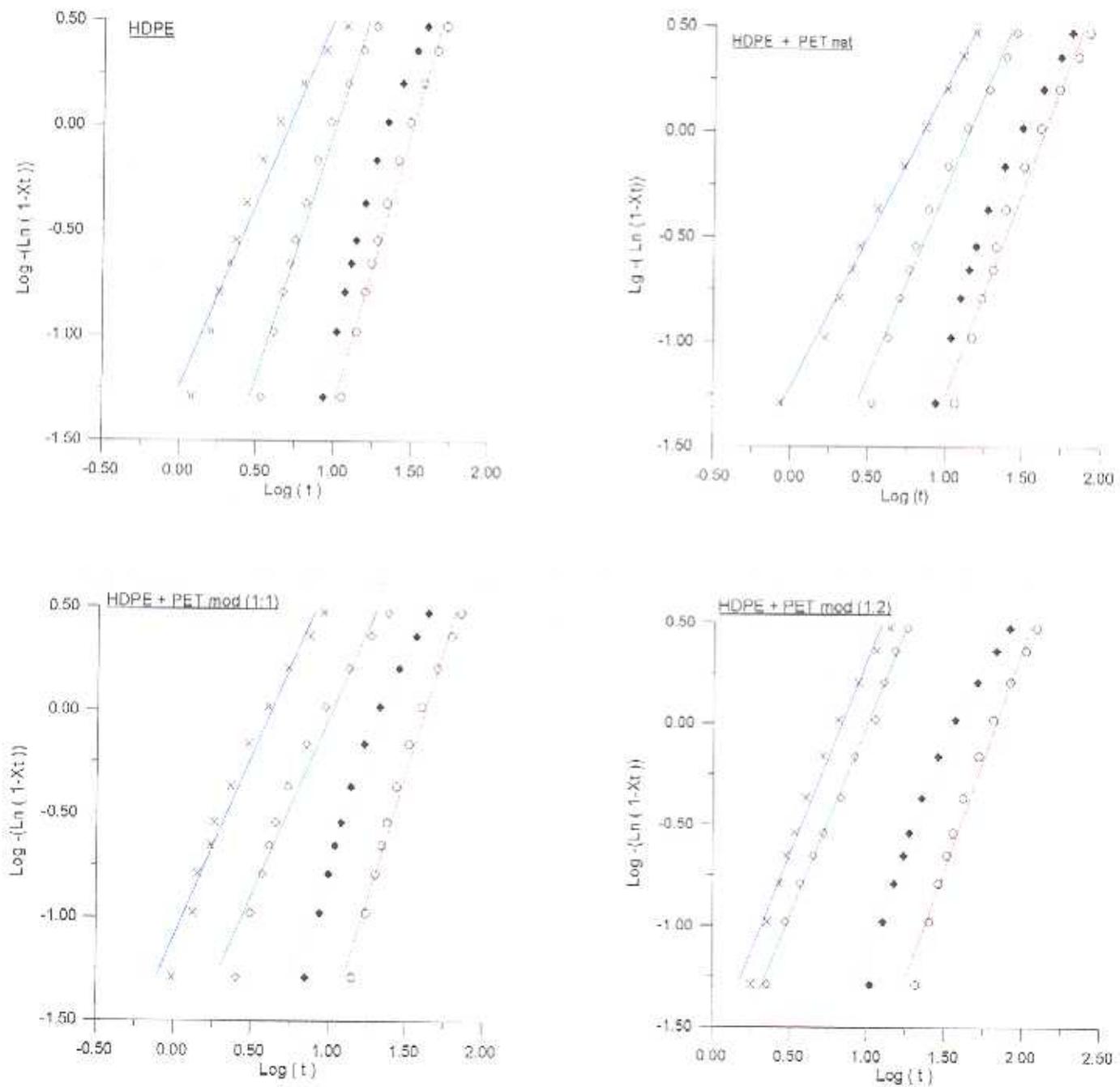


Figura 8.13 Gráficos de Avrami de los composites con matriz de HDPE y fibra de PET a distintas temperaturas: 393 K (azul), 394 K (verde), 395 K (amarilla) y 395.5 K (roja).

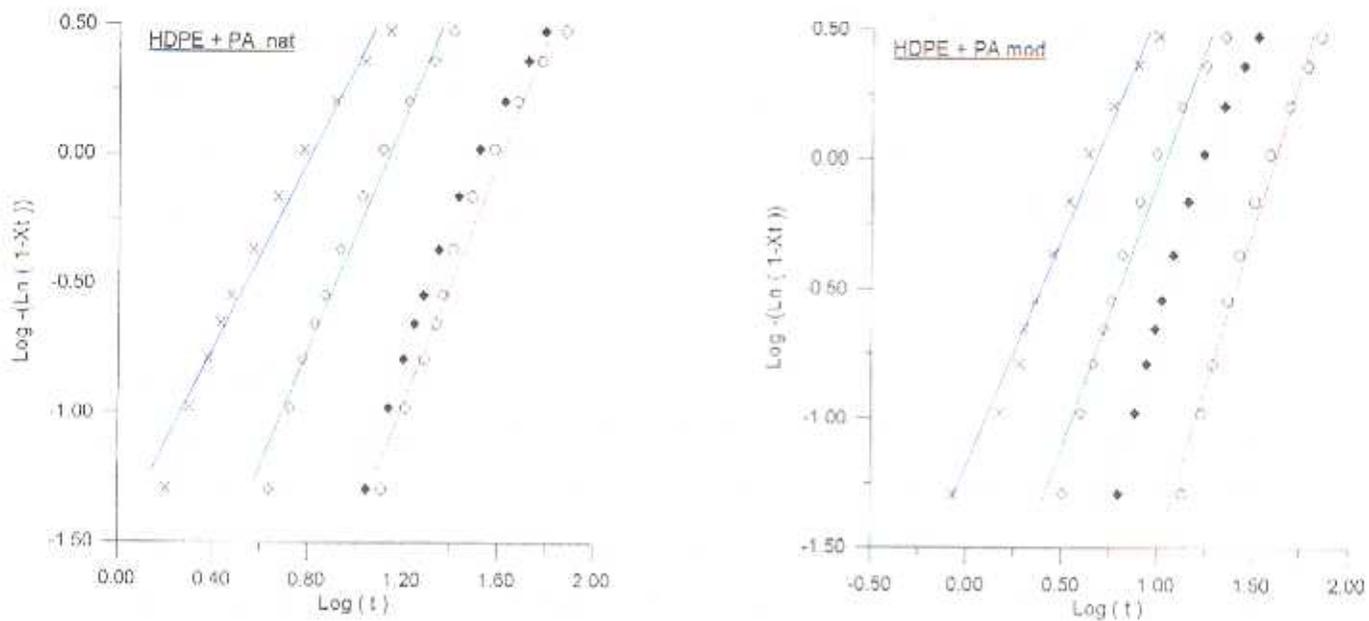


Figura 8.14 Gráficos de Avrami de los composites con matriz de HDPE y fibra de PA a distintas temperaturas: 393 K (azul), 394 K (verde), 395 K (amarilla), y 395.5 K (roja)

Como puede observarse en las Tablas 8.1 a 8.4, el exponente de Avrami, n , tiende, en general, a aumentar con la temperatura, siendo más sensible este aumento en la matriz de HDPE. Por otro lado, el efecto de las fibras de polietilenteroftalato, ya sean modificadas con azida o no, es similar en ambas matrices poliméricas, produciéndose en la mayoría de los casos, una disminución del valor de n . Dicho valor aumenta ligeramente cuando se incorporan fibras de PET modificadas en mayor grado (1:2) al PP aunque siempre se mantienen por debajo del correspondiente al PP en bloque. En presencia de fibras de PA naturales y modificadas, el exponente de Avrami no presenta variaciones importantes manteniéndose entre 2 y 3 para el HDPE y cercanos a 3 para el PP.

De acuerdo con los valores próximos a 3 de los composites basados en PP y fibras de PA naturales y modificadas, puede establecerse que el desarrollo esférico proviene de una nucleación instantánea y a térmica aunque el crecimiento no es constante como se deduce de los

valores fraccionarios de n . Estos valores ($2 < n < 3$) sugieren una nucleación heterogénea con crecimiento en dos dimensiones, controlado por difusión. Los composites de PP y HDPE con fibras de PET y los de HDPE con fibras de PA presentan valores de n próximos a 2, lo que nos induce a pensar en una nucleación heterogénea donde el crecimiento esferulítico tiene lugar en una y dos dimensiones.

