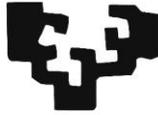


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Tesis Doctoral

**PREPARACIÓN, PROPIEDADES Y ESTUDIO DE LA
ADHESIÓN AL ALUMINIO DE MEZCLAS
POLIPROPILENO Y CICLOBUTILENTEREFTALATO PARA
EL DESARROLLO DE LAMINADOS HÍBRIDOS**

Victoria Astigarraga Ruiz de Velasco

Dirigida por:

Angel Valea - UPV/EHU

Koldo Gondra - GAIKER-IK4

Escuela de Ingeniería de Bilbao, 2018

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de tesis Angel y Koldo por guiarme y aconsejarme dentro de las limitaciones encontradas, que no han sido pocas, a culminar este trabajo.

Quiero agradecer también a todas las personas que durante estos años han pasado por mi vida y han sido partícipes en mayor o menor medida de todos los altibajos que ha tenido este camino. A Esti, porque esta tesis también es tuya y porque a pesar de todo lo que pasamos, siempre supimos sacarle humor al asunto y porque en cierto modo debemos al doctorado todos los buenos momentos pasados vividos y los futuros que quedan por venir. A Santi, por darme todo el apoyo moral cuando lo he necesitado y todo el soporte técnico cuando lo he pedido y cuando no! A mis excompañeros de Gaiker porque a pesar de las circunstancias siempre me habéis tendido una mano y os habéis alegrado de corazón de todas mis buenas noticias: Laura, Jose, Goizane, Ane, Rubén, Lina, Juancar, Bea, el comando fuego... También quiero dar las gracias personalmente a mi compa de labo Bea y también a todo el grupo que formamos Tubacex Innovación, por empujarme y animarme para mantener la fuerza y el optimismo para creer que aún trabajando era posible.

Quiero dedicar este trabajo a Olatz y a Alex, por demostrarme vuestra fortaleza y valentía para afrontar los reveses que da la vida, y por convertirnos, junto a Javi y Esti en unos magnificos amigos estos últimos años.

También quiero dar las gracias a Dani, por aprender a ser paciente, por apoyarme, por escuchar mi monotea y tratar de entender mis explicaciones, pero sobre todo por potenciarme a vivir esta bonita etapa que es la vida de otra forma, mucho más peace and love. Finalmente apuntar que esta tesis nunca habría finalizado si no hubiera sido por mis padres, de los que me siento tremendamente orgullosa y a los que les debo todo lo que soy, porque junto con mis hermanos, son sin duda lo mejor que tengo en mi vida.

RESUMEN

El objetivo de esta Tesis es la obtención de mezclas poliméricas en base polipropileno (PP) de baja viscosidad en estado fundido y capacidades mejoradas de adhesión al aluminio, susceptibles de ser utilizadas en materiales híbridos polímero/metal o composite/metal. El empleo de matrices termoplásticas en sustitución de las termoestables presenta importantes ventajas asociadas, por un lado, a su proceso de fabricación con tiempos de ciclo más cortos y ausencia de sustancias volátiles, así como ventajas funcionales como la mayor tenacidad y resistencia a impacto, la menor densidad, y posibilidad de postconformado, reparado y reciclado.

En la presente Tesis se han desarrollado y estudiado diferentes mezclas formadas en base a PP, ciclobutilentereftalato (CBT) y polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM). El CBT es un oligómero de muy baja viscosidad en fundido cuya adición se prevé permita la reducción de la viscosidad de la matriz mezcla. Este oligómero cíclico es además capaz de polimerizar, gracias a la incorporación de un catalizador adecuado, a un polímero termoplástico de ingeniería como es el polibutilentereftalato (pCBT). Por otro lado, el PP-g-AM se espera que actúe como compatibilizante entre las matrices CBT/PP y como promotor de la adhesión al sustrato de aluminio de las mezclas desarrolladas.

En primer lugar se ha evaluado la morfología de las diferentes matrices preparadas y se han analizado sus propiedades térmicas, espectroscópicas y reológicas, todo ello con el CBT en forma oligomérica. El estudio reológico realizado con el CBT sin la adición de catalizador, permitirá analizar la contribución de un oligómero de muy baja viscosidad en fundido en la posible reducción de la viscosidad de una matriz termoplástica.

A continuación se ha estudiado la unión al aluminio de las diferentes mezclas preparadas. La caracterización mecánica de la unión, así como de las superficies de fractura, han permitido estudiar la contribución de cada uno de los constituyentes de la mezcla en su adhesión al sustrato metálico. En este último apartado se ha añadido un catalizador adecuado al CBT para poder llevar a cabo su transformación controlada a pCBT y de esta forma poder analizar la influencia que sobre la unión al metal tiene que esta transformación del CBT a pCBT tenga lugar antes o durante el proceso de pegado de las matrices al aluminio.

ABSTRACT

The aim of this thesis is to obtain polymeric blends based on PP with low melt viscosity and improved capacities of adhesion to aluminium in order to be used as matrixes in polymeric/metal or composite/metal hybrid materials. The use of thermoplastic materials instead of thermosetting ones offers important advantages related to the manufacturing process with lower cycle time and lack of volatile substances, and functional benefits such as higher toughness and impact resistance, lower density and the possibility of consequent conformation, repairing and recycling.

In this work the properties of different blends based on PP, cyclic butylene terephthalate (CBT), and maleic anhydride grafted onto polypropylene (PP-g-MA) have been studied. The CBT is an oligomer with very low viscosity and its addition is expected to reduce the viscosity of the matrix. However, this cyclic oligomer can polymerize to an engineering thermoplastic polymer such as polybutylene terephthalate (pCBT) with the presence of a suitable catalyst. On the other hand, the PP-g-AM will act as compatibilizer agent in the CBT/PP matrixes and as adhesion promoter to the metallic substrate.

Firstly, the morphology of different prepared blends has been evaluated, and their thermal, spectroscopic and rheological properties have been analyzed with the CBT in oligomeric form. The rheological study without the addition of the catalyst will enable to analyze the contribution of the oligomeric with low melt viscosity in the reduction of the viscosity of the thermoplastic matrix based on PP.

Then, the adhesion between different prepared matrixes to aluminium has been measured and the fracture surface of the specimens has been characterized. With all these inputs, the contribution in the adhesion to metal of each component of the blend has been analyzed. In this last section, a suitable catalyst has been added to the CBT in order to perform a controlled transformation to pCBT. By this way, it have been studied the possible influence in the adhesive bonding if the polymerization of the CBT to pCBT takes place before or during the joining process to aluminium.

ÍNDICE

| | |
|--|----------|
| 1 INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 9 |
| 2.1 CICLOBUTILENTEREFTALATO (CBT) | 9 |
| 2.1.1 Polibutilentereftalato PBT y pCBT y el oligómero cíclico CBT | 9 |
| 2.1.2 Formación de oligómeros cíclicos y síntesis del CBT..... | 10 |
| 2.1.3 Polimerización del CBT | 12 |
| 2.1.4 Propiedades y aplicaciones del CBT | 16 |
| 2.2 POLIPROPILENO..... | 18 |
| 2.2.1 Características generales..... | 18 |
| 2.2.2 Propiedades y aplicaciones del PP isotáctico | 20 |
| 2.2.3 Cristalinidad del PP isotáctico | 21 |
| 2.3 CRISTALINIDAD EN POLÍMEROS | 23 |
| 2.4 MEZCLAS POLIMÉRICAS..... | 26 |
| 2.4.1 Características generales de las mezclas poliméricas | 26 |
| 2.4.2 Morfología de las mezclas poliméricas | 28 |
| 2.4.3 Compatibilización: Agentes interfaciales para mezclas poliméricas..... | 34 |
| 2.5 LAMINADOS POLÍMERO-METAL. LA UNIÓN ADHESIVA. | 36 |
| 2.5.1 Consideraciones generales..... | 36 |
| 2.5.2 Modelo de enclavamiento mecánico | 39 |
| 2.5.3 Teoría de difusión o interdifusión | 40 |
| 2.5.4 Teoría de atracción electrostática..... | 41 |
| 2.5.5 Modelo de la capa límite débil | 42 |
| 2.5.6 Teoría de la unión química | 42 |
| 2.5.7 Teoría de adsorción o teoría termodinámica..... | 42 |
| 2.5.8 Ventajas y limitaciones de las uniones adhesivas | 43 |
| 2.5.9 Preparación de los sustratos para la unión adhesiva | 44 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.5.10 | Modos de fallo..... | 47 |
| 2.5.11 | Diseño de las uniones adhesivas..... | 48 |
| 2.5.12 | Ensayos para la determinación de la resistencia de una unión adhesiva..... | 50 |
| 3 | METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 55 |
| 3.1 | MATERIALES..... | 55 |
| 3.1.1 | Polipropileno..... | 55 |
| 3.1.2 | Polipropileno injertado con anhídrido maleico..... | 55 |
| 3.1.3 | Ciclobutilentereftalato (CBT)..... | 56 |
| 3.1.4 | Catalizador..... | 56 |
| 3.1.5 | Aluminio..... | 57 |
| 3.2 | TECNICAS EXPERIMENTALES Y PROCEDIMIENTOS..... | 57 |
| 3.2.1 | Desarrollo de las mezclas..... | 57 |
| 3.2.2 | Termogravimetría (TGA)..... | 60 |
| 3.2.3 | Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 60 |
| 3.2.4 | Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)..... | 61 |
| 3.2.5 | Difracción de rayos X..... | 62 |
| 3.2.6 | Microscopía electrónica de barrido SEM con acoplamiento EDS..... | 62 |
| 3.2.7 | Reómetro Anton Paar..... | 63 |
| 3.2.8 | Desarrollo de los filmes..... | 65 |
| 3.2.9 | Desarrollo de los sistemas solapados..... | 70 |
| 3.2.10 | Caracterización mecánica de los sistemas solapados..... | 74 |
| 3.2.11 | Microscopía Confocal..... | 75 |
| 4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 79 |
| 4.1 | PROPIEDADES DE LAS MATERIAS PRIMAS Y LAS MATRICES MEZCLA BINARIAS..... | 79 |
| 4.1.1 | Caracterización termogravimétrica (TGA)..... | 80 |
| 4.1.2 | Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 81 |
| 4.1.3 | Caracterización por microscopía de barrido SEM con acoplamiento EDS..... | 90 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.1.4 | Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)..... | 97 |
| 4.1.5 | Caracterización reológica | 100 |
| 4.2 | PROPIEDADES DE LAS MATRICES MEZCLA TERNARIAS | 104 |
| 4.2.1 | Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 105 |
| 4.2.2 | Caracterización por difracción de rayos X..... | 107 |
| 4.2.3 | Caracterización por microscopía de barrido SEM con acoplamiento EDS | 109 |
| 4.2.4 | Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)..... | 112 |
| 4.2.5 | Caracterización reológica | 113 |
| 4.3 | ESTUDIO DE LA UNIÓN AL ALUMINIO DE LAS MATRICES MEZCLA DESARROLLADAS.. | 122 |
| 4.3.1 | Transformación del CBT en la matriz mezcla. | 122 |
| 4.3.2 | Resultados del estudio para la fabricación de los filmes. | 126 |
| 4.3.3 | Resultados del estudio para la unión de los sistemas polímero-aluminio..... | 131 |
| 4.3.4 | Resultados de la caracterización mecánica de los sistemas solapados | 133 |
| 4.3.5 | Resultados de la caracterización de las superficies de fractura..... | 142 |
| 5 | CONCLUSIONES | 151 |
| 6 | LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN | 155 |
| | BIBLIOGRAFÍA..... | 159 |
| | FIGURAS | 177 |
| | TABLAS..... | 183 |
| | GLOSARIO DE TÉRMINOS | 187 |
| | PUBLICACIONES..... | 193 |

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

Desde la pasada década, existe un gran interés en el desarrollo de materiales híbridos o multimaterial tales como los laminados polímero/metal o los formados por polímero reforzado/metal los cuales, gracias a la combinación única de propiedades que es posible alcanzar con la unión de materiales tan dispares, han sido y son utilizados en multitud de aplicaciones entre las que cabe destacar la industria de la automoción o la aeroespacial. De esta forma se obtiene una reducción muy significativa del peso del conjunto, sin sacrificar propiedades como la resistencia o rigidez y viéndose mejoradas propiedades como la resistencia a impacto, aislamiento térmico o protección contra la corrosión, entre otras [1]. Además de manera concreta, el uso de matrices termoplásticas para el desarrollo de estos materiales híbridos ofrece una serie de ventajas frente a las matrices termoestables como tiempos de ciclo más cortos y ausencia de sustancias volátiles, mayor tenacidad y resistencia a impacto, menor densidad, y posibilidad de postconformado, reparado y reciclado [2].

Sin embargo, uno de los puntos críticos de este tipo de estructuras híbridas se encuentra en la unión entre las distintas capas que consolidan el conjunto. Generalmente esta unión se lleva a cabo mediante una unión adhesiva que presenta diversas ventajas frente a los anclajes mecánicos, tales como la no distorsión de los componentes y la mayor rigidez de los sistemas puesto que genera una unión continua por toda la superficie que permite la distribución uniforme de tensiones y un mejor aspecto final del sistema [3].

Dentro de los polímeros termoplásticos, el polipropileno (PP) tiene un campo de estudio muy atractivo para su uso como matriz en materiales híbridos gracias al excelente balance de propiedades/costo con un compromiso muy atractivo de rigidez, impacto y dureza con baja densidad. Sin embargo, su hidrofobicidad le proporciona una baja capacidad de adhesión con otros materiales, siendo requerida una modificación de polímero dirigida a crear grupos polares en la superficie que puedan crear puntos de unión para su enlazamiento con otros sustratos [1].

Para conseguir este fin, se puede hacer uso del mezclado de polímeros, el cual permite obtener materiales con nuevas propiedades de una manera más económica y sencilla que la síntesis de nuevas estructuras macromoleculares. Sin embargo, la inmiscibilidad de la mayoría de las mezclas poliméricas es causante de la generación de sistemas multifásicos inestables con una alta tensión interfacial y por tanto con aplicaciones limitadas. Como solución a ello, se puede hacer uso de un tercer componente denominado compatibilizante que es capaz de reducir esta tensión interfacial e

incrementar la estabilidad termodinámica de la mezcla. y permitiendo obtener propiedades mejoradas de viscosidad, resistencia a impacto, resistencia a rotura, corte o adhesión imposibles de alcanzar con una única fase [4].

El polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-AM) obtenido mediante una reacción de tipo injerto es un material, que debido a la alta reactividad de su grupo anhídrido, puede usarse tanto como compatibilizante de mezclas inmiscibles, así como de compuesto promotor de la adhesión en sustratos de distinta naturaleza orgánica-inorgánica.

El objetivo general de esta Tesis es el desarrollo de matrices en base PP de baja viscosidad en estado fundido y capacidades mejoradas de adhesión al aluminio que puedan ser utilizadas como matrices en composites termoplásticos o en materiales híbridos polímero/metal o composite/metal. Para ello se ha adicionado un oligómero de muy baja viscosidad como es el ciclobutilentereftalato (CBT) que es capaz de transformarse en polibutilentereftalato (pCBT) con la presencia de catalizador y polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM), un polímero funcionalizado adicionado con la idea de que ejerza de agente compatibilizante entre el CBT y el PP y de promotor de la adhesión a la superficie metálica.

Se han desarrollado en un primer lugar las mezclas binarias CBT/PP y PP-g-AM/PP y las mezclas ternarias CBT/PP-g-AM/PP. El estudio inicial de las propiedades de estas matrices mezcla se ha llevado a cabo con el CBT en estado oligomérico y de esta forma poder analizar su contribución en la reducción de la viscosidad del conjunto. Posteriormente se han preparado las mismas mezclas pero con la adición de catalizador para el CBT y se ha estudiado la unión de los conjuntos solapados formados por una matriz 100% termoplástica y aluminio.

En el Capítulo 2 se expondrá una revisión de los conceptos generales sobre los que se ha basado este trabajo, tales como el mezclado de polímeros, la unión adhesiva o los laminados híbridos. A continuación en el Capítulo 3 se explicará de forma detallada la Metodología Experimental llevada a cabo para la preparación y caracterización de las matrices mezcla y conjuntos solapados.

En el Capítulo 4 se pasará a presentar y discutir los resultados experimentales obtenidos, divididos en tres bloques. En el primer bloque se expondrá el estudio morfológico, térmico, espectroscópico y reológico de las mezclas preparadas de matrices binarias CBT/PP y PP-g-AM/PP en composiciones entre el 5 y 50% wt. para el CBT y hasta un 30% wt. para el PP-g-AM. En el segundo bloque se presentará una caracterización similar de las mezclas ternarias CBT/PP-g-AM/PP en un porcentaje de

un 20 y 30% wt. CBT, junto con diferentes proporciones de PP-g-AM del 10, 20 y 30% wt., todo ello enmarcado en una matriz en base PP. Finalmente en el tercer bloque se expondrá los resultados de caracterización de la adhesión de los conjuntos solapados correspondientes a las matrices preparadas y el aluminio. Para ello se volverán a preparar todas las matrices mezcla y se adicionará el catalizador para el CBT. Se estudiará la catálisis del CBT y las diferentes vías de fabricación de filmes a partir de las matrices poliméricas, los cuales serán utilizados en la preparación de los sistemas solapados polímero/metal. Para poder analizar la influencia que sobre la adhesión al aluminio aporta que la transformación del CBT a pCBT se lleve a cabo antes o durante el pegado, se fabricarán dos tipos de filmes: filmes "T" con el CBT ya transformado en pCBT y filmes "ST" con el CBT sin transformar y cuya polimerización se provoca durante el proceso de solape de los sustratos. Mediante el ensayo a cizalla de los sistemas solapados y la caracterización de la superficie de fractura, se estudiará la adhesión al aluminio de las diferentes composiciones poliméricas desarrolladas de una matriz ya 100% termoplástica formada por pCBT, PP-g-AM y PP.

Ya en el quinto capítulo de la Memoria se presentarán las conclusiones alcanzadas del estudio realizado y en el sexto las líneas a seguir en el futuro que se pueden derivar de este trabajo.

Finalmente se mostrará la bibliografía utilizada a lo largo de todo el trabajo, la relación de figuras y tablas, el glosario de términos de la terminología que se ha venido utilizando en este documento de Tesis y para terminar, las publicaciones que han derivado de esta investigación.

CAPÍTULO 2.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 CICLOBUTILENTEREFTALATO (CBT)

2.1.1 Polibutilentereftalato PBT y pCBT y el oligómero cíclico CBT

El ciclobutilentereftalato o CBT es un oligómero cíclico de la familia de los poliésteres procedente de la despolimerización del polibutilentereftalato o PBT que es capaz de volver a polimerizar mediante una reacción de apertura de anillo (ROP) con un catalizador adecuado, para la formación de un polímero termoplástico químicamente idéntico al PBT, pero que es designado como pCBT para diferenciarlo ya que tiene diferente peso molecular y fracción cristalina (Figura 2.1). El CBT posee la importante característica de tener una viscosidad casi tan baja como la del agua y la habilidad de transformarse desde un oligómero cíclico hasta un polímero de ingeniería como es el pCBT, todo ello sin la formación de subproductos de reacción y en un corto periodo de tiempo [5]. La combinación de esta baja viscosidad del CBT oligomérico previa polimerización, junto con el carácter termoplástico del pCBT final, hacen de él un material muy prometedor [6, 7].

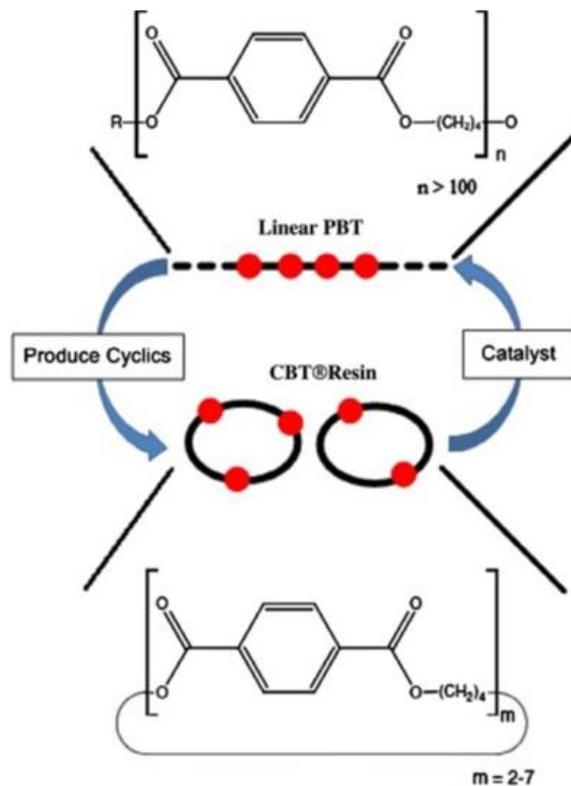


Figura 2.1. Despolimerización del PBT y polimerización del CBT [8].

El PBT comercial, es un poliéster preparado a través de una reacción de transesterificación (policondensación) del 1,4-butanodiol con el ácido tereftálico o el dimetil tereftalato. Este polímero

dispone cuatro grupos metileno y un grupo tereftalato así como grupos hidroxilo y carboxílicos terminales (Figura 2.2).

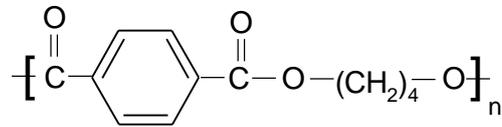


Figura 2.2. Estructura química de polibutilentereftalato lineal.

El PBT comercial es un polímero semicristalino, con una cristalinidad entre el 35% y el 45% aunque puede alcanzar porcentajes del 55% y 60%. La temperatura de transición vítrea (T_g) del PBT se encuentra en un rango entre los 30 °C y 50 °C, dependiendo del grado de cristalinidad o del método de medida. Sin embargo, este valor de T_g puede alcanzar temperaturas tan bajas como 1 °C para el caso del PBT totalmente amorfo. Como es de esperar, el comportamiento en fundido y cristalización de este poliéster es fuertemente dependiente de su historia térmica. Normalmente, la temperatura de fusión cristalina del PBT se encuentra entre los 225 °C - 232 °C, mientras que la temperatura de fusión de equilibrio (T_m) es estimada en 245 °C [9].

El PBT se clasifica como un termoplástico de ingeniería con una gran demanda por parte de la industria, por sus excelentes capacidades de procesamiento y características semicristalinas. Todo ello le permite que pueda ser utilizado en ambientes hostiles que requieren de resistencia química, resistencia térmica, baja fricción y resistencia al desgaste. Otra ventaja de este polímero es su elevada rigidez y resistencia mecánica, elevada tenacidad a bajas temperaturas, elevada temperatura de deflexión térmica, elevada resistencia a la corrosión bajo tensión, gran resistencia a combustibles, aceites, grasas y buena procesabilidad. Por ello, el PBT es un material ampliamente utilizado en la industria del automóvil, tanto para piezas interiores como exteriores, aplicaciones eléctricas domésticas, telecomunicaciones, componentes de máquinas, aplicaciones médicas y alimentarias [9, [10]. El incremento de su uso, junto con la presión ejercida para llevar a cabo su reciclado dio lugar a que comenzaran los estudios sobre la reutilización de este termoplástico. Ello conllevaba la conversión del desecho de poliéster en un oligómero cíclico éster en disolución diluida mediante un proceso de despolimerización y mediante el uso de varios catalizadores que será explicado más adelante [9,11].

2.1.2 Formación de oligómeros cíclicos y síntesis del CBT

Existen varias rutas para producir oligómeros cíclicos: la (pseudo) elevada dilución y la ciclodespolimerización [12, 13].

Tal y como expone la Figura 2.3, en unas condiciones de elevada dilución con bajas concentraciones de oligómero y polímero, las reacciones intramoleculares que dan lugar a productos cíclicos, se encuentran favorecidas sobre las reacciones intermoleculares. De esta forma se pueden preparar disoluciones con una elevada concentración de oligómeros cíclicos.

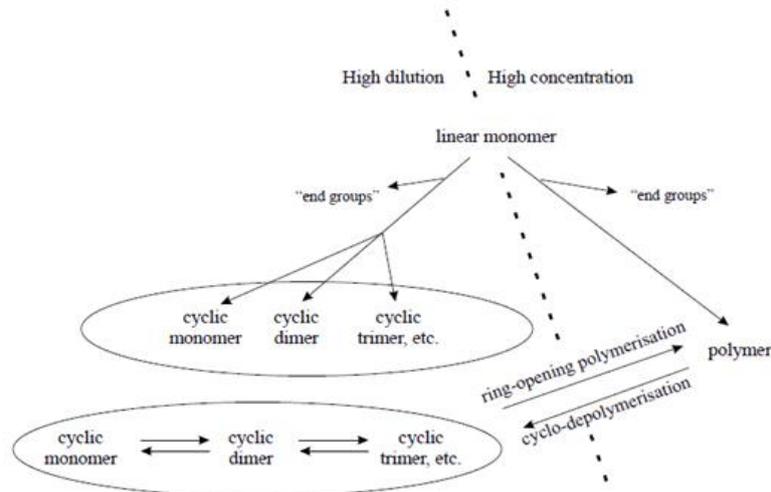


Figura 2.3. Rutas de procesamiento que dan lugar a oligómeros cíclicos [12].

También se pueden obtener oligómeros cíclicos a partir del propio polímero mediante el mecanismo de ciclo-despolimerización (CDP) donde se comienza con la rotura de enlaces de las unidades poliméricas, para posteriormente ser formadas en un proceso de equilibrio.

En los dos procedimientos anteriormente descritos, se obtienen polímeros lineales junto con ciclos oligoméricos que pueden separarse en la mayoría de los casos mediante diferencias de solubilidad. Si esta metodología no fuera eficaz, se puede utilizar la síntesis soportada de polímeros (polymer-supported synthesis) donde se utilizan monómeros con dos tipos de grupos terminales y la separación puede llevarse a cabo gracias a que uno de estos grupos se une a la cadena del polímero insoluble. Los oligómeros lineales se quedan unidos a él mientras que los cíclicos son liberados en la disolución pudiendo ser fácilmente extraídos.

La idea de la despolimerización para la obtención de oligómeros cíclicos fue introducida por Spanagel y Carothers en la década de los años treinta del siglo XX [14, 17]. Ross y su equipo también descubrieron los oligómeros cíclicos como subproductos de la reacción de condensación a mediados de los años cincuenta [18]. Desde ese momento hasta 1990, no existió mayor interés que el académico debido a que esos compuestos eran producidos en una proporción tan pequeña como 1-3% y no disponían de aplicación aparente. Además, las técnicas necesarias para la

separación/obtención de estos compuestos cíclicos eran caras, con procesos largos que requerían de unas laboriosas técnicas de purificación [19].

No fue hasta los años 90 cuando General Electric Corporation, realizó grandes esfuerzos para preparar oligómeros cíclicos estando su investigación inicialmente centrada en los oligómeros cíclicos de carbonatos. Ya dentro del área de los poliésteres, la mayor parte del trabajo de obtención de los poliésteres cíclicos fue realizado por Brunelle. En un primer estadio, se analizó la obtención de del CBT mediante el proceso de pseudo-elevada dilución obteniéndose rendimientos de hasta un 30% [20]. Posteriormente se obtuvo CBT mediante la disolución del PBT en ortodichlorobenceno (o-DCB) y llevando a cabo un proceso de despolimerización con la adición de varios catalizadores de estaño y titanio, demostrando que el estaño era más efectivo [21]. Estos oligómeros cíclicos obtenidos eran convertidos posteriormente en polímeros lineales mediante la reacción de apertura de anillo (ROP) desarrollada también por Brunelle.

Paralelamente a Brunelle, se llevaron a cabo otras investigaciones dirigidas por Semlyen en relación a la síntesis de oligómeros cíclicos de poliéster [22-30] y su posterior polimerización que concluyeron en una patente [31]. En este caso, se utilizó el mecanismo de la despolimerización mediante una reacción de transesterificación, donde también se aplicaba la elevada dilución y el equilibrio entre anillos y cadenas con la presencia de un catalizador, todo ello resultando ser un proceso más productivo.

Con la tecnología desarrollada, la producción de los oligómeros cíclicos de PBT mediante el proceso de ciclo-despolimerización (CDP), iniciada y patentada por General Electric Corporation fue adquirida por Cyclics Corporation [33], la cual fue fundada en 1999. A partir de este momento, los oligoésteres cíclicos, han sido el mayor mercado de Cyclics Corporation [32].

2.1.3 Polimerización del CBT

La preparación del pCBT (designado así para diferenciarlo del PBT comercial) a partir del CBT se obtiene mediante la polimerización por apertura de anillo (ROP), que es básicamente el proceso inverso de la ciclo-despolimerización, donde los enlaces son reconstruidos sin la emisión de volátiles y con una liberación de calor pequeña o nula (Figura 2.1) [34]. La conversión de los ciclos a un polímero lineal es un proceso entrópicamente favorable y para ello es necesario que la energía libre de Gibbs sea negativa (ΔG) [11, 35,37].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [2.1]$$

Siendo ΔH y ΔS la entalpía y entropía del sistema respectivamente y T la temperatura absoluta.

La espontaneidad del sistema queda demostrada debido a que tanto los oligómeros como el polímero resultante disponen de los mismos enlaces químicos y por tanto la variación de entalpía del sistema es mínima. Sin embargo, las cadenas lineales que se forman poseen una amplia libertad de conformaciones en comparación con los ciclos iniciales, cuyas posiciones disponibles se encuentran muy limitadas. Todo ello genera un gran incremento en la entropía del sistema que es la causante de que la energía libre de Gibbs sea negativa y el proceso de polimerización entrópicamente favorable.

El ROP es una forma de polimerización por crecimiento de cadena en el cual el terminal de la cadena actúa como centro reactivo y donde los monómeros se unen unos a otros para formar un polímero lineal con la presencia de un catalizador que actúa como iniciador (Figura 2.4). El catalizador actúa mediante la activación por ácido de Lewis de los grupos éster del CBT, dando lugar a especies activas y la propagación procede por su coordinación con otro oligómero. El proceso se repite y se añaden sucesivamente más oligómeros a la cadena polimérica lineal de propagación, continuando el crecimiento hasta que todos los ciclos se agotan o hasta que se enfría el sistema y se detiene el proceso.

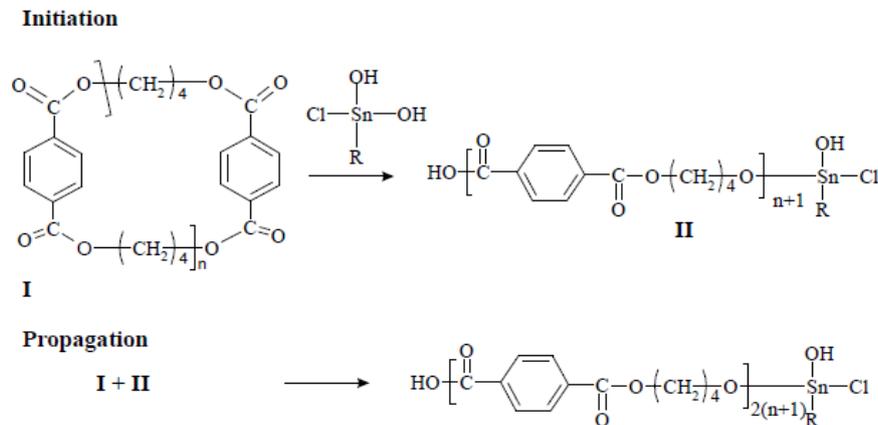


Figura 2.4. Proceso de la polimerización por apertura de anillo (ROP) de un oligómero cíclico de PBT con la presencia de un catalizador en base estaño [19].

La falta de liberación de calor y de volátiles junto con la baja viscosidad de la mezcla oligomérica hace del ROP un procedimiento atractivo y un gran avance para el posible reciclado de los poliésteres.

La polimerización del CBT es atérmica y se lleva a cabo en un rango de entre los 160 °C y 200 °C [38]. Con una polimerización completa del CBT, se puede obtener el polibutilentereftalato (pCBT) con un peso molecular y una viscosidad en fundido tan alta como cualquier matriz termoplástica [39, 40].

Existen tres condiciones que influyen en la polimerización: La pureza de los oligómeros, el completo mezclado del iniciador antes del comienzo de la polimerización y la suficiente velocidad de reacción para completar la polimerización antes de que tenga lugar la cristalización [32].

Existen diferentes catalizadores en base titanio o estaño que permiten la formación de pCBT mediante la polimerización por apertura de anillo. El tipo de catalizador tiene una influencia significativa en el peso molecular del producto final (pCBT) y por tanto en sus propiedades mecánicas finales. La velocidad de transformación además, es función de la concentración del metal en la composición, siendo tanto más rápida cuanto mayor es su contenido en el catalizador.

La temperatura es también un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de diseñar el sistema a catalizar puesto que ejerce una gran influencia en la velocidad de la reacción de transesterificación del CBT a pCBT, tal y como muestra la Figura 2.5, para 3 catalizadores en base estaño cuyas fórmulas químicas se encuentran expuestas en la Figura 2.6 [8].

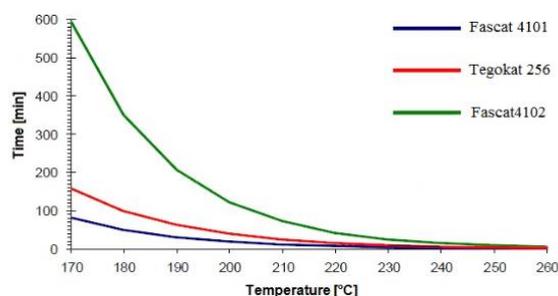


Figura 2.5. Efecto del catalizador y de la temperatura de reacción en el tiempo de polimerización del CBT500 [8].

A pesar de existir claras diferencias en los tiempos de polimerización para las temperaturas tempranas de polimerización (170-200 °C), a medida que aumenta ésta, los tiempos de reacción de los catalizadores van haciéndose más semejantes, acelerándose la reacción de forma acusada. Es reseñable indicar como a partir de 230 °C, el catalizador Fascat 4102 (de los considerados “lentos”) es capaz de transformar el CBT en pCBT en unos pocos minutos, casi tan rápido como los otros dos catalizadores analizados.

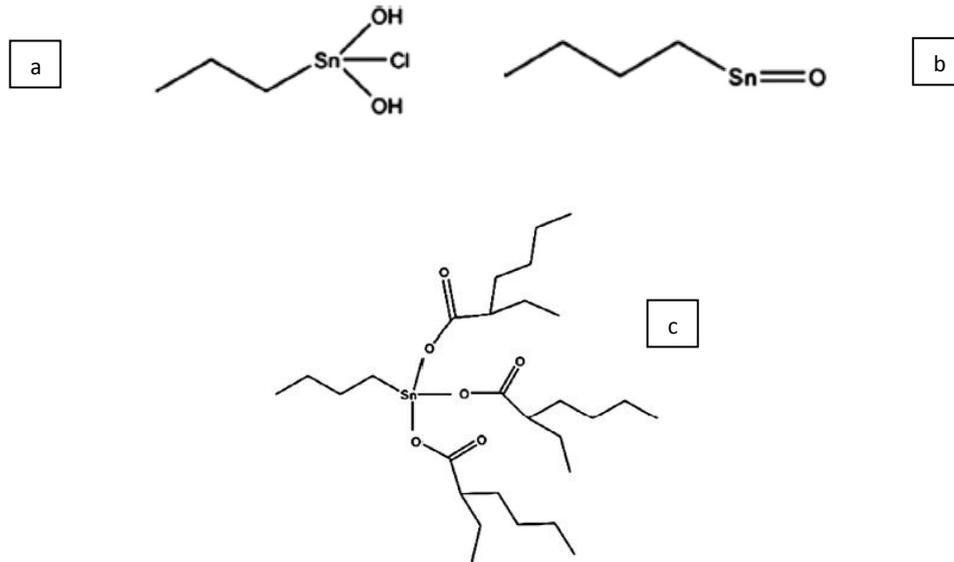


Figura 2.6. Estructura molecular de los catalizadores: a) Fascat 4101, b) Tegokat 256 y c) Fascat 4102 [8].

El tris-(2-etilhexanoato) de butilestano, de nombre comercial Fascat 4102, es el catalizador líquido en base estaño empleado en esta Tesis (Figura 2.6c). El estado líquido ayuda al mezclado con la matriz existiendo una más rápida dispersión que favorece el proceso de catálisis, en comparación con la que se conseguiría con un catalizador en estado sólido [8].

La polimerización del CBT y obtención del pCBT puede llevarse a cabo mediante dos vías: la vía no-isotérmica y la isotérmica. En la vía no-isotérmica, la polimerización se produce a una temperatura mayor que la de fusión del pCBT formado (mayor de 220 °C). Sin embargo, aquella en la que la polimerización se produce a temperaturas más bajas de la de fusión del pCBT, y que es la más habitual, se denomina procesado isotérmico.

Durante el procesado isotérmico, la polimerización y la cristalización ocurren de manera simultánea y es posible la manipulación del producto sin necesidad de un enfriamiento adicional posterior, además de presentar ventajas como la reducción del tiempo de ciclo, y por tanto, siendo preferida por la industria al ahorrar costes [2, 33, 35]. Sin embargo, la resina CBT procesada bajo estas condiciones, da lugar a productos mucho más frágiles que el PBT comercial obtenido mediante policondensación, ya que al llevarse a cabo una polimerización y cristalización simultánea, se forman estructuras cristalinas muy perfectas que fragilizan el material [35, 42]. Por ello, la mayoría de los estudios llevados a cabo sobre el CBT, corresponden a su mezclado con otros polímeros con el fin de reducir esta fragilidad y mejorar la tenacidad del pCBT final: mezclas con polivinilbutiral (PVB) [11],

etilvinilacetato (EVA) [36], caprolactona (CL) [37], tetrahidrofurano [41], epoxy [43, 44] o isocianatos [45], entre otros. También se ha estudiado la adición de fibras de carbono [46] y nanotubos de carbono (CNTs) [42] para la mejora de las propiedades mecánicas y más concretamente de la tenacidad.

Otra de las opciones para obtener un pCBT más tenaz es aplicar un proceso no-isotérmico donde la cristalización tiene lugar tras la polimerización. Puesto que la estructura cristalina de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento, se puede mejorar la tenacidad del pCBT modificando esta velocidad desde el estado fundido. Un enfriamiento rápido permite obtener una estructura menos cristalina, con mayor carácter amorfo, que se traduce en una mayor tenacidad del material [6].

2.1.4 Propiedades y aplicaciones del CBT

EL CBT de Cyclics Corporation se encuentra disponible en polvos pellets en dos tipos de sistemas: el sistema de un solo componente (CBT160) donde el catalizador cloruro de dihidroxibutilestaño ($C_4H_9Sn(OH)_2Cl$) de nombre comercial Fastcat 4101 se encuentra incluido dentro de la formulación y el sistema de dos componentes donde el catalizador elegido y el CBT deben ser mezclados por el propio usuario (CBT100 y CBT500). Una de las ventajas de los sistemas de dos componentes es la elevada flexibilidad en la formulación de estos catalizadores tanto así en el tipo de catalizador como en la cantidad.

Al tratarse de una mezcla de oligómeros (que contiene entre 2 y 7 monómeros), el CBT no tiene un punto de fusión definido, sino un rango de fusión que suele encontrarse entre los 120 °C y 160 °C [33]. Una vez polimerizado en pCBT ya muestra una temperatura de fusión superior a los 200 °C.