Con objeto de simplificar su tabulación, en las Tablas 8.1 a 8.4 se han expuesto los valores de $-\log K_n$. Para comparar la constante cinética de cristalización (K_n) de la matriz polimérica, ya sea de PP o HDPE, debemos cambiar de signo al valor tabulado y hallar su antilogaritmo, con lo cual mientras menor es el valor de $-\log K_n$ mayor es el de K_n . Así pues, la constante cinética de cristalización del PP, a una temperatura de cristalización determinada, aumenta con la incorporación de fibras de PET, ya sean modificadas o no, siendo en general, más sensible dicho aumento mientras mayor es el porcentaje de azida en la fibra. De igual modo ocurre con la adición de fibras de PA naturales al PP. El aumento de la constante cinética nos indica que las fibras nombradas actúan como agentes de nucleación para el PP. Sin embargo, las fibras de PA modificadas con azida, ejercen un efecto retardante sobre la cristalización del PP, disminuyendo el valor de K_n por debajo incluso del correspondiente al PP en bloque.

Por otro lado, en matrices de HDPE, el efecto de las fibras de PET depende de la temperatura de cristalización. A altos subenfriamientos o baja temperatura de cristalización (< 394 K), disminuye la velocidad del proceso global de cristalización, lo que hace pensar que en las condiciones normales de moldeo, con enfriamiento rápido del molde, dichas fibras reducen la velocidad de cristalización del HDPE. A temperaturas de cristalización de 394 y 395 K aumenta la K_n con las fibras incluso con el grado de modificación mientras que por encima de 395 K apenas varía. Las fibras de PA, por su parte, apenas influyen en la cristalización del HDPE.

En todos los casos, la velocidad de cristalización de la matriz polimérica disminuye, como es de esperar, al aumentar la temperatura de cristalización.

Resumiendo, las fibras de PET, naturales y modificadas, y las fibras de PA natural actúan como agentes nucleantes para el PP, mientras que la fibra de PA tratada con azida tiene un efecto desnucleante. Sin embargo, en general, la cristalización del HDPE apenas se ve afectada por la presencia de fibras. De hecho, el comportamiento de la constante cinética es similar al del tiempo de cristalización media, $\tau_{1/2}$, y de ambos valores se pueden deducir las mismas conclusiones.

Las temperaturas de fusión, T_m , de las matrices poliméricas, en las muestras cristalizadas isotérmicamente, se determinaron a partir del máximo del punto de fusión obtenido al calentar las muestras directamente desde la temperatura de cristalización, a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Los valores obtenidos se recopilan en las Tablas 8.5 a 8.8. En general, las temperaturas de fusión de ambos polímeros aumentan al aumentar la T_c , o a bajos subenfriamientos, lo cual está directamente relacionado con el tamaño de los cristales poliméricos. La incorporación de las diferentes fibras a las matrices poliméricas empleadas, apenas produce variaciones sensibles en la temperatura de fusión lo que indica que las fibras, en un porcentaje de un 20%, no afecta al crecimiento de las estructuras esferulíticas de ambos polímeros. En trabajos anteriores realizados con fibras de vidrio se observó que aparecen restricciones al desarrollo esferulítico, con una disminución de la temperatura de fusión de la matriz, a partir de contenidos de fibra superiores al 30% (117).

Tabla 8.5 Parámetros de cristalización de composites con matriz polimérica de PP con fibra de PET.

Parámetro	Temperatura (K)	PP puro	PP + PET nat	PP + PET mod (1:1)	PP + PET mod (1:2)
T_m°		471.1	457.6	458.0	463.1
T_m (K)	398	438	437.3	439.8	439.4
	403	440	439.6	440.9	440.4
	405	441.2	439.5	441.5	441.4
	408	442.5	440.8	443.0	443.1
$T_m/T_c\Delta T$ (x 10 ²)	398	1.51	1.84	1.84	1.70
	403	1.61	1.99	1.99	1.82
	405	1.65	2.06	2.05	1.87
	408	1.72	2.17	2.17	1.97
$1/n \log Kn + \Delta F/2.3RT_c$	398	2.55	2.81	2.82	3.23
	403	1.89	2.09	2.12	2.57
	405	1.59	1.78	1.85	2.16
	408	1.16	1.32	1.44	1.66
σ_c (erg/cm ²)		185.9	127.4	118.6	152.8

Tabla 8.6 Parámetros de cristalización de composites con matriz polimérica de HDPE con fibra de PET.

Parámetro	Temperatura (K)	HDPE puro	HDPE + PET nat	HDPE + PET mod (1:1)	HDPE + PET mod (1:2)
T_m°		410.76	416.28	422.19	424.65
T_m (K)	393	407.80	410.78	407.68	406.88
	394	406.35	409.05	408.12	407.29
	395	407.30	409.56	408.75	407.76
	395.5	408.22	408.99	411.04	408.37
$T_m/T_c\Delta T$ (x 10^2)	393	5.84	4.47	3.55	3.27
	394	6.15	4.66	3.67	3.37
	395	6.54	4.87	3.80	3.48
	395.5	6.76	5.0	3.88	3.54
$1/n \text{ Log}Kn + \Delta F/2.3RT_c$	393	0.69	0.48	0.74	0.53
	394	0.35	0.21	0.36	0.40
	395	-0.04	-0.16	-0.01	-0.24
	395.5	-0.19	-0.28	-0.30	-0.50
σ_s (erg/cm ²)		27.24	41.77	87.40	113.47

Tabla 8.7 Parámetros de cristalización de composites con matriz polimérica de PP con fibra de PA.

Parámetro	Temperatura (K)	PP puro	PP + PA nat	PP + PA mod
T_m^0		471.1	462.4	474.9
	398	438	439.2	437.1
	403	440	440.42	438.9
T_m (K)	405	441.2	441.13	440.4
	408	442.5	442.99	442.0
	398	1.51	1.71	1.43
$T_m/T_c\Delta T$	403	1.60	1.84	1.51
($\times 10^2$)	405	1.65	1.89	1.56
	408	1.72	1.99	1.62
	398	2.55	2.70	2.45
$1/n \text{ Log } K_n +$	403	1.89	2.03	1.70
$\Delta F/2.3RT_c$	405	1.59	1.73	1.38
	408	1.16	1.36	0.98
σ_c (erg/cm ²)		185.96	136.56	216.75

Tabla 8.8 Parámetros de cristalización de los composites con matriz polimérica de HDPE con fibra de PA

Parámetro	Temperatura (K)	HDPE puro	HDPE + PA nat	HDPE + PA mod
T_m^0		410.7	424.0	428.2
T_m (K)	393	407.8	410.9	407.9
	394	406.4	410.9	408.5
	395	407.3	411.4	409.0
	395.5	408.2	412.2	409.5
$T_m/T_c\Delta T$ (x 10^2)	393	5.84	3.37	2.95
	394	6.15	3.47	3.03
	395	6.54	3.59	3.12
	395.5	6.76	3.66	3.16
$1/n \log K_n + \Delta F/2.3RT_c$	393	0.69	0.55	0.70
	394	0.35	0.20	0.32
	395	-0.04	-0.21	0.07
	395.5	-0.19	-0.24	-0.29
σ_c (erg/cm ²)		27.24	80.53	122.57

Las temperaturas de fusión en el equilibrio del PP y HDPE, T_m^0 , se calculan a partir de los gráficos de Hoffman-Weeks (Figura 8.15).

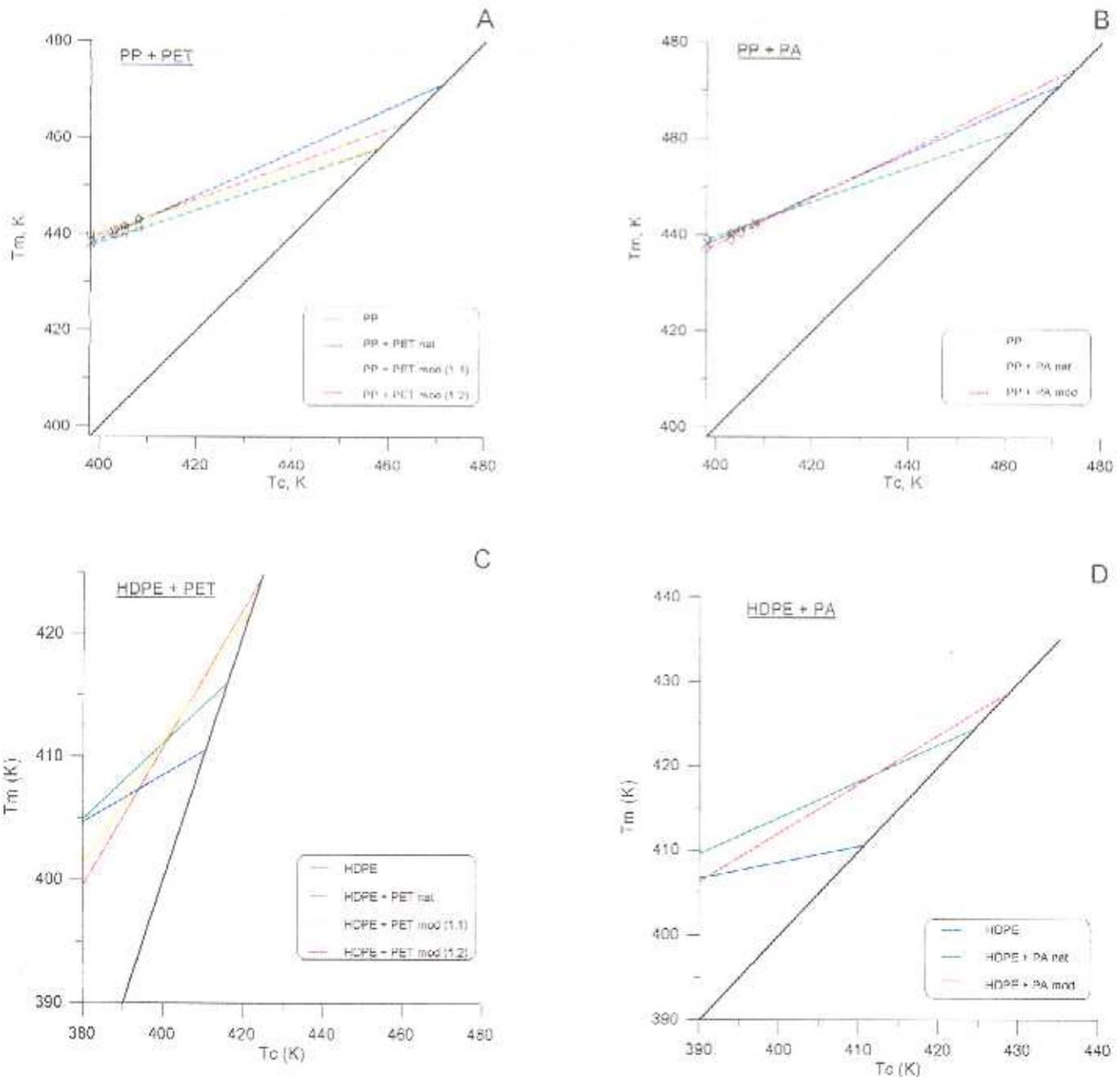


Figura 8.15 Representación de T_m frente a T_c , a) PP + PET, b) PP + PA, c) HDPE + PET, d) HDPE + PA.

Los valores obtenidos se reúnen en las Tablas 8.5 a 8.8. En general, la adición de fibras al PP, produce una disminución de la temperatura de fusión en equilibrio aunque ésta tiende a aumentar con la modificación de la fibra. Sin embargo, en el caso del HDPE, la T_m° aumenta con la incorporación de las fibras siendo mucho más sensible este aumento con las fibras modificadas con azida. Estos valores deben tenerse en cuenta con ciertas restricciones ya que materiales compuestos de dos fases no presentan condiciones ideales.

Las termodinámicas de cristalización del PP y HDPE en fundido, y en presencia de las fibras, se han calculado mediante la teoría de nucleación secundaria (ecuaciones 4 y 5) y a partir de los gráficos de las Figuras 8.15 y 8.16. Los valores de σ_e obtenidos, se reúnen en las Tablas 8.5 a 8.8. Como puede observarse, la energía de plegamiento de cadena del PP disminuye con la adición de la fibra aunque tiende a aumentar con la modificación de la fibra, superando el valor correspondiente al PP en bloque solo en el caso de las fibras de PA modificadas. En el HDPE, la incorporación de fibras origina en todos los casos, un aumento de la energía de plegamiento de cadena, siendo más sensible este aumento en las fibras tratadas con azida.

De cualquier forma, las variaciones de los valores de σ_e son en principio, más elevados de lo que podría esperarse.

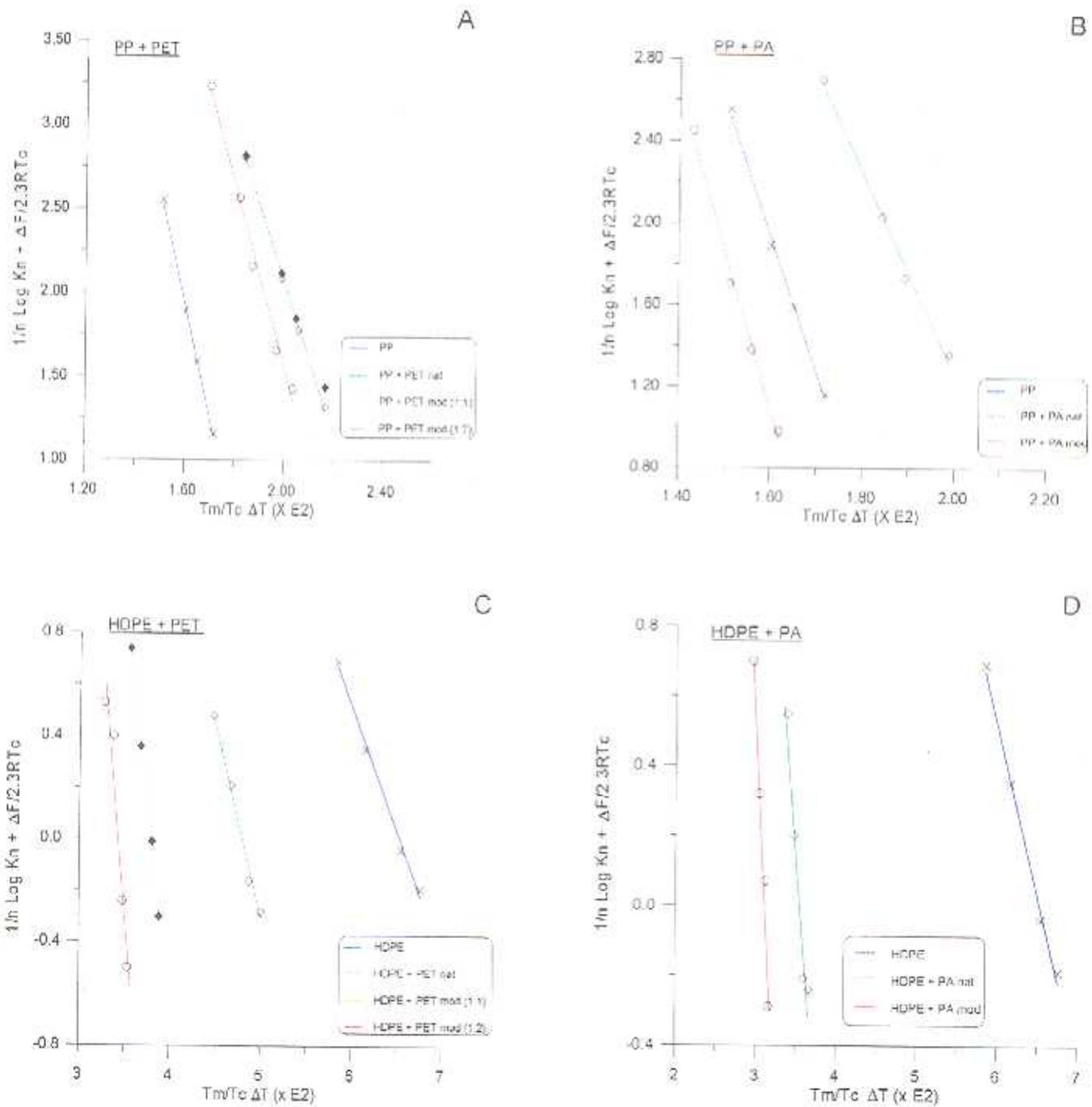


Figura 8.16 Cálculo de σ_s en matrices de PP: a) fibra de PET y b) fibra de PA y en matrices de HDPE: c) fibra de PET y d) fibra de PA.

De los resultados obtenidos del estudio morfológico y de los parámetros cinéticos y características termodinámicas de las matrices de PP y HDPE en presencia de las fibras de PET y PA, naturales y modificadas con azida se deducen las siguientes conclusiones:

- Las fibras de PET, naturales o modificadas, y las de PA naturales actúan como agentes nucleantes en el proceso de cristalización del PP, aumentando la velocidad del proceso global de cristalización.
- Las fibras de PET y PA, tanto naturales como modificadas con azida, retardan la cristalización del HDPE o en todo caso apenas ejercen influencia alguna en dicho proceso.
- Las fibras naturales de PET y PA favorecen el desarrollo del crecimiento transcristalino del PP, lo que permite aumentar la interacción fibra/polímero en la interfase. Aunque este fenómeno es más difícil de observar, por microscopía óptica, en el HDPE, parece que puede tener lugar fundamentalmente con fibras de PET modificadas (1:2).
- Las fibras, en el porcentaje empleado, no afectan al crecimiento esferulítico del PP y apenas a las temperaturas de fusión de los polímeros.
- Las fibras de PET, natural y modificada, producen una disminución del exponente de Avrami (n) en los composites de PP y HDPE lo que indica que se favorece un crecimiento cristalino unidireccional debido probablemente al desarrollo de transcristalinidad, aunque en algunos casos se ha observado sólo a altos subenfriamientos.
- En general, se puede establecer que el desarrollo esferulítico de las matrices poliméricas, en los composites estudiados, proviene de una nucleación instantánea y a térmica cuyo crecimiento no es constante (valores fraccionarios de n).