EL CBT es un poliéster muy sensible a la humedad antes del procesado. El agua adsorbida entorpece la polimerización ya que desactiva el catalizador impidiendo que la conversión sea completa. Se podrían producir reacciones de hidrólisis entre el pCBT y el agua dando lugar a una disminución del peso molecular final del pCBT y una fragilidad de material [43]. Por ello, es necesario mantener el contenido de humedad por debajo de las 200 ppm [32]. Con esta premisa, se requiere secar el CBT y posteriormente guardarlo en un desecador o almacenarlo bajo una atmósfera de nitrógeno antes de su uso. En el caso de que su uso sea industrial, sería necesario disponer de un sistema de secado “on line” que facilitará y agilizará el proceso. Después de la polimerización, el pCBT tiene las excelentes propiedades resistentes a la intemperie del PBT convencional, por lo que no es necesario un control exhaustivo posterior.

La posibilidad que ofrece el CBT de polimerizar como una resina termoestable generando grupos reactivos durante el proceso de transformación, le ha conferido la capacidad de desarrollar mezclas poliméricas termodinámicamente miscibles junto con otros polímeros, con los que existe una inmiscibilidad bajo condiciones normales de mezclado con el PBT. El mezclado con polivinilbutiral (PVB) [11] mostró evidencias de miscibilidad al aparecer una única temperatura de transición vítrea (T_g). También la evidencia de una única T_g indicó la miscibilidad de mezclas de CBT con estireno anhídrido maleico (SMI) [53, 54].

Otra de las más importantes propiedades del CBT en su estado oligomérico es su baja viscosidad en fundido, semejante a la del agua, con valores tan bajos como 17 centipoises (0,017 Pa.s) a 190 °C [57]. Gracias a ello, el CBT ha sido utilizado como aditivo de modificación de viscosidad en la mezcla de policarbonato con nanotubos de carbono y grafito expandido [55] y nanotubos de carbono funcionalizados (PC/MWCNT-COOH) [56], permitiendo mejorar la dispersión de los nanotubos así como las propiedades termoeléctricas de los nanocomposites.

Además, la baja viscosidad en fundido le confiere ventajas sobre otros polímeros termoplásticos en relación a la capacidad de impregnación de cargas (fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras naturales, etc) para el desarrollo composites y nanocomposites [57-60]. Es por tanto que el CBT posee la excelente combinación de propiedades de una resina termoestable, en relación a la facilidad de impregnación de las fibras, previa polimerización, junto con las ventajas de un polímero termoplástico relativas a su posibilidad de reciclado y postconformado una vez transformado en pCBT, el cual ya se considera un polímero de ingeniería y con una viscosidad semejante a un polímero termoplástico.

La posibilidad de desarrollar composites como los anteriormente descritos que ofrece el CBT ha potenciado su uso en el desarrollo de Fiber Metal Laminates (FML) donde capas alternas de metal y de composite (polímero reforzado con fibras) conforman una única estructura sólida gracias a una unión del tipo adhesivo que mantienen entre ambos, ofreciendo buena resistencia mecánica en tracción y compresión, resistencia a fatiga, resistencia al impacto y resistencia a la corrosión, con bajo peso [64, 65]. Aunque originariamente estos sistemas fueron desarrollados con matrices termoestables, los FML's termoplásticos ofrecen una serie de ventajas asociadas al proceso de fabricación, tales como tiempos de ciclo más cortos, ausencia de sustancias volátiles o facilidad de post-conformado. A lo que hay que sumar las ventajas funcionales como por ejemplo mayor tenacidad interlaminar, menor densidad, mayor facilidad para reparar y para reciclar [66, 71]. Uno de los inconvenientes del desarrollo de FML's termoplásticos es la elevada viscosidad de las matrices

termoplásticas que dificulta la impregnación de las fibras y que impide su desarrollo por las vías de fabricación de los FML's termoestables. Sin embargo, teniendo en cuenta las propiedades del CBT, donde se combinan en un único material las ventajas de las resinas termoestables como la baja viscosidad y las características de los polímeros termoplásticos, es entendible que el CBT se haya convertido en un material atractivo para este tipo de aplicación.

De la misma forma que se va a llevar a cabo en esta Tesis, en la que se pretende estudiar la unión de una matriz termoplástica y aluminio, existen en bibliografía algunos trabajos que analizan la unión del pCBT con este metal, aunque es necesario indicar que son bastante aislados y es una temática que no ha sido tratada ampliamente. Utilizando la premisa del desarrollo de FML's con CBT como matriz, el estudio realizado sobre la adhesión del termoplástico pCBT final con el aluminio que conforma el conjunto metal/composite, indicó que aquel sistema con una capa intermedia en base epoxi entre los sustratos mostraban mejor unión que el sistema sin epoxi [62]. Estudios preliminares ya indicaron que la unión adhesiva entre el aluminio y el CBT polimerizado "*in situ*" (pCBT) no es tan buena como lo inicialmente esperado, puesto que los FML's fabricados con esta vía mostraron deslaminaciones pocos días después de su fabricación, sin la presencia de ninguna carga externa. Se atribuyó este fenómeno al aire retenido en la interfase durante la infusión de la resina como consecuencia de la baja viscosidad en fundido del oligómero [72].

Por otro lado, si analizamos el PBT, existen en bibliografía pocas investigaciones llevadas a cabo sobre la capacidad de adhesión de este termoplástico al aluminio [10]. Se ha demostrado que a escala atómica, la unión más fuerte entre el PBT y el aluminio tiene lugar cuando el aluminio se encuentra orientado 180° con el oxígeno libre del grupo éster del monómero [61]. Sin embargo, conseguir estas condiciones a escala macroscópica ya se indica que es muy complicado y poco práctico. También existe un estudio que ha analizado la capacidad de unión del PBT al aluminio tras ser sometido el poliéster a un tratamiento de plasma [10]. Sin embargo, a pesar del tratamiento empleado para la mejora de la capacidad de adhesión, su unión se analizó con el empleo de adhesivos de epoxi y poliuretano que fueron introducidos entre los sustratos, por lo que es necesario indicar, que el estudio no contempla intrínsecamente la unión creada entre el poliéster y el metal.

2.2 POLIPROPILENO

2.2.1 Características generales

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico semicristalino, que se obtiene de la polimerización de su monómero, el propileno o propeno, el cual se obtiene del craqueo térmico o

catalítico del petróleo. Se encuentra dentro de los materiales termoplásticos de mayor consumo, por su bajo coste y versatilidad, habiendo experimentado un notable crecimiento debido a la aparición de nuevas generaciones de catalizadores Ziegler-Natta y de nuevos catalizadores metallocenos [73, 74]. La Figura 2.7 muestra la estructura química molecular del polipropileno [75].

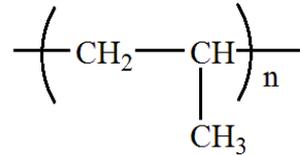


Figura 2.7. Estructura química del polipropileno [77].

El PP está constituido por una cadena lineal principal hidrocarbonada libre de insaturaciones de la que cuelgan grupos metilo (CH_3). Existen 3 tipos de PP en función de la disposición espacial de estos grupos: PP atáctico (Figura 2.8), PP sindiotáctico (Figura 2.9) y PP isotáctico (Figura 2.10).

En el PP atáctico, los grupos metilo se encuentran aleatoriamente distribuidos sin seguir un orden aparente, dando lugar a un polímero completamente amorfo. Es un polímero blando y pegajoso que debido a sus limitadas propiedades mecánicas apenas tiene aplicaciones comerciales [75].

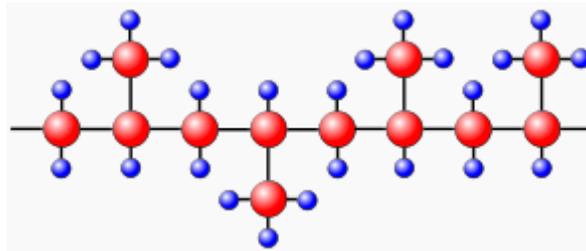


Figura 2.8. Estructura química del polipropileno atáctico [77].

En el PP sindiotáctico, los grupos metilo se colocan de manera alternada en ambos lados de la cadena. Debido a su peculiar estructura, es un material menos cristalino, menos rígido y más transparente y tenaz que el PP isotáctico [75].

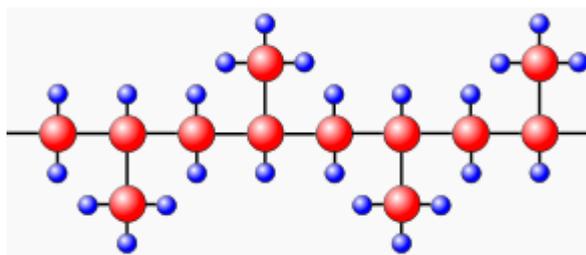


Figura 2.9. Estructura química del polipropileno sindiotáctico [77].

En el PP isotáctico todos los grupos metilo se encuentran en un mismo lado de la cadena principal. Se obtiene gracias a la presencia de catalizadores específicos en la polimerización, su índice de tacticidad varía entre el 85-95% y es el PP más utilizado. Tiene el punto de fusión más elevado de los tres (160-170 °C) y su distribución regular le confiere una cristalinidad que puede alcanzar el 80% [75].

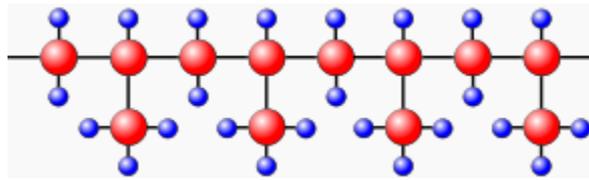


Figura 2.10. Estructura química del polipropileno isotáctico [77].

Los trabajos de Natta fueron decisivos para la relevancia industrial que hoy en día posee el polipropileno isotáctico [78, 79]. En 1954, Natta desarrolló, a partir de los catalizadores descritos por Ziegler en el año 1953, los catalizadores capaces de producir polipropilenos de elevado peso molecular, además de un alto control de la tacticidad. Ambos químicos fueron galardonados por sus descubrimientos con el premio Nobel de química en 1963.

2.2.2 Propiedades y aplicaciones del PP isotáctico

La aplicación final del PP viene fundamentalmente condicionada por su índice de fluidez y su isotacticidad, puesto que el comportamiento reológico y de cristalización son los factores que más afectan a las propiedades finales de esta poliolefina y ambos están condicionados, en mayor o menor medida, por la estereoregularidad, el peso molecular y la distribución, la presencia de aditivos, cargas y nucleantes o por su mezcla con otros polímeros.

El PP isotáctico presenta una excelente combinación de propiedades con bajo coste que hace que sea uno de los materiales poliméricos más atractivos y utilizados para aplicaciones industriales. Se trata de una poliolefina de baja densidad, fácil de procesar y con posibilidad de reciclaje, buena resistencia química y buenas propiedades mecánicas entre las que destaca su balance rigidez/impacto y dureza. En comparación con otras poliolefinas posee una temperatura de fusión mayor y una mejor resistencia al calor [80, 81]. Por lo tanto, a partir de ahora, todas las asignaciones realizadas sobre el PP serán referidas al PP isotáctico.

La estructura apolar del PP le confiere propiedades aislantes e insolubilidad a temperatura ambiente haciéndole resistente al ataque de ácidos y bases. Sin embargo, es vulnerable a agentes fuertemente

oxidantes [80]. La baja energía superficial de tan solo 29 mN/m, es responsable de una de las desventajas más destacadas de este termoplástico: la dificultad de formar uniones adhesivas con otros sustratos como consecuencia de la falta de grupos reactivos en la cadena. Tal y como se expondrá más adelante en este mismo Capítulo, se requiere de una modificación del polímero que favorezca su capacidad adhesiva y permita su unión con otros sustratos. Este proceso para la mejora de la adhesión se encuentra dirigido a la creación de grupos polares en la superficie del PP con el fin de aumentar el valor de la componente polar de la energía libre superficial y con ellos su valor total de energía libre, permitiendo mejorar las propiedades adhesivas del polímero [82, 83].

El PP puede ser procesado por técnicas convencionales de transformación como la inyección, extrusión, moldeo por soplado, calandrado o rotomoldeo que pueden dar lugar a piezas plásticas o fibras. Además permite el termoformado, conformado en frío, hilado, etc. Su versatilidad permite que sea utilizado en variedad de campos entre las que se encuentran el uso clínico, alimentario o juguetería por su no toxicidad o aplicaciones ingenieriles, automoción, gracias al equilibrio existente entre las propiedades mecánicas y bajo peso [76, 81].

2.2.3 Cristalinidad del PP isotáctico

El polipropileno isotáctico, generalmente se presenta en tres formas cristalinas conocidas como monoclinica ó α (Figura 2.11), trigonal ó β (Figura 2.12) y ortorrómbica ó γ (Figura 2.13), siendo las fases α y β las más comunes [75, 84]. Adicionalmente, se ha encontrado que existe una cuarta forma, que tan sólo presenta un orden bidimensional y por tanto no puede ser considerada como cristalina, sino como una forma intermedia entre el estado cristalino y el estado amorfo, y que es conocida como mesomórfica, esméctica o subenfriada (Figura 2.14) [85]. Factores termodinámicos y cinéticos gobiernan la aparición de una forma u otra y la estabilidad relativa de éstas depende de su energía libre.

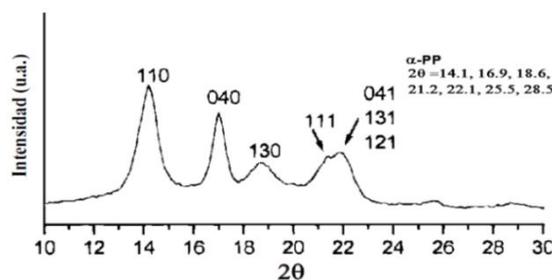


Figura 2.11. Espectro de difracción de rayos X del α -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico, así como los valores de 2θ [107].

La fase monoclinica α fue descubierta por Natta no es ni la más estable termodinámicamente ni la más favorecida cinéticamente, sin embargo, es la morfología que presenta el mejor compromiso entre criterios cinéticos y termodinámicos [78]. Por esta razón es el estado cristalino más común en los polipropilenos comerciales en las condiciones habituales de procesado.

La fase cristalina β fue descubierta por Keith y aparece de forma esporádica a muy altos subenfriamientos, por cristalización en gradiente o bajo cizalla y por la acción de determinados agentes nucleantes [86].

La presencia de estos aditivos inductores del polimorfismo trigonal en el polipropileno isotáctico reduce los tiempos de procesado desde el fundido e influye decisivamente sobre el conjunto de propiedades finales del material y sus aplicaciones. El tamaño esferulítico, la densidad, la transparencia y las propiedades mecánicas del polipropileno isotáctico son modificados mediante el control de la velocidad de cristalización desde el fundido, la cual está controlada por la etapa de nucleación. Esta etapa de nucleación puede ser acelerada por la adición de núcleos ajenos al propio fundido polimérico habiéndose descrito un cierto número de sustancias que inducen la nucleación del polimorfo β , tales como el ácido palmítico o el estearato de calcio [84-88], de manera que la relación entre las fracciones α y β depende del tipo y concentración de agente nucleante, su grado de dispersión y la historia térmica aplicada. De manera general, cuanto más pequeños son los cristales formados, mayor será la transparencia y menor la rigidez y la resistencia al calor.

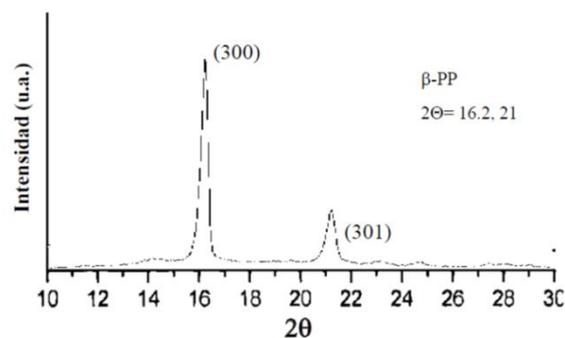


Figura 2.12. Espectro de difracción de rayos X del β -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico, así como los valores de 2θ [108].

La forma ortorrómbica y es la menos común y es muy difícil encontrarla de forma aislada en el PP. Se obtiene en materiales con bajo peso molecular, en condiciones de alta presión, a velocidades de cristalización lentas o en cadenas con defectos regulares.

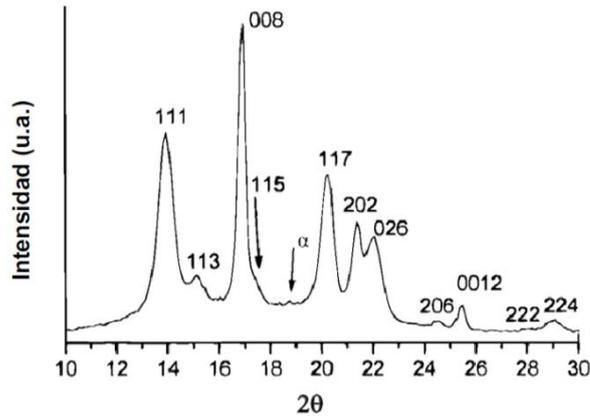


Figura 2.13. Espectro de difracción de rayos X del γ -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico, así como los valores de 2θ [107].

La forma mesomorfica representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y el cristalino y puede aparecer al someter al PP a enfriamientos muy acusados. Se encuentra por tanto favorecida en la fabricación de espesores muy finos, tales como los filmes. [89].

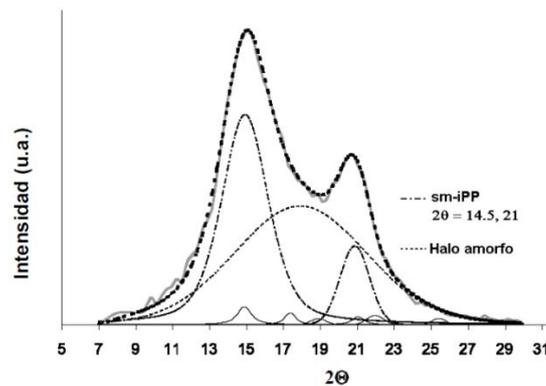


Figura 2.14. Espectro de difracción de rayos X del meso-PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico, así como los valores de 2θ [109].

2.3 CRISTALINIDAD EN POLÍMEROS

Las moléculas de ciertos polímeros tienen la habilidad de cristalizar. La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. La extensión de esta cristalización depende de su microestructura molecular. La principal característica de los polímeros cristalinos que los distingue de otros sólidos cristalinos es que son sólo semicristalinos, coexistiendo una fase cristalina y una fase amorfa. La cristalización es el proceso en el que una estructura ordenada se genera a partir de una fase desordenada, usualmente

un fundido o una disolución. Cuando la temperatura de un polímero en estado fundido se reduce hasta la temperatura de fusión, existe una tendencia por parte de las cadenas enmarañadas del fundido a alinearse y formar regiones ordenadas llamadas núcleos, en el proceso conocido como nucleación. El segundo paso en el proceso de cristalización es el crecimiento, donde el núcleo del cristal crece por la adición de nuevas cadenas.

La ordenación molecular desde el estado fundido en polímeros tiene lugar a través de la formación de estructuras de cadenas plegadas, denominadas lamelas que a menudo se agregan formando una superestructura denominada esferulita, que puede tener un tamaño del orden de las micras hasta los milímetros en algunos casos. Éstas pueden ser vistas como agregados esféricos de lamelas que se originan a partir de un centro común y crecen en forma radial. El crecimiento de las esferulitas se detiene cuando entran en contacto con esferulitas adyacentes.

El proceso de nucleación puede ser clasificado como homogéneo o heterogéneo. La nucleación homogénea ocurre como resultado de fluctuaciones aleatorias de la ordenación de la fase subenfriada. Aunque este proceso ha sido analizado en detalle desde un punto de vista teórico, se cree que en la mayoría de casos de cristalización a partir del estado fundido, la nucleación tiene lugar de modo heterogéneo, inducida por sustancias extrañas tales como partículas, impurezas o aditivos. Estos agentes nucleantes extraños reducen la barrera de energía libre necesaria para la formación de una nueva fase.

El número de núcleos formado depende, manteniendo otros factores constantes, de la temperatura de cristalización. A bajos subenfriamientos, la nucleación tiende a ser esporádica y durante la cristalización del fundido se forma un número relativamente pequeño de esferulitas grandes. Por otro lado, cuando se incrementa el grado de subenfriamiento, se forman muchos más núcleos y se obtiene un gran número de esferulitas pequeñas.

La cristalinidad se define como la fracción en peso de la fase cristalina presente, siendo el índice representado como ω_c en la ecuación 2.2.

$$\omega_c = \frac{W_c}{W} \quad [2.2]$$

Donde W_c el peso de fase cristalina y W el peso total de la muestra.

El índice de cristalinidad oscila entre 0,4 y 0,95 (para polímeros muy cristalizados) y es una magnitud relativa cuya medida puede efectuarse por densimetría, técnicas espectroscópicas o análisis térmico, siendo esta última la más habitual.

Los factores que principalmente afectan a la cristalinidad son aquellos que influyen en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Así el grado de cristalinidad de un polímero se encuentra afectado principalmente por la flexibilidad y la polaridad de las moléculas y por la regularidad tanto química como estructural de las mismas.

La flexibilidad es necesaria para favorecer la movilidad de las cadenas y permitir su colocación en lugares concretos durante el proceso de cristalización. Sin embargo, no todos los polímeros flexibles tienen la capacidad de cristalizar, puesto que la excesiva flexibilidad puede suponer un inconveniente para que las cadenas puedan incluso empaquetarse o puedan mantener el empaquetamiento cristalino. Por otra parte, la regularidad o tacticidad y su linealidad, son responsables de proporcionar elevados grados de cristalinidad debido a que favorecen la aproximación y empaquetamiento de las cadenas. Esta es la razón por la que los estereoisómeros atácticos del PP son difíciles de cristalizar, mientras que los sindiotácticos e isotácticos cristalizan más fácilmente. El tamaño de estos grupos laterales también influye en el grado de cristalinidad del polímero final porque los grupos voluminosos además de aportar una gran distorsión a la cadena pueden generar una pérdida de libertad en su movimiento. Sin embargo, la existencia de fuerzas intermoleculares entre las cadenas, favorecidas por la presencia de grupos polares, puede incrementar su capacidad cristalina ya que la atracción entre cadenas tiene a colocarlas ordenadamente y mantenerlas firmemente al cristal.

En último lugar, es importante tener en cuenta que como el proceso de cristalización es bastante lento, ya que la libertad de movimientos de las largas cadenas del polímero no es total, el grado de cristalización aumentará al disminuir la velocidad de enfriamiento del polímero, o manteniendo a éste un cierto tiempo en el rango de temperaturas donde la velocidad de cristalización es mayor. Muchos son los estudios que se han llevado a cabo sobre la cristalización del PP, bajo diferentes condiciones de procesado o aditivos añadidos a la formulación [85-87, 110-114], al igual que las mezclas de PP y PP-g-AM [115-118].

2.4 MEZCLAS POLIMÉRICAS

2.4.1 Características generales de las mezclas poliméricas

El estudio y las aplicaciones de las mezclas poliméricas representan uno de los campos con más desarrollo de las últimas décadas. Aproximadamente un tercio de los polímeros comercializados en el mundo son mezclas [129]. El mezclado de polímeros permite obtener materiales con una buena combinación de propiedades físicas y procesabilidad para un amplio rango de aplicaciones en el mercado, todo ello de una manera más sencilla y menos costosa que sintetizar nuevas estructuras macromoleculares [133-135]. Se ha demostrado que uno de los métodos más efectivos para llevar a cabo el mezclado de polímeros en estado fundido es la extrusión co-rotativa (co-rotating twin screw extruders) [129].

La miscibilidad de una mezcla, como se ha definido en la ecuación 2.1, viene determinada por la variación de energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG_m , definida en la ecuación 2.3.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [2.3]$$

Siendo ΔH_m la variación de la entalpía de la mezcla, ΔS_m la variación entrópica de la mezcla y T la temperatura absoluta.

En el caso de que la mezcla se produzca entre dos polímeros de alto peso molecular, la variación entrópica de la mezcla es muy pequeña y prácticamente despreciable. En este caso para conseguir un sistema termodinámicamente miscible con una variación de energía libre de Gibbs negativa, sería necesaria una variación también negativa de la entalpía de la mezcla, que correspondería con un proceso exotérmico. Esto es posible si existen interacciones intensas entre los componentes de la mezcla, las cuales pueden ser desde el tipo dador-aceptor, dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, ión dipolo o enlaces de tipo iónico.

Por ello, en las mezclas miscibles las interacciones específicas dentro del conjunto generan una homogeneidad a escala microscópica o escala molecular que tiene como consecuencia que los componentes pierdan parte de su identidad y que las propiedades de la mezcla se ajusten a un valor promedio que depende fundamentalmente de la composición. La estructura química, el peso molecular o las interacciones intermoleculares son las características de los componentes que también afectan a las propiedades finales de este tipo de mezclas. Mientras que este tipo de

sistemas miscibles son considerados de interés científico y práctico, no siempre son preferidas ni elegidas, debido a sus propiedades finales [4].

Por otro lado, existen polímeros que pueden mezclarse en determinadas ocasiones. El rango de composiciones en la que dos polímeros se separan en fases no es constante, sino que puede cambiar con la temperatura. En función de los sistemas de los que se trate puede ocurrir que la miscibilidad aumente o disminuya tal y como expone la Figura 2.15. En la Figura 2.15A existe una temperatura de disolución crítica inferior (LCST) donde la parábola representa el límite entre las temperaturas y composiciones en las cuales existe una sola fase o separación de fases. Pero a veces ocurre lo contrario y el rango de inmiscibilidad disminuye a medida que decrece la temperatura, tal y como representa la Figura 2.15B, y donde el límite de solubilidad está representado por la temperatura de disolución crítica superior (UCST).

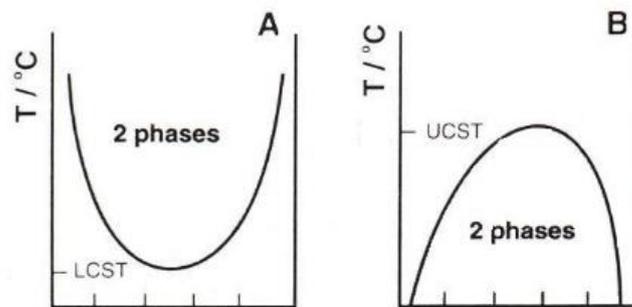


Figura 2.15. Curvas LCST (A) y UCST (B) que representa la temperatura en función de la composición de mezcla.

Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, la mayoría de polímeros no se mezclan ya que existen únicamente interacciones débiles de tipo Van del Waals entre las cadenas, que suelen dar lugar a sistemas inmiscibles donde la adhesión interfacial es muy pobre, lo que provoca separación de fases y una morfología inestable [113, 119, 122, 132]. En este tipo de mezclas, cada uno de los polímeros mantiene sus propiedades dentro de cada fase para formar un conjunto nuevo. Existen ocasiones en las que se realizan modificaciones en la interfase que permiten su conversión a un producto polimérico útil y es en muchos casos que estos sistemas bifásicos se buscan para obtener unas características específicas imposibles de alcanzar con una única fase [4, 133].

Mientras que el mezclado de polímeros miscibles ha atraído la atención debido a sus implicaciones termodinámicas y su relevancia comercial, el mezclado de distintas fases ha jugado un importante rol en la tecnología de polímeros. Mejoras en propiedades como la resistencia a impacto, propiedades

reológicas, resistencia a rotura o adhesión entre otras, pueden ser resultado de una combinación específica de polímeros inmiscibles [4].

2.4.2 Morfología de las mezclas poliméricas

La morfología de las fases que componen una mezcla se encuentra afectado por diversos factores, tales como la naturaleza de sus componentes y su proporción en la mezcla, las condiciones de mezclado, la tensión interfacial o la adhesión entre fases. En función de todos estos aspectos, las mezclas inmiscibles suelen presentar dos tipos de morfologías atendiendo a las características especiales de las fases presentes: morfología dispersa y morfología co-continua. Propiedades físicas entre las que se pueden mencionar la tenacidad, fluidez o transparencia, se encuentran muy influenciadas por el tipo de morfología que adquieren las mezclas inmiscibles [136]. Generalmente, una de las mejores maneras de visualizar la morfología de una mezcla es mediante la microscopía, bien electrónica de barrido o de transmisión, puesto que es una técnica que permite analizar la distribución de los componentes [137-142].

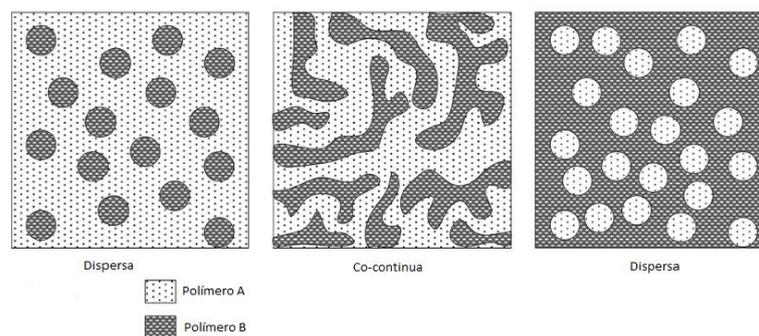


Figura 2.16. Morfología de una mezcla inmiscible en función de su composición.

Tal y como ilustra la Figura 2.16, cuando se dispone de una mezcla inmiscible con dos polímeros A y B y el polímero A se encuentra en mayor proporción que el polímero B, el polímero B tenderá a separarse en pequeños agregados esféricos formando una fase dispersa en una matriz rica en el componente A. Si se añade más cantidad de polímero B a la mezcla inmiscible, las esferas irán creciendo y uniéndose entre sí formando una fase continua. Cuando los dominios de A y de B coexisten con esta morfología, se dice que las fases del polímero A y polímero B son co-continuas. Esta microestructura resultante permite que ambas fases compartan la capacidad de carga del material, haciendo que la transferencia de esfuerzos entre las fases sea más eficiente a la presentada en morfologías de matriz continua/fase dispersa. Siendo la estructura de partida una morfología de gotas casi esféricas, el aumento de su concentración permite que el número de partículas incremente y la probabilidad de colisión sea mayor, comenzando la coalescencia y la progresiva

interconexión de gotas hasta el punto en que la distinción entre la fase dispersa y la matriz se desvanece y la morfología del sistema pasa a ser co-continua [130]. Si se sigue agregando más polímero B, llegará un momento en el polímero A se reducirá a unas esferas aisladas dentro de una fase continua. En este momento el componente mayoritario o matriz es el polímero B, manteniendo una fase dispersa que en este caso lo constituye la fase A.

El efecto de coalescencia responsable de la conexión de gotas depende de la movilidad molecular, es decir, de los movimientos brownianos de los componentes que se encuentran muy influenciados por la viscosidad del sistema. La coalescencia tiene lugar cuando dos gotas colisionan y la probabilidad de que esto ocurra aumenta cuanto mayor es el contenido de fase dispersa en la matriz.

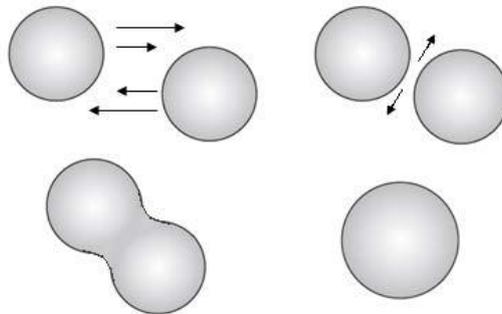


Figura 2.17. Representación esquemática del proceso de coalescencia.

Son necesarios varios pasos para que la coalescencia tenga lugar. El primer paso es la aproximación entre gotas que es producida por los movimientos entre moléculas y es muy dependiente del contenido de la fase dispersa. Posteriormente es necesario que las gotas colisionen e interactúen durante un tiempo finito, mayor cuanto mayor es el diámetro de la gota, durante el cual tiene lugar a la rotura de la película de la matriz que se sitúa entre ellas y tras el que se produce la coalescencia de ambas gotas en una de mayor tamaño (Figura 2.17) [126, 127].

El rango de concentración donde la estructura matriz/fase dispersa se convierte en co-continua y viceversa, es conocida como región de inversión de fase. Es importante tener en cuenta que, tal y como se ha comentado al inicio del apartado, esta región de inversión de fase no depende únicamente de la fracción volumétrica de los componentes de la mezcla, ni se presenta para todos los casos con concentraciones simétricas (50/50). Existen trabajos que indican que puede existir la morfología co-continua para un amplio rango de fracciones volumétricas [130] y que dicho intervalo co-continuo se encuentra afectado por la tensión interfacial de la mezcla [143, 144, 148], las condiciones de procesado [143, 146-148] y las características reológicas [143].

Centrando el estudio en la microreología, ésta permite analizar los fenómenos que sufre la fase dispersa (deformación y rotura), cuando el sistema inmiscible es sometido a un esfuerzo mecánico durante el proceso de mezclado.

Los primeros estudios realizados sobre el tema, fueron llevados a cabo por Taylor y son considerados por muchos autores posteriores como la fundamentación de sus investigaciones. No obstante, existe una dicotomía entre la información disponible y las necesidades que tiene la ingeniería en mezclas de polímeros, ya que para entender la deformación de una gota de polímero suspendida en otro polímero, ambos en estado fundido, es necesario recurrir a la teoría que se encuentra basada en la microreología de emulsiones diluidas de fluidos newtonianos [135]. En estos casos no se tiene en cuenta la naturaleza viscoelástica de los polímeros ni los fenómenos de coalescencia entre las gotas de la fase dispersa.

Los polímeros son líquidos viscoelásticos bajo condiciones normales y se espera que debido a la influencia de su elasticidad, se comporten de diferente manera que los sistemas newtonianos. La mayor parte de los datos experimentales sobre mezclas binarias, sugieren que la elasticidad de la gota tiende a estabilizar su forma cuando se compara con las gotas newtonianas, mientras que la elasticidad de la matriz tiene un efecto opuesto. Estos resultados se apoyan en las consideraciones teóricas que indican que la elasticidad de la fase dispersa tiende a aumentar la tensión interfacial dinámica (bajo condiciones de flujo dinámico), haciendo que las gotas sean más difíciles de deformar. Por el contrario, la elasticidad del fluido de la matriz, produce un esfuerzo extensional (en dirección al flujo) en uno de los extremos de la gota, conduciendo a la deformación o estiramiento de la misma [121-125].

Prosiguiendo con la teoría de la microreología expuesta por Taylor, éste determinó que una gota Newtoniana con viscosidad μ_d , dispersa en una matriz Newtoniana con viscosidad μ_m , es inicialmente deformada en una elipse con un ángulo de 45° con respecto a la dirección del esfuerzo de cizalladura [153]. El incremento de la deformación como consecuencia de la cizalla, provoca una elongación de la gota, la cual finalmente se rompe en pequeñas gotas como consecuencia de la tensión interfacial existente. Este proceso tiene lugar hasta alcanzar el diámetro de gota crítico, con el que se alcanza el equilibrio. Existen dos factores opuestos que controlan este mecanismo: los esfuerzos viscosos o hidrodinámicos que tienden a elongar las gotas y los esfuerzos interfaciales que tienden a mantener las gotas en forma esférica manteniendo su menor energía.

La relación de fuerzas resultante de este balance de esfuerzos, se conoce como el número de capilaridad, el cual es adimensional (ecuación 2.4).

$$C_a = \frac{\mu_m \dot{G} R}{\gamma} \quad [2.4]$$

Siendo γ la tensión interfacial entre ambas fases, μ_m la viscosidad de la fase matriz, \dot{G} la velocidad de cizalla, R el radio de esfera de la fase dispersa, (μ_m y \dot{G}) las fuerzas hidrodinámicas o viscosas de deformación y (γ y R) las fuerzas interfaciales de restauración.

La ecuación 2.4. indica que cuanto mayores sean las fuerzas interfaciales con respecto a las hidrodinámicas o viscosas, y menor el tamaño de las partículas de la fase dispersa, más difícil será la deformación de la gota [123].

Taylor también propuso una relación empírica entre el número capilar y su dependencia con el ratio de viscosidades p de una fase dispersada (gota) en un medio continuo, en la que se modela el tamaño de la gota para sistemas diluidos, sin tener en cuenta el proceso de coalescencia.

Siendo:

$$p = \frac{\mu_d}{\mu_m} \quad [2.5]$$

Entonces:

$$d_{Taylor} = \frac{4\gamma(p+1)}{\dot{G} \mu_m (\frac{19}{4}p+4)} \quad p < 2,5 \quad [2.6]$$

Siendo μ_d la viscosidad de la fase dispersa y μ_m la viscosidad de la fase dispersante.

Grace [156] también realizó estudios sobre la deformación y la rotura de las gotas en flujos elongacionales y de cizalladura, indicando que la relación de viscosidades p también podía indicar, tal y como se expone más adelante, la facilidad con lo que la fase dispersa puede ser deformada.

La relación entre los dos números adimensionales anteriormente definidos (capilaridad " C_a " y relación de viscosidades " p "), se representa en la Figura 2.18 conocida como curva de Grace, en donde se expone el número de capilaridad crítico para el flujo de cizalladura y el flujo elongacional.

Se observa que la deformación de la gota se encuentra favorecida con el aumento del número de capilaridad o con la disminución de la relación de viscosidades.

Gotas con un número capilar por debajo del valor crítico (Ca_{crit}) desarrollan una forma elipsoidal estable. Sin embargo, con números capilares mayores a sus valores críticos, se espera que las gotas deformadas sufran un proceso de dispersión o ruptura. Esta rotura se genera a través de dos mecanismos: ruptura simple de una gota deformada en otras de menor tamaño cuando $Ca > Ca_{crit}$, y ruptura de Rayleigh de una fibra larga en un gran número de gotas, cuando $Ca \gg Ca_{crit}$. Esto sucede debido al hecho de que el radio de la fibra disminuye a medida que se extiende, volviéndose la tensión interfacial un factor determinante. En ese momento se tiende a minimizar el área entre las dos fases, que da lugar a la ruptura.

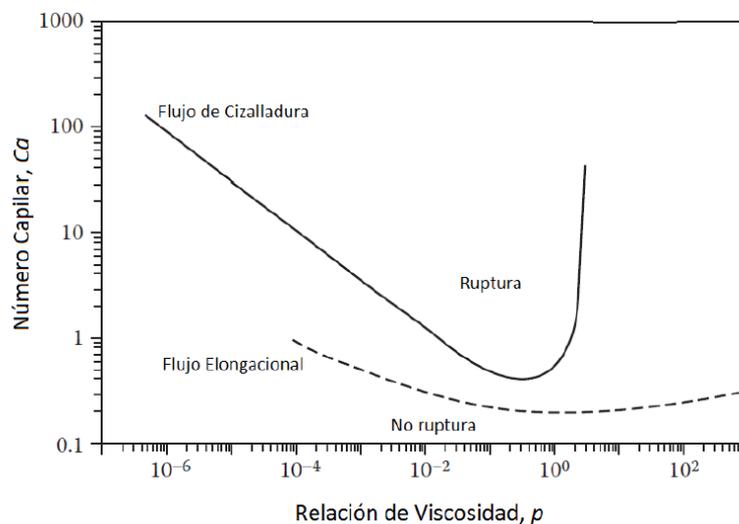


Figura 2.18. Representación de la curva master de deformación de la fase dispersa en función del número capilar y la relación de viscosidad. Ajuste de la curva de Grace [156].