- La energía de plegamiento de cadena del PP disminuye en presencia de las fibras de PET, naturales y modificadas, y de fibras de PA natural, aumentando en presencia de fibras de PA modificada. Sin embargo, la energía de plegamiento de cadena del HDPE aumenta con cualquiera de las fibras anteriores.

9. Estudio microscópico

9.1 PROCEDIMIENTO OPERATORIO

Los materiales compuestos están constituidos por dos o más fases heterogéneas y su comportamiento macroscópico viene determinado tanto por la naturaleza de la interfase como por la de las diferentes fases que lo forman (118,119). En este sentido, es evidente que el estudio morfológico de los materiales es de gran importancia para poder relacionar su estructura microscópica con sus características tecnológicas. Entre las diferentes técnicas empleadas en un análisis morfológico, destaca la microscopía electrónica de barrido (SEM). En nuestro caso, se ha empleado dicha técnica para analizar el efecto del tratamiento químico de la fibra reforzante sobre la interfase fibra/matriz con objeto de correlacionarlo con el comportamiento de los composites estudiados.

La microscopía electrónica de barrido se basa en el registro de un haz de electrones que incide sobre la superficie de una muestra opaca previamente recubierta con una capa fina conductora. Los electrones secundarios o los retro dispersados cuando el haz golpea la muestra, se recogen para formar una señal con la que se modula la intensidad del haz de electrones que barre la pantalla de un monitor en sincronización con el haz del microscopio.

Las observaciones microscópicas se llevaron a cabo en un microscopio electrónico JEOL modelo T330A, sobre las superficies de fractura de diferentes muestras obtenidas en los ensayos de impacto a -30 °C. Dichas superficies se han recubierto con una delgada capa (25-30 nanómetros) de una aleación de Oro/Paladio en relación 80/20. Las condiciones de trabajo (voltaje, aumentos), vienen expresadas en la parte inferior de las microfotografías tomadas durante las observaciones realizadas.

9.2 RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figuras 9.1 a 9.11, se presentan las microfotografías, obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido, de las fibras y las superficies de fractura de los composites de PP, LDPE y HDPE con fibras de PET y PA, naturales y modificadas con p-carbonil-sulfonil diazida del ácido benzoico.

El tratamiento de las fibras de PET con diazida produce unos cambios texturales y morfológicos sobre las mismas como son un aumento de la rugosidad y la presencia de adherencias a lo largo de la superficie de las fibras, como se deduce de la Figura 9.1 donde se reunen las microfotografías correspondientes a las fibras de PET naturales (A) y modificadas con diazida en relación molar 1:1 (B).

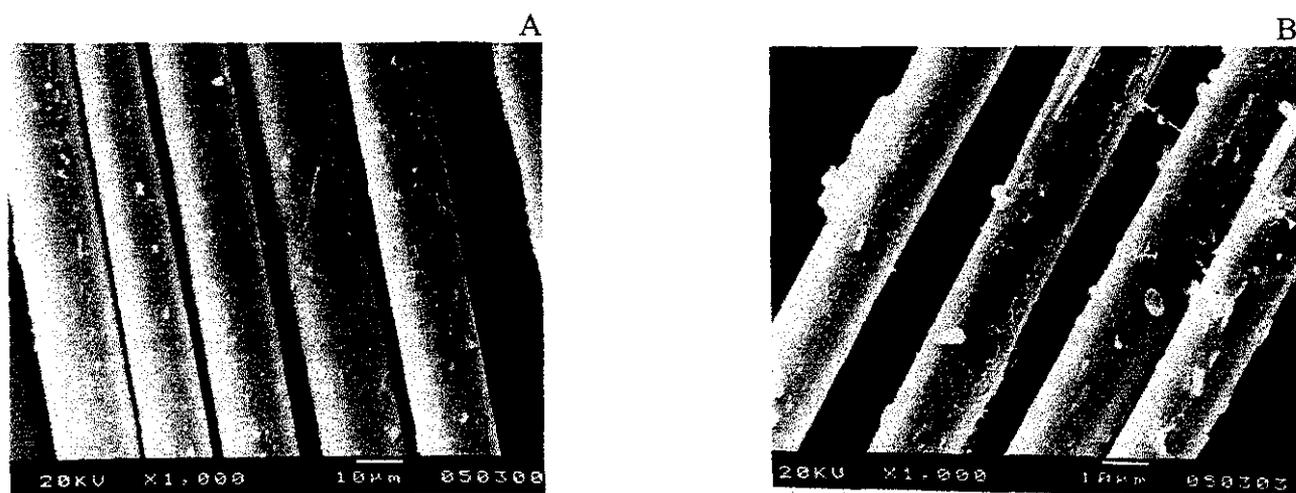


Figura 9.1 Microfotografías de fibras PET naturales (A) y modificadas con diazida(B)

Matriz de PP

El análisis de las microfotografías de las superficies de fractura de los composites de PP con fibras de PET y PA naturales que aparecen en la Figura 9.2, ponen de manifiesto la ausencia

de adhesión en la interfase fibra/matriz como lo corrobora la limpieza de las superficies de las fibras y de las huellas que estas han dejado en el polímero. Asimismo, esta falta de interacción se deduce de la gran longitud de fibra que asoma por encima de la superficie de fractura y por la cantidad de huecos vacíos presentes en ella. Lo mismo ocurre con las fibras de poliamida y, en este caso, pueden observarse además una serie de huellas dejadas por las fibras en las que no aparece rugosidad o señal de adherencia alguna. Cabe resaltar que las fibras de PA se encuentran más retorcidas que las de PET.

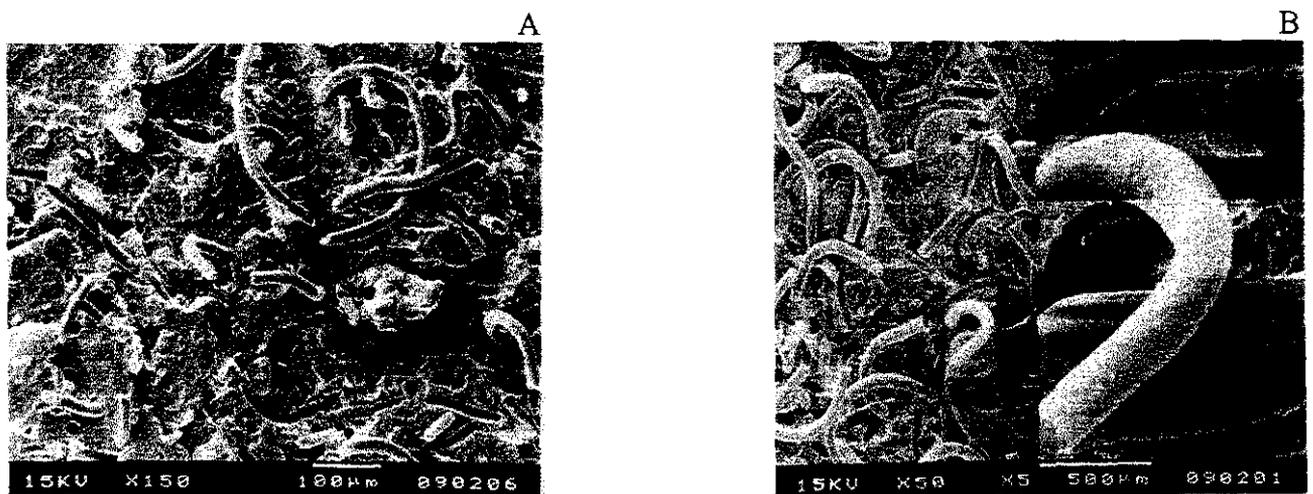


Figura 9.2 Composites de PP con Fibras PET (A) y PA (B) naturales

Sin embargo, las microfotografías de los composites con matriz de polipropileno, preparados con fibras de PET modificadas químicamente y con grupos sulfonil azida libres en su estructura molecular, que aparecen en la Figura 9.3, muestran que la unión en la interfase mejora considerablemente, existiendo una buena adhesión entre la superficie de la fibra y la matriz polimérica. Puede observarse la adherencia del polímero a la superficie de la fibra y la existencia de pocos huecos en la superficie de fractura del composite (Figura 9.3.A), lo que indica que la fibra queda atrapada por la matriz de tal forma que durante el ensayo de impacto la posibilidad de extraerla de la matriz donde se encuentran ocluidas es muy reducida por lo que se produce su rotura a ras de superficie con el polímero, siendo este efecto más visible con las fibras modificadas con diazida en relación molar 1:2 (Figura 9.3.B).

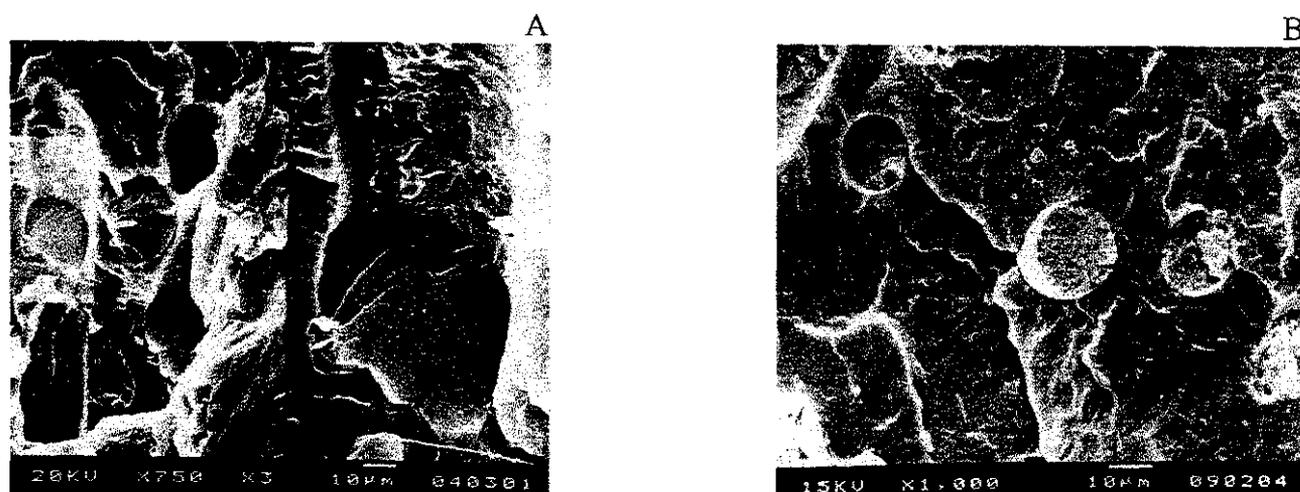


Figura 9.3 Composites de PP con fibras de PET modificadas con azida en relación molar 1:1 (A) y 1:2 (B)

En los composites de polipropileno con fibra de poliamida modificada (Figura 9.4) no parece existir adhesión alguna en la interfase y la superficie de las fibras y de las huellas que han dejado en la matriz están bastante limpias y lisas, lo que nos confirma la ausencia de interacción entre ambas fases. Sin embargo, alrededor de alguna de las fibras se puede observar la presencia de una capa concéntrica de polímero, dando el efecto de que la fibra se encuentra encapsulada dentro del mismo lo que puede deberse a transcristalización del PP a lo largo de la superficies de las fibras de PA.



Figura 9.4 Composite de PP con fibras de PA modificadas con azida

Matriz de LDPE

El polietileno de baja densidad presenta una mayor deformación plástica durante el impacto con una rotura menos quebradiza que el polipropileno. Aunque las fibras de polietilentereftalato naturales (Figura 9.5.A), en algunos casos, aparecen parcialmente separadas

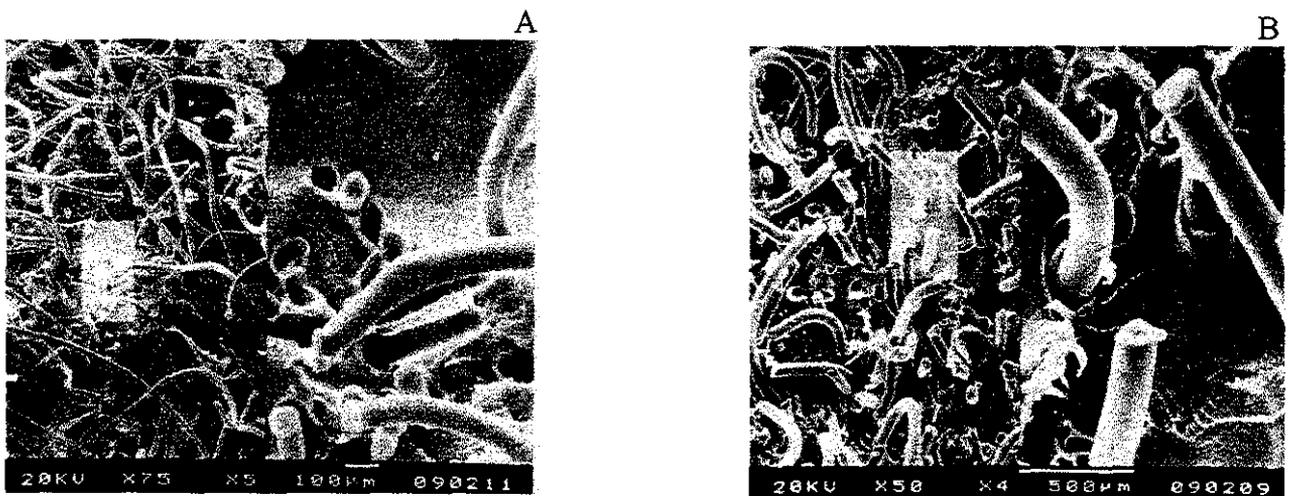


Figura 9.5 Composites de LDPE con fibras de PET (A) y PA (B) naturales.

de la matriz, existe cierto grado de contacto con el polímero. Las fibras de PA natural también presentan alguna afinidad con esta matriz polimérica (Figura 9.6.B). En ambos casos, se aprecia gran cantidad de huecos libres dejados por las fibras durante la rotura del material.

Cuando se modifica la fibra de PET con diazida en relación molar 1:1, se observa una buena adhesión en la interfase como se pone de manifiesto en la Figura 9.6. La Figura 9.6.A representa una microfotografía de una fibra de PET modificada (1:1) en la matriz de LDPE y aparecen muchos puntos de contacto entre ambos componentes. Aunque se ven algunos huecos, también existe gran cantidad de fibras rotas a nivel de la superficie del polímero como lo muestra la Figura 9.6.B. En esta última puede verse una fibra parcialmente rodeada de polímero.

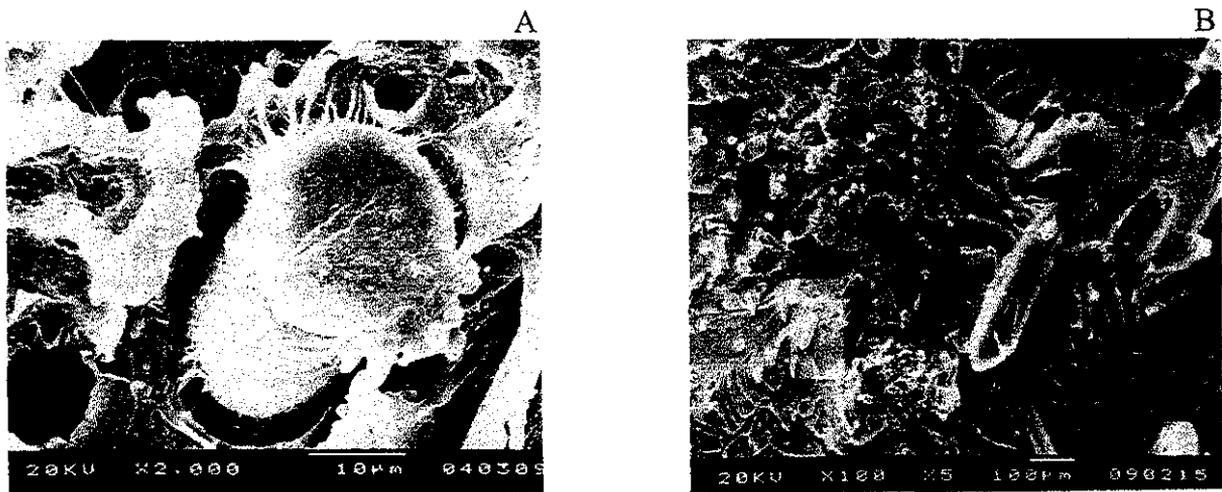


Figura 9.6 Composites de LDPE con fibras de PET modificadas (1:1)

Al aumentar el grado de modificación de las fibras de PET, se ha observado una mejor humectación aún entre ambas fases, con la presencia de numerosos puntos de contacto entre la fibra y la matriz, como puede verse en la Figura 9.7.A, y la ausencia casi completa de huecos dejados libres por las fibras, así como la rotura de fibras a nivel de la superficie de fractura del composite, según se muestra en la Figura 9.7.B.