Taylor y Grace demostraron que el flujo elongacional es más efectivo a la hora de ocasionar la ruptura de las gotas, incluso cuando la relación de viscosidad no es favorable. Por ejemplo, a relaciones de viscosidad $p \geq 4$ ó 5 , la ruptura de las gotas solo es posible cuando los flujos de cizalladura y de elongación se combinan, lo que no sucede cuando se tienen flujos de cizalladura puros. No obstante, cuando el valor de $p = 6$, ninguna rotura es posible bajo ningún tipo de flujo, debido a la alta viscosidad de la fase dispersa.

En la Figura 2.19. se encuentran ilustradas las condiciones de deformación posibles cuando la mezcla es sometida a un esfuerzo de cizalladura. Se observa que para valores de p mucho menores que $0,1$, es decir, cuando la viscosidad de la matriz es mucho mayor que la viscosidad de la fase dispersa, las

partículas de esta última fase adoptan un formato sigmoidal puntiagudo (forma de S), con la liberación de pequeñas gotas en los extremos. Por otro lado, cuando las viscosidades de los componentes son semejantes, $p \approx 1$, la parte central de la gota ya deformada, sufre un proceso gradual de estricción hasta que ocurre la ruptura en otras dos “gotas hijas”, con pequeñas gotas satélites entre ellas. Si p alcanza un valor aproximado de 0,7, la gota se deforma fácilmente en una larga fibra cilíndrica, hasta alcanzar un esfuerzo crítico que causa su rotura por medio de las distorsiones sinusoidales de Rayleigh. Finalmente, cuando la relación de viscosidad es mayor a 1, la deformación y rotura de las gotas se hace más difícil dando lugar a dispersiones más gruesas.

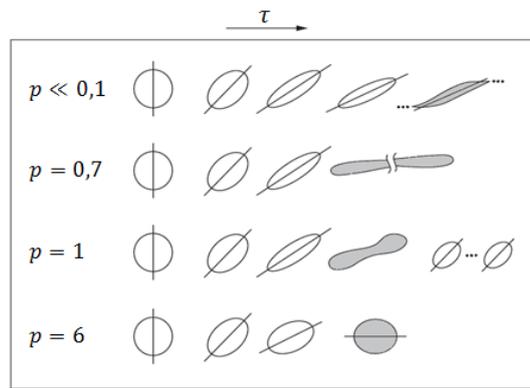


Figura 2.19. Estados de deformación de la gota en medio Newtoniano bajo la influencia de flujos de cizalladura con respecto a la relación de viscosidades [157].

Por su parte Wu [154], desarrolló un modelo matemático en base a datos experimentales recogidos de mezclas de poliamida (PA) y polietilentereftalato (PET) con la adición de 15% de caucho etileno-polipropileno (EPR) como fase dispersa donde se representa el número de capilaridad con el ratio de viscosidad:

$$d_{Wu} = \frac{4\gamma\mu_r^{\pm 0,84}}{\dot{\gamma}\mu_m} \quad [2.7]$$

Donde el exponente positivo de 0,84 aplica a relaciones de viscosidad $p < 1$, y negativo para relaciones de viscosidad $p > 1$. Al igual que Wu, otros investigadores también han desarrollado modelos matemáticos en base a estudios experimentales de mezclado de polímeros, por ejemplo Serpe [155].

La morfología de mezclas inmiscibles depende por tanto de tantos factores que cada conjunto polimérico dispondrá de una distribución única que dependerá de cada componente de la mezcla, de las características del conjunto así como de las condiciones en las que ha sido preparada.

2.4.3 Compatibilización: Agentes interfaciales para mezclas poliméricas

La tensión interfacial es el exceso de energía libre causada por la existencia de una interfase surgida a partir de un desequilibrio de las fuerzas moleculares. La tensión interfacial contribuye, junto con una alta viscosidad, a la dificultad inherente para dotar del deseado grado de dispersión a las mezclas y la inestabilidad del sistema puede dar lugar a la separación masiva o estratificación durante el procesado o el uso. La pobre adhesión entre fases conduce también a la débil conducta mecánica y a la fragilidad observada frecuentemente en este tipo de mezclas.

Generalmente, tal y como se ha comentado en apartados anteriores, los polímeros químicamente diferentes son inmiscibles y su conversión a un producto polimérico con propiedades deseadas requiere normalmente de modificaciones en la interfase. La compatibilización es el proceso de modificación de las propiedades interfaciales, para lo cual uno de los métodos es hacer uso de un componente extra denominado compatibilizante.

El compatibilizante migra a la interfase y disminuye su energía libre reduciendo el tamaño de las partículas ya que posee segmentos capaces de promover interacciones moleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, interacciones dipolo-dipolo, interacciones iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla [119-122, 129, 177]. Esto resulta de interés para las propiedades mecánicas puesto que cuanto menor sea el tamaño de la fase dispersa, mayor será el área interfacial favoreciendo la transferencia de energía de una fase a otra. Se utilizan como compatibilizantes generalmente copolímeros de bloque o injerto.

Los copolímeros de bloque son macromoléculas compuestas por diferentes unidades repetitivas, donde los monómeros del mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, pudiendo ser ideado como dos homopolímeros que se encuentran unidos por sus extremos.

Los polímeros injertados consisten en un polímero no-polar, prácticamente incompatible con otros polímeros, al que se le han introducido grupos funcionales en las cadenas del mismo que permiten lograr una mayor interacción y compatibilidad de éste con otros componentes.

Es necesaria una adecuada selección del compatibilizante de tal forma que pueda colocarse en la interfase favoreciendo la adhesión entre ambos polímeros. Aunque el estado ideal se correspondería con aquel compatibilizante que sus diferentes segmentos sean químicamente idénticos a sus respectivas fases, sí es condición indispensable que uno de los brazos del bloque o injerto sea miscible o compatible con una de las fases.

No es fácil encontrar copolímeros específicos para la compatibilización de una mezcla concreta puesto que o no se encuentran disponibles comercialmente o son muy caros. Por ello, una opción ampliamente desarrollada es llevar a cabo la funcionalización de los polímeros introduciendo los monómeros polares deseados en las cadenas mediante reacciones de injerto. Las reacciones de injerto se realizan generando primero sitios activos (radicales) en las cadenas de forma que éstos sirvan de punto para injertar el monómero deseado. Mediante este tipo de reacción, el monómero injertado queda unido mediante enlace covalente. Se han utilizado diferentes monómeros reactivos como el ácido acrílico [158-162], glicil metacrilato [163-166], ésteres de ácido maleico [168,169], ácido itacónico [167] o su derivado dimetil itaconato [168], ácido esteárico [170], isocianato [171] o silanos [172-174] entre otros, para la funcionalización del PP.

El anhídrido maleico es el monómero reactivo más ampliamente utilizado para la funcionalización de las poliolefinas en aplicaciones comerciales, debido a la alta reactividad de su grupo anhídrido, a su buena combinación de bajo precio y procesabilidad [159, 175]. Este copolímero se utiliza además de como compatibilizante en mezclas inmiscibles de polímeros [131, 132, 177-179], como promotor de adhesión en sustratos de distinta naturaleza (orgánica-inorgánica) tales como composites con distintos tipos de refuerzos [180-192] o sistemas polímero-metal [1, 193].

Durante la reacción de funcionalización del PP con anhídrido maleico, los monómeros son introducidos en las cadenas de polímero formando una estructura molecular como la que muestra la Figura 2.20.

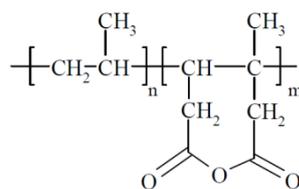


Figura 2.20. Estructura química del copolímero de injerto de PP con anhídrido maleico.

La funcionalización del PP con anhídrido maleico puede alcanzarse satisfactoriamente mediante distintos procedimientos que son llevados a cabo en estado de disolución, en estado fundido o en estado sólido.

En el estado de disolución el polímero se disuelve a elevada temperatura y el monómero se añade junto con el iniciador. El PP injertado se obtiene por precipitación. Es un proceso extremadamente caro y complejo que lo hace impracticable a gran escala.

En el proceso fundido, denominado extrusión reactiva, el PP y el injerto son mezclados junto con el iniciador a elevada temperatura, siendo el método más utilizado industrialmente. Sin embargo, la retirada del reactivo sin injertar y el iniciador son todavía un inconveniente en este proceso.

En el procesado sólido, se mezcla el PP en forma de polvo y el monómero de maleico junto con una elevada concentración de iniciador y en compañía de un agente de mojado. La reacción se lleva a cabo generalmente en un reactor a una temperatura entre 100 y 150 °C, gracias a la cual el maleico se injerta en la superficie del polvo de la poliolefina y donde la homogeneidad del injerto se encontrará muy influenciada por el tamaño del polvo de PP [198].

Debido a la reacción de escisión que tiene lugar para llevar a cabo el injerto, el producto obtenido suele tener menor peso molecular que el polímero base. Es por ello que la adición de este tipo de copolímero puede traer consigo una disminución de las propiedades mecánicas de producto final como consecuencia de la reducción del peso molecular del sistema. Además, las capacidades del compatibilizante son muy dependientes del peso molecular y de la cantidad de anhídrido injertado en la molécula. Es necesario, por tanto, encontrar una composición óptima que favorezca el propósito deseado sin detrimento de las propiedades mecánicas del conjunto. Existen estudios que indican que una mayor cantidad de PP-g-AM utilizado como compatibilizante o promotor de adhesión no es indicativo de una mayor eficacia de sus propiedades, existiendo un porcentaje crítico a partir del cual los efectos se ven minimizados, tanto en el desarrollo de composites con un máximo de resistencia observado para el 10%wt. de compatibilizante añadido [182], como en la adhesión al aluminio con un 20%wt. PP-g-AM para el valor máximo de resistencia a la adhesión [1]. De manera concreta y debido a la semejanza química entre el pCBT y polietilentereftalato PET, es necesario resaltar también el trabajo llevado a cabo por Yoon en el cual se analizaron las mezclas PET con PP-g-AM. En dicho estudio se observó una clara mejora de la dispersión de la fase de PET con la presencia de PP-g-AM, así como evidencias de la interacción de los grupos éster del PET con los grupos carboxilo del anhídrido maleico a través de un análisis dinámico-mecánico [194].

2.5 LAMINADOS POLÍMERO-METAL. LA UNIÓN ADHESIVA.

2.5.1 Consideraciones generales

En la pasada década, se ha llevado a cabo un amplio estudio para el desarrollo de materiales híbridos como los denominados laminados polímero-metal, que han sido utilizados para multitud de aplicaciones en electrónica, automoción o industria aeroespacial entre otros, gracias a la combinación única de propiedades que se alcanzan con la unión de dos materiales tan dispares. De

esta forma se consigue una reducción muy significativa del peso del conjunto, sin sacrificar propiedades como la resistencia o rigidez y se mejoran propiedades como la resistencia a impacto, aislamiento térmico o protección contra la corrosión, entre otras.

Dentro de las estructuras híbridas, también es necesario citar los FML's o Fiber Metal Laminates que son sistemas formados por finas capas de metal entre las que se intercalan composites con refuerzo de fibra. Ya se ha mencionado dentro del apartado de aplicaciones del CBT, que uno de sus potenciales usos puede encontrarse en el desarrollo de este tipo de estructuras híbridas donde el CBT actúe como matriz de las fibras que forman el composite.

Históricamente, los composites o polímeros reforzados con fibra fueron inicialmente utilizados para aplicaciones militares en la industria aeronáutica durante la Segunda Guerra Mundial siendo su principal punto de interés la reducción de peso que les permitían competir con aleaciones metálicas en aplicaciones donde este factor se convertía en esencial, ya que los composites ofrecen un elevado cociente resistencia y rigidez frente a peso. En los años cincuenta, ya se empleaban en la industria aeronáutica estos composites de fibra reforzados y aleaciones de aluminio avanzadas que permitían mejorar la efectividad de la estructura, reduciendo el peso y con ello el consumo y emisiones contaminantes. Sin embargo, ambos materiales mostraban desventajas significativas como la baja resistencia a fatiga del aluminio o la baja resistencia al impacto de los composites. Debido a este hecho, fue a finales de los años setenta cuando surgió la idea de utilizar ambos materiales para formar un único compuesto híbrido con el fin de solventar las desventajas de ellos por separado.

Fue en el año 1978, en la Facultad de Ingeniería Aeroespacial en la Universidad de Tecnología de Delft, cuando investigando sobre la posibilidad de aumentar la resistencia a fatiga de las aleaciones de aluminio, se desarrolló el primer FML o Fiber Metal Laminate denominado ARALL y constituido por fibras de aramida en matriz epoxídica intercaladas entre placas de aluminio. A partir de este momento, se comenzaron a estudiar y desarrollar otros tipos de FML con matriz termoestable, tales como el CARALL, que consiste en aluminio reforzado con fibra de carbono en matriz epoxi, aunque recientes investigaciones han demostrado que en este material se producen fallos durante el test de fatiga en simulaciones de vuelo a elevados niveles de tensión. Debido a los problemas de corrosión galvánica que se producían entre las fibras y las láminas de aluminio se procedió a la búsqueda de otros productos que pudieran solventar este tipo inconvenientes. Fue en 1990 cuando realizando intentos de mejorar el ARALL mediante el uso de fibras de mayor resistencia que las fibras de aramida, se desarrolló de manera satisfactoria el GLARE, un sistema de aluminio reforzado con fibra de vidrio en matriz epoxídica. Este producto comercial fue lanzado al mercado con el fin de sustituir

otros elementos estructurales de la industria aeronáutica ofreciendo buena resistencia mecánica, resistencia a fatiga, resistencia al impacto y resistencia a la corrosión con bajo peso.

Todos estos primeros FML's desarrollados estaban fabricados, por tanto, con matrices termoestables, las cuales aportan cierta fragilidad al material y requieren para su procesado de prolongados tiempos de curado con elevadas temperaturas y presiones que aumentan el ciclo de producción y disminuyen la productividad. Debido a ello y tras analizar estas desventajas, en las últimas décadas se están realizando importantes investigaciones relativas al uso de polímeros termoplásticos como matriz de las fibras que se intercalan entre las láminas de metal para formar los FML's. Estos FML's termoplásticos ofrecen una serie de ventajas asociadas al proceso de fabricación con tiempos de ciclo más cortos, ausencia de sustancias volátiles o facilidad de post-conformado y ventajas funcionales como mayor tenacidad interlaminar, menor densidad, mayor facilidad para reparar y para reciclar [2]. Sin embargo, los termoplásticos tienen una viscosidad en fundido muy elevada que dificulta el procesamiento mediante las vías empleadas para resinas termoestables.

Como es de esperar, uno de los puntos críticos en el desarrollo de este tipo de estructuras híbridas y de los laminados polímero-metal, es la adhesión entre las distintas capas que consolidan el conjunto. Entre los métodos tradicionales de unión entre materiales similares o dispares se incluyen la unión mecánica y la unión adhesiva.

La unión adhesiva posee cada vez mayor interés debido al aumento existente de demanda para unir componentes estructurales iguales y diferentes con bajo coste y sin la utilización de uniones mecánicas que puedan generar concentración de tensiones. Este método de unión es muy utilizado en la industria de alta tecnología como la aeronáutica, aeroespacial, electrónica y automoción, o en las industrias más tradicionales como la construcción, deportes, salud, envasado o aparatos quirúrgicos.

La adhesión es una interacción interatómica e intermolecular en la interfase de dos superficies. Para hacer la adhesión posible, es necesario generar una fuerza de adhesión intrínseca a lo largo de esta interfase. La magnitud y naturaleza de esas fuerzas es muy importante puesto que serán las responsables de la resistencia de la unión. La superficie de una fase suele diferir en comportamiento y en volumen de la fase en sí misma debido al rápido cambio estructural que se produce en los límites cercanos de ésta. Mientras que las fuerzas de una molécula de la zona interior se encuentran en equilibrio, las fuerzas que actúan sobre una molécula en la superficie no lo están. Como resultado

de este desequilibrio de fuerzas se produce un exceso de energía denominado energía libre superficial.

Las propiedades más importantes de un polímero a considerar a la hora llevar a cabo su unión a otro sustrato son: la distribución de los grupos funcionales en la superficie y de su masa molar y su carácter viscoelástico; junto con otros factores como la temperatura, la humedad, la rugosidad de las superficies, la energía libre superficial de los sustratos, el tiempo de contacto interfacial total y evidentemente la tecnología para llevar a cabo su unión.

Desde que la adhesión empezó a ser utilizada en la industria de la automoción y en la aeroespacial, es ampliamente aceptado que sus mecanismos son dependientes de las características de la superficie de los materiales que forman el conjunto y es especialmente en los últimos 30 años, cuando el conocimiento de los mecanismos de adhesión ha crecido significativamente. No existe una aproximación global y simple o teoría que describa todos los fenómenos de adhesión o mecanismos en detalle, sino diferentes modelos que justifican cada caso particular. En la mayoría de los casos ninguna de ellas sería capaz de explicar plenamente el modelo de adhesión, siendo necesario la combinación de varias de ellas. Este hecho se debe a que la adhesión es un fenómeno físico-químico complejo puesto que implica un conocimiento multidisciplinar del polímero y de la química de superficies, de la mecánica de la fractura, mecánica de los materiales, reología y otros aspectos. Es por lo tanto, el objetivo final de dicha materia el identificar un simple mecanismo que pueda explicar el fenómeno de adhesión en toda su magnitud y complejidad.

Existen seis mecanismos principales, modelos o teorías que podrían explicar el fenómeno de unión adhesiva entre dos sustratos. Estas teorías son: el modelo de enclavamiento mecánico, la teoría de difusión e interdifusión, la teoría electrónica o electrostática, la teoría de la capa límite débil, la teoría de la unión química y la teoría de la adsorción o termodinámica [203, 216, 217].

2.5.2 Modelo de enclavamiento mecánico

Este modelo es uno de los primeros modelos de la teoría de la adhesión que fue introducido por MacBain en 1925 [218] y propone que la principal fuente que proporciona la adhesión es la unión mecánica donde el polímero entra en los poros y rugosidades de la superficie del sustrato tal y como muestra la Figura 2.21. La penetración del adhesivo en la orografía irregular superficial del sustrato debido al aumento del área superficial disponible, provoca que el contacto de ambos materiales sea considerablemente mayor que la superficie aparente existente. Es por ello, que la adhesión mecánica es dependiente de la rugosidad, de la porosidad de las distintas superficies y de las irregularidades de

ésta, siendo estos factores los más favorables para la adhesión, siempre y cuando la mojabilidad del adhesivo sobre el sustrato sea suficiente y su propiedad reológica característica sea la apropiada para penetrar en los poros en un tiempo razonable.

Sin embargo, este mecanismo no es un mecanismo a nivel molecular, sino que el modelo envuelve los anclajes mecánicos entre las irregularidades de la superficie del sustrato y del curado del adhesivo a nivel macroscópico.

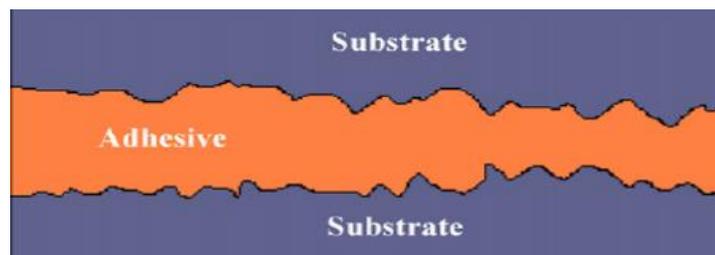


Figura 2.21. *Enclavamiento mecánico entre dos sustratos [3].*

A pesar de todo lo explicado anteriormente, el modelo de enclavamiento mecánico no puede ser considerado como una teoría de adhesión universal porque puede ocurrir que exista una buena adhesión entre sustratos con superficies perfectamente lisas, y además no puede ser eficazmente aplicado en situaciones donde los sustratos son impermeables al adhesivo y donde la superficie de los sustratos no es lo suficientemente rugosa.

2.5.3 Teoría de difusión o interdifusión

La teoría de la difusión propuesta por Voyutski explica la adhesión como un resultado de la interdifusión de las macromoléculas de dos materiales poliméricos a lo largo de su interfase (Figura 2.22) [219]. De acuerdo con la difusión, tanto el adhesivo como el sustrato deben ser polímeros miscibles y compatibles. Esta teoría plantea la adhesión como resultado de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, lo cual conlleva la creación de una zona de transición entre el adhesivo y el adherente que sustituye la noción de interfase pura sin espesor, por la noción de interfase espesa o densa. Para el caso intrínseco de adhesión polímero metal, la difusión a través de la interfase puede ocurrir cuando el metal es evaporado sobre el sustrato polimérico.

La longitud de las macromoléculas, la concentración y la temperatura tienen una influencia significativa en la movilidad de las macromoléculas y por tanto en el proceso de difusión y en el de la resistencia adhesiva. El modelo de adhesión por difusión no está planteado para la adhesión de sustratos poliméricos que son cristalinos o muy reticulados o si el contacto entre los dos polímeros se

lleva a cabo a una temperatura mucho menor que la temperatura de transición vítrea. La teoría es generalmente aplicable a uniones tales como gomas poliméricas, cuando las superficies son puestas en contacto con una cierta presión y a la soldadura termoplástica o con disolvente.

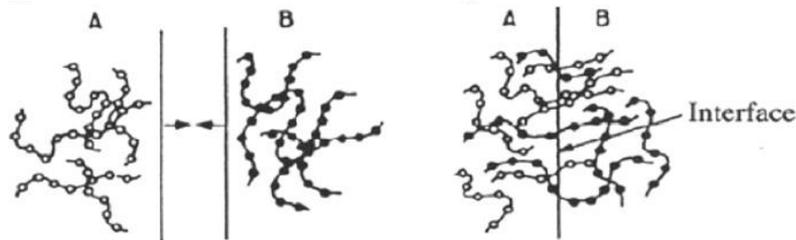


Figura 2.22. Teoría de la adhesión por difusión [3].

2.5.4 Teoría de atracción electrostática

La teoría de atracción electrostática, también llamada teoría de la doble capa eléctrica o electrónica, o teoría del condensador de placas paralelas, está basada en la compartición de electrones en la interface de dos materiales tal y como muestra la Figura 2.23.

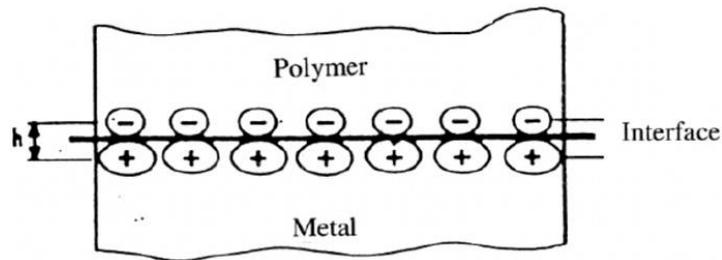


Figura 2.23. Doble capa eléctrica en una interfase polímero-metal [3].

Este modelo trata el sistema adhesivo-sustrato como a un condensador de placas planas paralelas donde las placas constituyen una doble capa eléctrica cuando dos materiales de distinta naturaleza se ponen en contacto. Este modelo es únicamente aplicable en el caso de materiales incompatibles como son los poliméricos y los sustratos metálicos. Se crean fuerzas de atracción entre los dos sustratos cuando una superficie se encuentra cargada positivamente y la otra negativamente dando lugar a interacciones ácido base y uniones iónicas. El hecho de que sean observadas descargas eléctricas cuando el adhesivo es arrancado del sustrato evidencia la existencia de estas fuerzas de atracción. La resistencia de la interface dependerá por tanto de la densidad de la carga aunque no tiene una contribución muy importante en la resistencia de la unión final del sistema.

2.5.5 Modelo de la capa límite débil

Este modelo sostiene que para que un adhesivo trabaje satisfactoriamente, la capa límite débil formada entre los sustratos debe ser eliminada. Esta capa débil está formada por poros, impurezas o reacciones entre los sustratos y el medio. Por ejemplo, en el caso de los metales con una capa de óxido no homogénea, el fallo tiene lugar en dicha capa, en cambio, este problema de la capa débil no existe en materiales como el aluminio donde el óxido constituye una capa coherente en el material. Para evitar esta rotura prematura es necesario recurrir a tratamientos preliminares que eliminen estas capas débiles, potenciales de producir el fallo.

Bikerman consideró siete casos de capas límites débiles (Figura 2.24), aunque este simple modelo fue criticado en el pasado, hoy en día se admite que muchos casos de adhesión pobre e incorrecta pueden ser debidos a la presencia de estas capas débiles interfaciales [220].

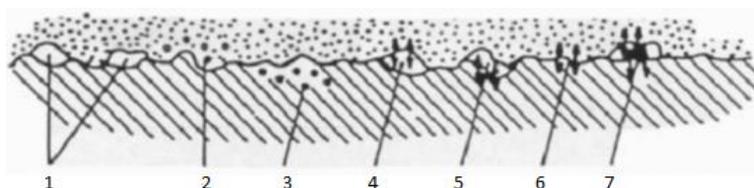


Figura 2.24. Modelo de la capa débil, 7 clases diferentes: 1) poros, 2) y 3) impurezas en la interfase, de 4) a 7) reacciones entre los sustratos y el medio [3].

2.5.6 Teoría de la unión química

Es la teoría más antigua de todas las anteriormente descritas y es el mecanismo que permite explicar la unión entre dos cuerpos en contacto. Esta teoría determina la existencia de fuerzas intermoleculares entre los sustratos, tales como, interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de Van der Waals o interacciones químicas (enlaces metálicos, iónicos y covalentes). La unión química dependerá de la reactividad de la superficie y de la compatibilidad de los grupos químicos de ambos cuerpos. Además, su resistencia dependerá del número y tipo de uniones creadas, y el fallo conllevará rotura de los enlaces formados.

2.5.7 Teoría de adsorción o teoría termodinámica

La teoría de adsorción introducida por Sharpe y Schonhorn es el modelo más aceptado [221]. La teoría de adsorción supone que los materiales se adhieren después de llevarse a cabo su contacto íntimo y gracias a las fuerzas interatómicas e intermoleculares que se establecen entre los átomos y moléculas de la superficie del adhesivo y del sustrato. Esta teoría incluye varios modelos que pueden

ser considerados como teorías en sí mismas: modelo de mojabilidad, reológico o de adhesión química.

Sin entrar en mayor detalle, esta teoría establece que para conseguir una unión satisfactoria es condición indispensable que el adhesivo sea capaz de formar un contacto íntimo con el sustrato para lo cual es necesario que moje su superficie y se encuentra soportada por el hecho de que el epoxi crea una buena unión con el acero porque es capaz de mojarlo, al contrario que las poliolefinas que al no mojar la superficie del metal, la formación de la unión adhesiva se encuentra limitada.

2.5.8 Ventajas y limitaciones de las uniones adhesivas

Tal y como se ha comentado en el comienzo del apartado 2.5, las uniones adhesivas tienen multitud de aplicaciones en diferentes campos entre los que destacan el campo de la electrónica, aeronáutica o de la automoción, al presentar multitud de ventajas frente a los anclajes mecánicos. Uno de los beneficios esenciales es que no distorsionan los componentes además de que se consiguen sistemas con mayor rigidez, puesto que se genera una unión continua por toda la superficie. Se evita la concentración de tensiones creada con la presencia de sistemas mecánicos, así como la diferencia de expansión térmica como consecuencia del uso de distintos materiales para el anclaje. Esta reducción de componentes puede traer consigo una reducción del coste convirtiéndola en una opción más económica. El buen diseño de la unión adhesiva facilita la absorción de la energía de choque, las buenas propiedades de amortiguamiento de vibraciones y el ruido. Además, hay que tener en cuenta que una unión adhesiva permite el sellado entre sustratos impidiendo la entrada de agentes corrosivos y/o humedad, ofreciendo la gran posibilidad de unir materiales de distinta naturaleza, incluso metales de diferentes propiedades electroquímicas que pudieran generar pares galvánicos, así como estructuras híbridas polímero-metal como la que acontece en este trabajo.

Sin embargo, también presentan ciertos inconvenientes como que las uniones adhesivas no pueden ser empleadas en condiciones de elevada temperatura donde los polímeros son sensibles. Además, las mejores uniones adhesivas se han conseguido con sistemas termoestables y es necesario indicar que estas resinas traen consigo el uso de disolventes que pueden provocar problemas medioambientales y de salud, requieren de largos tiempos de curado que ralentizan su manipulación y pueden ser difíciles de desmontar. Sin embargo, el uso de adhesivos de base termoplástica no traería consigo estas últimas desventajas mencionadas. No obstante, toda unión adhesiva requiere de una preparación previa de los sustratos que permita la obtención de unas superficies óptimas para ser unidas y que deben ser aplicados en función de los materiales y de la aplicación [201-206].

2.5.9 Preparación de los sustratos para la unión adhesiva

Ya se ha comentado que la unión adhesiva es un fenómeno de superficie donde la preparación de los sustratos es fundamental para la obtención de una unión óptima y duradera. Dentro de todos los tratamientos que pueden llevarse a cabo, el proceso de limpieza es esencial y prioritario. Gracias a él se elimina la capa débil de los adherentes y se obtiene una superficie libre de contaminantes, los cuales pudieran impedir el contacto íntimo entre los sustratos. Esta limpieza puede completarse con otros tipos de tratamientos mecánicos, químicos, electroquímicos, etc, que serán seleccionados en función de los sustratos a unir.

2.5.9.1 Preparación del sustrato metálico

El tratamiento superficial realizado a un metal permite modificar su superficie proporcionando diferentes características y favoreciendo la obtención de una superficie limpia, humedecible, rugosa y mecánica e hidrolíticamente estable.

Concretamente, en el caso del aluminio, al igual que en el resto de los metales, la limpieza es un paso imprescindible, puesto que la energía de su superficie es muy elevada y por ello es capaz de absorber aceites y otro tipo de contaminantes de la atmósfera que interfieren en la formación de uniones resistentes. Esta limpieza suele realizarse con disolventes orgánicos, los cuales no alteran el material ni física ni químicamente. Como procesos básicos de limpieza con disolventes se encuentran: el desengrasado mediante vapor, el desengrasado mediante vapor por ultrasonidos, la limpieza mediante líquidos con ultrasonidos o la limpieza por inmersión, o spray. Dentro de ellos, los ultrasonidos es el proceso más utilizado debido a la elevada calidad de limpieza obtenida, ya que puede exfoliar la superficie de manera satisfactoria. Este paso de limpieza puede ser suficiente en sí solo para tener una superficie preparada para la unión.

Sin embargo, si se considera necesario puede someterse al metal a otro tipo de tratamientos superficiales para mejorar la unión adhesiva, los cuales pueden agruparse en: tratamientos mecánicos, tratamientos químicos, tratamientos electroquímicos, tratamientos con agentes de acoplamiento o tratamientos de superficie seca [2].

El tratamiento mecánico es un tratamiento físico que permite aumentar la rugosidad del sustrato y la formación de una superficie compuesta por picos y valles. La capacidad adhesiva del metal se ve mejorada porque se genera un incremento de la superficie específica donde pueden llegar a crearse un mayor número de anclajes. Además permite la eliminación de la capa de óxido indeseada. Entre

ellos destaca el lijado, cepillado con alambre y granallado. Requiere de una limpieza con disolventes anterior como la ya descrita y el proceso puede terminar también en este punto.

En el tratamiento químico, se modifica la naturaleza de la superficie para mejorar su adhesividad y sus resultados son mejores que los obtenidos con los tratamientos mecánicos. Los tratamientos químicos más comunes están basados en el ataque mediante inmersión con disoluciones de ácido crómico-sulfúrico (CAE), dicromato de sodio y ácido sulfúrico (FPL) y ácido sulfo-férrico (P2) [2, 166, 193, 206]. Sin embargo, el cromo hexavalente Cr (VI) está viendo limitado su uso debido a su elevada toxicidad y como consecuencia de la legislación que desde 2006 ha impuesto sobre su uso la Unión Europea. Por ello, se están desarrollando cada vez más ataques sustitutivos en base titanio, circonio, cromo (III), molibdeno o sales de cerio entre otros, que han proporcionado buenos resultados de adhesión [166].

También existen tratamientos electroquímicos que permiten mejorar la unión en aquellos casos en los que pueden existir efectos de corrosión y para aquellas aplicaciones más exigentes. Dentro de estos tratamientos se encuentran la oxidación anódica en disoluciones de ácido crómico (CAA), ácido fosfórico (PAA) y con ácido sulfúrico (SAA). Estos tratamientos electroquímicos son mucho más eficaces que los tratamientos químicos anteriormente descritos, gracias a que la capa fina oxidada formada que dispone de una elevada micro-rugosidad y una alta resistencia a la hidratación [200, 205, 214].

Dentro de los agentes de acoplamiento empleados para el tratamiento de los metales, pueden destacarse los silanos debido al hecho de que actualmente se están convirtiendo en una alternativa interesante para sustituir el tratamiento con agentes químicos ricos en cromo (VI), que tal y como se ha comentado, son contaminantes y carcinógenos. El recubrimiento con productos basados en silanos permite la formación de enlaces covalentes estables entre el silano y el óxido del metal y la formación de una interfase que facilita la transferencia de esfuerzos [2, 201-210].

Finalmente como tratamientos alternativos a los anteriormente descritos, se encuentran los tratamientos de superficie seca, tales como el láser excímero texturizado, el tratamiento con plasma (frio o caliente) o la deposición de iones (IBED).

2.5.9.2 Preparación del sustrato polimérico

Una diferencia importante y relevante entre los metales y los plásticos, reside en su energía superficial. Los polímeros tienen una energía mucho más baja que los metales y por ello tienden a

crear uniones pobres si no son sometidos a un tratamiento previo. El proceso de limpieza superficial de los polímeros antes de su puesta en contacto con el correspondiente sustrato, es también muy importante y puede llevarse a cabo mediante la inmersión en una disolución que permita la eliminación de impurezas, seguida de una limpieza en agua y posterior secado. Dentro de los disolventes efectivos se incluyen la acetona, metanol o la metiletilcetona, dependiendo del tipo de polímero, siempre que no se vea afectado por él [200-202].

Después de la limpieza, considerada necesaria, existen diferentes métodos, bien superficiales o en masa, que permiten preparar la superficie con el fin de hacerla más adhesiva, eliminando capas débiles que impiden un buen contacto entre sustratos e incrementando su rugosidad.

Existen métodos de modificación superficial que realizan cambios químicos y físicos en la superficie y entre los que se incluyen el grabado húmedo, injerto, la oxidación por ácidos o la polimerización por plasma [91], el tratamiento corona [213], haz de iones y electrones, haz de fotones (laser, ultravioleta, rayos X), tratamiento de plasma [90, 212, 213] y oxidación mediante llama [211, 213].

También existen métodos de masa que son aquellos que modifican todas las propiedades del polímero y que se consiguen con la adición de aditivos o mediante el mezclado con otros polímeros que dispongan de grupos polares que puedan mejorar la capacidad adhesiva del conjunto.

Concretamente el PP tiene una energía libre superficial de tan solo 29 mN/m y por ello presenta serias dificultades de adhesión con otros materiales. Es necesaria por esta razón, una modificación del polímero que favorezca la capacidad adhesiva y permita su unión a otros materiales. Aunque los tratamientos superficiales del PP han sido ampliamente estudiados con el fin de mejorar su adhesividad, también existe la posibilidad de modificar el PP en masa introduciendo en él grupos polares más reactivos capaces de formar enlaces con otros sustratos. Dentro de esta opción se encuentra la funcionalización que introduce monómeros polares en las cadenas mediante reacciones de injerto utilizando para ello un peróxido orgánico como iniciador radical tal y como se ha explicado en el apartado 2.4.3 correspondiente a los agentes compatibilizantes. Ya se sabe que el PP funcionalizado con anhídrido maleico es muy utilizado en aplicaciones comerciales y se ha convertido en una muy buena alternativa para mejorar además de la compatibilización entre matrices, la adhesión a otros sustratos.

2.5.10 Modos de fallo

La adhesión es un puente entre la superficie de los sustratos, tal y como muestra la Figura 2.25. Su mecanismo de unión depende por un lado de la fuerza de adhesión correspondiente a las interacciones entre las superficies de los distintos sustratos y de la fuerza de cohesión que es la atracción que prevalece dentro de un mismo material.

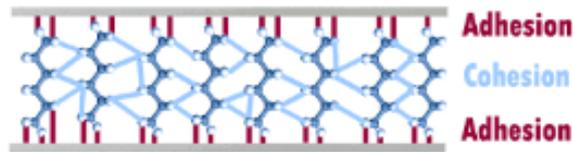


Figura 2.25. Adhesión -vs.- cohesión

Para evaluar si una unión adhesiva es adecuada se debe considerar, tanto la resistencia a la separación como su forma de romperse. El fallo de una unión puede llevarse a cabo según diferentes modos tal y como se observa en la Figura 2.26. El primero de ellos corresponde con un fallo de adhesión, que ocurre cuando la rotura tiene lugar en la interfase sustrato/adhesivo. También puede darse una rotura cohesiva, que corresponde con la rotura del propio adhesivo y que indicaría que la unión creada entre los sustratos es más resistente que el propio adhesivo en sí. Como mezcla de ambos modos de rotura, podemos encontrar el fallo mixto. Finalmente puede producirse una rotura del sustrato que tiene lugar cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que el propio adhesivo intrínsecamente y ocurre cuando éste se encuentra sobredimensionado.

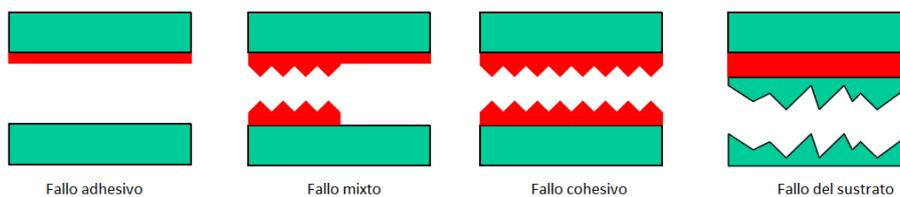


Figura 2.26. Modos de fallo en uniones adhesivas

De la misma forma que se encuentra representado en la Figura 2.26, la inspección de la superficie de fractura nos puede indicar cuál ha sido el modo de fallo predominante del sistema. La falta de adhesivo en distintas regiones del sustrato ya indica que la rotura ha sido de naturaleza adhesiva. De la misma manera, la existencia de adhesivo en ambas caras de los sustratos es representativa de una rotura de tipo cohesivo.

De manera generalizada, se desea que una unión adhesiva bien diseñada nunca rompa en el modo adhesivo, es decir, en la región de interfase sustrato/adhesivo. Sin embargo, este modo de rotura es difícilmente predecible, puesto que tal y como se ha explicado anteriormente en los mecanismos de adhesión, su integridad depende de muchos factores que son difícilmente controlables. Por otro lado, la rotura cohesiva es más fácilmente entendible puesto que pueden realizarse ensayos previos al polímero de tal forma que se conozca las propiedades mecánicas que den una idea sobre su resistencia bajo determinadas sollicitaciones.

2.5.11 Diseño de las uniones adhesivas

Cuando se emplean uniones adhesivas, la rotura inesperada puede provenir del desconocimiento de los esfuerzos a los que va a estar sometido el sistema. Por ello, es necesario tener en cuenta que, dentro de ciertos límites, es necesario proceder mediante determinadas reglas empíricas al diseño del ensamblaje, de forma que se puedan obtener uniones adhesivas correctas y duraderas. Cuando los esfuerzos son complejos, es indispensable tener en cuenta todos los factores que pueden influir en la unión para poder conocer de manera más amplia el sistema total de trabajo.