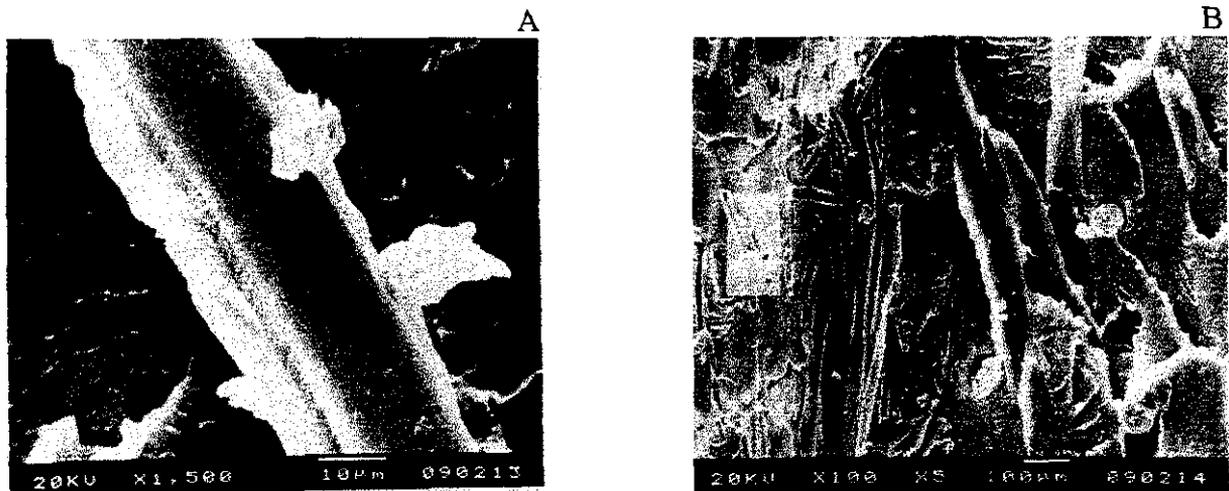


Figura 9.7 Composites de LDPE con fibras de PET modificadas (1:2).

Sin embargo, la superficie de fractura del composite de LDPE con fibra de poliamida modificada apenas muestra diferencias con la natural y, en general, parece no haber un sensible aumento de la adhesión en la interfase aunque alguna fibra permanezca atrapada por la matriz, como puede observarse en la Figura 9.8.

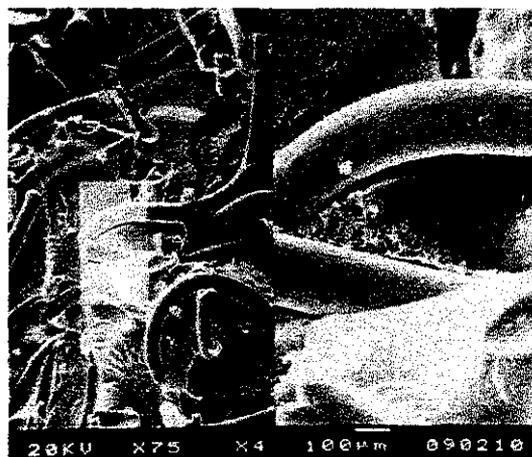


Figura 9.8 Composite de LDPE con fibra de PA modificada.

De las figuras hasta aquí expuestas se deduce que ambas fibras, ya sean modificadas o no, presentan una mejor humectabilidad o interacción con la matriz de LDPE que con la de PP.

Matriz de HDPE

Finalmente, se han analizado las superficies de fractura de composites basados en HDPE y las fibras de PET y PA, naturales y modificadas.

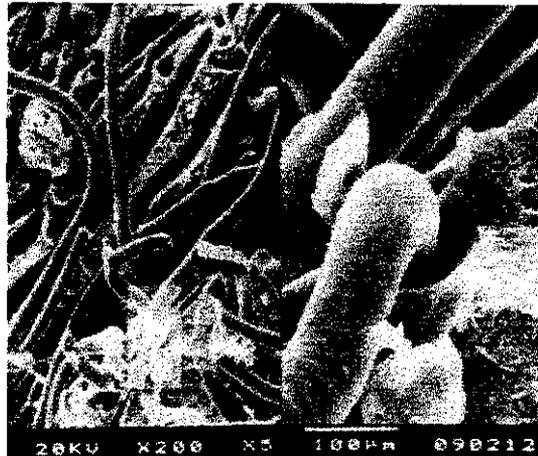


Figura 9.9 Composite de HDPE con fibras PET naturales.

Los composites de HDPE con fibras de PET y PA naturales presentan un aspecto similar, por lo que en la Figura 9.9 se expone la superficie de fractura del primero, de la que se puede deducir que apenas existe adhesión alguna en la interfase.

La modificación de las fibras con diazida, al contrario de lo que sucede con las dos matrices previamente estudiadas, no parece mejorar la adhesión en la interfase, como puede comprobarse en las Figuras 9.10 y 9.11, donde se incluyen microfotografías de los composites con fibras de PET y PA modificadas, respectivamente. En ellas se aprecia la limpieza de la superficie de las fibras y de las huellas dejadas por las fibras al salir de la matriz, aunque en las de PA aparecen algunas adherencias de polímero.

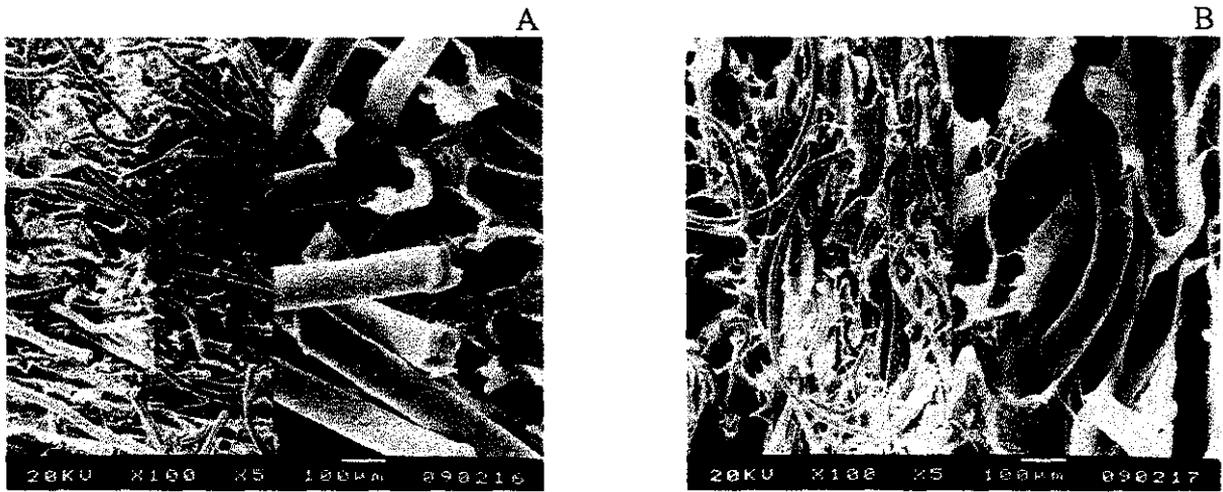


Figura 9.10 Composites de HDPE con fibras de PET modificadas con diazida en relación molar 1:1 (A) y 1:2 (B).

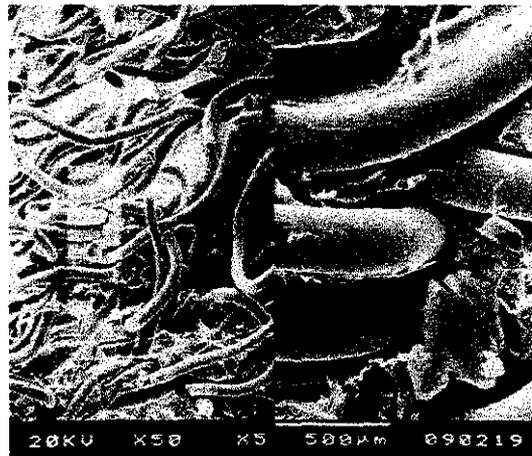


Figura 9.11 Composite de HDPE con fibras de PA modificadas

Como resultado de las anteriores observaciones, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- La incorporación de grupos sulfonil azida en las fibras orgánicas estudiadas produce una serie de cambios texturales y morfológicos sobre la superficie de las fibras como son el aumento de la rugosidad y la presencia de adherencias.
- El polietileno de baja densidad (LDPE), presenta una mayor deformación plástica durante el ensayo de impacto con una rotura menos quebradiza que el polipropileno (PP) y el polietileno de alta densidad (HDPE).
- Las microfotografías de las superficies de fractura de los composites de polipropileno con fibras de PET y PA naturales ponen de manifiesto la ausencia de interacción en la interfase fibra/matriz, que es corroborada por la limpieza de la superficie de las fibras, mientras que en composites de LDPE se observa un mayor grado de contacto entre las fibras y la matriz.
- La presencia de grupos sulfonil azida libres en la estructura molecular de la fibra de PET, mejora considerablemente la adhesión con matrices de PP y LDPE, siendo este efecto más visible con las fibras modificadas en relación molar (1:2).
- El tratamiento químico de la fibra de PA apenas modifica su adhesión con matrices de PP y LDPE, sin embargo, se observa que la fibra está encapsulada dentro del polímero, lo que puede deberse a una transcristalización del PP a lo largo de la superficie de la fibra.
- En matrices de HDPE, se aprecia que tanto las fibras de PET y PA naturales como modificadas no mejoran la adhesión fibra/matriz en la interfase, lo que corrobora las escasas mejoras observadas en las propiedades estudiadas. Sin embargo, con las fibras de

PA modificadas aparecen mayores adherencias con el polímero que en el caso de la fibra de PA natural.

10. Conclusiones generales

El trabajo de investigación que se describe en esta Memoria representa una aportación original al estudio del reforzamiento de matrices termoplásticas y de la relación morfología/comportamiento de composites basados en dichas matrices y fibras orgánicas cortas.

Las conclusiones más importantes que se pueden deducir de los resultados presentados son las siguientes:

- Por primera vez se lleva a cabo un estudio sistemático de las posibilidades de aplicación de fibras orgánicas, de origen textil, como refuerzo de matrices termoplásticas de alto consumo y del efecto de la interfase en el comportamiento de los composites.
- Por primera vez se introducen grupos sulfonil-azida en la estructura química del nylon 66, mediante el empleo de la p-carbonil-sulfonil azida del ácido benzoico, sintetizada por proceso desarrollado en nuestros laboratorios.
- Se ha estudiado la cinética de reacción del proceso de modificación de las fibras orgánicas nombradas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y la caracterización de las mismas mediante calorimetría diferencial de barrido, termobalanza y valoración de los grupos finales.
- Se ha demostrado la utilidad de las fibras de PET y nylon 66, de procedencia textil, como agentes reforzantes de PP, LDPE y HDPE. Las fibras de PET son los más efectivos refuerzos desde el punto de vista de la rigidez y resistencia de los materiales empleados mientras que las de nylon 66 mejora considerablemente la tenacidad de dichas matrices.
- La p-carbonil-sulfonil diazida del ácido benzoico es un efectivo agente de acoplamiento para fibras orgánicas de PET y nylon 66 con matrices termoplásticas de PP, LDPE y HDPE.

- La introducción de grupos sulfonil-azida en la estructura química de las fibras orgánicas empleadas en este estudio ha permitido en la mayoría de los casos aumentar sensiblemente las características físicas y mecánicas de los composites obtenidos, mediante una mejor adhesión en la interfase fibra/matriz, comprobada por microscopía electrónica. Su efecto es más sensible en matrices de PP y LDPE, lo que parece indicar una mayor afinidad del grupo sulfonil-azida hacia estas estructuras químicas.
- El tratamiento de las fibras con diazida produce, en general, un aumento de la energía de activación del proceso de relajación de la matriz polimérica, en correspondencia con una mayor interacción en la interfase.
- Las fibras estudiadas actúan como agentes de nucleación en el proceso de cristalización del PP, y favorecen el desarrollo de su crecimiento transcristalino. Ambos efectos ejercen una fuerte influencia en el comportamiento de los composites.
- Existe una mejor interacción física entre las fibras naturales y el LDPE, que se ve sensiblemente incrementada en presencia de grupos sulfonil-azida.
- Existe una mayor efectividad de la p-carbonil-sulfonil diazida del ácido benzoico en matrices de PP y LDPE.
- El estudio morfológico de los composites con fibras naturales pone de manifiesto que tanto el fenómeno de transcristalización de la matriz sobre la propia fibra, en el caso del PP, como de la adhesión mecánica en la interfase, en el LDPE, juegan un importante papel sobre el efecto reforzante de las fibras.
- El aumento de las características mecánicas de los composites mediante la introducción de grupos sulfonil-azida en la superficie de las fibras sugiere la formación de enlaces químicos entre la fibra y la matriz.

11. Bibliografía

1. El Sector de los Plásticos: Estadísticas, Situación y Perspectivas. Centro Español de Plásticos. Barcelona (España). Edición 1996.
2. R. C. Thamm. Rubber Chem. Technol. **50** (1977) 24.
3. Z. Bartczack, A. Galenski and E. Martuscelli. Polym. Eng. Sci. **24** (1984) 1155.
4. B. Z. Young. Polym. Eng. Sci. **25** (1985), 643.
5. W. V. Barentsen, D. Heikens and P. Piet. Polymer **15** (1974), 119.
6. C. D. Han, C. A. Villamizar and Y. W. Kim. J. Appl. Polym. Sci. **21** (1977), 353.
7. D. W. Clegg, A. A. Colager and K. Morton. Polymer Commun. **24** (1983), 10.
8. P. Calli, S. Danussi and T. Simonazzi. Polym. Eng. Sci, **28** (1984), 544.
9. L. Lovinger and W. Williams. J. Appl. Polym. Sci, **25** (1980), 1703.
10. F. P. La Mantia and D. Acierno. Eur. Polym. J. **21** (1985), 811.
11. A. Santamaria and J. L. White. J. Appl. Polym. Sci, **31** (1986), 209.
12. J. Kolarick, J. Valek, G. L. Agrawal and I. Fortenly. Polym. Compos, **7** (1986), 472.
13. N. Gaylord, "Copolymers, Polyblends and Composites". N. Platzner Ed. 76-83 (1985).
14. Polymer Blends, Processing, Morphology, and Properties. E. Martuscelli, R. Palumbo and M. Kryszewski Eds. Plenum Press. New York. 1979.
15. Advances in Polymer Blends and Alloys Technology. M. A. Kohudic and K. Finlayson Eds. Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster, Pennsylvania (USA), 1989.
16. SPI Handbook of Technology and Engineering of Reinforced Plastics/Composites. J. G. Mohr Ed. van Nostrand Reinhold. New York. 1973
17. F. R. Jones. Handbook of Polymer-Fibre Composites. Polymer Science & Technology Series. D. M. Brewis and D. Briggs Eds. Longman Scientific and Technical. Essex (England) 1994.
18. W. V. Titow and B. J. Lanham. Reinforced Thermoplastics. Applied Science Publishers. London (UK) (1978).
19. M. Grayson. Encyclopedia of Composite Materials and Components. Wiley. New York, 1983, pp. 389-390
20. M. Arroyo and J. P. Vigo. J. Polym. Mater. **9** (1992), 235

21. M. Arroyo and M. A. Lopez-Manchado. *Die Angew. Makromol. Chem.* **226** (1995) 129
22. L. Ibarra and C. Chamorro. *J. Appl. Polym. Sci.* **43** (1991) 1805
23. D. Hull. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge. England. 1981.
24. E. Plueddemann. *Silane Coupling Agents*. Plenum, New York, 1982. Chap. 1
25. S. J. Monte and G. Sugerman. "Titanate and Zirconate Coupling agents. Developments of 1985". 41st Annual Conference world of Composites, Focus '86. The Society of the Plastics Industry Inc. Atlanta. Session 26-B, pp. 1-26. Jan. 1986.
26. J. Miller and H. Ishida. *Polym. Compos.* **9** (1988) 12
27. F. J. Kolpak. Applications of Azidosilane Coupling Agent in Reinforced Thermoplastic Composites. 41st Annual Conference Reinforced Plastics/Composites Institute. The Society of the Plastics Industry, Inc. Session 26-C, Atlanta Hilton and Towers. Atlanta, Georgia, January 27-31, 1986
28. F. G. Krautz. *Society of Plastics Engineering J.* **27** (1971) 74
29. D. W. Clegg y A. A. Collyer (eds.) "Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics" (Elsevier, London, 1986) p.2
30. R. H. Burton y M. J. Folkes. *Plast. Rubber Processing Appl.* **3** (1983) 129
31. J. A. Peacock, B. Fife, E. Nield and C. Y. Barlow in "Composite Interfaces", edited by H. Ishida and J. L. Koenig (Elsevier, New York, 1986) p. 146
32. T. Bessel and B. Shortall. *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 2035
33. A. M. Chatterjee, F. P. Price and S. Newman. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* **13** (1975) 2391.
34. D. Campbell and M. M. Qayyum, *Ibid.* **18** (1980) 83
35. H. Schonhorn and F. W. Ryan. *J. Polym. Sci.* **6** (1968) 231
36. L. W. Chen and P. H. Lin in "Advanced Composite Materials and Structures", edited by G. C. Sih and S. E. Hsu (VNU Science Press, Utrecht, 1987) p 659.
37. B.L. Evans, P. Gray and A.D. Yoffe, *Chem. Rev.*, **59**, (1959) 515
38. R.J. Samuel, *J. Chem. Phys.*, **12**, 167, (1944) 180