La Figura 2.27 muestra las diferentes sollicitaciones a las que pueden encontrarse sometidas las uniones adhesivas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que pueden aparecer tensiones que no son consecuencia directa de la transmisión de fuerzas o energías, sino de fenómenos secundarios que acompañan, por ejemplo, a los cambios de temperatura.

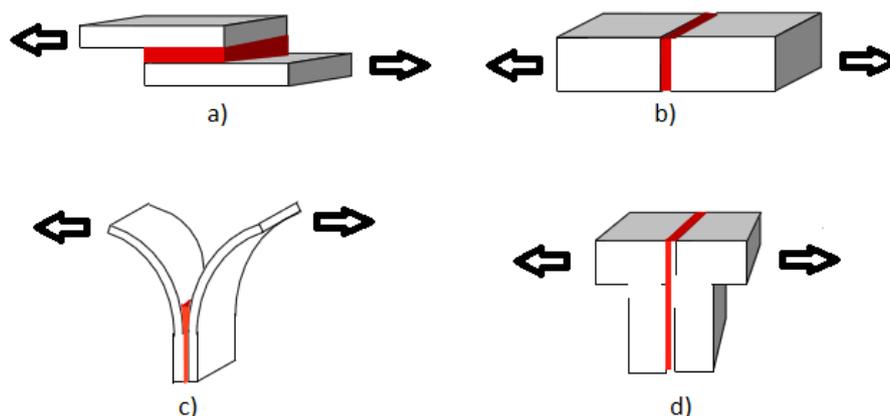


Figura 2.27. Sollicitaciones en las uniones adhesivas: a) cortadura o cizalla, b) tracción, c) desgarro o pelado y d) pelado en T

Para conseguir ensamblajes correctos hay que plantear durante la etapa de diseño un trazado que evite en lo posible esfuerzos que no sean de tracción o de cortadura, ya que en ambos casos las

tensiones están uniformemente distribuidas a lo largo de la unión adhesiva, permitiendo que trabaje al mismo tiempo toda la línea de unión. Otro parámetro a tener en cuenta es la duración y valor de las fuerzas aplicadas. Existen esfuerzos transitorios que son consecuencia de un incremento único de esfuerzo hasta una carga máxima que genere la rotura. A pesar de que son los utilizados para diseñar este tipo de sistemas, raramente aparecen en la práctica. Por otra parte están los esfuerzos estáticos o permanentes que son esfuerzos constantes que se prolongan a lo largo del tiempo y pueden provocar fenómenos de fluencia si se encuentran aplicados un tiempo lo suficientemente largo. También están los esfuerzos dinámicos que se pueden subdividir en dos tipos: los esfuerzos regulares o vibratorios en los que el adhesivo debe de ser capaz de absorber la energía de deformación, pudiendo producirse fenómenos de fatiga, y esfuerzos irregulares generados por golpes cuya respuesta depende de la naturaleza de los sustratos. La mayoría de los esfuerzos, sin embargo, son una combinación de ellos y hay que tenerlos en cuenta para poder realizar un buen diseño del sistema.

Otro de los factores a tener en cuenta para el diseño de una unión es el espesor de la capa de adhesivo, puesto que tiene una influencia muy determinante en la resistencia de la unión de los diferentes sustratos. Las deducciones teóricas sobre las fuerzas de adhesión indican que la fuerza de separación de un adhesivo considerado como un fluido no newtoniano entre superficies paralelas es inversamente proporcional al espesor de la capa de líquido elevado a $5/2$ [223]. Sin embargo, existe una controversia en lo relativo a este tema. De acuerdo a los análisis realizados por elementos finitos, así como en métodos clásicos analíticos, el aumento del espesor del adhesivo genera una distribución más homogénea del esfuerzo que se traduciría en una mayor resistencia de la unión. En cambio, los estudios experimentales han determinado que una capa fina de adhesivo proporciona uniones de mayor resistencia [222, 223, 226, 231]. Sin embargo, existen ligeras diferencias si el adhesivo es de naturaleza dúctil o frágil, a pesar de que ambos ven reducida su capacidad de unión con el aumento del espesor, la disminución de la fuerza de unión en los adhesivos dúctiles es menos pronunciada que en aquellos más frágiles.

Existen distintas teorías sobre la mayor resistencia de las capas delgadas en los ensayos de adhesión. Una de ellas sería explicada por la propia probabilidad de que existan menos defectos en los espesores más delgados tales como huecos y microgrietas que podrían dar lugar a una rotura prematura [215, 225]. Además, también se responsabiliza a la diferencia de cristalinidad de adhesivos de diferente espesor la mejora de sus propiedades mecánicas [215]. La menor resistencia de los espesores grandes también es explicada debido a la posible no alineación de las fuerzas en el ensayo. Estas condiciones generan un par de fuerzas, la cual es mayor cuanto mayor es el espesor de

adhesivo, que hace trabajar a la unión no sólo en cortadura, sino también a pelado. Debido a que la resistencia de una unión adhesiva es inferior cuando trabaja a pelado que a cortadura, cuanto mayor es el espesor de la capa de adhesivo, mayor será la tensión de pelado y el fallo podrá ocurrir antes de lo se esperaría por un esfuerzo cortadura simple [223-224].

Como resumen a todo lo expuesto, algunas consideraciones de diseño a tener en cuenta:

- Utilizar la mayor área posible y una capa fina de adhesivo respetando las limitaciones de costo de la aplicación.
- Alinear correctamente las uniones de modo que las tensiones puedan ser absorbidas en la dirección de mayor resistencia de la unión.
- Minimizar dentro de lo posible los esfuerzos de pelado y de desgarramiento.
- Evitar partes que dispongan de curvaturas complejas.

2.5.12 Ensayos para la determinación de la resistencia de una unión adhesiva

Desde que existen uniones adhesivas, siempre ha sentido la necesidad de definir ensayos que permitieran calcular características con las que comprobar su efectividad. Estos ensayos deben de ser adecuados, reproducibles y específicos para los productos empleados. Hay multitud de métodos normalizados para evaluar el comportamiento de las uniones adhesivas y éstos permiten predecir la resistencia de la unión frente a diferentes tipos de esfuerzos.

De la misma forma que se ha expuesto en la Figura 2.27, las sollicitaciones a las que pueden estar sometidas un sistema y por tanto los ensayos mecánicos más extendidos que pueden caracterizar su unión son los ensayos de tracción, cizalla, desgarro y pelado.

El ensayo de cizalla es el ensayo por excelencia en las aplicaciones de ingeniería y caracteriza la fuerza de unión entre dos placas solapadas cuando es sometida a un esfuerzo de cortadura. Es un ensayo destructivo que requiere de una máquina de tracción que genere una tensión como la expuesta en Figura 2.28 sobre unas láminas de sustrato.

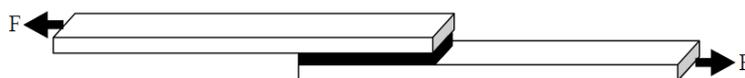


Figura 2.28. Esquema del sistema para el ensayo a cizalla o cortadura de una unión adhesiva.

El diseño del ensayo genera una desalineación de las fuerzas aplicadas que es tanto mayor cuanto mayor sea el espesor de las placas tensionadas. Para evitar este hecho, se suelen emplear talones

colocados en los extremos de las placas a la hora de ensayar el conjunto en la máquina de tracción, de tal forma que la mordaza pueda generar un conjunto de fuerzas que sí se encuentren alineadas, o en su defecto, minimizar el efecto del desalineamiento mediante el uso de placas finas.

El adhesivo empleado para unir los talones debe ser mucho más rígido que el que se encuentra bajo ensayo. Durante el ensayo, la unión se dobla, dando lugar a un esfuerzo de cizalla no uniforme a lo largo del adhesivo. Además, en función de su espesor, pueden llegar a producirse esfuerzos transversales tal y como muestra la Figura 2.29. El valor de resistencia proporcionado por el ensayo es el valor medio del esfuerzo de cizalla en el momento de la rotura, a pesar de que se reconoce que este valor medio no representa exactamente lo que sucede en la unión.

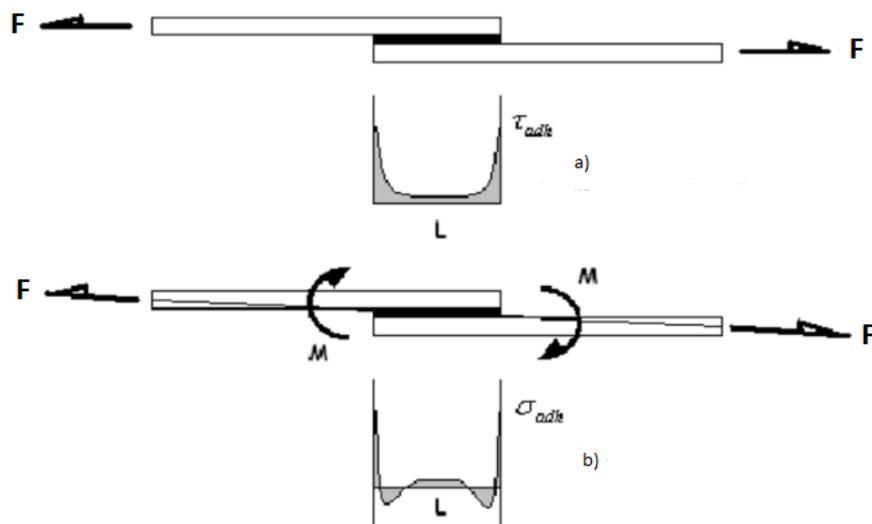


Figura 2.29. Distribución de esfuerzos en el adhesivo en el ensayo a cizalla: a) esfuerzo de cizalla b) esfuerzo transversal [233].

El análisis más simple considera que los adherentes son rígidos y que el adhesivo sólo deforma en cortadura. Si el ancho de solape es b , la longitud de solape l , y la carga P , entonces la tensión de cortadura, π , tal y como indica la ecuación 2.8 es:

$$\pi = \frac{P}{b \cdot l} \quad [2.8]$$

Este ensayo es el más utilizado y ampliamente estudiado mecánicamente puesto que es barato, versátil, fácil de ejecutar y proporciona valores cualitativos fácilmente comparables. Sin embargo, el valor nominal reportado de la resistencia tiene poca relación con las propiedades intrínsecas del

adhesivo. De todas formas, la situación compleja de tensión del propio ensayo, permite que sea representativo de muchas aplicaciones y cargas reales [232].

También existen métodos de ensayos no destructivos (NDT) que aunque no son adecuados para determinar el grado de éxito de las uniones, si pueden indicar problemas potenciales para su uso. Dentro de los NDT, el ensayo por ultrasonidos es el más utilizado, aunque existen muchas variaciones de la técnica, todos requieren la acumulación progresiva de una amplia base de datos que correlacione los parámetros obtenidos con el equipo de ultrasonidos con los resultados de ensayos destructivos del mismo conjunto que permita predecir su comportamiento posterior.

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el trabajo experimental llevado a cabo a lo largo de esta Tesis. En primer lugar se presenta una descripción de las materias primas utilizadas para el desarrollo de las matrices mezclas y el aluminio empleado para llevar a cabo los ensayos de adhesión. Posteriormente se describen las técnicas y los equipos utilizados para desarrollar y caracterizar las mezclas, los filmes a partir de estas mezclas y las probetas solapadas polímero-metal.

3.1 MATERIALES

3.1.1 Polipropileno

El polipropileno utilizado en este estudio es el Moplen HP500V de grado comercial suministrado por Lyondellbasell en forma de granza. Sus principales propiedades se muestran en la Tabla 3.1. Es un homopolímero indicado para el moldeo por inyección y como base de resina para el compounding que combina una elevada fluidez con una elevada rigidez.

Tabla 3.1. *Propiedades del PP.*

| | |
|---|------|
| <i>Densidad a 23 °C (g/cm³)</i> | 0,91 |
| <i>MFI (g/10min) (230 °C/2,16 kg)</i> | 120 |
| <i>Temperatura fusión (°C)</i> | 163 |

3.1.2 Polipropileno injertado con anhídrido maleico

El polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-MA) ha sido suministrado por DuPont y su nombre comercial es Fusabond_p353. Sus propiedades principales están descritas en la Tabla 3.2 y sus usos más comunes, tal y como se ha descrito en el apartado de Fundamentos Teóricos, son como agente de acoplamiento y promotor de la adhesión.

Tabla 3.2. *Propiedades del PP-g-MA.*

| | |
|---|-------|
| <i>Densidad a 23 °C (g/cm³)</i> | 0,904 |
| <i>MFI (g/10min) (190 °C/2,16 kg)</i> | 470 |
| <i>Temperatura fusión (°C)</i> | 135 |

3.1.3 Ciclobutilentereftalato (CBT)

El Ciclobutilentereftalato (CBT) empleado es el CBT500, sistema de dos componentes que requiere de un catalizador para polimerización a pCBT y que es suministrado por Cyclics Corporation en forma de granza. El número de grupos butilo en la mezcla oligomérica varía desde 2 a 7 dando lugar a un rango de fusión entre 120-160 °C (Tabla 3.3). Antes del procesado la resina requiere de un secado durante 24 horas a 80-100 °C para eliminar la humedad residual la cual puede interferir en la reacción de polimerización del oligómero.

Tabla 3.3. *Propiedades del CBT500.*

| | |
|--|-----------|
| Densidad a 20 °C (g/cm³) | 1,3 |
| Rango de fusión (°C) | 120-160°C |

3.1.4 Catalizador

El catalizador empleado para la transformación del CBT en pCBT es el tris-(2-etilhexanoato) de butilestaño cuya fórmula química es BuSn (OOC₈H₁₅)₃. Se trata de un catalizador en base estaño cuyo nombre comercial es Fascat 4102. Es un líquido viscoso de color transparente cuya temperatura máxima de procesado son 300 °C. Al igual que el CBT, el catalizador es suministrado por Cyclics y sus propiedades principales aparecen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. *Propiedades del catalizador tris-(2-etilhexanoato) de butilestaño.*

| | |
|--|------|
| %Sn | 19,6 |
| Peso molecular | 605 |
| Densidad a 25 °C (g/cm³) | 1,13 |

Se ha optado por la utilización de este catalizador, puesto que al tratarse de un catalizador líquido, la dispersión de éste en la matriz es más fácil y rápida que la que se conseguiría con un catalizador en estado sólido [8]. Además, a pesar de tratarse de un catalizador de los considerados lentos, la elevada temperatura elegida para llevar a cabo la polimerización (250 °C) favorece una más rápida transformación del oligómero, tal y como se ha expuesto en el apartado 2.1.3 de los Fundamentos Teóricos.

3.1.5 Aluminio

El aluminio utilizado pertenece a la serie 1050 de espesor 1,5 mm con un tratamiento térmico H24 (estirado en frío y recocido) suministrado por Pando Metales cuyas principales propiedades se aportan en la Tabla 3.5 .

Tabla 3.5. *Propiedades del Aluminio 1050.*

| | |
|---|---------|
| Densidad (g/cm^3) | 2,70 |
| Rango de fusión ($^{\circ}C$) | 646-657 |
| Módulo de elasticidad (GPa) | 69 |
| Carga de rotura (MPa) | 100-140 |
| Límite elástico (MPa) | 105 |
| Resistencia a la cizalladura (MPa) | 70 |

Se ha escogido este aluminio debido a que es uno de los más económicos y resulta suficiente para realizar el estudio de adherencia ya que reúne las condiciones mecánicas necesarias para poder ser caracterizado a tracción cizalla en las probetas solapadas de adhesión.

3.2 TECNICAS EXPERIMENTALES Y PROCEDIMIENTOS

3.2.1 Desarrollo de las mezclas

Se ha empleado como equipo de mezclado o microcompounder el Twin screw compounder DSM Xplore como el mostrado en la Figura 3.1, el cual permite un control de temperaturas en distintas regiones, control de velocidad de giro y control de tiempo de residencia al disponer de recirculación.



Figura 3.1. *Twin screw compounder DSM Xplore.*

Este equipo de mezclado dispone de dos husillos giratorios (contrarrotante o corrotante) que con su movimiento provocan el mezclado de la materia prima en una cavidad para el material de 15 cm³ y dos boquillas de salida de 1 y 3 mm de diámetro.

Todas las mezclas se han preparado a 180 °C, 100 rpm y durante 5 min con el giro de los husillos de manera corrotante. Se ha considerado 180 °C como una temperatura adecuada de mezclado, ya que es la temperatura mínima que asegura la fusión de todos los componentes a adicionar. Previo a este trabajo de Tesis se realizó un estudio de optimización de los parámetros del equipo para el desarrollo de las mezclas (velocidad de giro y tiempo de residencia). Se analizó mediante IR la homogeneidad de una mezcla patrón (70%wt. PP y 30%wt. CBT) al ser fabricada con distintas velocidades (50 y 100 rpm) y diferentes tiempos de residencia (3, 5, 10 y 20 min).

El estudio consistió en analizar el espectro infrarrojo de 3 muestras tomadas aleatoriamente de cada hilo de mezcla obtenido con diferentes condiciones de mezclado y calcular de cada una de las muestras el ratio entre un pico característico del PP y otro del CBT (PP/CBT). Del ratio de las 3 muestras se obtuvo la media y desviación estándar para cada condición de mezclado. Un valor semejante de ratio entre 3 muestras aleatorias es indicativo de una mayor homogeneidad de la matriz, con contenidos similares de PP y CBT en diferentes puntos del hilo analizado. Se consideró un mejor mezclado aquel que proporciona mayor homogeneidad a las mezclas y correspondiente a menores desviaciones del valor del ratio calculado. Este estudio determinó que las mejores condiciones de mezclado para obtener matrices homogéneas correspondían a 5 min y 100 rpm.

El microcompounder ha sido utilizado para el desarrollo de todas las mezclas estudiadas en esta Tesis: las mezclas binarias PP-g-AM/PP (Tabla 3.6), CBT/PP (Tabla 3.7), las mezclas ternarias sin catalizador CBT/PP-g-AM/PP (Tabla 3.8) y las mezclas con catalizador CBT+cat/PP y CBT+cat/PP-g-AM/PP (Tabla 3.9). El catalizador siempre ha sido añadido en una proporción del 3% wt del contenido de CBT presente en la mezcla.

Tabla 3.6. Mezclas binarias PP-g-AM/PP desarrolladas en el microcompounder.

| Designación mezcla | CBT (%wt.) | PP-g-AM (%wt.) | PP (%wt.) |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
| PP-g-AM/PP=10/90 | - | 10 | 90 |
| PP-g-AM/PP=20/80 | - | 20 | 80 |
| PP-g-AM/PP=30/70 | - | 30 | 70 |

Tabla 3.7. Mezclas binarias CBT/PP desarrolladas en el microcompounder.

| Designación mezcla | CBT (%wt.) | PP-g-AM (%wt.) | PP (%wt.) |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
| CBT/PP=5/95 | 5 | - | 95 |
| CBT/PP=10/90 | 10 | - | 90 |
| CBT/PP=20/80 | 20 | - | 80 |
| CBT/PP=30/70 | 30 | - | 70 |
| CBT/PP=40/60 | 40 | - | 60 |
| CBT/PP=50/50 | 50 | - | 50 |

Tabla 3.8. Mezclas ternarias CBT/PP-g-AM/PP sin catalizador desarrolladas en el microcompounder.

| Designación mezcla | CBT (%wt.) | PP-g-AM (%wt.) | PP (%wt.) |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
| CBT/PP-g-MA/PP=20/10/70 | 20 | 10 | 70 |
| CBT/PP-g-MA/PP=20/20/60 | 20 | 20 | 60 |
| CBT/PP-g-MA/PP=20/30/50 | 20 | 30 | 50 |
| CBT/PP-g-MA/PP=30/10/60 | 30 | 10 | 60 |
| CBT/PP-g-MA/PP=30/20/50 | 30 | 20 | 50 |
| CBT/PP-g-MA/PP=30/30/40 | 30 | 30 | 40 |

Tabla 3.9. Mezclas con catalizador desarrolladas en el microcompounder.

| Designación mezcla | CBT (%wt.) | PP-g-AM (%wt.) | PP (%wt.) |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
| CBT+cat/PP=20/80 | 20 | 0 | 80 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/10/70 | 20 | 10 | 70 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/20/60 | 20 | 20 | 60 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/30/50 | 20 | 30 | 50 |
| CBT+cat/PP=30/70 | 30 | 0 | 70 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 | 30 | 10 | 60 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/20/50 | 30 | 20 | 50 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 | 30 | 30 | 40 |

Para llevar a cabo el mezclado se designa la temperatura de trabajo, la velocidad de giro de los husillos y se alimenta el material por una boquilla con un émbolo. Al disponer de recirculación, es necesario controlar el tiempo de mezclado. El catalizador de base estaño es líquido y su adición se realiza al mismo tiempo que los demás componentes. Para ello, las pocas gotas de catalizador se mezclan con la granza en un pequeño recipiente momentos antes de alimentar el equipo. La retirada de material se lleva a cabo por una boquilla lateral que se abre manualmente y por donde sale la mezcla en forma de hilo fundido de 3mm de diámetro, que es enfriado en un baño de agua fría. En todos los casos se ha alimentado el mezclador con 12 g (balanza de dos cifras decimales COBOS $\pm 0,01$ g) y por ello, en función de la cantidad de matriz mezcla requerida, se ha procedido a realizar un distinto número de alimentaciones. Los hilos obtenidos se grancean posteriormente (granceadora Rieter Primo 60E). Antes y después del desarrollo de cada mezcla, es necesaria la limpieza el equipo de mezclado. Para ello se realizan varios llenados y vaciados con una granza de limpieza para eliminar los restos de su interior. La etapa final concluye con un desmoldeo en frío de la granza de limpieza.

Las composiciones elegidas para ser pegadas al aluminio, se pulverizan en el molino criogénico Retsch ZM200, con el fin de poder desarrollar los filmes. Se añade nitrógeno líquido sobre la granza antes de alimentar el equipo para facilitar el pulverizado que se ha llevado a cabo con un tamiz con una luz de malla de 1 mm.

3.2.2 Termogravimetría (TGA)

Los registros de TGA se han realizado en una célula de medida TGA/DSC 1 Mettler Toledo con calentamiento mediante resistencias eléctricas. El procesado de datos se ha llevado a cabo empleando el programa TA STARE. Con el fin de conocer la estabilidad térmica y composición de las materias primas empleadas, se han obtenido termogramas de cada una de ellas (PP, CBT y PP-g-AM) desde 25 a 600 °C a 20 °C/min bajo una atmósfera controlada de N₂ con un caudal de 50 cm³/min. Las cápsulas empleadas son de alúmina y el peso de las muestras de aproximadamente 12 mg.

3.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para los ensayos de DSC se ha hecho uso de un calorímetro diferencial de barrido DSC1 STARE System de Mettler Toledo, el cual proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre los cambios físicos y químicos del sistema. Se han pesado unos 10 mg de muestra en una balanza analítica de 4 dígitos METTLER TG 50. Se han utilizado cápsulas de aluminio de 40 μ L y en todos los casos los ensayos se ha empleado una atmósfera inerte de nitrógeno (50 cm³/min) para evitar la oxidación de la muestra. Todos los resultados han sido recogidos del DSC y tratados utilizando el programa TA STARE.

Para el estudio térmico de las materias primas, así como de las mezclas tanto binarias como ternarias, las muestras han sido sometidas a 2 barridos dinámicos consecutivos de entre 25-250 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con un enfriamiento entre barridos de 50 °C/min. Con el primer barrido se elimina la historia térmica y puede utilizarse el segundo barrido para realizar el análisis térmico comparativo.

Para estudiar la transformación del CBT a pCBT dentro de las matrices mezcla se han empleado barridos isotérmicos a 250 °C durante distintos tiempos (1, 2, 5, 10, 30 y 60 min) seguidos de un enfriamiento rápido de 50 °C/min. Posteriormente se ha realizado un barrido dinámico entre 25-250 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Para conocer la cantidad de CBT presente en las matrices sin transformar, en forma de polvo o de film y analizar su distribución, se han sometido a las muestras a un barrido isoterma de 250 °C durante 10 min seguido de un barrido dinámico de entre 25-250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con una velocidad de enfriamiento entre ambos barridos de 50 °C/min. De esta forma se transforma el CBT en pCBT gracias al barrido isoterma y se puede cuantificar su contenido gracias a su entalpía de fusión.

Para conocer la cantidad de CBT presente en los filmes ya transformados y ver la homogeneidad de éstos, se ha procedido a realizar 2 barridos dinámicos de entre 25-250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con una velocidad de enfriamiento entre barridos de 50 °C/min.

3.2.4 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El equipo empleado para la caracterización de la estructura mediante la identificación de los diferentes enlaces de las moléculas es el IR Affinity 1 de Shimadzu - Miracle 10 Single Reflection ATR Accesory (técnica ATR) que establece un espectro en un rango 650-4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y un total de 16 barridos por cada análisis realizado. Es necesario asegurarse de que la superficie sobre la que se coloca la muestra se encuentra limpia y que no se produce falseo de resultados, para lo cual se procede a una limpieza manual con acetona. Una vez asegurada la limpieza de la lente, se realiza un background y posteriormente se coloca la muestra a medir sobre la lente y se sujeta con el brazo del equipo para realizar la medida. Tras obtener el espectro se normaliza éste corrigiendo la línea base.

Se ha empleado el equipo de infrarrojos para caracterizar las materias primas PP, CBT y PP-g-AM y la influencia de la adición de un compatibilizante a la matriz CBT/PP, todo ello mediante el estudio de las mezclas binarias (CBT/PP) y las mezclas ternarias (CBT/PP-g-AM/PP).

3.2.5 Difracción de rayos X

En el presente estudio se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X para el análisis de la estructura cristalina del PP y del CBT granza proveniente de la materia prima, así como del CBT y de las mezclas binarias y ternarias tras ser sometidas a un barrido de DSC dinámico (25-250 °C) y ser enfriadas a una velocidad de 50 °C/min. Para ello se ha hecho uso de un Difractómetro PANalytical Xpert PRO, a 40kV y 40mA equipado con anticátodo de cobre Cu-K α radiación ($\lambda=1,5418$ Å), goniómetro vertical theta-theta (geometría Bragg-Bretano), intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector rápido PixCel.

3.2.6 Microscopía electrónica de barrido SEM con acoplamiento EDS

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido ZEISS modelo EVO 50 que tiene acoplado un detector de rayos X que permite realizar análisis químicos cualitativos y semicuantitativos en un punto, en una zona o en toda la imagen de la muestra. El equipo dispone de un detector de electrones secundarios (SE) y un detector de electrones retrodispersados (BSD) para la obtención de las imágenes (Figura 3.2).



Figura 3.2. Microscopio de barrido SEM ZEISS (modelo EVO 50).

Se ha trabajado en alto vacío con una tensión de 10 y 20 kV y una distancia de trabajo de 8.5 mm. Los electrones deben barrer la muestra por lo que al no ser conductora, ha sido necesario metalizarla, ya que de lo contrario la muestra se cargaría electrostáticamente. El recubrimiento metálico se ha llevado a cabo con oro y paladio (80/20 %wt.) con un equipo de Sputtering Leica EM SCD 005.

Realizando un vacío previo para llevar a cabo el proceso, con 30 s y 30 mA de intensidad se consigue una capa metálica de 5-10 nm.

Se ha hecho uso de la microscopía SEM y su acoplador de rayos X para conocer la composición y aspecto de las granzas de PP, CBT y PP-g-AM. Con la información tomada, se ha estudiado la distribución de los diferentes componentes en las mezclas desarrolladas. Se ha empleado esta técnica para analizar la morfología de las diferentes matrices CBT/PP y PP-g-AM/PP y con el empleo del detector de rayos X acoplado al equipo, se ha obtenido su composición química. Además, para poder analizar de manera más visual la distribución del CBT en la matriz termoplástica del PP, varias mezclas CBT/PP se han introducido durante 5 min en una disolución de cloroformo, con el fin de disolver el oligómero. Tras 24 horas en un desecador, se han podido observar al microscopio los huecos dejados por el CBT en la matriz.

Posteriormente, se ha caracterizado la morfología de las mezclas ternarias (CBT/PP-g-AM/PP) y se ha analizado la influencia que ejerce el PP-g-AM sobre la mezcla CBT/PP y su posible efecto compatibilizante. Aunque en todos los casos el estudio por microscopía de la granza se ha llevado a cabo de forma longitudinal, también se ha examinado alguna composición binaria CBT/PP de forma transversal para poder verificar la distribución de los componentes también en esta orientación.

Esta técnica, se ha utilizado también para la caracterización de las superficies de fractura de las probetas tras el ensayo de cizalla. La morfología del sustrato polimérico remanente sobre la placa de aluminio de las diferentes composiciones mezcla en estudio puede relacionarse con los resultados obtenidos de adhesión en el ensayo de cizalla de los conjuntos solapados, tal y como se expondrá en el último apartado 4.3.5 del Capítulo de Resultados y Discusión.

3.2.7 Reómetro Anton Paar

Para el estudio de la viscosidad de las muestras se ha empleado un reómetro Anton Paar MCR 501 con una configuración de placa-placa, una geometría de probeta tipo disco de 25 mm de diámetro y un espesor elegido (gap) de 0,2 mm. En el modelo placa-placa, el plato superior se mueve mientras el inferior queda inmóvil. Los elementos de fluido cercanos a la placa móvil tendrán una velocidad de giro superior a la que tienen los que se encuentran próximos a la placa fija, produciéndose un gradiente de velocidades. Para determinar la viscosidad del fluido se mide el esfuerzo necesario para producir una determinada velocidad de cizalla (s^{-1}) constante. Los cálculos realizados dentro de los reómetros se realizan a partir de las medidas de la fuerza de torsión, de la velocidad del eje y de sus características y ofrecen una lectura directa de la viscosidad a lo largo del tiempo.

El CBT tiene una viscosidad muy baja, en torno a 17 mPa.s a 190 °C, y por ello se quiere analizar la influencia que ejerce sobre esta propiedad reológica, la adición de distintas cantidades de oligómero. En este sentido se han llevado a cabo ensayos reológicos que permitan analizar la variación que sufre la viscosidad de las mezclas por la adición no sólo del CBT, sino también del PP-g-AM y la presencia conjunta de ambos.

Todas las medidas de viscosidad de las muestras se han llevado a cabo a 200 °C y a una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} , y en un caso concreto con velocidades de 1 y 20 s^{-1} . El equipo de Anton Paar utilizado requiere de una bomba de aire (Jun-air) y un refrigerador (Julabo FP50) que mantenga el equipo a la temperatura constante. La bomba se programa a 5 bar y el refrigerador a 60 °C, valores recomendados por el fabricante del equipo. Mediante el software REOPLUS/32 V3.40 se controla el funcionamiento de éste. El equipo no dispone de una cámara cerrada para llevar a cabo los ensayos y todas las medidas se realizan al aire. Sin embargo, es sabido que la temperatura del ensayo influye exponencialmente sobre los valores de viscosidad, por ello, debido al hecho de que las medidas se realizan a una temperatura tan alta como 200 °C, para evitar una pérdida excesiva de calor y la creación de gradiente amplio de temperaturas entre la placa superior y la inferior, se ha hecho uso de unas espumas de PVC que permitan crear una atmósfera cerrada. Estas espumas colocadas alrededor del husillo, permiten crear una cavidad cerrada que favorece la conservación de la temperatura a lo largo del ensayo, todo esto sin impedir el trabajo normal de la máquina.

El calentamiento del equipo procede únicamente de la placa inferior que se calienta por la acción de una resistencia. Una vez estabilizada la temperatura de la placa inferior se realiza el cero "Set O Gap". Todas las medidas se han realizado a partir de la granza, bien de la materia prima o la obtenida del microcompounder de las mezclas, y siempre partiendo de un peso fijo de 0,15 g colocado en el centro de la placa inferior. Una vez colocada la granza se cronometran 3 min para que se funda el material, después se baja la placa superior hasta los 0,225 mm manteniéndose en esta posición 2 min más. Finalmente se baja hasta la posición final (0,2 mm) y tras 30 s se comienza el ensayo. En primer lugar se tienen 10 s a la velocidad de giro programada para permitir su estabilización y posteriormente se han tomado las medidas de viscosidad.

Para las materias primas PP, CBT, y PP-g-AM, así como para las matrices binarias CBT/PP y PP-g-AM/PP se han tomado valores de viscosidad cada 6 s hasta llegar a un total de 20 medidas en 120 s. Para las matrices ternarias CBT/PP-g-AM/PP, al observarse una variación significativa de la viscosidad a lo largo del tiempo, se ha realizado un ensayo más largo, tomándose también valores cada 6 s con paradas de 2 s cada 120 s y llegando hasta un total de 60 medidas en 360 s.

Composiciones seleccionadas de las matrices CBT/PP-g-AM/PP han sido sometidas a un ensayo con diferentes velocidad de cizalla (1, 10 y 20 s⁻¹). Se ha tomado registro cada 6 s con 60 medidas en 360 s para cada una de las velocidades aplicadas al reómetro, alcanzándose un tiempo total de ensayo de 1080 s.

Tras el comportamiento observado de las matrices ternarias, se han realizado ensayos reológicos de parada y posterior puesta en marcha del ensayo. Para ello se ha sometido a varias mezclas con igual porcentaje de CBT pero distinto porcentaje de PP-g-AM, a un primer ensayo de 200 s, una parada de 300 s y un posterior ensayo de 600 s. Además a una de ellas se le ha sometido a una parada de 30 min (1800 s) entre ambos ciclos.

3.2.8 Desarrollo de los filmes

Se han preparado filmes de todas composiciones mezcla que van a unirse posteriormente al aluminio. La caracterización de la unión se ha llevado a cabo bajo la norma UNE-EN 1465, donde el adherente es el aluminio y el adhesivo en forma de filme corresponde a las matrices mezcla de las cuales se desea analizar su unión al metal. Debido al hecho de que también se ha querido analizar qué influencia tiene sobre la unión el momento de la polarización del CBT, se han desarrollado dos tipos de filmes:

- Los filmes “sin transformar”, designados con las letras “ST”, donde el CBT se encuentra en forma oligomérica y cuya transformación a pCBT se lleva a cabo durante el proceso de pegado.
- Los filmes “transformados”, designados con la letra “T”, donde el CBT ya se encuentra en forma de pCBT puesto que se ha polimerizado durante la consolidación del filme.

Se han estudiado distintos procesos de desarrollo de filmes de forma que éstos sean lo más homogéneos posible, tanto en espesor en el entorno de los 0,2 mm, como en composición con un reparto homogéneo de los componentes. Este estudio de las diferentes vías de fabricación se encuentra descrito más adelante y para ello se ha utilizado una prensa hidráulica y una laminadora.

La Tabla 3.10 muestra todas las composiciones y la designación de los filmes que posteriormente han sido pegados al metal. Tal y como se ha comentado anteriormente, el catalizador se encuentra en una proporción del 3%wt. respecto a la cantidad añadida de CBT.

Tabla 3.10. Denominación y composición de las matrices a desarrollar en forma de film.

| Designación filme | CBT (%wt.) | PP-g-AM (%wt.) | PP (%wt.) |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
| CBT+cat/PP=20/80 "ST" | 20 | 0 | 80 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/10/70 "ST" | 20 | 10 | 70 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/20/60 "ST" | 20 | 20 | 60 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/30/50 "ST" | 20 | 30 | 50 |
| CBT+cat/PP=30/70 "ST" | 30 | 0 | 70 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 "ST" | 30 | 10 | 60 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/20/50 "ST" | 30 | 20 | 50 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "ST" | 30 | 30 | 40 |
| CBT+cat/PP=20/80 "T" | 20 | 0 | 80 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/10/70 "T" | 20 | 10 | 70 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/20/60 "T" | 20 | 20 | 60 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/30/50 "T" | 20 | 30 | 50 |
| CBT+cat/PP=30/70 "T" | 30 | 0 | 70 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 "T" | 30 | 10 | 60 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/20/50 "T" | 30 | 20 | 50 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "T" | 30 | 30 | 40 |
| PP-g-AM/PP=10/90 | - | 10 | 90 |
| PP-g-AM/PP=20/80 | - | 20 | 80 |
| PP-g-AM/PP=30/70 | - | 30 | 70 |
| PP | - | - | 100 |
| PP-g-AM | - | 100 | - |

La prensa hidráulica de 80 t de MT TS 0085 Hidrotecno S.L. dispone de platos calientes y fríos planos de 900x900 cm, sin límite en el espesor tal y como muestra la Figura 3.3. Se pueden programar hasta 10 etapas de ciclo con un valor mínimo de fuerza de 8 t. Los platos calientes, cuyo calentamiento se realiza por resistencias eléctricas, se sitúan en la parte inferior de la prensa, mientras que los platos fríos refrigerados con agua se encuentran en la parte superior, todo ello controlado con un display. El paso de la muestra de los platos calientes a fríos debe realizarse manualmente con los sistemas de seguridad necesarios.



Figura 3.3. Prensa hidráulica de 80 t.

También se ha utilizado para el desarrollo de los filmes una laminadora industrial Reliant Powerbond 2.5 como la expuesta en la Figura 3.4 que dispone de zona calefactada, rodillo de compactación con una presión de hasta 2 bar y zona de refrigeración. La laminadora permite la fabricación en continuo de laminados multicapa de hasta 1 m de anchura y hasta 15 cm de espesor, con regulación de ajustes de 0,1 mm en altura. Este equipo se alimenta por una cinta transportadora cuya velocidad puede variar desde los 0,5 m/min a 5 m/min, gracias a la cual se alcanza la etapa de compresión en caliente donde pueden alcanzarse los 200 °C. Los parámetros del equipo correspondientes a la temperatura, velocidad de la cinta, alturas de túnel y rodillo y presión de rodillo, se controlan en un display. Una vez seleccionados los valores de los parámetros deseados, se coloca el material a laminar sobre la cinta del equipo y se espera en la parte posterior a que salga ya consolidado.



Figura 3.4. Laminadora Reliant Powerbond 2.5.

Para el desarrollo de los filmes se ha utilizado en todos los casos 2,75 g de polvo de la matriz que se dosifica manualmente dentro de un marco de Poliamida (PA) de 10x10 cm², el cual permite retener

el flujo y obtener un espesor en torno a los 0,2 mm, tal y como indica la norma UNE-EN 1465. Este marco de PA se ha contenido entre 2 placas de teflón para evitar la contaminación tanto en la laminadora como en la prensa y además para la fabricación en prensa, se ha colocado en conjunto entre dos placas de aluminio de 1,5 mm de espesor prensándose el conjunto.

Para corroborar la validez del proceso de fabricación, se han realizado ensayos de DSC isotérmicos y dinámicos en distintas zonas de los filmes que han permitido cuantificar el CBT en diferentes puntos y verificar o descartar la homogeneidad de estos. Los ensayos DSC realizados sobre los filmes están descritos anteriormente en el apartado 3.2.3 de este mismo Capítulo 3, tanto para los filmes “sin transformar” o “ST” y los “transformados” o “T”.