39. L. Pauling, "The nature of the Chemical Bond", 3rd ed. Cornell. Univ. Press. Ithaca, N.Y. (1960)
40. G.R. Harvey and K.W. Ratts, *J. Org. Chem.*, **31**, (1966) 3907
41. J.H. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, (1951) 5248
42. J.E. Leffer and Y. Tsuno, *J. Org. Chem.*, **28**, (1963) 190
43. J.E. Leffer and Y. Tsuno, *J. Org. Chem.*, **28**, (1963) 902
44. T. Curtius, *Chem. Ber.*, **23**, (1890) 3023
45. O. Bayer, *Angew. Chemistry.*, **A59**, (1947) 275
46. J.W. Baker and J.B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, (1947) 713
47. J.W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **9** (1949)
48. J.W. Baker, M.M. Davies and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **24** (1949)
49. J.W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **27** (1949)
50. L.N. Phillips and D.B.V. Parker, "Polyurethanes Chemistry, Technology and Properties", Plastic. Institute London (1964)
51. J.R. Whinfield and Dickson, I.T.: E.P. 578079 v. 29.7. (1941); A.P. 2465319.
52. Mary E. Carter, "Essential Fiber Chemistry", Marcel Dekker, INC. New york (1971)
53. G.J. Howard, "Progress in High Polymers", J.C. Robb and F.W. Peaker, eds., Heywood and Co., London. (1961), Vol.I.
54. R.D. Van Veld, G. Morris and H.R. Billica, *J. Appl. Sci.* **12**, (1968) 2709
55. Anon, *Chem. Age*, **67**, (1952) 533-5
56. Anon, E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Textile Fibers Dept. Wilmington, Del. Booklet. A-5339
57. Anon, Wellington Sears Co., New york, N.Y. 20-P. Booklet (1952)
58. Coke, C.F, *Con. Chem. Processing* **36**, No. 11, (1952) 74-6
59. H. Ronald Fleck, "Plásticos. Su estudio científico y tecnológico", Editorial Gustavo Gili, S.A. Barcelona (1953)
60. H. Mark and G. S. Whitby eds. "Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymers Substances". *High Polymers*, Vol 1, Interscience Publishers. New York. 1940.

61. U.S. Pat. 2,130,948 (Sept. 20, 1938). W. H. Carothers (to El. du Pont de Nemours & Co. Inc.)
62. Brit. Pat. 471,590 (Sept. 6, 1937). E.W. Fawcett, R.O. Gibson, M.H. Perrin, J.G. Paton and E.G. Williams (to I.C.I., Ltd)
63. K. Ziegler. *Kunststoffe* **45**,(1955) 506
64. U.S. Pat. 2,825,721 (Mar 4, 1958). J.P. Hogan and R.L. Banks. (to Phillips Petroleum Co.)
65. U.S. Pat. 2,692,257 (May 17, 1952). A. Zletz. (to Standard Oil, Co.)
66. G. Natta et al. *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1708
67. J.L. de Benito. Entrecruzamiento de elastómeros con derivados de sulfonilazida. Tesis. Universidad Complutense de Madrid. España 1991
68. M. Arroyo, M. Tejera and L. Ibarra. *J. Appl. Polym. Sci.* **48** (1993) 1009
69. P. R. Wiley. *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 3746
70. J.H. Saunders and K.C. Frisch. "Polyurethanes". Part I. Wiley, New York (1962)
71. A. Verley and Fr. Bölsing. *Ber.* **34** (1901) 3354
72. G.B. Taylor and J.E. Waltz. *Anal. Chem.* **19** (1947) 448
73. A.B. Strong. "Fundamentals of Composite Manufacturing". M.I. Deaborn, Society of Manufacturing Engineers, p. 2
74. S.A. Nitzsche, S.L. Hsu, P.T. Hammond and M.F. Rubner. *Macromol.* **25** (1992) 2391
75. S. Santolino "Anuario Rev. Plast. Mod." (1985)
76. F.R. Schwarzl, H.w. Bree, C.J. Nederveen, G.A. Schwippert, L.C.E. Struik and C.W. Van der Wal, *Rheol. Acta*, **5** (1966) 270
77. L.E. Nielsen, R.A. Wall and P.G. Richmond, *SPE J*, **11** (1955) 22
78. L.E. Nielsen "Mechanical properties of Polymers and Composites" Marcel Dekker, Inc. New York
79. F.R. Schwarzl, H.W. Bree, G.A. Schwippert, L.C.E. Struik and C.w. Van der Wal in *Proc. 5th Int. Congr. Rheol. Vol. 3* (S. Onogi, Ed.) Univ. Of Tokyo Press, Tokyo (1970) p. 3
80. R.D. Boehme, *J. Appl. Polym. Sci.* **12** (1968) 1097

81. Yu. S. Lipatov, *Trans. J. Plast. Inst.*, **34** (1966) 83
82. G. Kraus and J.T. Gruver, *J. Polymer Sci.*, A2, **8** (1970) 571
83. D. H. Droste and A.T DiBenedetto, *J. Appl. Polymer Sci.*, **13** (1969) 2149
84. J.M. Lifshitz and A. Rotem, *J. Composite Mater.*, **3** (1969) 412
85. J.D. Ferry "Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1970
86. C.B. Buchnall and M.M. Hall, *J. Mater Sci.*, **6** (1971) 85
87. S.S. Chang, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **43** (1973) 43
88. K.H. Illers, *Kolloid-Z, Z. Polym.* **252** (1974) 1
89. F.C. Stehling, L. Mandelkern, *Macromolecules* **3** (2) (1970) 242
90. R.H. Boyd, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **13** (1974) 2345
91. T. Kajiyama and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B 10**, (1974) 131
92. N.G. Mc Crum "Polyethylene: Delayed Interpretation of Mechanical Relaxation in a Crystalline Polymer". *Contribuciónen "Molecular Basis of Transitions Relaxations"* (D.J. Meier, ed.) Gordon and Breach Science Pub., London 1978.
93. T.F. Schatzki, *J. Polym. Sci.* **57** (1962) 496
94. M.P. Groenewege, J. Schnuzer, J. Smidt and C.A.F. Tuijnman, in R.A.V. Raff and K.W. Doak (Eds) "Crystalline Olefin Polymers". Part II, Wiley, New York, (1965), p. 798
95. M. Ashida, T. Noguchio and S. Mashimo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** (1985) 1011
96. G. M. Stack, L. Mandelkern and I.G. Voigt Martin, *Polym. Bull.* **8** (1982) 421.
97. F.G. Krantz, *Society of Plastic Engineers J*, **27** (1971), 74.
98. R.H. Burton and M.J. Folkes, *Plast. Rubber Processing Appl*, **3** (1983), 129.
99. D. W. Clagg and A.A. Collyer (eds). "Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics". Elsevier, London, 1986, p. 2
100. J.A. Peacock, B.Fife, E. Neld and C.Y. Barlow. "Composite Interfase", edited by H. Ishida and J.L. Koenig, Elsevier, New York, 1986, p. 143.
101. S. Nagae, Y. Otsuka, M. Nishida, T. Shimizu, T. Takada and S. Yumiton, *J. Mater Sci. Letters*, **14** (1995), 1234.
102. S. Y. Hobles, *Nature Phys. Sci.* **234** (1971) 12

-
103. J. L. Thomasson and A.A. Van Rooyen. *J. Mater Sci*, **27** (1992), 889.
 104. J. L. Thomasson and A. A. Van Rooyen. *J. Mater. Sci.*, **27** (1992), 897.
 105. H.D. Wagner, A. Lustinger, C.N. Marzinsky and R.R. Muller. *Compos. Sci. Technol.* **48** (1993), 181.
 106. C.Y. Yue and W.L. Cheung. *J. Mater Sci*, **26** (1991), 870.
 107. M.J. Folkes and S.T. Hardwick. *J. Mater Sci*, **25** (1990), 2598.
 108. H.A. Rijdsijk, M. Contast and A.A. J.M. Reijs. *Compos. Sci. Technol.* **48** (1993), 161.
 109. T. Besel and J. B. Shortall. *J. Mater Sci*, **10** (1975), 2035.
 110. A. M. Chatterjee, F.P. Price and S. Newman. *J. Polymer. Sci. Polym. Phys. Eds.* **13** (1975), 2391.
 111. L.W. Chen and P.H. Lin in “Advanced Composite Materials and Structures”, Edited by G.C. Sih and S.E. Hsu (Unu Science Press, Utrecht, 1978) p. 659.
 112. A. P. Gray. *Thermochemica Acta* . **1** (1970), 563.
 113. M. J. Richardson. *M. J. Plastics and Rubber. Materials and Applications*, **1**, (1976), 162.
 114. J. D. Hoffman. *SPE. Trans*, **4** (1964), 315.
 115. M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry. *J. Am. Chem. Soc*, **77** (1965), 3701.
 116. L. Mandelkern. “Crystallisation of Polymers”. Mc Graw-Hill, New York, 1964.
 117. M. Arroyo, M.A. López Manchado and F. Avalos. “Crystallization Kinetics of Polypropylene. II: Effect of the Addition of Short Glass Fibers”. *Polymer. Referee*.
 118. R.P. Sheldon. “Composite Polymeric Materials”, Applied Science Publishers (1982)
 119. F.W. Billmeyer, J.R. “Ciencia de los polímeros”, Ed. Reverte, Barcelona (1975)