- Vía de fabricación 1: Desarrollo de filmes en prensa a partir de polvo

La primera prueba de preparación de filmes se ha llevado a cabo en la prensa a partir del polvo. Para ello se han realizado pruebas de desarrollo de filmes “ST” a 180 °C. Se ha utilizado la prensa hidráulica de 80 t con el uso de los platos calientes y fríos. El procedimiento ha consistido en primer lugar en distribuir el polvo de forma homogénea dentro del marco de PA sobre el teflón y cerrar el compilado con el otro teflón y los aluminios superficiales que contienen todo el sistema. Posteriormente se introduce el sandwich dentro de los platos ya calientes de la prensa y se cierra ésta utilizando los mandos. El proceso de calentamiento se realiza en dos tiempos, 2 min sin apoyar los platos, únicamente aproximándolos a la superficie, con el fin de fundir el polvo y evitar la marca del éste sobre las láminas de teflón, y 1 min con los platos apoyados con el fin de darle presión al sistema con el peso de la bancada (≈ 700 kg). Transcurrido dicho tiempo, se abre la prensa y se traspasa manualmente todo el conjunto (muestra, marco, teflón y aluminios superficiales) a los platos fríos, se baja la prensa hasta apoyar los platos y mantiene durante 2 min para consolidarlo.

Dicho procedimiento no ha dado lugar a filmes con propiedades deseadas tal y como se explicará en el capítulo 4, por lo que se ha explorado otra vía de fabricación como la que se expone a continuación.

- Vía de fabricación 2: Desarrollo de filmes en laminadora a partir de polvo.

Este segundo proceso prueba ha consistido en fabricar los filmes “ST” en la laminadora, con una única pasada a 180 °C. Para ello, los 2,75 g de polvo de matriz se colocan homogéneamente distribuidos sobre el teflón dentro del marco de PA, se tapa con la otra placa de teflón formando el sandwich y se sitúa el conjunto en la cinta de la laminadora a una velocidad de 0,5 m/min. Se ha establecido que la obtención de un filme de espesor 0,2 mm requiere de una altura de túnel y de

rodillo de 3,4 mm sin presión del rodillo. El film se retira por el otro extremo de la laminadora tras 6 min ya frío y consolidado.

Esta vía de fabricación tampoco ha dado lugar a filmes adecuados para el uso requerido y se ha analizado por ello una tercera vía de fabricación.

- Vía de fabricación 3: Desarrollo de un pre-film en laminadora y film final en prensa.

Finalmente para la obtención de filmes de buenas características, homogéneos y del espesor deseado, se ha propuesto el desarrollo de un pre-film en la laminadora de mayor espesor que el film final, que contenga los 2,75 g de polvo con una composición homogénea y sin burbujas de aire y este pre-film sin aire, se ha sometido posteriormente a un proceso de prensado. De esta forma y con la utilización de estos dos procesos de fabricación de forma consecutiva se han conseguido filmes finales de espesor controlado ($\approx 0,2$ mm), sin aire, y con un reparto considerablemente homogéneo de las materias primas. Esta vía de fabricación 3 sí ha dado lugar a filmes con propiedades deseadas, tal y como se expondrá en el Capítulo 4, y por ello todos los filmes susceptibles de ser pegados al aluminio han sido preparados por este procedimiento.

Para la fabricación del primer pre-film como el mostrado en la Figura 3.5, se coloca el polvo sobre el teflón, pero no distribuido homogéneamente ocupando toda la superficie interior del marco, sino aglomerado en la parte central colocándole la placa de teflón superior. Todo el conjunto se sitúa en la banda de la laminadora a una velocidad del 0,5 m/min, una altura de túnel y de rodillo de 6,6 mm y sin presión.



Figura 3.5. *Pre-film desarrollado en la laminadora.*

A partir del pre-film de laminadora se llevan a cabo dos procesos de fabricación en la prensa en función de los filmes a fabricar tal y como describe la Figura 3.7. Para los filmes “ST”, el pre-film es prensado en los platos calientes a 180 °C durante 2 min y para los filmes “T” a 250 °C durante 10 min, donde se obtiene la transformación del CBT en pCBT. Tras la etapa en caliente, se abre la prensa y la

estructura se traspasa manualmente a los platos fríos del equipo donde se enfría durante 2 min más, también sin presión extra, únicamente con el peso de la bancada. El film obtenido tiene una dimensión de 10 cm x 10 cm. En todos los casos los filmes finales se han desarrollado en la prensa de 80 t y con la estructura sandwich como la mostrada por la Figura 3.6 y utilizada en apartados anteriores con un marco de PA, placas de teflón y aluminio superficial. Se ha utilizado también únicamente el peso de la bancada para evitar el flujo excesivo y la reducción del espesor mayor de lo debido.

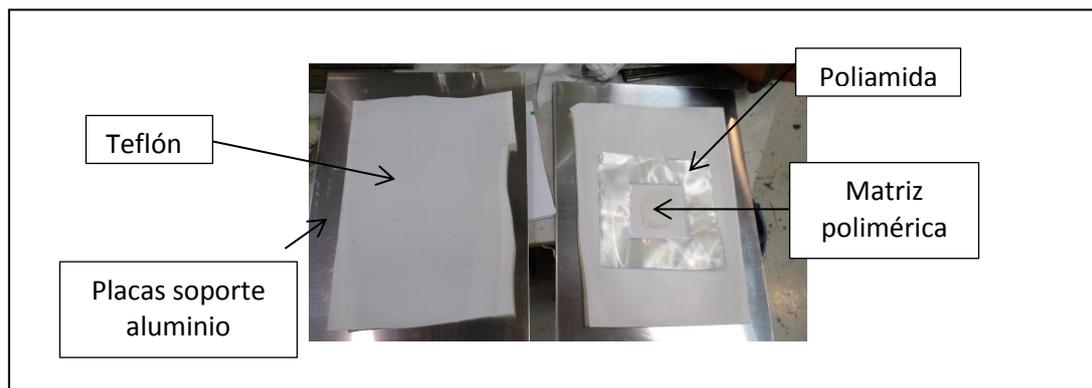


Figura 3.6. Montaje para el desarrollo de filmes, teflón, marco de poliamida y placas de aluminio soporte.

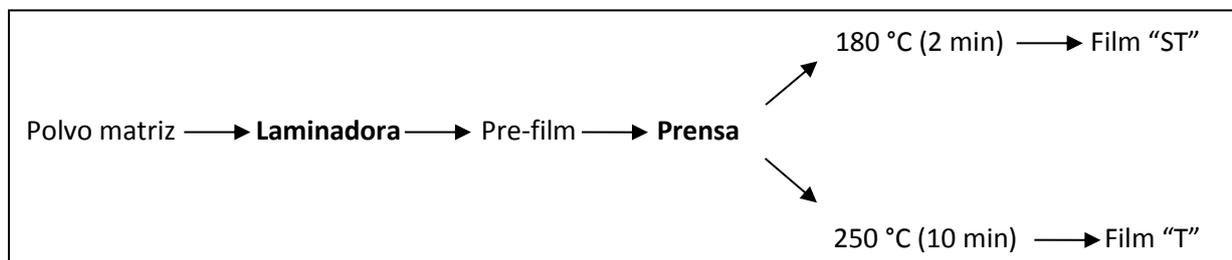


Figura 3.7. Resumen del procedimiento final de fabricación de los distintos filmes

3.2.9 Desarrollo de los sistemas solapados

Una vez obtenidos todos los filmes mediante la vía de fabricación 3, se ha llevado a cabo el procedimiento de unión de éstos a las placas de aluminio. Las placas de aluminio deben de tener un tamaño 100 x 25 x 1,5 mm³, y los filmes de 25 x 12,5 mm² (Figura 3.8) tal y como marca la norma UNE-EN 1465. Es necesario remarcar que ni el sustrato metálico ni los filmes han recibido un tratamiento más allá del simple desengrasado y que no se utiliza un adhesivo extra entre el film y las placas metálicas, con el fin de poder estudiar la verdadera unión entre el aluminio y las matrices desarrolladas en base a mezclas de PP, PP-g-AM y CBT, que a la hora de caracterizar mecánicamente su unión ya se encontrará en forma de pCBT.

Las probetas de aluminio se han limpiado manualmente con agua y jabón y posteriormente se han sumergido en acetona durante 24 horas dentro de un vaso de precipitados que ha sido cerrado con parafilm para evitar su evaporación. A continuación, las placas se han sometido a un tratamiento de ultrasonidos (Ultrasons P Selecta) durante 5 min dentro del mismo recipiente de vidrio con acetona, después se han lavado con agua destilada y se han secado durante 20 min a 100 °C en una estufa KOWELL modelo D2AFI de 220 V y 1200 W,.

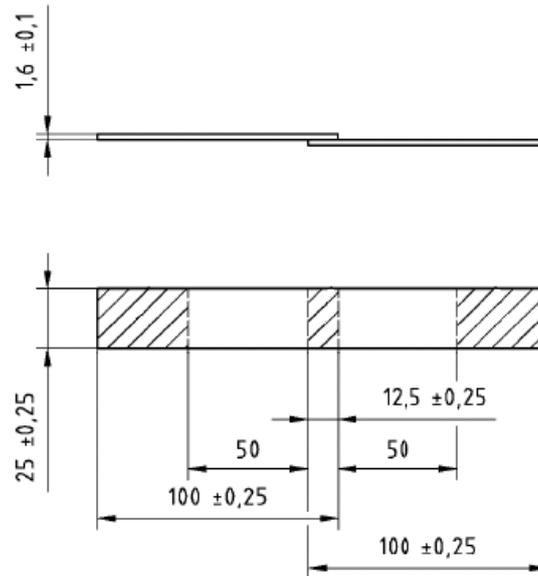


Figura 3.8. *Probetas de adhesión normalizadas UNE-EN 1465.*

Cada film ya recortado al tamaño indicado en norma ($25 \times 12,5 \text{ mm}^2$) se ha lavado sumergiéndolo en etanol absoluto y dejándolo secar al aire. Estos procedimientos de limpieza se han llevado a cabo momentos antes de desarrollar las probetas de adhesión para evitar su posible contaminación.

Se han analizado dos métodos distintos para la unión de los sustratos para el desarrollo de las probetas a caracterizar: la prensa y la estufa. Posteriormente se ha caracterizado la unión entre los sustratos mediante ensayo en la máquina universal de ensayos Shimadzu modelo AG- y se han comparado los resultados de adhesión.

Se ha elegido para este primer estudio de elección de procedimiento de obtención de probetas, la composición fija 100%wt. PP-g-AM, debido a su capacidad de adhesión. Además como el PP-g-AM se trata de un producto comercial, se eliminan el resto de posibles variables relativas a la composición u homogeneidad permitiendo realizar un estudio comparativo fiable entre los distintos métodos. Es necesario destacar que en dicho estudio comparativo para la elección de la mejor metodología de

trabajo, el aluminio empleado es de menor espesor (1 mm) y que la velocidad del ensayo (1 mm/min) es el doble a la utilizada posteriormente para los ensayos realizados bajo la norma UNE-EN 1465 para la caracterización de las probetas finales. Por ello, los resultados obtenidos únicamente se han tomado como referencia para realizar en análisis comparativo entre ambos modos de fabricación de los sistemas solapados. Se han fabricado 3 probetas de manera simultánea por cada uno de los procesos de fabricación, y éste se ha repetido 2 veces, por lo que se han obtenido y caracterizado un total de 12 probetas.

Los primeros pasos llevados a cabo para la desarrollar los sistemas solapados son los mismos, tanto para el desarrollo en prensa como en estufa. Se colocan las placas de aluminio inferiores, previamente sometidas a las operaciones de limpieza descritas, sobre otra placa de aluminio de grandes dimensiones que se utiliza como soporte. Sobre las probetas inferiores se colocan los filmes de PP-g-AM (25 x 12,5 mm²), los cuales se van limpiando con etanol a medida que se van situando en el punto correspondiente de unión y se coloca la placa de aluminio superior (utilizando talones para que apoyen bien). Para evitar movimientos y mantener la linealidad placa-placa se sujeta la parte correspondiente de unión con cinta de papel. Es a partir de este momento donde los procedimientos de actuación para el pegado en prensa y estufa varían.

Para las muestras que van a prensa se coloca una placa superior de aluminio semejante al soporte inferior conformándose un sandwich. Se introduce el conjunto sobre los platos inferiores calientes (previamente calentados a 250 °C) y se cierra la prensa apoyando únicamente el plato superior (sin someter presión). Tras 10 min, se abre la prensa y se traspasa el conjunto manualmente a los platos fríos donde se mantiene 2 min con una fuerza de 10 t, tiempo suficiente para enfriarlas hasta temperatura ambiente.

Para las muestras que van a la estufa de recirculación forzada (KOWELL modelo D288AFY de 220 V y 3000 W) se coloca encima de la zona de unión, un peso de 180 g. Todo el conjunto se introduce dentro de la estufa a 250 °C, previamente calentada, durante 30 min. Tras dicho tiempo se desconecta la estufa y se abre ésta para dejar que las muestras se enfríen poco a poco dentro de la estufa durante 10 min. A continuación, se saca el conjunto fuera y se dejan enfriar las probetas hasta temperatura ambiente. Para aquellos casos donde el material polimérico ha sobresalido de la superficie de solape, las probetas han sido sometidas a un rebordeado con la ayuda de un cúter momentos antes de ser caracterizadas.

Los tiempos de calentamiento en prensa y en estufa descritos anteriormente no han sido elegidos aleatoriamente, sino que han sido definidos tras un estudio de control de temperaturas de los equipos y de las probetas de adhesión, con el empleo termopares y teniendo en cuenta que se ha establecido un tiempo de 10 min a 250 °C para la conversión del CBT a pCBT.

Los resultados de adhesión realizados sobre las 12 probetas, y expuestos en el Capítulo 4, muestran mayor dispersión de valores para aquellas probetas fabricadas con la prensa. Se ha atribuido esta dispersión de los resultados a la falta de paralelismo entre los platos de la prensa. A pesar de que los valores son ligeramente más altos y que la prensa permite un trabajo mucho más rápido y automatizado, la dispersión obtenida en las primeras pruebas realizadas, ha hecho descartar esta vía de trabajo. Se ha primado una similitud en los valores que favorezca el estudio comparativo de las composiciones desarrolladas en esta Tesis.

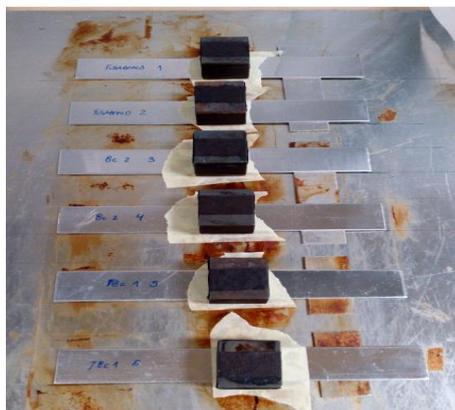


Figura 3.9. *Procedimiento de pegado de las probetas solapadas en la estufa.*

Por lo tanto, el proceso de unión de todos los filmes de las matrices desarrolladas se ha llevado a cabo de la misma forma, a la misma temperatura y durante el mismo tiempo en la estufa de recirculación forzada. Tal y como se ha descrito anteriormente el conjunto de la Figura 3.9 se introduce durante 30 min en la estufa a 250 °C y se le realiza un enfriamiento en dos partes: 10 min dentro de la estufa con la puerta abierta y luego fuera de ésta hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para evitar las posibles variaciones de resultados como consecuencia del propio proceso de fabricación, se han realizado los pegados de las diversas series de manera alternada, es decir, pegando en cada vez probetas con filmes de tres composiciones diferentes. Se han preparado un total de 6 probetas solapadas para cada mezcla.

3.2.10 Caracterización mecánica de los sistemas solapados

La caracterización mecánica de los sistemas solapados se ha llevado a cabo con una máquina universal de ensayos Shimadzu modelo AG-X como la indicada en la Figura 3.10 con una célula de carga de 5 kN y una distancia entre mordazas de 112,5 mm.



Figura 3.10. *Maquina universal de ensayos.*

Tal y como se ha expuesto anteriormente, para la validación del procedimiento de pegado se han caracterizado un total de 12 probetas y se ha empleado una velocidad del ensayo de 1 mm/min.

La determinación de la capacidad de unión de las diferentes composiciones se ha llevado a cabo bajo la norma UNE-EN 1465 (*“Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados”*) con un desplazamiento a 0,5 mm/min que ha permitido la rotura del montaje en un periodo de 65 ± 20 s.

Se han caracterizado las 6 probetas obtenidas de cada una de las composiciones. Para ello se introducen los parámetros de la máquina a través del software, se coloca la probeta entre las mordazas asegurándose que queda fuertemente apretada y linealmente colocada y se comienza el ensayo. Una vez la probeta se rompe, se detiene el ensayo, se leen los resultados de fuerza (N), desplazamiento (mm) y resistencia a la cizalla (MPa) y se coloca el siguiente conjunto solapado a caracterizar.

3.2.11 Microscopía Confocal

Se ha caracterizado mediante microscopía confocal la superficie de fractura tras el ensayo mecánico, con el fin de obtener el perfil de rugosidad y rugosidad media del residuo polimérico remanente sobre el metal y poder relacionarlo con los resultados de unión adhesiva obtenidos. El equipo empleado es un perfilómetro óptico 3D de la casa SENSOFAR (modelo PLμ NEOX), que permite medir la rugosidad de la superficie de la muestra en la escala micrométrica y nanométrica sin necesidad de contacto. Para muestras que tienen la superficie rugosa, se utiliza la tecnología confocal en el que la muestra es escaneada verticalmente en una serie de planos de manera que cada punto de la superficie observada pasa a través del foco.

Se han obtenido perfiles de rugosidad de una región limitada (600 μm x 500 μm) de la superficie de fractura de 4 probetas con filmes de composiciones diferentes. Tres de ellas corresponden a los filmes "ST" donde la transformación del CBT se ha llevado a cabo durante el pegado: las composiciones con la mejor y peor capacidad de adhesión al sustrato metálico y una composición intermedia. Además, con el fin de observar las diferencias de adhesión entre los diferentes tipos de filmes, se ha caracterizado también la superficie de fractura de una probeta cuyo sustrato polimérico corresponde con un filme "T". Junto a ello, también se ha incluido el análisis superficial de la superficie metálica para poder así comparar los diferentes sustratos puestos en juego.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este Capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en esta investigación. En un primer apartado, se exponen y analizan las propiedades de las materias primas y matrices mezcla binaria CBT/PP y PP-g-AM/PP. En segundo lugar se presenta la caracterización realizada sobre las mezclas ternarias CBT/PP-g-AM/PP. Finalmente se mide la resistencia a la unión con el aluminio de las matrices desarrolladas, analizando y determinando la implicación de cada uno de los componentes en las capacidades de unión al metal.

4.1 PROPIEDADES DE LAS MATERIAS PRIMAS Y LAS MATRICES MEZCLA BINARIAS

El objetivo de este apartado es la caracterización de las materias primas y de las matrices binarias CBT/PP y PP-g-AM/PP desarrolladas en el microcompounder. Se van a analizar las propiedades térmicas mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, las propiedades espectroscópicas mediante FTIR y viscosimétricas mediante ensayos reológicos. También se va a estudiar la morfología y composición de las mezclas con la ayuda de la microscopía electrónica de barrido y el sistema de rayos X acoplado al equipo.

En primer lugar, de las matrices binarias PP-g-AM/PP, se han desarrollado y analizado tres composiciones con un 10, 20 y 30% wt. PP-g-AM (PP-g-AM/PP=10/90, 20/80, 30/70). El anhídrido maleico ha venido utilizándose como agente compatibilizante entre polímeros para el desarrollo de mezclas y como promotor de la adhesión entre sustratos de distinta naturaleza. Los trabajos realizados sobre la adición de PP-g-AM, indican porcentajes óptimos de hasta un 10%wt de PP-g-AM para aplicaciones como agente compatibilizante [165, 185], por otra parte los mejores resultados de adhesión de PP a aluminio correspondieron con un 20%wt. de PP-g-AM en la matriz [1]. Esta es la razón por la que se ha elegido estudiar este abanico de composiciones (0-30%wt.) que formarán parte con la misma proporción, de las mezclas ternarias a desarrollar *a posteriori*.

El segundo grupo de composiciones binarias a estudiar corresponde a las de matrices CBT/PP. Tal y como se ha definido en el apartado 3.2.1 del Capítulo 3, estas composiciones CBT/PP abarcan un rango desde el 5 al 50%wt. CBT (CBT/PP=5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 y 50/50). Este extenso abanico permite obtener un amplio conocimiento sobre el mezclado del PP con el CBT oligomérico y con ello elegir las composiciones a unir con el aluminio, las cuales serán desarrolladas como matrices mezcla ternarias gracias a la adición de los distintos porcentajes PP-g-AM en mezclas CBT/PP-g-AM/PP tal y como se explicará más adelante.

4.1.1 Caracterización termogravimétrica (TGA)

En la Figura 4.1 se puede observar la pérdida de masa de las materias primas cuando son sometidas a un calentamiento progresivo hasta 600 °C.

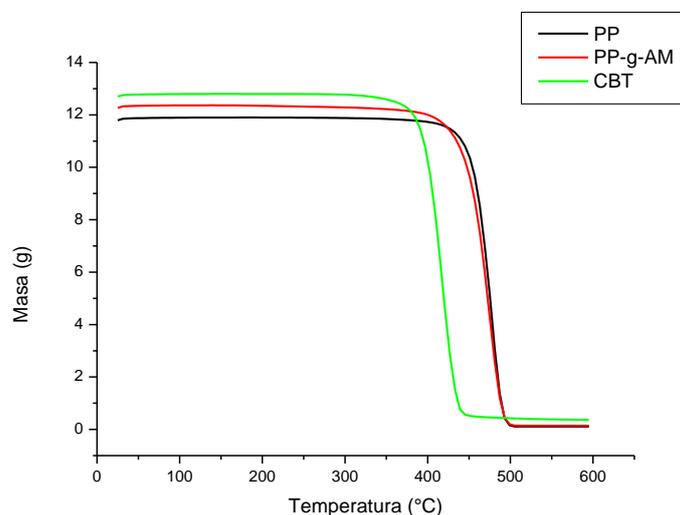


Figura 4.1. Curvas termogravimétricas de las materias primas.

El CBT es la materia prima que antes sufre la pérdida de peso, comenzando su degradación térmica a una temperatura de 350 °C y alcanzándose la descomposición total a los 450 °C. A esta temperatura de 350 °C también comienza la degradación del PP-g-MA, aunque su estabilidad térmica es mayor y el proceso de degradación es más lento y no empieza a ser reseñable hasta los 400 °C, donde tras haberse fragmentado las cadenas preferentemente por las regiones de injerto del MA, alcanza su pérdida de masa total a los 500 °C. Comenzando su descomposición algo más tarde, en el entorno de los 400 °C debido a la ausencia de injertos, el PP manifiesta un comportamiento similar al PP-g-MA alcanzando su descomposición total a los 500 °C.

De los análisis termogravimétricos puede concluirse que el proceso de degradación transcurre en una única etapa que comienza, como pronto, a partir de los 350 °C y que al final de la temperatura programada para el ensayo (600 °C) únicamente queda un residuo del 1%wt. para el PP y el PP-g-MA y del 3%wt. para el CBT. Se considera por tanto que la degradación ha sido total en los tres casos y que los comienzos de las degradaciones han venido relacionados con la naturaleza química oligomérica del CBT y polimérica del PP y PP-g-AM.

4.1.2 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En este apartado se va a estudiar la caracterización por calorimetría diferencial de barrido de las materias primas PP, PP-g-AM y CBT, así como de las mezclas binarias CBT/PP y PP-g-AM/PP desarrolladas a partir de estas materias primas. Se van a calcular las temperaturas de fusión (T_m) observadas en los termogramas, las entalpías de fusión (ΔH_m) y el porcentaje de cristalinidad (X_c), para poder analizar la influencia que cada elemento pudiera ejercer sobre una posible variación de la cristalinidad del conjunto.

La Figura 4.2. recoge el DSC del PP donde se muestran dos barridos de calentamiento intercalados por un enfriamiento rápido de 50 °C /min. El primer barrido ha sido realizado para eliminar la historia térmica del material. Todas las entalpías de fusión se han calculado tomando la línea base del termograma y calculando mediante el Software TA STAR el área bajo la curva.

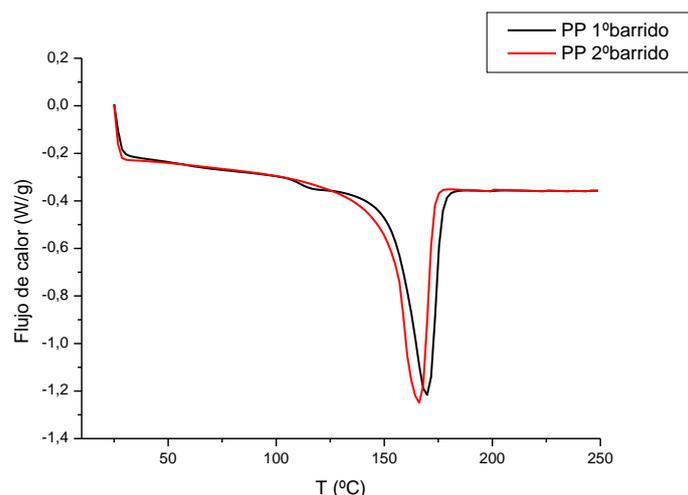


Figura 4.2. Termogramas DSC para el PP a 10 °C/min a) 1ºbarrido para borrar la historia térmica y b) 2ºbarrido de registro.

El termograma de PP muestra una temperatura de fusión para el segundo barrido de 164 °C, con una entalpía de fusión del 83 J/g que corresponde con un porcentaje de cristalinidad del 40%, considerando $\Delta H^0 = 207,1$ J/g el valor teórico de la entalpía de fusión de un PP supuesto 100% cristalino y monodisperso, tomando como valor el reportado por Wunderlich [85].

La bibliografía [115] reporta la aparición de un hombro en la curva de fusión para el PP para enfriamientos tan rápidos como 40 °C/min, como consecuencia de un proceso de recristalización o reordenamiento de las moléculas durante el desarrollo del calentamiento. Sin embargo, la principal característica del termograma del PP analizado en esta Tesis, se encuentra en la aparición de una

única endoterma de fusión simétrica a pesar de estar sometida la muestra a una velocidad de enfriamiento de 50 °C/min.

La Figura 4.3 expone los termogramas correspondientes a los dos barridos del PP-g-AM al ser sometidos a una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con un enfriamiento entre ellos de 50 °C/min.

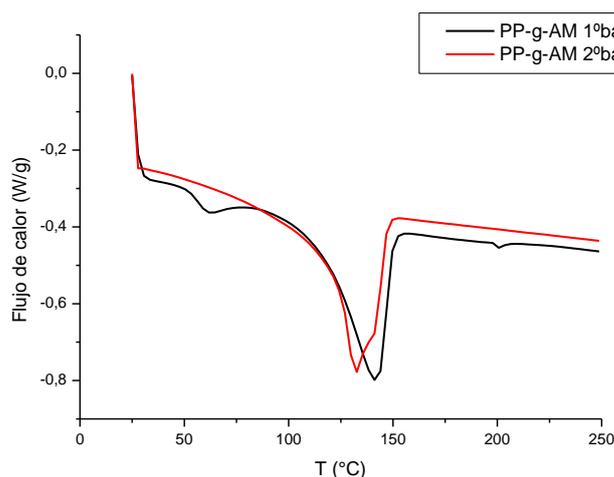


Figura 4.3. Termogramas DSC para el PP-g-AM a 10 °C/min a) 1ºbarrido para borrar la historia térmica y b) 2ºbarrido de registro.

De la misma forma que para el PP, se puede apreciar una reducción en la temperatura de fusión para el segundo barrido ($T_m=131$ °C) y una entalpía de fusión de 69,13 J/g que correspondería con un porcentaje de cristalinidad del 34%, considerando al PP-g-AM como una estructura completamente semejante al PP. Sin embargo, a pesar de disponer de una estructura similar, ambos polímeros muestran una temperatura de fusión muy diferente. La menor temperatura que muestra el PP-g-AM podría deberse al propio injerto de la cadena que destruye la estructura ordenada del PP isotáctico, o incluso a la degradación que podría sufrir el polímero como consecuencia del propio proceso de injerto al que es sometido [196].

De la Figura 4.3, se puede analizar además, que en el segundo calentamiento aparece un pequeño hombro a la derecha de la fusión a una temperatura próxima de los 145 °C, que podría ser causado por los grupos injertados en la cadena. La presencia de estos grupos funcionales en las moléculas del PP-g-AM, puede favorecer la formación de cristales imperfectos bajo condiciones normales, los cuales pueden recristalizar y reorganizarse a lo largo del segundo calentamiento [115]. Es decir, en primer lugar, se fundirían los cristales formados durante el proceso no isoterma y posteriormente se

produciría la fusión de los cristales de mayor estabilidad formados debido a la recrystalización o reorganización de cristales inicialmente formados durante la cristalización no isoterma. Cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, este hecho es más acusado, ya que el subenfriamiento es más grande y se pueden formar cristales defectuosos que consiguen la perfección durante el proceso de calentamiento. Sin embargo, a diferencia de lo expuesto en bibliografía [115], no se observan en el termograma de la Figura 4.3 dos endotermas de fusión muy acusadas para mezclas de PP con PP-g-AM, a pesar de tener temperaturas de enfriamiento tan elevadas como 50 °C/min. Únicamente se intuye un hombro que podría indicar una pequeña recrystalización.

Es necesario justificar, que la falta de horizontalidad en la línea base de los termogramas obtenidos en la Tesis podría deberse a una elevada temperatura de comienzo de los ensayos, la cual, ha sido programada a 25 °C. Una temperatura más baja de inicio seguramente favorecería la estabilización del sistema y la obtención de un termograma con una línea base más horizontal.

La Figura 4.4 ilustra el termograma correspondiente al CBT oligomérico sin catalizador, para dos calentamientos consecutivos a una velocidad de 10 °C/min, con un enfriamiento entre ambos de 50 °C/min.

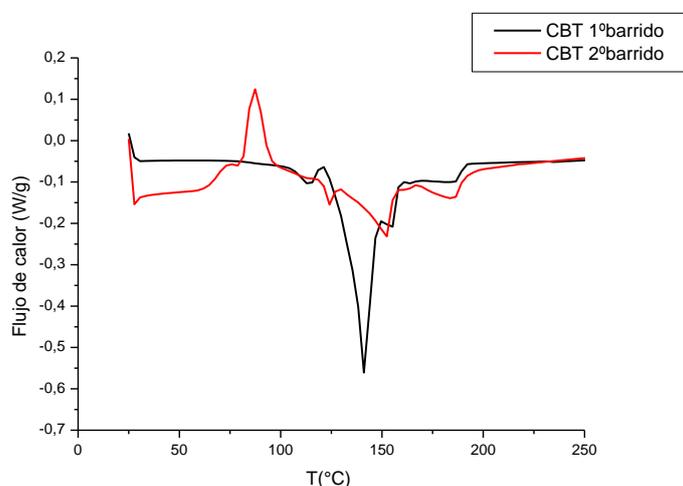


Figura 4.4. Termogramas DSC para el CBT a 10 °C/min a)1ºbarrido para borrar la historia térmica b)2ºbarrido de registro.

Es necesario recordar que para la caracterización preliminar de las matrices mezcla del apartado 4.1 y 4.2 de este Capítulo, el CBT se encuentra en forma oligomérica y sin la adición de catalizador. De esta forma se pretende, por un lado, estudiar el mezclado entre un polímero y un oligómero y por otro, analizar la influencia que sobre las propiedades viscosimétricas ejerce el prepolímero CBT sobre

la matriz. Ya se conoce que el CBT se ha utilizado como modificador de viscosidad para el desarrollo de mezclas de policarbonato con nanotubos de carbono y grafito expandido y nanotubos de carbono funcionalizados (PC/MWCNT-COOH) observándose mejoras en la dispersión de los nanotubos [55, 56]. En este caso concreto de esta Tesis, la reducción de la viscosidad de la matriz en base PP con la adición del oligómero, podría traducirse en una mejora de la capacidad de adhesión al aluminio, o en la impregnación de la fibra en el caso del desarrollo de composites termoplásticos en trabajos futuros.

El primer barrido, en un principio realizado para eliminar la historia térmica del material, muestra un pico prevalente de fusión a 140 °C. Este pico se encuentra enmarcado dentro de un amplio rango de fusión, con distintas endotermas desde los 110 °C hasta los 190 °C que corresponderían con la fusión de los distintos oligómeros que conforman la estructura del CBT. Debido al hecho de que el CBT se produce por la despolimerización del PBT, éste contiene proporciones de oligómeros de distintos pesos moleculares (dímeros, trímeros, etc) que funden a diferentes temperaturas. Este hecho se encuentra en concordancia con los estudios previos llevados a cabo por otros investigadores [35, 8].

Tras ser sometido a un enfriamiento rápido, el CBT muestra, en el segundo calentamiento, un pico acusado de cristalización en el entorno de los 85 °C y tres endotermas a 120 °C, 153 °C y 190 °C, habiendo desaparecido la fusión anteriormente descrita a 140 °C observada en el primer barrido, y prevaleciendo las acontecidas a 153 °C y a 190 °C con la misma intensidad. En bibliografía [8] también ha sido observada la misma variación de picos de fusión para un segundo calentamiento con la desaparición del pico a 140 °C. Sin embargo, esta variación fue atribuida a la presencia dentro del sistema del catalizador el cual se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente [8]. Es reseñable remarcar que en esta primera parte de la investigación, el CBT se encuentra libre de catalizador. Por ello, es posible que la variación de los picos de fusión pueda deberse a la propia naturaleza del CBT cuya estructura oligomérica, la cual procede de la despolimerización de PBT, es ya irreversible una vez fundido el material.

Con el fin de comprender este comportamiento térmico del CBT, se ha introducido una muestra previamente fundida del oligómero en una estufa a 90 °C durante 24 horas, la cual ha sido posteriormente sometida a un único barrido DSC. La Figura 4.5 lustra de manera comparativa los termogramas del segundo barrido de la granza CBT (analizado y extraído de la Figura 4.4.) y del primer barrido de la muestra que ha sido introducida en la estufa. Se observa que a pesar de eliminarse el pico de cristalización a 85 °C, el pico acusado a 140 °C sigue sin aparecer.

Sin embargo, la endoterma correspondiente a 125 °C para el CBT introducido en la estufa, se hace más energética en contraposición con las endotermas a 153 y 190 °C que se mantienen energéticamente similares. Esto indicaría que uno de los oligómeros, concretamente aquel que funde a 125 °C, es el que sufre la recristalización en el entorno de los 90 °C y que el oligómero cuya fusión es apreciable a 140 °C no recupera su estructura cristalina en las condiciones a las que ha sido sometido.

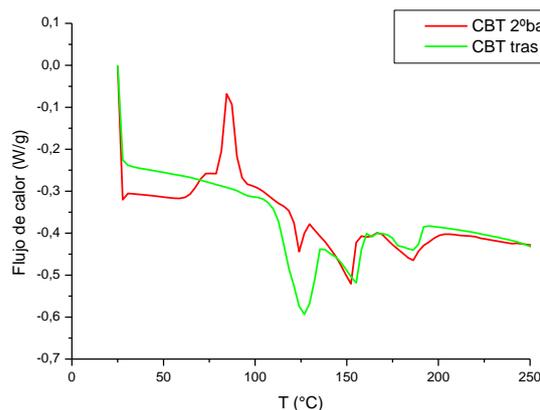


Figura 4.5. Termograma DSC comparativo donde se muestra el CBT (segundo barrido) y el CBT tras 24 horas en la estufa a 90 °C (primer barrido).

A continuación se exponen los resultados de caracterización de las mezclas binarias por calorimetría diferencial de barrido.

Las primeras mezclas binarias analizadas, corresponden con las matrices CBT/PP desarrolladas en el equipo de mezclado o microcompounder, en un amplio rango de composiciones (desde el 5 al 50%wt. CBT). En un primer lugar se exponen los termogramas extraídos del equipo DSC de los cuales se toman los valores relativos a las temperaturas de fusión (T_m) y entalpías (ΔH_m), con el fin de analizar la posible variación de la cristalinidad de cada una de las mezclas.

En la Figura 4.6 se presentan los termogramas de calentamiento de estas mezclas binarias CBT/PP entre las temperaturas de 25 °C y 250 °C. Con el fin de visualizar la variación en la fusión como consecuencia de la diferencia de composición, se han graficado los 6 termogramas en forma de cascada, en donde la distancia entre dos líneas del eje Y corresponde con una variación en el flujo de 0,2 W/g.

Se vislumbra la aparición de dos picos de fusión en el entorno de los 125 °C y los 167 °C, el primero de ellos relativo al CBT puesto que aumenta su energía con el incremento de su proporción en la mezcla CBT/PP y el segundo más representativo del PP ya que es coincidente con la temperatura de fusión registrada para la materia prima. Además, se observa el pico de cristalización del CBT a 85 °C que se hace más evidente con mayor contenido del oligómero en la mezcla y que ya ha sido observado anteriormente en la materia prima.

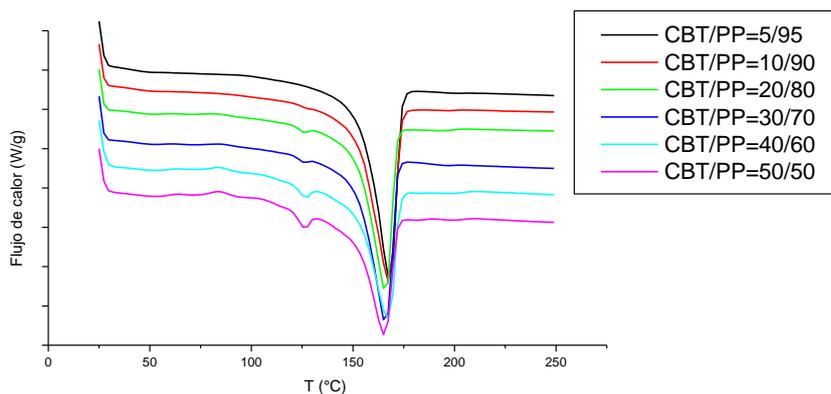


Figura 4.6. Termogramas DSC a 10 °C/min para las mezclas binarias CBT/PP.

Es reseñable indicar que el resto de fusiones correspondientes a los oligómeros del CBT, a 140 y 190 °C respectivamente y anteriormente observadas en la caracterización de la materia prima, se ven enmascaradas por la fusión del PP que es más energética. Además, se puede observar que la endoterma de fusión correspondiente al PP disminuye un par de grados a medida que el porcentaje de CBT aumenta, pudiendo indicar que el PP en mezcla con el CBT forma estructuras cristalinas más pequeñas que funden antes. Esto indicaría que el CBT podría actuar como nucleante del PP. Sin embargo, esta variación en las temperaturas de fusión del PP podría atribuirse también al enmascaramiento anteriormente citado producido por el PP para el pico correspondiente a 153 °C. Al aumentar el contenido en CBT, la fusión de los oligómeros se hace más energética y la temperatura de fusión del PP queda desplazada unos grados como consecuencia de un posible solape de picos.

Se han comparado en la Tabla 4.1 las integrales normalizadas de las endotermas de fusión observadas en la Figura 4.6 del PP y CBT para cada una de las mezclas. Como era de esperar, el valor correspondiente a la integral de la fusión del PP disminuye a medida que su contenido en la mezcla se va reduciendo. De la misma forma, la entalpía de fusión del CBT va aumentando con la proporción del oligómero en la matriz. Además también se compara la cristalinidad del PP presente en las mezclas, con el PP del sistema monofásico, tomando el mismo valor de referencia $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$

para el PP 100% cristalino reportado por Wunderlich [85] con el fin de analizar la variación en la cristalinidad que sufre el PP con la adición del oligómero. Se ha calculado el porcentaje de cristalinidad corregido (X_c^*) para evitar el posible efecto producido por el solape de picos anteriormente comentado, donde el PP podría enmascarar la fusión de parte de los oligómeros del CBT. Se ha tenido en cuenta para ello la energía correspondiente de fusión del CBT a 153 °C ($\Delta H_m = 8$ J/g para el 100%wt. de CBT), cuyo valor ha sido tomado experimentalmente a partir del termograma del CBT y utilizando el Software TA STARE. En cada una de las mezclas, se ha calculado la contribución que esa fusión a 153 °C tendría sobre la mezcla, en función del contenido presente en la matriz.

Tabla 4.1. *Integrales normalizadas de fusión y grado de cristalinidad para cada composición CBT/PP corregidas y sin corregir.*

| | CBT (J/g) Entalpía de fusión | PP (J/g) Entalpía de fusión | X_c (%) | X_c^* (%) |
|---------------------|---|--|-----------------------------|-------------------------------|
| PP | - | 80 | 38,63 | 38,63 |
| CBT/PP=5/95 | - | 76,82 | 39,05 | 38,84 |
| CBT/PP=10/90 | 0,14 | 73,46 | 39,41 | 38,98 |
| CBT/PP=20/80 | 0,69 | 65,66 | 39,63 | 38,66 |
| CBT/PP=30/70 | 1,26 | 60,12 | 41,47 | 39,82 |
| CBT/PP=40/60 | 1,82 | 55,18 | 44,41 | 41,83 |
| CBT/PP=50/50 | 2,61 | 48,88 | 47,20 | 43,34 |

*Valores corregidos teniendo en cuenta la entalpía de fusión del oligómero del CBT a 153 °C.

La cristalinidad del PP aumenta paulatinamente con la cantidad de CBT añadido a la mezcla, llegando a alcanzarse valores del orden de los 43% y 47% para los cálculos corregidos y sin corregir respectivamente. Existe un incremento del casi el 5% en la cristalinidad del PP al pasar de una adición del 5 al 50%wt. de CBT. Este hecho puede deberse, tal y como se ha expuesto varios párrafos antes, a una nucleación heterogénea del PP como consecuencia de la adición del CBT que favorece la formación de nuevos núcleos.

Se ha utilizado también la caracterización por DSC, para analizar la homogeneidad de las matrices y verificar los parámetros de máquina utilizados en el mezclado, tales como la velocidad de giro de los husillos y el tiempo de residencia. Se han realizado y comparado dos DSC de dos muestras tomadas aleatoriamente dentro cada composición, denominadas como “muestra 1” y “muestra 2”. En la Figura 4.7 se ilustra la semejanza de los dos termogramas para una misma composición

(CBT/PP=50/50) donde quedan representados los dos picos endotérmicos anteriormente analizados y una ligera cristalización exotérmica previa fusión del CBT, ya expuesta para la materia prima CBT.

La semejanza de los termogramas de ambas muestras tomadas al azar dentro de la misma composición es un primer aspecto indicativo de la homogeneidad de cada una de las composiciones desarrolladas. Aunque no se muestran expuestas en esta Tesis, esta misma verificación ha sido llevada a cabo para todas las composiciones binarias (CBT/PP) preparadas en el microcompounder.

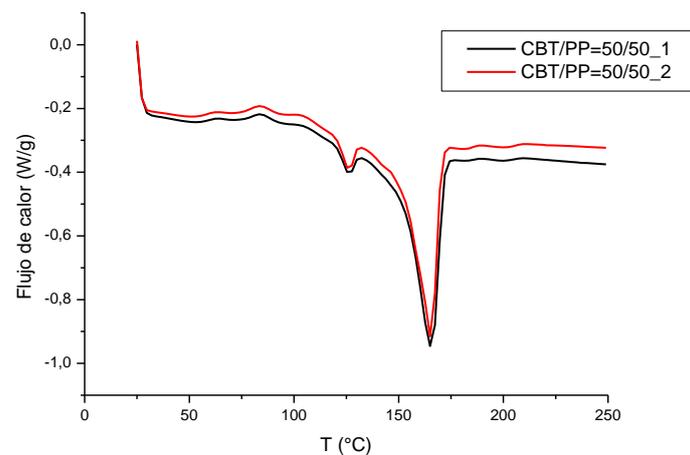


Figura 4.7. Termogramas DSC de dos muestras distintas para la mezcla CBT/PP=50/50.

Todos los termogramas de las mezclas CBT/PP analizados muestran las endotermas características de fusión de los componentes de la mezcla, en ningún caso se intuye la aparición o modificación de los picos más allá de la relacionada con la propia composición/proporción de componentes. Se entiende, por tanto, que no existen entre el PP y el CBT reacciones químicas que dieran lugar a una transformación en la composición. En este caso existe una matriz de PP donde el CBT se dispersa de manera física y homogénea dando lugar a un material bifásico. La morfología y homogeneidad serán posteriormente estudiadas mediante la caracterización por SEM de cada una de las matrices.

Continuando con el estudio de las mezclas binarias, la Figura 4.8 refleja el termograma para el segundo barrido de la matriz PP-g-AM/PP con un 30% wt de PP-g-AM. No se observa ningún pico de fusión que debiera corresponder al PP-g-AM a la temperatura de 140 °C observado en la materia prima, sino que aparece una única endoterma correspondiente a la mezcla. De esta forma se entiende que no hay una separación de fases de ambos polímeros que aparecería representado con dos picos de fusión bien diferenciados [115], como en el caso de la mezcla binaria CBT/PP anteriormente estudiada. Sin embargo, sí que se puede intuir un pequeño hombro a una

temperatura de 150 °C. Esta falta de simetría del pico de fusión podría ser causada por la elevada velocidad de enfriamiento (≈ 50 °C/min) entre el primer barrido realizado para borrar la historia térmica y el segundo barrido. De la misma forma que se ha expuesto para la materia prima PP-g-AM, probablemente los grupos anhídrido injertados en el PP podrían llegar a dificultar el ordenamiento de las cadenas con el enfriamiento rápido, lo que da lugar a cristales de menor perfección que pueden fundir antes. Parte de estas estructuras pueden recristalizar durante el proceso de calentamiento y formar estructuras más perfectas que funden a mayores temperaturas y que son responsables de la aparición de un hombro y de la asimetría de la endoterma.

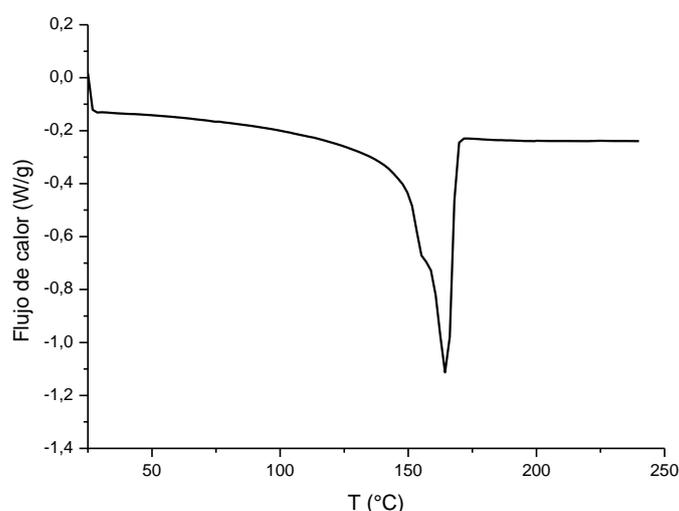


Figura 4.8. Termograma DSC a 10 °C/min para las mezclas binarias PP-g-AM/PP.

Para el caso de las mezclas PP y PP-g-AM, que se produzca una separación de fases o un proceso de co-cristalización depende del peso molecular y del contenido del anhídrido maleico (MA) presente en el PP-g-AM. En los polímeros en general, la aparición de hombros, o dobles endotermas, es atribuido a diferentes causas, tales como diferencias en el tamaño cristalino y distribución de tamaños, a la existencia de diferentes grados de cristalinidad en los cristales que podrían dar lugar a una fusión y recristalización con una posterior fusión o a un posible polimorfismo cristalino [115].

Con el fin de descartar el posible polimorfismo, que podría responder al hombro observado, se han llevado a cabo diferentes análisis por difracción de rayos X cuyos resultados se exponen en apartados posteriores, y que demuestran la no aparición de este fenómeno. En este caso, se ha asumido la existencia de una pequeña co-cristalización como explicación a la aparición de un hombro. No se ha analizado en más detalle este tema, ni se han llevado a cabo ensayos complementarios a diferentes velocidades de enfriamiento para verificar este hecho, por considerar que se alejaba del objetivo de la Tesis.

Tal y como muestra la Tabla 4.2, el aumento de la cantidad de PP-g-AM en la mezcla se traduce en un aumento del grado de cristalinidad del PP. Se ha observado además que a medida que el porcentaje de PP-g-AM se hace mayor, la fusión comienza antes, entendiéndose que existen estructuras cristalinas más pequeñas que requieren de menor energía para fundir. Todo ello reafirma la hipótesis de que el PP-g-AM actúa como agente nucleante sobre el PP [55].

Tabla 4.2. *Temperaturas, entalpías de fusión y grado de cristalinidad del PP (%) para las mezclas binarias PP-g-AM/PP.*

| | Temperatura de fusión (°C) | Entalpía de fusión (J/g) | X_c (%) |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| PP | 164 | 80 | 38,63 |
| PP-g-AM/PP=10/90 | 165,52 | 79,86 | 42,85 |
| PP-g-AM/PP=20/80 | 165,76 | 75,38 | 45,50 |
| PP-g-AM/PP=30/70 | 166,38 | 71,90 | 49,60 |

4.1.3 Caracterización por microscopía de barrido SEM con acoplamiento EDS.

Se ha analizado por microscopía electrónica de barrido las materias primas que posteriormente formarán parte de las mezclas preparadas. El acoplamiento de rayos X (EDS) del que dispone el equipo, permite analizar la composición de las muestras. Es necesario indicar, que para una energía de aplicación de 20 keV, el haz puede penetrar en el material 7,5 μm en un plano de 1 μm^2 de superficie. Por tanto, los valores de composición obtenidos se van a considerar orientativos y comparativos, en ningún caso serán tratados como valores absolutos, puesto que se encuentran muy influenciados por la posición del punto de análisis y por la composición de la muestra en los 7,5 μm que penetra. Los valores tomados del análisis corresponden a porcentajes atómicos. Aunque no se encuentran expuestos, el porcentaje restante hasta completar el 100% at. correspondería al Pd y Au utilizado para metalizar las muestras y hacerlas conductoras. La composición de las materias primas se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. *Composiciones atómicas de las materias primas obtenidas a partir del acoplamiento EDS.*

| | %at. C | %at. O |
|----------------|---------------|---------------|
| PP | 94,63 | 2,15 |
| CBT | 73,36 | 26,53 |
| PP-g-AM | 92,87 | 6,91 |

El porcentaje de oxígeno para el PP se encuentra en el entorno del 2% at., tal y como indica la Tabla 4.3. Este valor de oxígeno puede deberse al propio error del equipo ya que el PP en sí no debería de contener oxígeno basándose en su fórmula química $(C_3H_6)_n$. Sin embargo, durante el ensayo de rayos X puede formarse una pequeña capa de hidrocarburos que puede oxidarse como consecuencia del haz de electrones que incide la muestra dando lugar a un valor de oxígeno un poco más alto de lo esperado.

En relación al CBT500, el análisis composicional indica un contenido en oxígeno de casi el 27% at, un valor elevado como era de esperar. Este valor se corresponde con el calculado a partir de la fórmula química del tereftalato de butileno $(C_{12}H_{12}O_4)$ cuyo porcentaje en oxígeno atómico es de un 29%.

El PP-g-AM muestra un porcentaje de oxígeno algo superior al PP, del entorno del 7% at. Este aumento del porcentaje de oxígeno es esperado y puede deberse a los grupos polares injertados correspondientes a los carbonilos del anhídrido maleico que forman parte de las moléculas del PP-g-AM.

La Figura 4.9 muestra las imágenes de SEM del PP, CBT y PP-g-AM. Se observa que en comparación con el PP y PP-g-AM, el CBT muestra un aspecto más rugoso y pedregoso. Esta rugosidad ya se intuía con la observación a simple vista de la granza suministrada por Cyclics. Además en su imagen de SEM, es más blanquecino que el PP y PP-g-AM, debido a que tiene un peso atómico mayor.

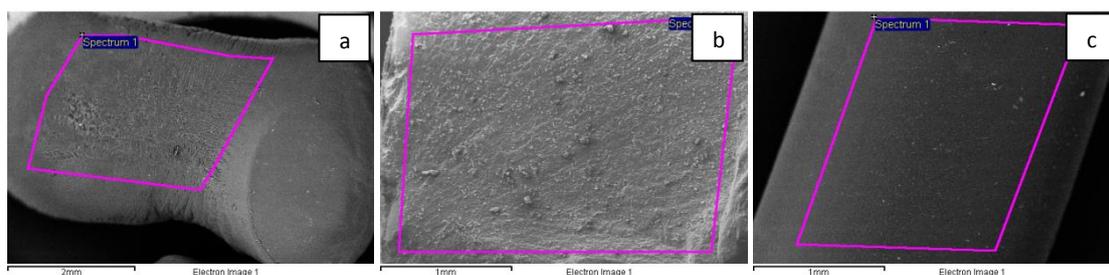


Figura 4.9. Micrografía longitudinal de las materias primas a una magnificación de 100x: a) PP, b) CBT y c) PP-g-AM.

Posteriormente se expone la caracterización mediante microscopía electrónica y acoplamiento EDS de las mezclas binarias CBT/PP. Todas las mezclas han sido fabricadas en el microcompounder, del cual se retira la matriz en forma de hilo fundido, que tras enfriarse en un baño de agua, es granceado. En primer lugar se ha realizado la caracterización de las secciones longitudinales de estas

granzas y se han tomado imágenes a 100x expuestas en la Figura 4.10 y a 2000x en Figura 4.11. También se ha realizado un análisis de las secciones transversales de las granzas de parte de las composiciones a 90x y 500x y que se encuentran expuestas en la Figura 4.14.

De acuerdo a la revisión bibliográfica, la morfología de mezclas inmiscibles, como las de CBT/PP estudiadas, se categoriza principalmente en morfología continua-dispersa y co-continua.

Las micrografías de todas las composiciones realizadas a 100x expuestas en la Figura 4.10 ya muestran morfologías heterogéneas propias de sistemas inmiscibles donde regiones más blanquecinas que corresponden al CBT, se reparten de manera bastante aleatoria a lo largo de la matriz. De manera visual, se observa que, mientras para la composición del 20%wt. CBT presenta una morfología continua-dispersa, donde el CBT se distribuye en finas regiones en forma de fibra a lo largo de la matriz de PP, para un 30%wt. CBT, ya se vislumbra la región de inversión de fase, en la que la morfología continua-dispersa se transforma en una morfología co-continua, donde grandes dominios de oligómero conviven con grandes dominios de PP a partir del 30%wt. de CBT.

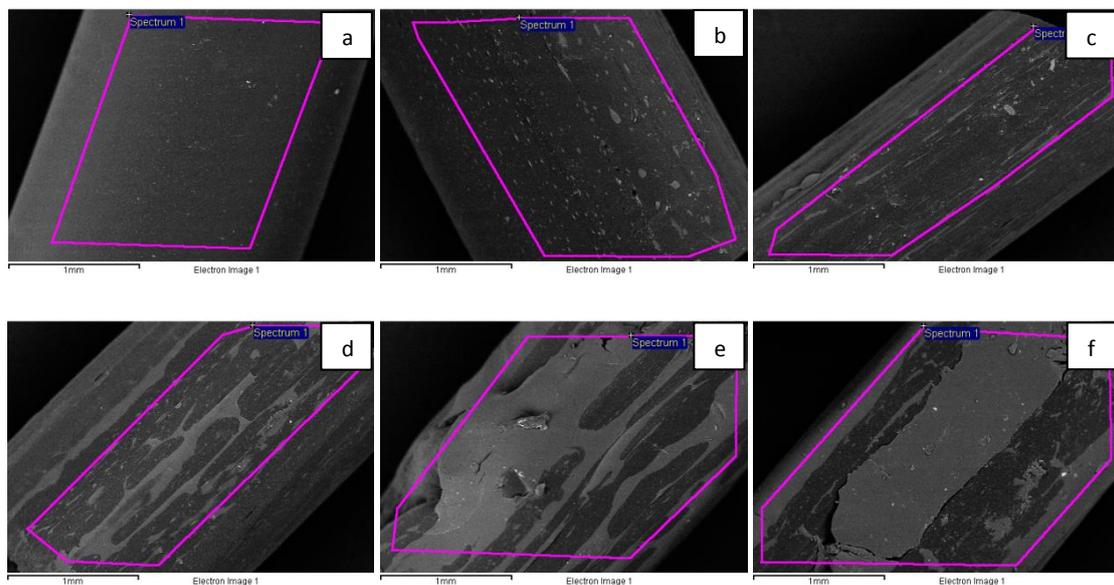


Figura 4.10. Micrografías longitudinales de la mezclas binarias a una magnificación de 100x: a) CBT/PP=5/95, b) CBT/PP=10/90, c) CBT/PP=20/80, d) CBT/PP=30/70, e) CBT/PP=40/60 y f) CBT/PP=50/50.

Como es de esperar, el aumento de la concentración de CBT del 20 al 30%wt., permite que el número de sus partículas de CBT incremente y por consiguiente su probabilidad de colisión, comenzando la coalescencia y su progresiva interconexión. En la coalescencia, los movimientos Brownianos de los

componentes se encuentran muy influenciados por la viscosidad del sistema, en este caso el CBT, al tener muy baja viscosidad, puede moverse más fácilmente. Además la coalescencia propiamente dicha, se encuentra fuertemente influenciada por la alta tensión interfacial de las fases que provoca que los componentes tiendan aglomerarse y formen estructuras más compactas. En el desarrollo de estas matrices, un oligómero con una viscosidad casi tan baja como el agua, se mezcla con un termoplástico de elevada viscosidad en fundido como es el PP, existiendo una gran diferencia de viscosidades entre ambas fases. La inversión de fases se encuentra muy influenciada por la relación de viscosidad entre los componentes de la mezcla y es la responsable de que en este caso concreto se produzca en concentraciones 30/70 y no con concentraciones simétricas 50/50.

Además, la gran diferencia entre viscosidades hace del mezclado de polímeros una tarea difícil por el efecto lubricante de los componentes de baja viscosidad, en este caso del CBT. Las teorías de Taylor y Grace, definidas en el apartado 2.4.2 de Fundamentos Teóricos, indican que son estas mismas diferencias las que hacen posible obtener morfologías particulares en mezclas inmiscibles, como las observadas en este trabajo. Ya se percibe en la Figura 4.10, que el CBT no se dispersa en forma de gotas esféricas a lo largo de la matriz termoplástica, sino en forma de estructuras alargadas o fibrilares en la dirección longitudinal del proceso de extrusión. Son reseñables, y observadas a más altos aumentos en la Figura 4.11 que existen distribuciones de menor tamaño en forma de pequeñas gotas redondeadas que probablemente vengan originadas del proceso de ruptura estas fibras.

La morfología fibrilar es generada por la deformación que sufre la fase dispersa, en este caso el CBT y de acuerdo con Taylor, la deformación de las gotas se ve favorecida cuando se cumplen ciertas condiciones, entre ellas la alta velocidad de cizalladura, la alta viscosidad de la matriz, un tamaño de gota grande y una baja tensión interfacial. En este caso, se cumplen todos los requisitos para que el CBT se deforme durante el proceso de obtención del hilo.

El comportamiento reológico de los componentes también podría explicar la morfología fibrilar obtenida. De acuerdo con la microreología de mezclas, si una gota de baja viscosidad es puesta en una matriz con alta viscosidad, es decir si el número adimensional " p " que relaciona las viscosidades de las fases es menor que uno ($p < 1$), como sucede en este caso, puesto que la fase dispersa oligomérica dispone de una viscosidad mucho menor al PP, ésta se extenderá fácilmente en un filamento largo que eventualmente sufrirá un proceso de ruptura, siempre que se exceda una tensión crítica. Así, cuando la matriz forma la fase más viscosa, se da lugar a una transferencia mayor del esfuerzo de cizalladura aplicado a la fase dispersa menos viscosa, lo que promueve los procesos de deformación de las gotas, como ocurre en este caso. Este estudio es exclusivo para las mezclas

CBT/PP, en donde un oligómero de muy baja viscosidad se dispersa en una matriz termoplástica. En el caso de haberse llevado a cabo la polimerización del CBT y su formación a pCBT durante el proceso de mezclado, la distribución de fases podría haber variado sustancialmente, al cambiar la relación de viscosidades entre fases.

De manera descriptiva, en la Figura 4.11 se puede evaluar que para la composición 5/95, existe una dispersión puntual del CBT en la matriz de PP con tamaños circulares desde 1 μm hasta las 12 μm . El pequeño tamaño de la gota en esta composición, es responsable de que se dispongan de gotas de tamaño esférico. Al aumentar el contenido hasta el 10%wt, la distribución del CBT se mantiene homogénea a lo largo de toda la sección longitudinal, pero el rango de tamaños se hace más extenso. Se mantienen las distribuciones pequeñas circulares de entre 1 μm - 12 μm apareciendo ya formas más ovaladas que pueden alcanzar las 25 μm y de manera extraordinaria aglomeraciones de incluso 100 μm . El aumento de la concentración de CBT, permite que el número de sus partículas incremente comenzando la coalescencia y la morfología fibrilar pasa de estar conformada por fibras finas a fibras gruesas. De esta forma, las matrices 30/70, comienzan a mostrar aglomeraciones del CBT con dominios que pueden alcanzar longitudes de hasta 300 μm y se mantiene la distribución de pequeñas porciones desde 1 μm hasta las 20 μm . Es por esto, que a partir del 30%wt. de CBT en adelante ya se observa una fase co-continua que se mantiene para las demás composiciones analizadas (40 y 50%wt. CBT). Con una mayor magnificación en la Figura 4.11b, se deja intuir cierta forma sigmoidal de la fase dispersa, tal y como indica la bibliografía para relaciones de viscosidad $p \ll 0,1$ [157].

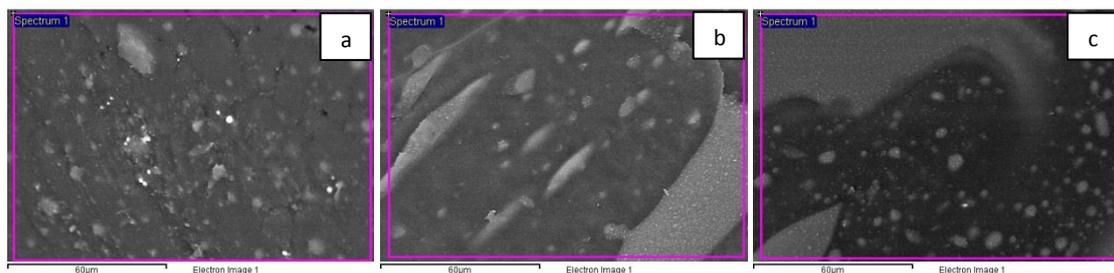


Figura 4.11. Micrografía longitudinal de la mezclas mezclas binarias a una magnificación de 2000x: a) CBT/PP 10/90, b) CBT/PP 30/70 y c) CBT/PP 50/50.

Se ha eliminado el CBT de las muestras mediante la inmersión en cloroformo y se han observado las granzas en el microscopio electrónico SEM. Las micrografías de las muestras a 100x de la Figura 4.12, y a 1000x de la Figura 4.13, permiten ver los huecos que antes estaban ocupados por CBT, con una

distribución fibrilar que se llega a hacer co-continua a medida que aumenta el contenido en oligómero. Por otra parte, las imágenes a 1000x permiten observar como las regiones aglomeradas, que tienen un aspecto más sigmoidal, conviven con las partículas del entorno del micrómetro que pueden ser formadas por escisión de los finales de las fibras, debido al esfuerzo aplicado.

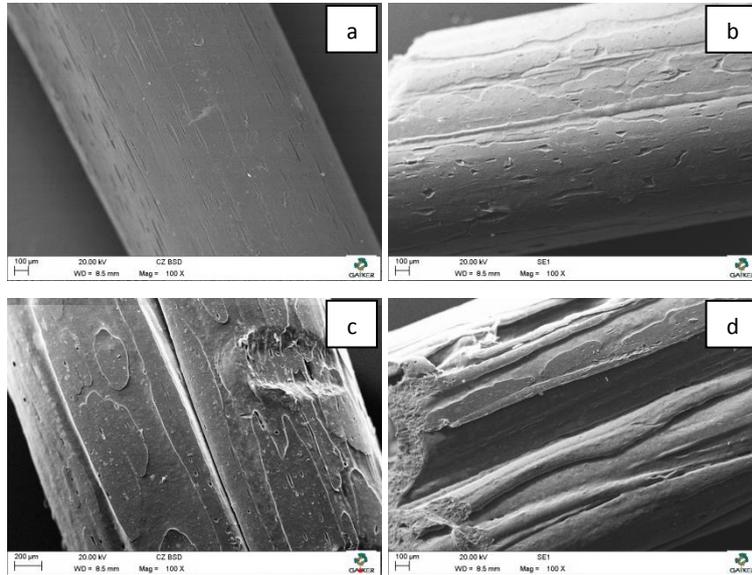


Figura 4.12. Micrografía longitudinal de las mezclas atacadas con cloroformo a 100x: a) CBT/PP=20/80, b) CBT/PP=30/70, c) CBT/PP=40/60 y d) CBT/PP=50/50.

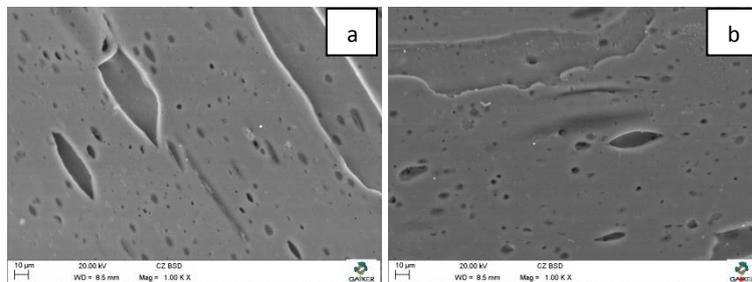


Figura 4.13. Micrografía longitudinal de las mezclas atacadas cloroformo a 1000x: a) CBT/PP=20/80 y b) CBT/PP=30/70.

Con el fin de cerciorarse de que existe una distribución aparentemente homogénea del CBT en la matriz en todas las secciones, se han caracterizado varias granzas de CBT/PP de forma transversal. La Figura 4.14 muestra las imágenes de SEM de las mezclas CBT/PP=30/70 y CBT/PP=50/50 donde se puede distinguir de manera muy evidente la presencia del oligómero.

La granza de forma transversal, permite percibir el CBT en regiones circulares, que corresponderían con el diámetro de la fibra analizado en las micrografías longitudinales. Ya a estas elevadas

proporciones de CBT, se observan grandes distribuciones de tamaños, desde dispersiones de unos pocos micrómetros hasta aglomeraciones de 100 μm para la composición 30/70 y superándose las 200 μm para la composición 50/50. Aumentando el contenido en el oligómero, tiene lugar la coalescencia, y las partículas se aglomeran como consecuencia de alta tensión interfacial.

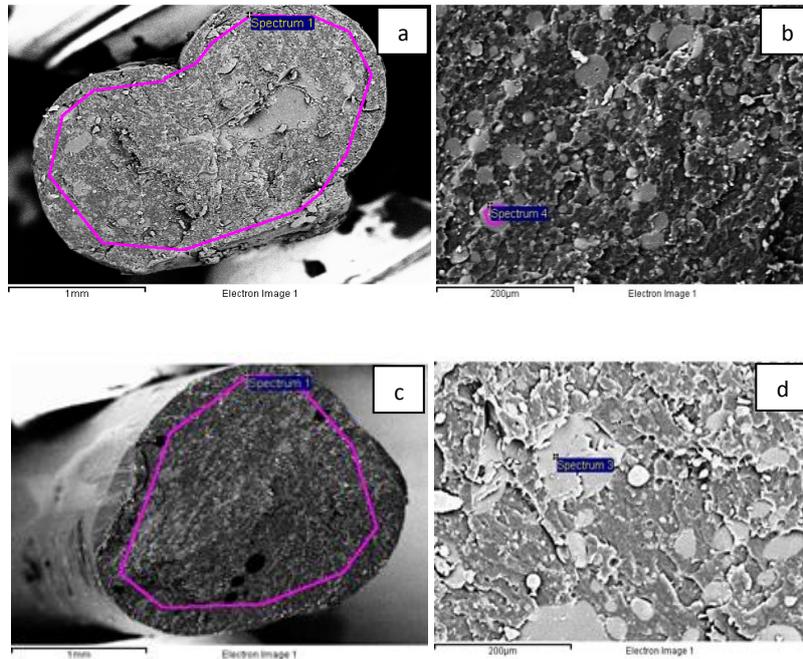


Figura 4.14. Micrografía transversal de la mezclas CBT/PP a una magnificación de 90x y 500x: a y b) CBT/PP=30/70, c y d) CBT/PP=50/50.

Finalmente se incluye el análisis composicional realizado sobre una amplia región de las granzas con el acoplamiento EDS que dispone el equipo, tanto en sección longitudinal como en sección transversal.

De la Tabla 4.4 se puede extraer y como era de esperar, que a mayor contenido en CBT en la matriz, mayor porcentaje en oxígeno atómico, puesto que es el CBT el único que lo aporta. El porcentaje de oxígeno total de la muestra para la matriz con un 5%wt. CBT, es de entorno a un 4% at. y se alcanzan contenidos de oxígeno de hasta el un 20% at. para la composición 50/50. La comparativa de composición de ambas secciones permite verificar la homogeneidad en la distribución de las fases a lo largo de todo el conjunto, al obtenerse valores semejantes para ambos casos.

Tabla 4.4. Composiciones atómicas a partir de los espectros realizados sobre las micrografías de las granzas en sección longitudinal y transversal a 100x y 90x de las mezclas binarias CBT/PP obtenidas a partir del acoplamiento EDS.

| | Espectro de granza longitudinal a 100x | | Espectro de granza transversal a 90x | |
|---------------------|---|--------------|---|--------------|
| | %at. C | %at.O | %at. C | %at.O |
| CBT/PP 5/95 | 96,26 | 3,65 | – | – |
| CBT/PP 10/90 | 94,42 | 5,5 | – | – |
| CBT/PP 20/80 | 87,84 | 11,96 | – | – |
| CBT/PP 30/70 | 83,03 | 16,81 | 84.86 | 15.05 |
| CBT/PP 40/60 | 81,06 | 18,83 | – | – |
| CBT/PP 50/50 | 79,42 | 20,46 | 80.01 | 19.46 |

Si se analizan mediante SEM las mezclas binarias PP-g-AM/PP, se observa en la Figura 4.15 que no se pueden diferenciar a primera vista ambos polímeros puesto que no se observan diferencias de tonalidad en la imagen, tal y como era de esperar, ya que la composición química de ambos es muy similar. El porcentaje en oxígeno es aproximadamente un 5% at, que correspondería con el aportado por los grupos polares del injerto de PP-g-AM.

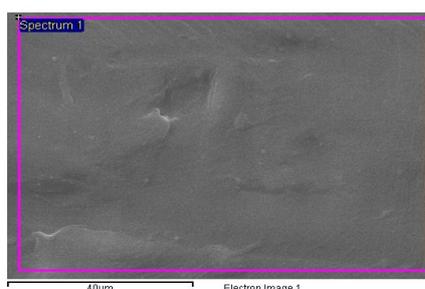


Figura 4.15. Micrografía longitudinal de la mezcla PP-g-AM/PP 30/70 a una magnificación de 3000x.

4.1.4 Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)

En este apartado se analizan las bandas del espectro IR más características de las materias primas y de las mezclas binarias desarrolladas en la Tesis.

En la Figura 4.16 se muestra el espectro infrarrojo obtenido del PP Moplen HP500V. Dentro de las bandas más significativas destacan la observada entre $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración

de tensión o estiramiento del enlace C-H. La banda de deformación del CH₂ y del CH₃ (asimétrico) en el entorno de 1450 cm⁻¹ y a 1370 cm⁻¹ la correspondiente a las vibraciones de deformación (simétricas) del enlace CH₃. Las pequeñas bandas a menores longitudes de onda entre 800 y 1200 cm⁻¹, concretamente a 1162, 998, 974, 898 y 808 cm⁻¹, se encuentran asociadas a varias vibraciones de la conformación del grupo -CH-CH₃ [234].

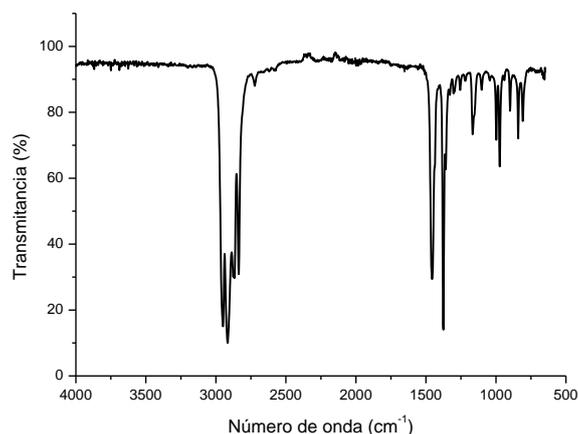


Figura 4.16. Espectro infrarrojo del PP materia prima (técnica ATR).

Si se analiza el espectro de IR correspondiente al PP-g-AM (Figura 4.17), se observa además de las bandas características del PP anteriormente definidas, la aparición de otras nuevas correspondientes al grupo anhídrido injertado en la cadena de polímero. La banda más representativa y acusada se observa con una señal entre 1750-1700 cm⁻¹ y es correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo C=O [234].

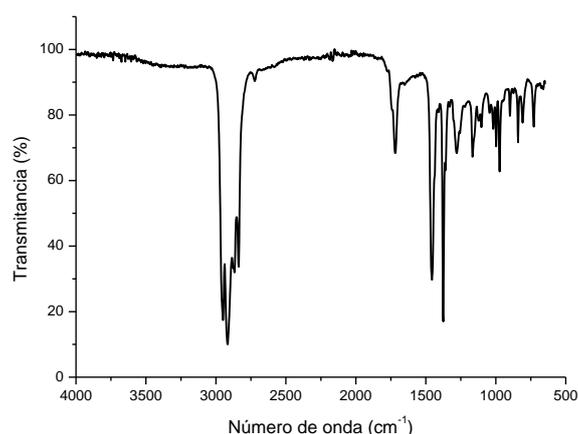


Figura 4.17. Espectro infrarrojo del PP-g-MA materia prima (técnica ATR).

Finalmente se ha analizado el espectro para el CBT en la Figura 4.18, donde se observan para los números de onda entre 3000 cm⁻¹ y 2800 cm⁻¹ la aparición de las bandas de estiramiento del enlace

C-H; a 1750 cm^{-1} la banda correspondiente a la vibración de estiramiento del C=O; en el entorno de 1300 cm^{-1} la banda de estiramiento C-O y finalmente a 750 cm^{-1} la bandas de deformación fuera del plano de C-H correspondientes al anillo aromático [234].

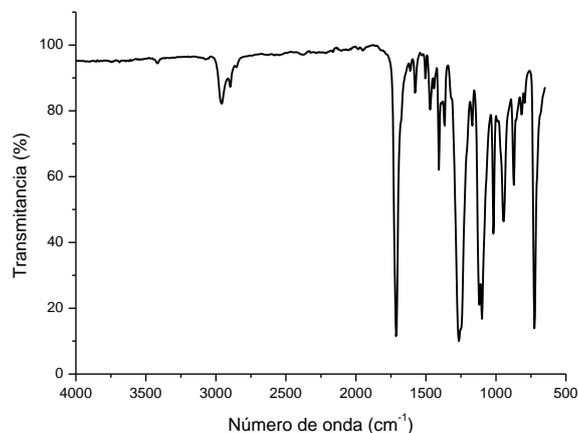


Figura 4.18. Espectro infrarrojo del CBT materia prima (técnica ATR).

Si se analizan las mezclas CBT/PP a través del espectro infrarrojo de la Figura 4.19 para varias composiciones binarias alternadas (CBT/PP=10/90, 30/70, 50/50) se observa que la variación de picos manifestada únicamente se debe a la variación de la composición.

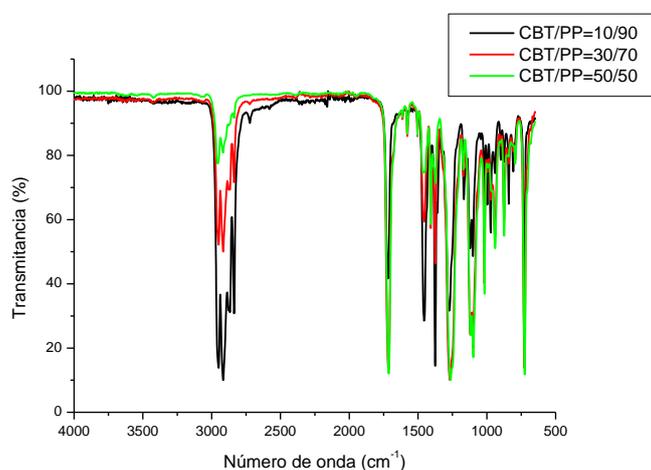


Figura 4.19. Espectro infrarrojo de las matrices mezcla CBT/PP (técnica ATR).

La mayor variación se observa en las bandas entre $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ donde la intensidad va reduciéndose a medida que disminuye la cantidad de PP en la mezcla, de la misma forma que lo hacen las demás bandas características del PP. Por otro lado, como era de esperar, los picos relativos al CBT se hacen más intensos, tales como las bandas debidas al carbonilo y aromáticos. De la misma manera que se ha observado para el análisis por DSC, no se observa la aparición o desaparición de

ninguna banda dentro del espectro de las mezclas que pudiera indicar la existencia de una posible interacción química entre ambos componentes.

4.1.5 Caracterización reológica

De acuerdo con el apartado 3.2.7 de la Metodología Experimental, a continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos de los estudios viscosimétricos. Los resultados de viscosidad obtenidos gracias al reómetro de Anton Paar permiten comparar la influencia que las distintas adiciones de CBT y PP-g-AM ejercen sobre la viscosidad del PP. El CBT es considerado una resina termoplástica, es decir, un prepolímero de muy baja viscosidad que puede polimerizar y transformarse en un polímero de ingeniería como es el pCBT. Es por tanto que se espera que CBT reduzca considerablemente la viscosidad del PP, hecho que se prevé favorezca la humectación del material termoplástico al unirse al sustrato de aluminio para formar el sistema objeto de estudio. Por tanto, se van a caracterizar reológicamente las distintas mezclas binarias CBT/PP y PP-g-AM/PP y de esta forma estudiar la reducción de la viscosidad del PP como consecuencia de la adición de un prepolímero termoplástico como el CBT y un PP modificado con grupos polares como el PP-g-AM.

La Figura 4.20 expone la variación de la viscosidad a lo largo del tiempo para el PP, CBT y las diversas mezclas CBT/PP a 200 °C cuando es sometido el sistema a un esfuerzo de cizalla constante de 10 s^{-1} . Se observa que la viscosidad es lineal a lo largo del tiempo de análisis, con alguna variación aislada que puede atribuirse a las fluctuaciones propias del equipo.

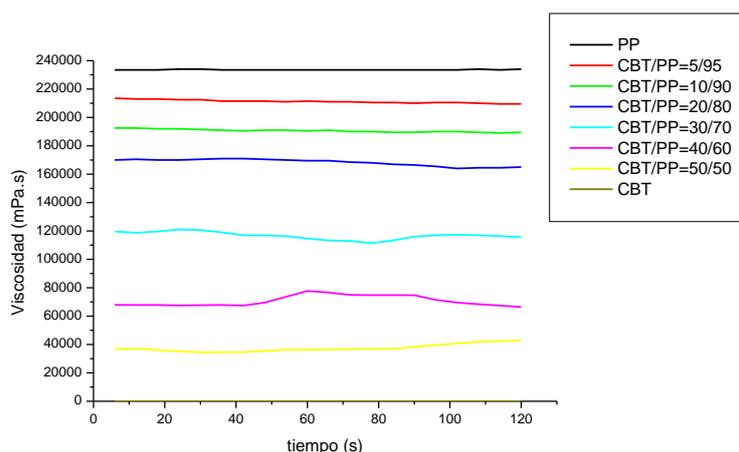


Figura 4.20. Viscosidad del sistema CBT/PP en las distintas mezclas que incorporan cantidades variables de CBT en función del tiempo.

La Tabla 4.5 muestra los valores medios de viscosidad calculados a partir de los valores tomados de ensayo. Con una adición del 10%wt. CBT se reduce la viscosidad casi un 20% en comparación con los

valores registrados del PP, con un 30%wt. se supera la reducción del 50%, pudiéndose alcanzar un valor tan bajo como 30000 mPa.s para un sistema binario CBT/PP=50/50.

Tabla 4.5. *Viscosidad media y reducción de viscosidad en función del contenido de CBT en la matriz mezcla CBT/PP.*

| %wt. CBT | Viscosidad (mPa.s) | Reducción viscosidad (%) |
|-----------------|---------------------------|---------------------------------|
| 0 | 233600 | - |
| 5 | 211225 | 9 |
| 10 | 190625 | 18 |
| 20 | 168300 | 28 |
| 30 | 116700 | 50 |
| 40 | 70685 | 70 |
| 50 | 37475 | 84 |
| 100 | 44 | 99 |

Al tener el CBT por su naturaleza oligomérica una viscosidad en fundido tan baja, era de esperar que la cantidad añadida de este oligómero afectara de manera sustancial las propiedades reológicas de las mezclas binarias CBT/PP. Tal y como indica la bibliografía, el PBT comercial tiene una viscosidad en fundido 5000 veces superior al CBT oligomérico [237], y debido a que su valor es sustancialmente menor al del PP (100000 mPa.s de diferencia a unas condiciones de ensayo de 100 s^{-1} y 275 °C), también es capaz de reducir la viscosidad del PP cuando se mezcla con él [238].

La influencia que ejerce el porcentaje adicionado de CBT sobre la viscosidad del sistema se encuentra representada en la Figura 4.21 y su curva de regresión puede ajustarse a una exponencial decreciente de orden uno. Además, se observa que la mayor reducción de viscosidad se encuentra en el paso de adición del 20 al 30% wt. CBT, que corresponde además con el punto de inversión de fases, donde la morfología dispersa-continua pasa a ser co-continua.

Tomando estos mismos valores, se puede analizar en la misma figura, que si se obviara el valor último correspondiente a un 100%wt. CBT, la línea de tendencia de reducción de la viscosidad podría ajustarse a una recta. De esta manera, se entiende que el CBT ejerce su mayor influencia cuando se encuentra en menor proporción en comparación con el PP.

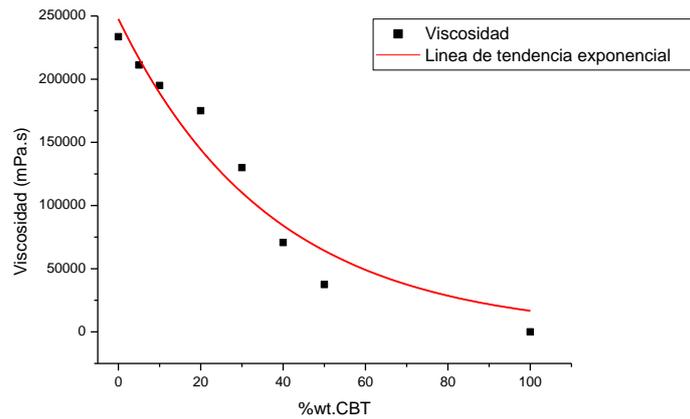


Figura 4.21. Valores de viscosidad medios en función del porcentaje de CBT y línea de tendencia.

El modelo matemático que ajusta los valores de viscosidad de la mezcla CBT/PP en función de porcentaje en peso (%wt.) de CBT se expone en la ecuación 4.1:

$$y = 247621 \cdot e^{-0,0269x} \quad [4.1]$$

$$R^2=0,9473$$

Siendo: y = valores de viscosidad.

x = porcentaje en peso del CBT añadido.

Se ha analizado la viscosidad en función del tiempo para las mezclas PP-g-AM/PP. Tal y como muestra la Figura 4.22, la viscosidad de los sistemas binarios medidos es constante a lo largo de los 120 s de ensayo.

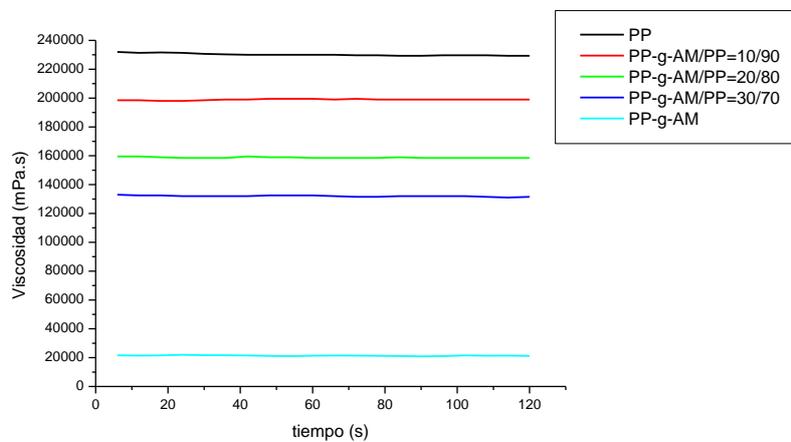


Figura 4.22. Viscosidad del sistema PP-g-AM/PP en las distintas mezclas que incorporan cantidades variables de PP-g-AM en función del tiempo.

Se ha calculado también del valor medio de los valores medidos y se han expuesto en la Tabla 4.6. Existe una clara reducción de viscosidad como consecuencia de la adición del PP-g-AM a la matriz de PP. El PP-g-AM tiene menor peso molecular que el PP debido a la escisión que sufren sus cadenas como consecuencia del proceso de injerto del anhídrido maleico, además tiene mayor volumen libre debido a estos grupos polares presentes en la cadena [236]. Tanto un menor peso molecular como un mayor volumen libre, son responsables de una menor viscosidad. Por ello, la adición de un 10% wt. PP-g-AM a la matriz de PP se traduce en una reducción de la viscosidad de la mezcla en casi un 15%, mientras que un 30%wt. de PP-g-AM genera un descenso de más de un 40% respecto al valor del PP materia prima.

Tabla 4.6. Viscosidad media y reducción de viscosidad en función del contenido de PP-g-AM en la matriz mezcla PP-g-AM/PP.

| %wt. PP-g-AM | Viscosidad (mPa.s) | Reducción viscosidad (%) |
|---------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 0 | 233600 | - |
| 10 | 199000 | 14 |
| 20 | 158500 | 32 |
| 30 | 132000 | 43 |

Se han representado en la Figura 4.23 la viscosidad media obtenida durante el ensayo reológico para cada composición estudio en función del porcentaje de PP-g-AM. Se han ajustado los valores experimentales representados por puntos a una línea de tendencia exponencial de primer orden.

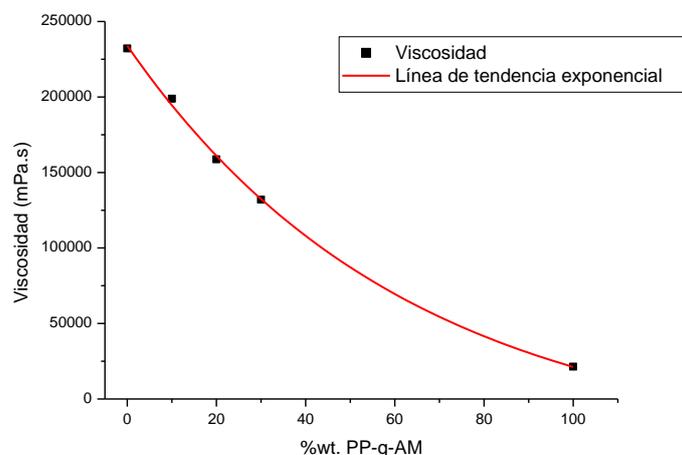


Figura 4.23. Valores de viscosidad medios en función del porcentaje de PP-g-AM y línea de tendencia.

El modelo matemático que ajusta los valores de viscosidad de las mezclas binarias PP-g-AM/PP en función del porcentaje de PP-g-AM es el expuesto en la ecuación 4.2:

$$y = -32707 + 266691 \cdot e^{-0,0159x} \quad [4.2]$$
$$R^2=0,99895$$

Siendo: y = valores de viscosidad.

x = porcentaje en peso del PP-g-AM añadido.

Los resultados experimentales obtenidos se ajustan al modelo matemático de primer orden, obteniéndose un coeficiente de regresión que supera el 0,99.

La diferencia obtenida en los coeficientes de ajuste de curvas, mayor para las mezclas PP-g-AM/PP en comparación con las mezclas CBT/PP, puede deberse a la propia naturaleza de los componentes presentes en el mezclado. Es decir, las mezclas CBT/PP son mezclas inmiscibles bifásicas, donde el CBT se reparte aleatoria y homogéneamente por la matriz termoplástica. La acción de la cizalla durante el ensayo, podría provocar una separación o disgregación de las fases. Este hecho puede influir en los valores de viscosidad recogidos durante el ensayo. Sin embargo, la mezcla PP-g-AM/PP, es una mezcla compatible, donde ambos polímeros, poseen uniones que permiten que se mantenga una integridad durante el ensayo, y gracias a la cual los valores se asemejan más al modelo matemático obtenido.

4.2 PROPIEDADES DE LAS MATRICES MEZCLA TERNARIAS

El objetivo de este apartado es el desarrollo y caracterización de las mezclas CBT/PP-g-AM/PP. Las composiciones a estudiar han sido seleccionadas en función de los resultados del estudio anteriormente expuesto en el apartado 4.1 sobre las mezclas binarias. Para el caso del PP-g-AM se han analizado las mismas proporciones a 10, 20 y 30%wt. y para el CBT, se ha elegido realizar el estudio sobre el 20 y 30%wt. Tal y como se ha observado en el apartado 4.1.3 de caracterización mediante SEM, es en esta variación de composición donde se han comenzado a observar diferencias en la distribución de los polímeros. Mientras que con una adición del 20%wt, el CBT se distribuye de manera dispersa en el PP, con un 30%wt se comienzan a formar grandes aglomeraciones de prepolímero con una distribución co-continua. Además, teniendo en cuenta el comportamiento reológico de las mezclas, se ha observado que es en el paso del 20 al 30%wt. de CBT donde existe una mayor reducción de viscosidad, hecho muy relevante puesto que la impregnación del sustrato

por parte de la matriz juega un papel muy importante en propiedades como la adhesión. Por ello, atendiendo a las diferencias en la morfología así como en el comportamiento reológico, se ha considerado procedente estudiar las composiciones de 20 y 30%wt. CBT con la adición de un 10, 20 y 30%wt. PP-g-AM con las que desarrollar una nueva batería de matrices gracias a la cual pueda llevarse a cabo un amplio estudio sobre: 1) cómo afecta el PP-g-AM a la compatibilización entre el PP y CBT 2) cómo afectan el CBT y PP-g-AM a la viscosidad del sistema y, finalmente 3) cómo influye sobre la adhesión a un sustrato de aluminio, cada uno de los componentes de la mezcla.

Se van a estudiar las propiedades térmicas, reológicas y espectroscópicas de las diferentes composiciones y se va a analizar su distribución con ayuda del SEM. Además, tal y como se ha adelantado en el apartado 4.1.2, se va a introducir una breve caracterización por difracción de rayos X. De esta forma se pretende conocer la influencia de cada componente en las propiedades finales de la mezcla, todo ello sin la adición del catalizador.

4.2.1 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Figura 4.24 muestra los termogramas correspondientes al barrido de calentamiento de varias matrices (CBT/PP-g-AM/PP=20/30/50 y CBT/PP-g-AM/PP=30/30/40). De la misma forma que sucedía para las mezclas CBT/PP, también aparece en este caso una cristalización en el entorno de los 85 °C, que se hace más energética a mayor contenido de CBT. Posteriormente, en el entorno de los 120 °C, tiene lugar la fusión de los oligómeros de CBT. A continuación, en ambos casos se observa un pico asimétrico de fusión a la temperatura aproximada de 150 °C.

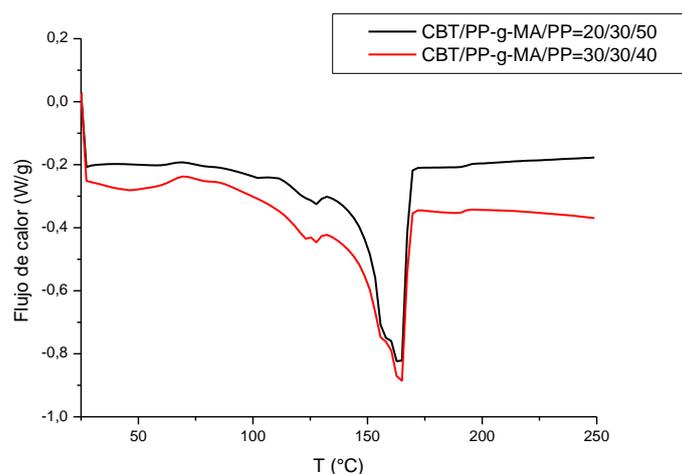


Figura 4.24. Termogramas DSC a 10 °C/min para dos mezclas ternarias CBT/PP-g-AM/PP.

Tal y como se ha expuesto para las mezclas PP-g-AM/PP, la falta de simetría en la endoterma de fusión podría encontrarse relacionada, entre otras cosas, con la recristalización durante el calentamiento de las fases menos cristalinas formadas como consecuencia del enfriamiento rápido llevado a cabo entre el primer barrido. En primer lugar, durante el proceso de calentamiento, tendría lugar la fusión de los cristales que se han formado durante la cristalización no isoterma y posteriormente la fusión de los cristales de más estabilidad creados durante la recristalización o reorganización anteriormente formada.

Esta recristalización, que produce cambios en el termograma, sería consecuencia de la adición de PP-g-AM, puesto que es similar al observado en las mezclas binarias, donde los grupos voluminosos injertados en el PP-g-AM dificultarían el ordenamiento de las cadenas y la obtención de unos cristales homogéneos que fundirían al mismo tiempo dando lugar a una única endoterma simétrica de fusión.

Si se analiza la cristalinidad del PP para las distintas mezclas, se observa que el PP-g-AM es el polímero que más influye en el grado de cristalinidad. Este agente compatibilizante y promotor de la adhesión favorece la formación de estructuras cristalinas actuando como agente nucleante en el PP [55] tal y como se muestra la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Comparativa del grado de cristalinidad del PP para distintas mezclas binarias y ternarias.

| | X_c (%) | X_c (%)* | Incremento de la cristalinidad (%) | Incremento de la cristalinidad (%) * |
|--------------------------------|-----------|------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| PP | 38,63 | 38,63 | - | - |
| CBT/PP=20/80 | 39,63 | 38,66 | 1 | 0,03 |
| CBT/PP=30/80 | 41,47 | 39,82 | 2,84 | 1,19 |
| PP-g-AM/PP=30/70 | 49,60 | 49,60 | 10,97 | 10,97 |
| CBT/PP-g-AM/PP=20/30/50 | 53,40 | 51,86 | 14,77 | 13,23 |
| CBT/PP-g-AM/PP=30/30/40 | 59,63 | 56,74 | 21,00 | 18,11 |

*Valores corregidos teniendo en cuenta la entalpía de fusión del oligómero del CBT a 153 °C.

Ya se observó anteriormente como la adición de CBT producía este mismo efecto dentro de las matrices binarias, sin embargo, el incremento de esta cristalinidad es mucho menor que el incremento que produce un aumento del 10%wt. de PP-g-AM. Además al añadir ambos polímeros a la mezcla se produce una sinergia de ambos y la capacidad de cristalización del PP aumenta hasta un 20% para el caso de un 30% wt. PP-g-AM y un 30%wt. CBT, tanto corregidas como sin corregir.

4.2.2 Caracterización por difracción de rayos X

El PP isotáctico como el utilizado en esta Tesis tiende a cristalizar en una morfología de fase α monoclinica. Sin embargo, la aparición de un hombro en los termogramas DSC de distintas matrices desarrolladas, podrían indicar una cristalización del PP bajo otra estructura. Las condiciones bajo las que se ha manifestado esta asimetría endotérmica, han correspondido con la presencia de PP-g-AM y enfriamientos rápidos.

Tal y como se ha expuesto en los Fundamentos Teóricos dentro del apartado 2.2.3, la estructura β aparece de forma esporádica a altos subenfriamientos, por cristalización en gradiente o bajo cizalla y por la acción de determinados agentes nucleantes y por tanto, podría pensarse que la asimetría del pico de fusión observada estuviera relacionada con la aparición de una fracción β en el PP. Sin embargo, el planteamiento realizado en esta Tesis relaciona esta asimetría del termograma, con la co-cristalización que sufre el PP durante el proceso de calentamiento a consecuencia de una falta de ordenamiento de los cristales debido a la presencia del PP-g-AM. Con el fin de verificar esta hipótesis y poder conocer las fases cristalinas formadas, se ha sometido a distintas muestras con/sin PP-g-AM y sometidas a enfriamientos rápidos, a un análisis por difracción de rayos X.

La Figura 4.25 muestra el espectro de difracción de rayos X de la granza del PP y de diferentes matrices mezcla (PP-g-AM/PP=30/70, CBT/PP=20/80 y CBT/PP-g-AM/PP=20/30/50) tras ser sometidas a un enfriamiento rápido de 50 °C/min llevado a cabo en el DSC.

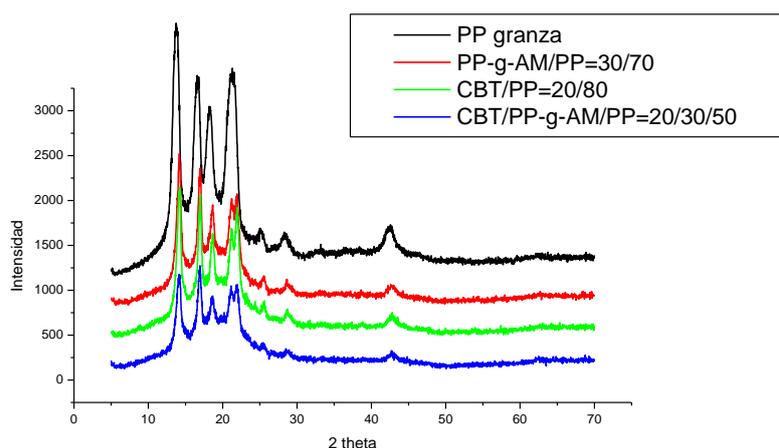


Figura 4.25. Diagrama de difracción de rayos X para distintas composiciones.

Los diagramas de difracción de rayos X muestran solamente las reflexiones asociadas a la estructura monoclinica o α del PP con picos a $2\theta = 14,2, 17$ y $18,8^\circ$ asociadas a los planos (110), (040), (130), no estando presentes las reflexiones a $2\theta = 16,2$ y $21,2^\circ$, asociadas respectivamente a los planos (3,0,0) y

(3,0,1) que correspondería con la estructura trigonal ó β [84]. Los resultados de difracción verifican la hipótesis de que la variación de picos observada en las muestras con PP-g-AM y sometidas a grandes enfriamientos, se debe únicamente a la diferencia de tamaños de los cristales formados, así como a una posible recristalización durante el proceso de calentamiento en el DSC de aquellos con estructuras más desordenadas.

Tras observar diferencias en los termogramas DSC entre el 1º y 2º barrido de la materia prima CBT (Figura 4.4), en donde se observaban una variación de picos de fusión para la granza proveniente del suministrador Cyclics y para aquellas que ya habían sido fundidas, se ha decidido analizar mediante la técnica de difracción de rayos X, el oligómero en dos estadios diferentes: la granza CBT suministrada por Cyclics Corporation y el mismo CBT tras ser fundido y enfriado a elevada velocidad (50 °C/min).

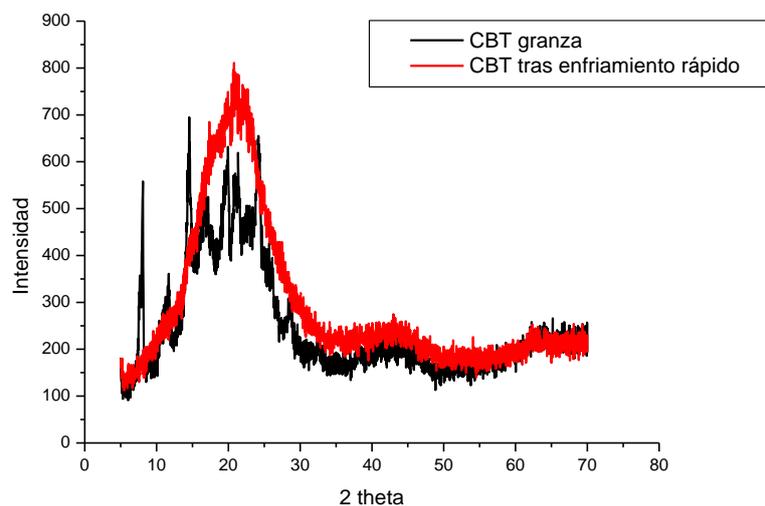


Figura 4.26. Diagrama de difracción de rayos X del CBT granza y el CBT tras ser fundido y enfriado a elevada velocidad.

Sus diagramas de difracción representados en la Figura 4.26, muestran diferencias sustanciales. Mientras que la granza de CBT proveniente de Cyclics manifiesta la presencia de una pequeña fase cristalina, el CBT fundido y enfriado a elevada velocidad muestra una componente predominantemente amorfa. Este hecho podría relacionarse con la variación de picos observada en el termograma DSC que indicaría la presencia de mayores fases cristalinas para la muestra proveniente del suministrador Cyclics.

4.2.3 Caracterización por microscopía de barrido SEM con acoplamiento EDS

La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido SEM permite observar la distribución del CBT en la matriz mezcla y en este caso concreto de mezclas con PP-g-AM, analizar la influencia que ejerce este agente compatibilizante sobre ellas. Gracias al estudio realizado en el apartado 4.1.3 de este mismo Capítulo, ya se pudo analizar como el CBT se distribuía de manera homogénea a lo largo de la matriz del PP en las mezclas CBT/PP, con una clara coalescencia del prepolímero con incremento de composición del 20 y 30%wt. CBT y con una distribución mayoritariamente fibrilar consecuencia de la baja viscosidad en fundido del oligómero en relación con la matriz termoplástica ($\rho < 1$).

De forma que pueda realizarse un estudio comparativo de la influencia del compatibilizante sobre la morfología, se ha expuesto para las matrices mezcla de 20 y 30%wt. CBT, las micrografías comparativas con la adición del 0, 10 y 30%wt. PP-g-AM a 100x en la Figura 4.27 y Figura 4.28 y a 3000x en la Figura 4.29 y Figura 4.30.

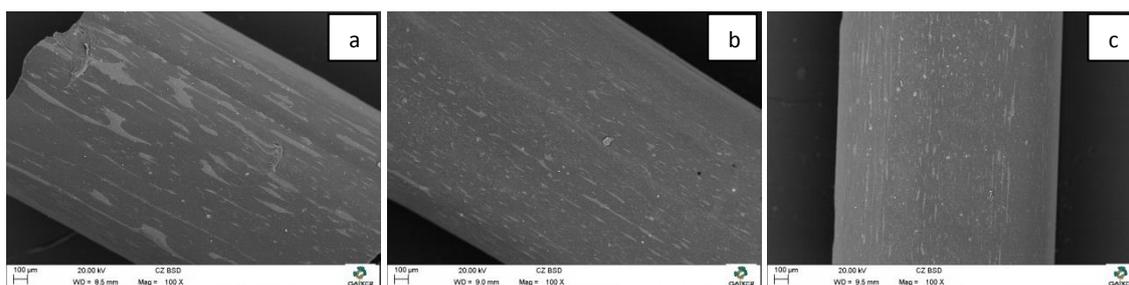


Figura 4.27. Micrografías longitudinales a una magnificación de 100x: a) CBT/PP=20/80, b) CBT/PP-g-MA/PP=20/10/70 y c) CBT/PP-g-MA/PP=20/30/50.

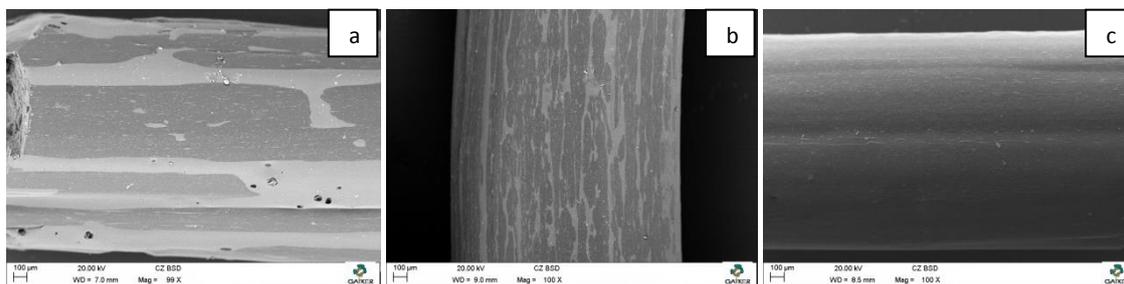


Figura 4.28. Micrografías longitudinales a una magnificación de 100x: a) CBT/PP=30/70, b) CBT/PP-g-MA/PP=30/10/60 y c) CBT/PP-g-MA/PP=30/30/40.

Al añadir el PP-g-AM se observa una clara disminución del tamaño de la fase dispersa del CBT tanto para las mezclas con un 20%wt. CBT como para las mezclas con un 30%wt. CBT. Aunque esta desaglomeración de las regiones ocupadas por el CBT se produce en ambas composiciones, su efecto es

más visible para el mayor porcentaje de CBT (30%wt.). Como era de esperar, a mayor cantidad de PP-g-AM y para una misma cantidad de fase dispersa, mayor reducción del tamaño del aglomerado de CBT.

Tal y como se ha expuesto en los Fundamentos Teóricos, la adición del compatibilizante, hace que la tensión interfacial entre los dos componentes polímero/oligómero disminuya. Esta disminución de la energía maximiza el área de contacto entre las fases y es por ello que la fase dispersa tiende a disminuir su tamaño. Es decir, los procesos de compatibilización se basan en mejorar la adhesión entre las fases, para ello reducen la tensión interfacial entre ellas, provocan una disminución del tamaño de la fase dispersa y estabilizan la morfología mediante la inhibición de la coalescencia de las gotas de la fase dispersa, durante los procesos subsecuentes de conformación.

De manera concreta, para el caso más visible representado en la Figura 4.28 relativo al 30%wt. CBT, se puede observar como el CBT pasa de formar una fase co-continua con el PP para un 0%wt PP-g-AM, a una distribución dispersa a lo largo de la matriz con dominios muy pequeños, casi indistinguibles a 100x para una adición de 30%wt. de PP-g-AM. El tamaño de los dominios de CBT se ve reducido por esta disminución de la tensión interfacial entre las fases, para lo que la fase dispersa necesita maximizar el área de contacto, tendiendo a la formación de una figura geométrica menor por unidad de volumen. En este caso, es el grupo polar injertado en la cadena del PP el que le confiere la capacidad compatibilizante con entre distintas fases. Los polímeros funcionalizados con injertos polares como el PP-g-AM, poseen segmentos capaces de promover interacciones moleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, interacciones dipolo-dipolo, interacciones iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase [119]. En este caso, la compatibilización de la mezcla puede llegar a producirse por las Fuerzas de Van der Waals existentes entre las cadenas. Sin embargo, debido a la naturaleza de los componentes de la mezcla, también se podría esperar la formación de enlaces de hidrógeno entre el CBT y el PP-g-AM que resultase en una compatibilización mejorada de los componentes tal y como ya se ha observado en las imágenes de SEM. El enlace de hidrógeno se produce por la interacción entre un átomo de hidrógeno electrónicamente deficiente y átomos con una elevada densidad electrónica. La formación de un enlace de hidrógeno implica al menos a dos grupos funcionales en las que uno se comporta como donador de protones (grupo ácido) y el otro como un donador de electrones (grupo básico). En este caso concreto, el grupo hidroxilo y/o carboxilo del PP-g-AM podría actuar como grupo donador de protones, mientras que el grupo carbonilo del CBT podría actuar como donador de electrones [84].

La disminución de tamaño de la fase dispersa, es visible a una magnificación de 3000x, donde se puede observar cómo a medida que aumenta la cantidad de PP-g-AM, el número de agregados de CBT de pequeño tamaño en torno a $1\mu\text{m}$ se hacen mucho más numerosos. Este hecho tiene lugar para un 20%wt. CBT (Figura 4.29) y con un 30%wt. CBT (Figura 4.30), y corrobora la disgregación del oligómero observada para la magnificación de 100x. Gracias al PP-g-AM, los dominios del prepolímero de CBT se hacen más pequeños quedando distribuido a lo largo de la matriz en tamaños que van desde el micrómetro hasta las $10\mu\text{m}$ y desapareciendo visiblemente a pocos aumentos (100x), pero haciéndose mucho más visibles a grandes aumentos (3000x).

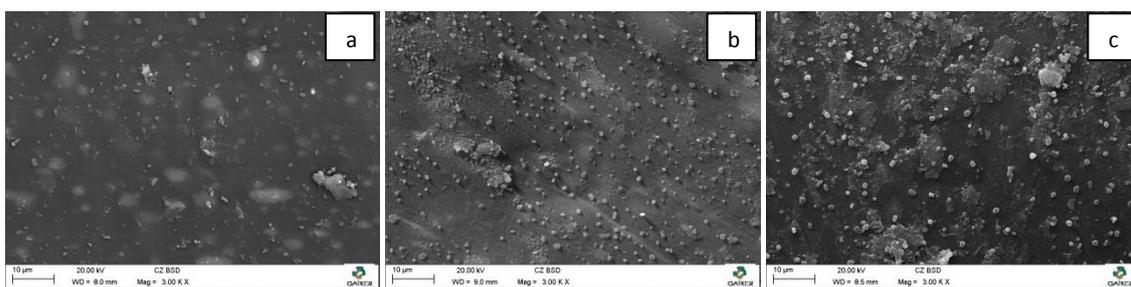


Figura 4.29. Micrografías longitudinales a una magnificación de 3000x: a) CBT/PP=20/80, b) CBT/PP-g-MA/PP 20/10/70 y c) CBT/PP-g-MA/PP=20/30/50.

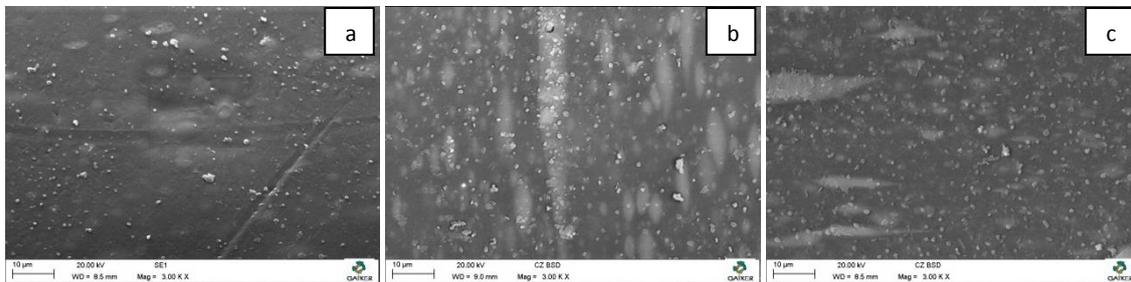


Figura 4.30. Micrografías longitudinales a una magnificación de 3000x: a) CBT/PP=30/70, b) CBT/PP-g-MA/PP=30/10/70 y c) CBT/PP-g-MA/PP=30/30/60.

El análisis por EDS realizado sobre las muestras mostradas en las Figura 4.27, que no se encuentran en esta Memoria por no considerarse relevantes, no indican una reducción significativa en el contenido del oxígeno para la misma proporción de CBT, que pudiera significar una variación de composición, o de pérdida de masa. De esta forma, tal y como se esperaba, se entiende que únicamente existe una variación en la distribución del prepolímero dentro de la misma matriz.

Existe por lo tanto una compatibilización clara del CBT/PP gracias a la adición del PP-g-AM, que se traduce en una disminución de las regiones del CBT dentro de las matrices y que es más acusada a mayor contenido de fase dispersa y de compatibilizante. A partir de este momento, puede

denominarse las matrices ternarias como matrices compatibilizadas y así puede que aparezcan designadas en algunos casos a lo largo del documento de la Tesis.

4.2.4 Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)

Otro apartado del estudio de las mezclas ternarias, ha consistido en su caracterización por la técnica de ATR de espectroscopía infrarroja. Esta técnica permite una fácil y cómoda preparación de muestra, pero una pérdida de sensibilidad y selectividad de análisis en comparación con la técnica espectroscópica de transmisión. Por tanto, los importantes desplazamientos que se podrían interpretar se espera sean más pequeños, sobre todo las relativas a las longitudes de onda más corta, correspondientes a números de onda más altos.

A pesar de haberse observado una clara compatibilización de la mezcla con la adición del PP-g-AM por microscopía SEM, es difícil distinguir mediante espectroscopía infrarroja grandes variaciones para las diferentes matrices. Se han analizado los espectros con detenimiento y no se observa la aparición o desaparición de picos relevante que pudiera indicar la formación de nuevos enlaces como consecuencia la interacción CBT y PP-g-AM. Es necesario tener en cuenta además, que dentro del PP-g-AM, la parte correspondiente al injerto no es superior al 1%. Con una adición máxima del 30% de PP-g-AM, únicamente un 3% del conjunto de la matriz podría ser susceptible a formar enlaces.

Sin embargo, comparando los espectros de IR para una misma cantidad de CBT, representados en la Figura 4.31, sí que se puede intuir una sutil variación en la banda correspondiente de tensión de los grupos O-H en el entorno de los 3500 cm^{-1} , que podría indicar la formación de puentes de hidrógeno entre el PP-g-AM y el oligómero.

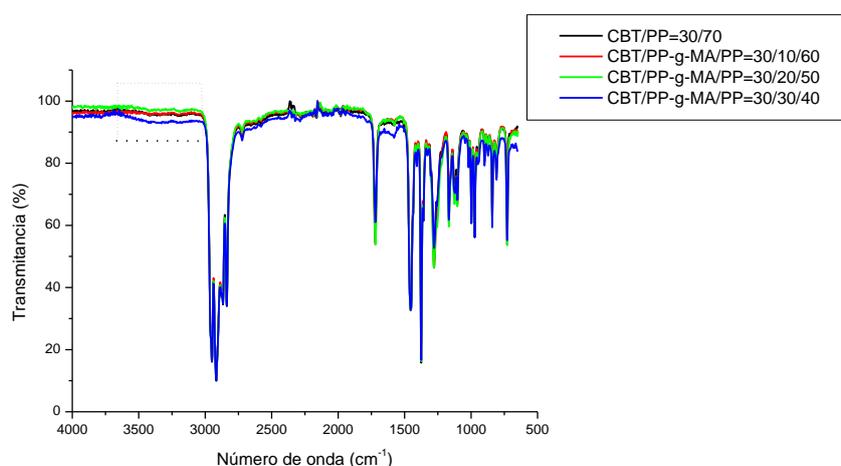


Figura 4.31. Espectro infrarrojo de las mezclas ternarias con un 30%wt CBT (técnica ATR).

Además, tal y como se ha comentado anteriormente en el apartado de caracterización mediante microscopía SEM, el grupo carbonilo es un típico aceptor de protones para enlaces de hidrógeno y su modo espectral es sensible a la formación de enlaces de hidrógeno. La formación de un enlace de hidrógeno conduce a un debilitamiento del enlace C=O (en el entorno de los 1700 cm^{-1}) que produce un desplazamiento hacia frecuencias menores [235]. Puede observarse una ligera disminución de esta frecuencia relativa al carbonilo con el aumento del contenido en PP-g-AM tal y como muestra la Figura 4.32, que podría verificar la hipótesis de la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas.

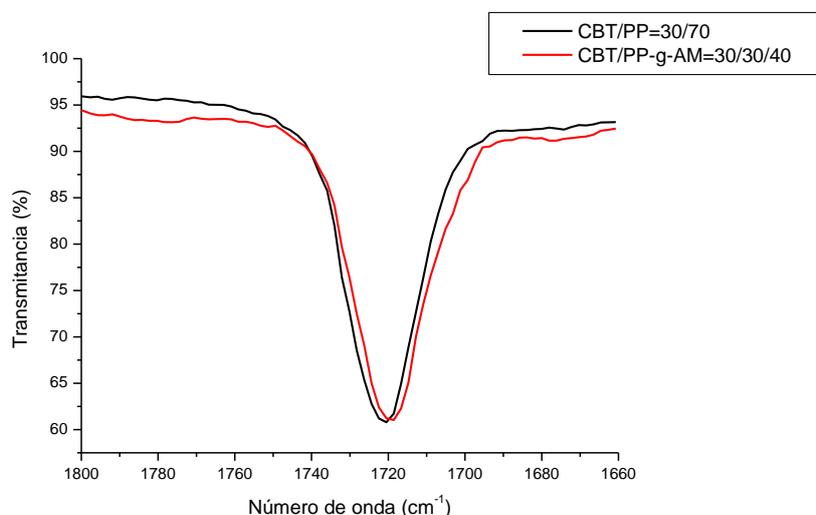


Figura 4.32. Espectro infrarrojo de las mezclas CBT/PP sin PP-g-AM y con PP-g-AM (técnica ATR).

Por ello, la compatibilización fácilmente identificable mediante microscopía electrónica, podría llevarse a cabo a través de puentes de hidrógeno difícilmente identificados en el IR, pero posibles gracias a la naturaleza de los componentes y también gracias a las interacciones de Van der Waals entre las cadenas las cuales no son detectables al infrarrojo.

4.2.5 Caracterización reológica

La caracterización reológica de las mezclas binarias llevada a cabo en el apartado 4.1.5 de este Capítulo ya indicaba una reducción de la viscosidad del PP como consecuencia de la adición de CBT y de PP-g-AM, siendo más acusada la disminución provocada por el oligómero.

En este apartado se va a analizar el comportamiento viscosimétrico en las mismas condiciones de ensayo (10 s^{-1} y 200 °C) de las mezclas cuando ambos componentes anteriormente estudiados por separado, se añaden para formar una única matriz CBT/PP-g-AM/PP.

Antes de analizar los resultados de caracterización, es necesario indicar que en un principio, el procedimiento de ensayo iba a ser semejante al realizado con las matrices binarias. Sin embargo, al observar la reducción abrupta de viscosidad que sufrían las mezclas a lo largo del tiempo en el ensayo “*in situ*”, se decidió reanudar éste tras 2 s de parada y volver a tomar valores. Se han representado estas viscosidades a lo largo del tiempo total de ensayo de 360 s para cada una de las composiciones, relativas a 2 paradas de 2 s, con un tiempo de ensayo entre cada parada de 120 s.

La Figura 4.33 muestra la variación de la viscosidad para las matrices con un 20%wt. CBT y la Figura 4.34 para las mezclas con un 30%wt. CBT. En ambos casos se observa una reducción de la propiedad viscosimétrica a lo largo del tiempo que está fuertemente influenciada por el contenido en CBT y de PP-g-AM. Además una característica relevante a puntualizar y que ha sido observada en todos los casos, es la recuperación parcial de la viscosidad al reanudar el ensayo tras 2 s de parada.

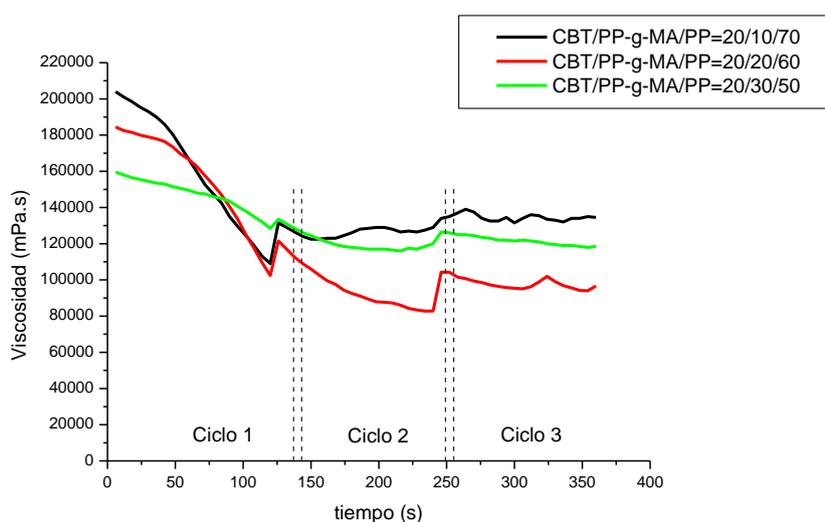


Figura 4.33. Variación de la viscosidad con el tiempo para las mezclas ternarias (CBT/PP-g-AM/PP) con un 20%wt. CBT con cesión del esfuerzo de cizalla durante 2 s cada 120 s de ensayo.

Este comportamiento observado en todas las composiciones compatibilizadas en donde conviven el CBT y el PP-g-AM responde a un comportamiento tixotrópico, ya que se produce una reducción de la viscosidad al aplicar un esfuerzo de cizalla y una recuperación de ésta cuando cesa dicha aplicación. Esta reducción y su consecutiva recuperación, no ha sido observada anteriormente en ninguna de sus composiciones antecesoras binarias. Es por ello que se entiende que existe una interacción CBT/PP-g-AM. Estas interacciones podrían tratarse de fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno como las descritas en el apartado anterior 4.2.4, que se debilitan con la aplicación del esfuerzo de cortadura del ensayo, dando como consecuencia la reducción de la viscosidad a lo largo de su

ejecución. Junto a esto, también puede ocurrir que se produzca una reducción de la viscosidad al orientarse las moléculas por la aplicación del esfuerzo y donde se produce de nuevo el enmarañamiento cuando éste cesa. El caso es que, al cesar el esfuerzo, las interacciones vuelven a crearse aumentando la viscosidad del sistema, la cual vuelve a mostrar un descenso paulatino en el momento en el que se continúa con la aplicación del esfuerzo. Tal y como se extrae de las Figura 4.33 y Figura 4.34, la tendencia de esta reducción se encuentra muy influenciada por el porcentaje de CBT y de PP-g-AM, cuyas adiciones tienen además comportamientos contrapuestos.

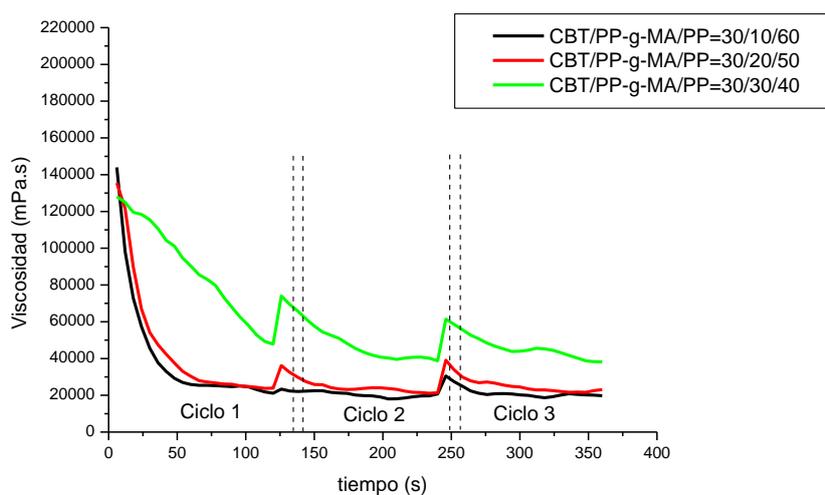


Figura 4.34. Variación de la viscosidad con el tiempo para las mezclas ternarias (CBT/PP-g-AM/PP) con un 30%wt. CBT con cesión del esfuerzo de cizalla durante 2 s cada 120 s de ensayo.

En relación con el PP-g-AM, se observa que a medida que aumenta su contenido en la matriz, el descenso es menos acusado. A mayor cantidad de PP-g-AM en la mezcla para un mismo contenido de CBT, más número de puntos activos con interacciones entre las moléculas de ambos polímeros que requieren de más tiempo de cizalla para orientar las cadenas.

Por otra parte, al aumentar el contenido de CBT, se observa una reducción mucho más acusada y rápida de la viscosidad. El movimiento de las cadenas y por consiguiente, su desenmarañamiento y posterior alineación, se encuentra favorecido por la menor viscosidad del sistema, pudiéndose alcanzar en menos de 60 s un valor tan bajo como 20000 mPa.s, lo cual supone una reducción de viscosidad superior al 90% respecto al valor experimental tomado del PP.

Los valores iniciales del comienzo de ensayo también se encuentran influenciados por el contenido en PP-g-AM y CBT de la mezcla. A mayores porcentajes de ambos polímeros, valores más bajos de viscosidad al comienzo de la aplicación del esfuerzo de cizalla, hecho esperable, ya que tal y como se

ha analizado en el epígrafe 4.1.5, tanto el CBT como el PP-g-AM adicionados a una matriz de PP inducen una disminución de su viscosidad. Sin embargo, la acción de la cizalla y la combinación de ambos permiten reducir mucho más los valores reológicos anteriormente expuestos para las matrices binarias y alcanzar viscosidades tan bajas como 20000 mPa.s.

La reducida viscosidad obtenida con las mezclas desarrolladas es muy deseable para las matrices termoplásticas, cuyo principal inconveniente, para competir con las matrices termoestables, reside en la alta viscosidad que muestran en estado fundido. Conseguir matrices termoplásticas pero con las características reológicas capaces de competir con las resinas termoestables es un reto por parte de la investigación, puesto que permitiría ampliar el abanico de su uso para aplicaciones como la de fabricación de composites donde la impregnación de la carga juega un papel fundamental. Además, de favorecer otros aspectos como la adhesión de la matriz polimérica a otro sustrato y que es el objetivo perseguido en esta Tesis.

Se han ajustado los valores de viscosidad experimentales obtenidos a un modelo matemático para aquella composición que ha sufrido la reducción más acusada de la viscosidad, que corresponde al 10%wt. PP-g-AM y 30%wt.CBT. El ajuste mediante una línea de tendencia exponencial de primer orden se muestra en la Figura 4.35.

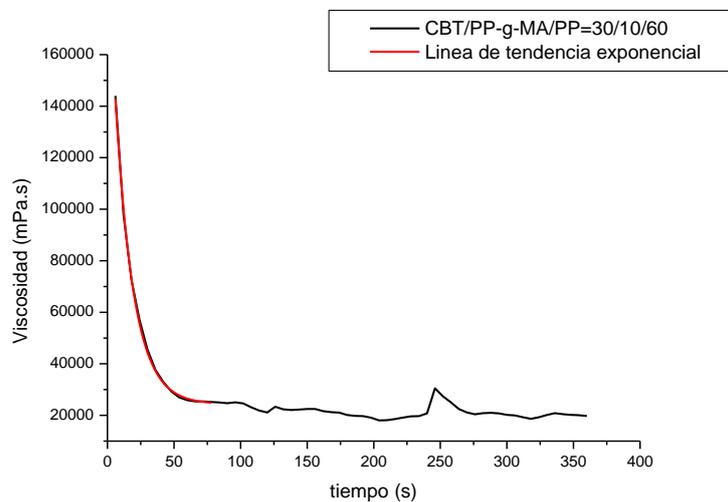


Figura 4.35. Variación de viscosidad con el tiempo para la mezcla ternaria CBT/PP-g-MA/PP=30/10/60 y línea de tendencia exponencial.

El modelo matemático que se ajusta a los valores experimentales de viscosidad obtenidos a lo largo del ensayo para una velocidad de giro de 10 s^{-1} en función del tiempo es el descrito en la ecuación

$$y = 24300 + 184631 \cdot e^{-0,073x} \quad [4.3]$$

$$R^2=0,99922$$

Siendo: y = valores de viscosidad.

x = tiempo

Es reseñable el alto índice de regresión cercano a 1 que indica que el modelo matemático definido se ajusta muy fielmente al comportamiento reológico real de las mezcla CBT/PP-g-MA/PP=30/10/60 siendo capaz de predecir el valor de viscosidad de esta matriz para un tiempo concreto.

Con el fin de verificar el comportamiento tixotrópico anteriormente descrito, dos de las composiciones compatibilizadas han sido sometidas a un ensayo reológico con variación de la velocidad de cizalla expuestas en la Figura 4.36 y Figura 4.37. Velocidades de 1 , 10 y 20 s^{-1} han sido aplicadas sucesivamente durante un tiempo de 360 s en un ensayo cuyo tiempo total ha ascendido a los 1080 s . Ambas composiciones con un 20 y un 30% wt. CBT, muestran una clara reducción de la viscosidad con el incremento de la velocidad de cizalla que verificaría el carácter tixotrópico de las matrices compatibilizadas.

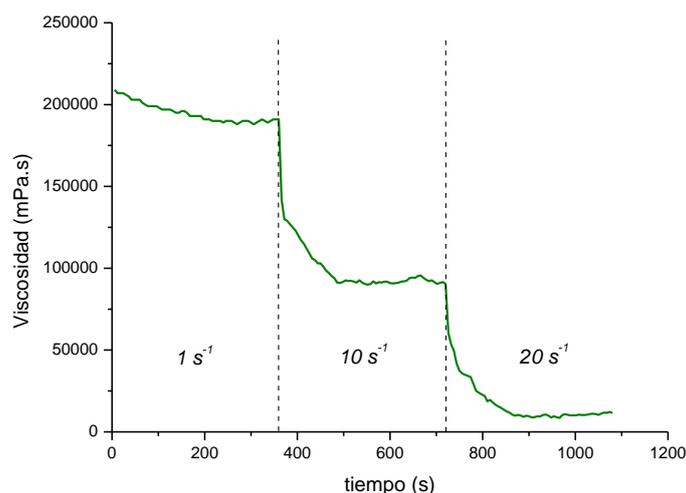


Figura 4.36. Variación de la viscosidad con el tiempo para diferentes velocidades de cizalla (1 , 10 y 20 s^{-1}) de la matriz mezcla CBT/PP-g-AM/PP=20/20/60.

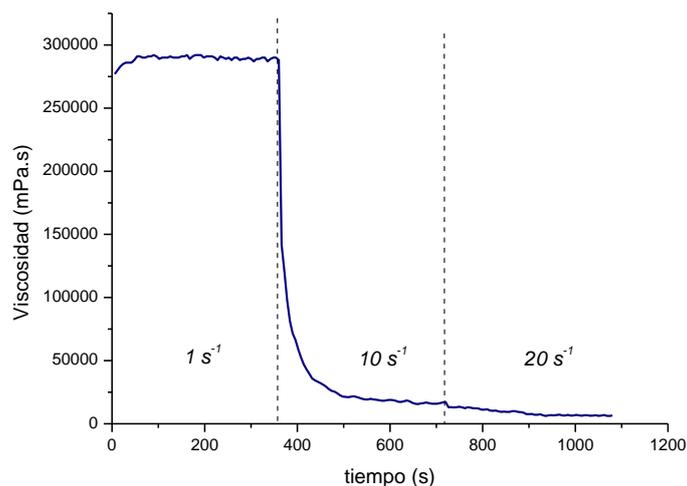


Figura 4.37. Variación de la viscosidad con el tiempo para diferentes velocidades de cizalla (1 , 10 y 20 s^{-1}) de la matriz mezcla CBT/PP-g-AM/PP=30/20/60.

Se ha analizado la recuperación de la viscosidad al cesar el esfuerzo. Tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.7, se han realizado ensayos de parada y posterior puesta en marcha con el fin de observar las variaciones de viscosidad que sufre la muestra. Una parada de 5 min correspondiente a 300 s, tras 200 s de ensayo y un posterior barrido de 600 s.

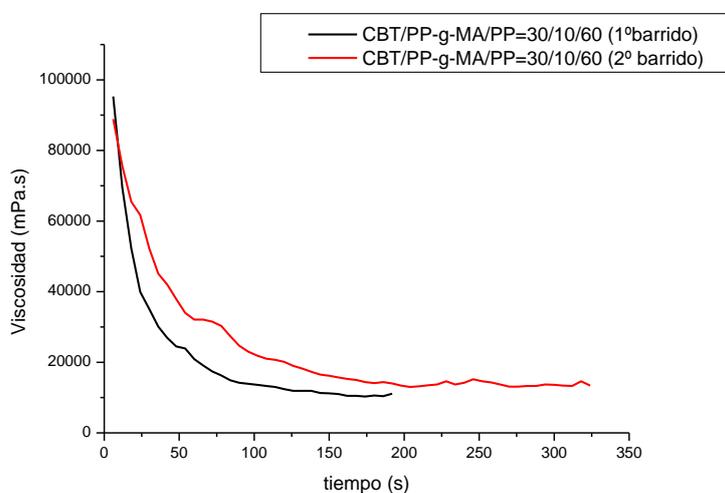


Figura 4.38. Variación de viscosidad con el tiempo de dos ensayos consecutivos con 5 min de parada entre ambos para la mezcla CBT/PP-g-MA/PP=30/10/60.

Si se analiza en primer lugar la composición que experimenta la mayor reducción de viscosidad, que corresponde con un 30%wt. CBT y 10%wt. PP-g-AM, se observa que tras 5 min de reposo, la viscosidad vuelve a aumentar hasta valores casi iniciales (Figura 4.38). Una vez que transcurre el ensayo, el comportamiento de la matriz compatibilizada es semejante al observado antes de la parada, alcanzándose los mismos valores que al inicio del ensayo. Es decir, existe una recuperación

de la viscosidad y las interacciones entre cadenas se repiten cuando cesa el esfuerzo, pero vuelven a romperse cuando la cizalla continúa.

Un efecto similar se ha observado al analizar la muestra CBT/PP-g-MA/PP=30/20/50 que para el mismo porcentaje de CBT (30%wt.) tiene una mayor proporción de PP-g-AM (20%wt.). En este caso se puede constatar a partir de la Figura 4.39, una recuperación más lenta de la viscosidad, sin llegar a alcanzar los valores iniciales, y un comportamiento semejante al primer barrido tras reanudar el esfuerzo, con un valor final en el entorno de los 20000 mPa.s.

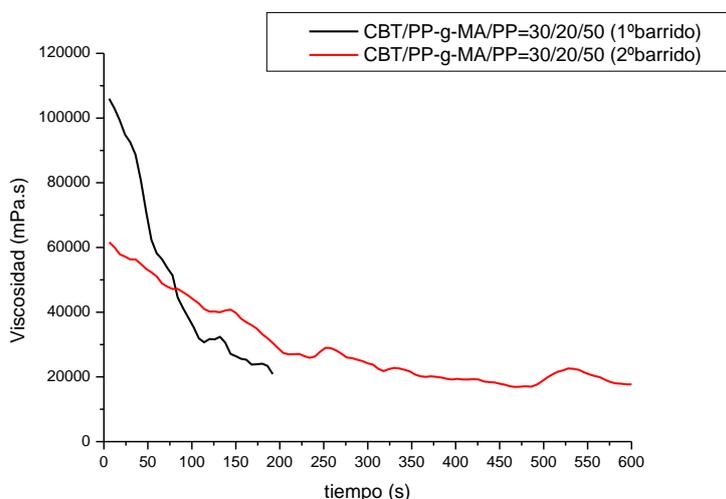


Figura 4.39. Variación de viscosidad con el tiempo de dos ensayos consecutivos con 5 min de parada entre ambos para la mezcla CBT/PP-g-MA/PP=30/20/50.

Se ha observado que en los dos casos analizados, la restauración de la viscosidad no es constante, es decir, tras retomar el esfuerzo de cizalla, el ensayo no comienza con los mismos valores. Este hecho podría encontrarse influenciado por la propia metodología experimental de realización del ensayo, puesto que el equipo mantiene 10 s la velocidad de giro programada antes de comenzar a tomar los primeros datos viscosimétricos. Al ser la viscosidad tan variable a lo largo del tiempo y existir una reducción tan acusada al comienzo, los 10 s previos podrían influir de manera sustancial en el primer valor que registre el equipo. Además, la disminución que sufre a lo largo del segundo ensayo, tras la parada, es menos acusada que la inicial y presenta una menor pendiente. Esto podría ser consecuencia del enmarañamiento de las cadenas, que por el efecto de la cizalla se ven alteradas y con ello su orientación al reiniciar el ensayo. Otra de las razones, de esta menor pendiente podría deberse a que durante el tiempo de parada se produzca un ligero flujo del CBT hacia el exterior, que haga reducir el contenido en oligómero en la muestra de ensayo y como consecuencia la reducción de la viscosidad se vea afectada. Sin embargo, es necesario recalcar que el comportamiento entre

ambas composiciones es semejante, aumento viscosimétrico como respuesta al cese de la cizalla y tendencia similar a la inicialmente observada al continuar el ensayo, alcanzando valores de viscosidad semejantes a los obtenidos con el primer ensayo continuo.

Un mayor tiempo de parada no se traduce en una mayor recuperación del sistema tal y como se muestra en la Figura 4.40, donde la mezcla CBT/PP-g-MA/PP=30/20/50 se ha sometido a 30 min de parada entre barridos y su recuperación es semejante a la de un reposo de 5 min. De esta forma se entiende que las interacciones entre las cadenas de CBT y PP-g-AM afectadas por el efecto de la cizalla aplicada, se reestablecen en un periodo de tiempo menor a 5 min.

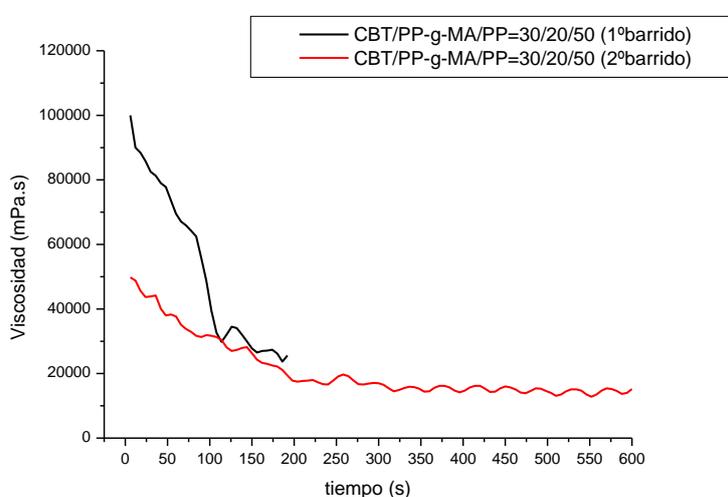


Figura 4.40. Variación de viscosidad con el tiempo de dos ensayos consecutivos con 30 min de parada entre ambos para la mezcla CBT/PP-g-MA/PP=30/20/50.

Una vez estudiado el comportamiento viscosimétrico de las distintas mezclas a lo largo del tiempo a una velocidad de cizalla constante de 10 s^{-1} , se ha analizado la variación de la viscosidad en estado estacionario. Para ello se han tomado los valores finales alcanzados por cada una de las composiciones representados en la Figura 4.41 para cada contenido fijo de CBT a 20%wt. y a 30%wt. y en función del porcentaje de PP-g-AM de la mezcla.

Tal y como se muestra en la Figura 4.41, tanto para el 20%wt. CBT como para el 30%wt. CBT, el comportamiento de la viscosidad estacionaria sigue un patrón similar: una disminución del valor final alcanzado para bajos porcentajes de PP-g-AM y un ligero aumento para mayor cantidad de PP-g-AM adicionado a la mezcla, aunque con pendiente de variación diferente.

Tanto el CBT como el PP-g-AM producen una reducción de viscosidad constante, siguiendo distintos modelos matemáticos cuando son añadidos de manera separada para formar las matrices binarias. Sin embargo, esta reducción se ve modificada cuando ambos polímeros se añaden conjuntamente para formar la matriz compatibilizada CBT/PP-g-AM/PP. El mayor porcentaje adicionado de ambos polímeros (30%wt. PP-g-AM y 30%wt. CBT) no se traduce en la mayor reducción de viscosidad del conjunto. Existe, tal y como se ha comentado anteriormente, un descenso y un consiguiente aumento del valor estacionario, registrándose el mínimo valor de viscosidad para la matriz con un 30 %wt. CBT y 10%wt. PP-g-AM (CBT/PP-g-AM/PP=30/10/60). A pesar de observarse este comportamiento para ambos porcentajes de CBT, el valor mínimo de viscosidad se produce para distintos contenidos de PP-g-AM.

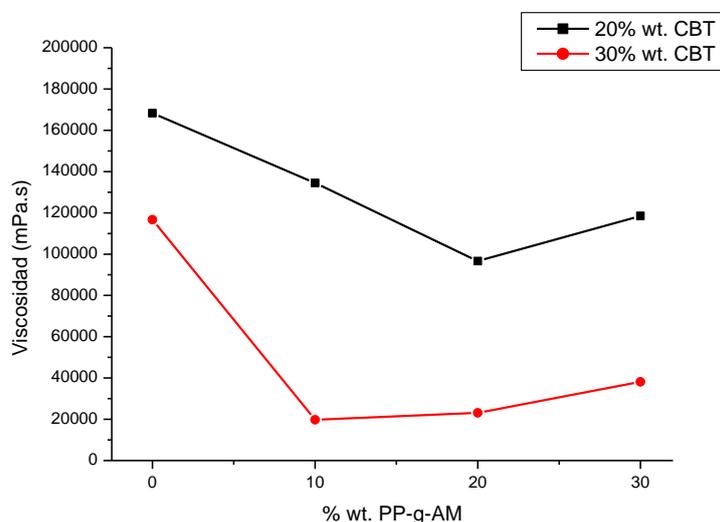


Figura 4.41. Valores de viscosidad estacionaria en función del contenido de PP-g-AM.

Por lo tanto, la viscosidad estacionaria se encuentra influenciada por dos efectos contrapuestos. En primer lugar tanto el CBT como el PP-g-AM reducen la viscosidad del PP tal y como se ha analizado para las matrices binarias. Sin embargo, en las matrices ternarias, el PP-g-AM ejerce su efecto compatibilizante haciendo disminuir el tamaño de los dominios de CBT tal y como se pudo observar en el análisis de SEM. Este aumento de la superficie específica del oligómero como consecuencia de su reducción de tamaño, genera un aumento de la viscosidad del conjunto. Por ello, cuando el contenido de CBT y PP-g-AM se hace más importante en la mezcla, la viscosidad estacionaria aumenta. Los resultados experimentales indicarían que para pequeñas dosis del PP-g-AM dominaría el primer efecto de reducción de viscosidad, mientras que a partir de cierta cantidad, que depende del contenido en CBT, el efecto de la reducción de tamaño de partícula sería el prevaleciente. Cuanto mayor en el contenido en CBT, antes es patente el efecto producido por la reducción del tamaño de

partícula y el punto de inflexión donde la viscosidad estacionaria comienza a aumentar se observa para más bajos porcentajes de PP-g-AM en la matriz.

4.3 ESTUDIO DE LA UNIÓN AL ALUMINIO DE LAS MATRICES MEZCLA DESARROLLADAS

Todo el estudio anteriormente expuesto en los apartados 4.1 y 4.2 han permitido conocer las principales características de diferentes composiciones en base CBT, PP-g-AM y PP. La caracterización reológica llevada a cabo, por ejemplo, ha permitido dar a conocer que la naturaleza oligomérica del CBT junto con el PP-g-AM favorece la obtención de una matriz de baja viscosidad en fundido de carácter tixotrópico con variaciones en función de la velocidad de cizalla. Esta baja viscosidad podría favorecer sustancialmente la capacidad de impregnación de la matriz a otro sustrato y de manera concreta en esta Tesis, la adhesión al aluminio.

Se han desarrollado mediante el microcompounder, tal y como se ha descrito dentro del Capítulo de Metodología Experimental, las matrices susceptibles de ser unidas al aluminio. En este caso, las matrices llevan adicionadas el catalizador tris-(2-etilhexanoato) de butilestaño para permitir la transformación del CBT oligomérico en un polímero de ingeniería como es el pCBT y obtener una matriz final 100% termoplástica. Por ello, en este apartado se va a analizar en primer lugar, el tiempo requerido de la transformación del CBT a pCBT a 250 °C mediante la adición de este catalizador en base estaño.

En base a las mezclas poliméricas, se han preparado los diferentes filmes. Estos filmes, tanto con el CBT ya transformado denominados con la letra "T", como sin transformar designados como "ST", han sido fabricados tal y como se ha descrito en la Metodología Experimental. En este mismo apartado se expone también la validación del método de fabricación de filmes y su posterior proceso de unión al metal.

Finalmente se estudia la unión adhesiva entre los filmes y el aluminio gracias a los resultados de adhesión obtenidos bajo la norma de ensayo UNE-EN 1465 y a la caracterización de las superficies de fractura.

4.3.1 Transformación del CBT en la matriz mezcla.

Para que el CBT oligomérico se transforme en un polímero termoplástico como el pCBT, se ha adicionado a la matriz el catalizador en base estaño tris-(2-etilhexanoato) de butilestaño (BuSn (OOC₈H₁₅)₃). Es imprescindible conocer la velocidad de catálisis del sistema con el fin de poder

establecer las condiciones posteriores de pegado, ya que tal y como se ha expuesto anteriormente, parte del estudio va a residir en observar las diferencias de unión si la transformación del CBT a pCBT se hace antes o durante este proceso de pegado.

La temperatura de transformación se ha establecido en 250 °C que corresponde con una transformación no-isotérmica del CBT ya que se realiza a una temperatura superior a la fusión del pCBT. De esta manera se asegura que todo el sistema mezcla se encuentra en estado fundido durante el tiempo que dure la polimerización. Para llevar a cabo este estudio de catálisis, se han realizado ensayos de DSC isotérmicos a 250 °C durante distintos tiempos y se ha cuantificado la entalpía de fusión a 220 °C del pCBT formado tras un DSC dinámico.

Se ha referenciado [42] que el contenido en catalizador adicionado al CBT no influye en el peso molecular final del pCBT. Por ello, se ha elegido el porcentaje de catalizador del 3%wt. teniendo en cuenta la bibliografía analizada en relación al tiempo de su transformación y las necesidades requeridas para esta Tesis correspondientes al tiempo de pegado, etc [8].

Los termogramas del barrido dinámico de la mezcla CBT+cat/PP=20/80 tras diferentes tiempos desde 1, 2, 5, 10, hasta 30 min, a 250 °C se muestran en la Figura 4.42. Se puede observar la aparición de dos picos que corresponden a la fusión del PP (164 °C) y a la fusión del pCBT formado (220 °C), desapareciendo los endotermas relativas al CBT. Como es de esperar, a menores tiempos de barrido isoterma menor formación de pCBT.

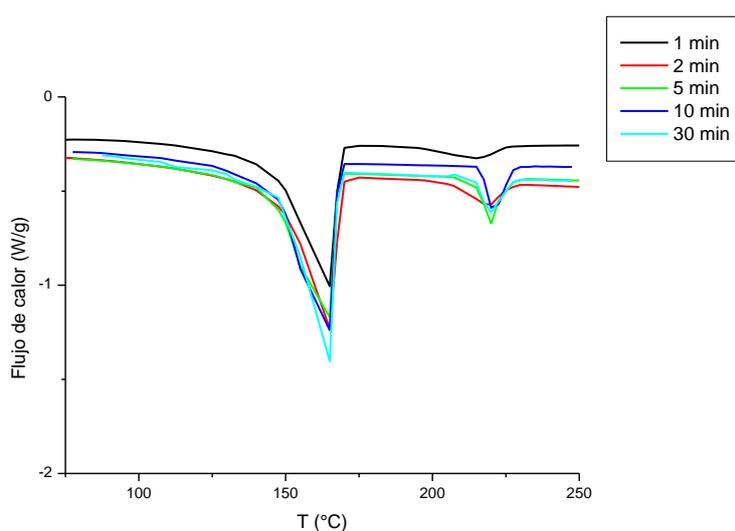


Figura 4.42. Termograma DSC a 10 °C/min tras un DSC isoterma a 250 °C durante 1, 2, 5, 10 y 30 min para la mezcla CBT+cat/PP = 20/80.

En la Tabla 4.8 se muestran los valores de entalpía de fusión para los diferentes tiempos expuestos en la Figura 4.43. Se puede observar que 10 min es suficiente para completar la conversión a pCBT, puesto que su fusión no se hace más remarcablemente más energética a pesar de triplicar el tiempo de calentamiento. Además también se observa la variación de la temperatura de fusión del pCBT a medida que aumenta el tiempo del barrido isoterma, siendo tan bajo como 214 °C tras 1 min y llegando a un valor deseado de alrededor de 222 °C tras 10 min a 250°C.

Tabla 4.8. Estudio del tiempo necesario de catálisis del CBT a pCBT a 250 °C para la mezcla CBT+cat/PP=20/80.

| <i>Tiempo DSC isoterma (min)</i> | <i>Temperatura fusión pCBT (°C)</i> | <i>Entalpía fusión pCBT (J/g)</i> |
|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 214,92 | 3,4 |
| 2 | 218,69 | 7,6 |
| 5 | 221,62 | 9,8 |
| 10 | 223,11 | 10,6 |
| 30 | 222,97 | 10,7 |

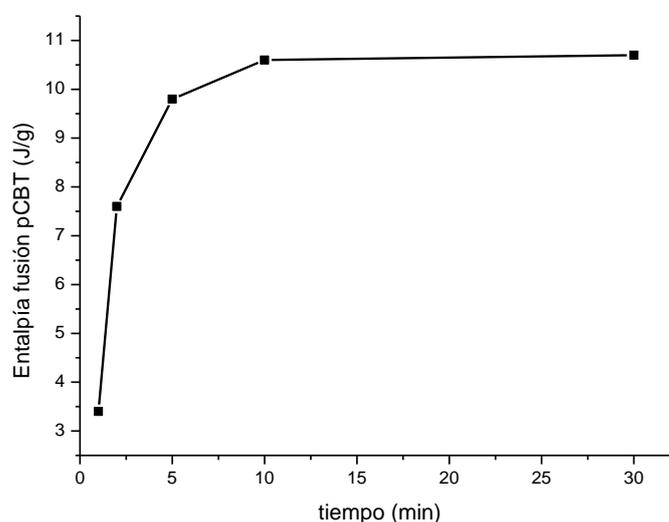


Figura 4.43. Evolución de la Entalpía de fusión del pCBT para distintos tiempos de calentamiento a 250 °C para la mezcla CBT+cat/PP=20/80.

Este mismo estudio se ha llevado a cabo también para otra composición con mayor porcentaje de CBT y con PP-g-AM en la matriz (CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60), pero a tiempos más prolongados desde 10, 30 hasta 60 min, con el fin de saber si el porcentaje de transformación se ve muy afectado

por un incremento de tiempo considerable. Al fin y al cabo es necesario no sólo que la transformación sea prácticamente completa, sino que el tiempo no sea muy largo para que el proceso pueda ser económicamente e industrialmente viable. En este caso con PP-g-AM en la matriz, se observa en el termograma expuesto en la Figura 4.44, la aparición de un hombro a la temperatura de 150 °C, indicativo de una variación en el ordenamiento de las cadenas de PP como consecuencia de los grupos injertados.

A medida que aumenta el tiempo de permanencia, más acusada es la falta de simetría de la endoterma de fusión de la mezcla. Esto indicaría que cuanto más largo es el tiempo de calentamiento, mayor es la diferencia en el tamaño de los cristales formados durante el enfriamiento rápido, aumentando la cantidad de ellos que son capaces de recrystalizar durante el calentamiento del segundo barrido dinámico. Esta falta de simetría también es patente en la fusión del pCBT a 220 °C, que indicaría también la formación de cristales de distinto grado de perfección.

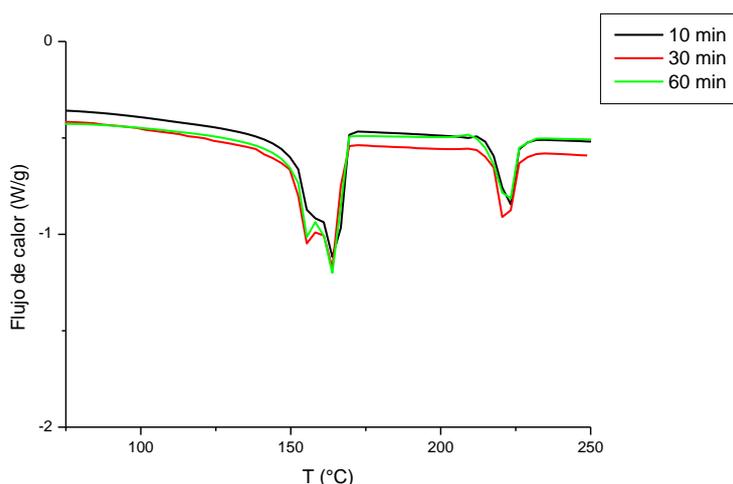


Figura 4.44. Termograma DSC a 10 °C/min tras un DSC isoterma a 250 °C durante 10, 30 y 60 min para la mezcla CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60.

Los valores de la Tabla 4.9 indican una mayor transformación de CBT con el aumento del tiempo de mantenimiento a 250 °C. Sin embargo, el incremento del valor de entalpía de fusión es muy leve a pesar de haberse duplicado el tiempo, y su representación puede considerarse asintótica, tal y como muestra la Figura 4.45. Por ello se tomarán 10 min como tiempo suficiente para la transformación de CBT (a 250 °C) en pCBT, y es el tiempo que se ha establecido para todos los desarrollos realizados en esta Tesis.

Tabla 4.9. Estudio del tiempo necesario de catálisis del CBT a pCBT a 250 °C para la mezcla CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60.

| Tiempo DSC isoterma (min) | Temperatura fusión pCBT (°C) | Entalpía fusión pCBT (J/g) |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 10 | 222,48 | 13,39 |
| 30 | 221,67 | 14,66 |
| 60 | 222,23 | 14,93 |

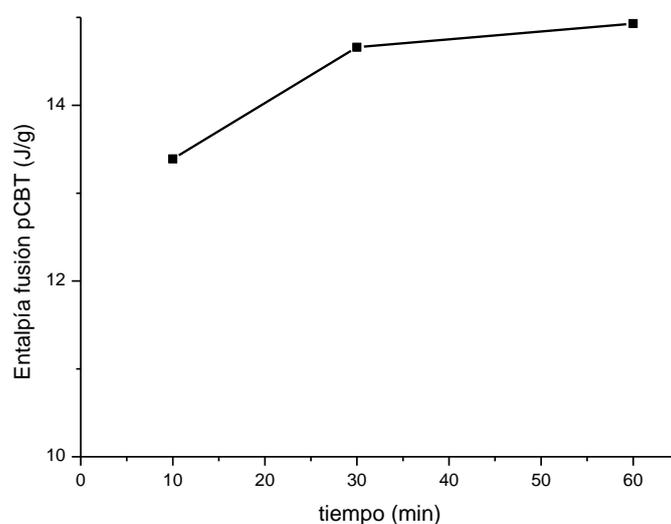


Figura 4.45. Evolución de la Entalpía de fusión del pCBT formado, para distintos tiempos de calentamiento a 250 °C, para la mezcla CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60.

No se ha realizado un estudio más exhaustivo de la catálisis porque se considera que la transformación alcanzada es suficiente para continuar el estudio de la influencia del CBT y de su transformación durante la unión al sustrato metálico de aluminio.

4.3.2 Resultados del estudio para la fabricación de los filmes.

El objetivo de esta Tesis es el estudio de la capacidad de unión al aluminio de las matrices mezcla termoplásticas preparadas de baja viscosidad en fundido. La fabricación de los filmes a partir de estas matrices mezcla es por tanto un punto clave en el desarrollo de este trabajo ya que van a ser ellos los que ejerzan como adhesivo en los ensayos de caracterización bajo la norma UNE-EN 1465.

Tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.8, se van a elaborar filmes sin transformar “ST” con el CBT en forma oligomérica y transformados “T” con el CBT ya en forma de pCBT. Los termogramas

DSC y el análisis por SEM de las mezclas binarias CBT/PP, así como de las ternarias CBT/PP-g-AM/PP, verificaron una distribución homogénea de los componentes dentro de la mezcla. Sin embargo, la fabricación de los filmes que va a realizarse a elevada temperatura y bajo presión, podría producir un flujo del CBT como consecuencia de su baja viscosidad que se podría traducir en una pérdida de la homogeneidad.

Tal y como se ha descrito en el mismo apartado 3.2.8 de la Metodología Experimental, los filmes han sido desarrollados bajo distintas vías hasta que se ha encontrado el procedimiento de fabricación que ha permitido la obtención de un film homogéneo y con un espesor constante y deseado en el entorno de los 0,2 mm. Para ello, los diferentes procesos de fabricación han sido validados o desestimados en función de los resultados obtenidos por DSC en relación al reparto del CBT a lo largo del film. El cálculo de la entalpía de fusión normalizada (J/g) del pCBT a 220°C, tras un DSC isoterma a 250 °C durante 10 min realizado sobre distintas partes del film, ha permitido conocer la cantidad del CBT oligomérico presente en esos diferentes puntos analizados y por tanto validar o no la homogeneidad de éste.

Por ello, tal y como se acaba de comentar, se han explorado diferentes modos de fabricación. Tal y como ha quedado expuesto en el Capítulo 3, la vía de fabricación 1 correspondiente al “Desarrollo de filmes en prensa a partir de polvo” fue descartada por la variación amplia del espesor (0,15-0,22 mm) así como por el aire ocluido dentro de ellos.

La vía de fabricación 2 relativa al “Desarrollo de filmes en laminadora a partir de polvo” sí permitió la obtención de un film de un espesor homogéneo de alrededor de 0,2 mm, con buen aspecto y sin aire ocluido. Sin embargo, el estudio por DSC en distintos puntos (centro, zona superior y zona inferior), mostró variaciones considerables de entalpías de fusión del pCBT indicativas de un reparto no homogéneo tal y como expone la Tabla 4.10. Este estudio ha sido realizado sobre las mezclas con y sin PP-g-AM y con distintos porcentajes de CBT. Se ha atribuido a la altura baja del túnel, la cual es necesaria para la obtención de un espesor deseado, el responsable del flujo excesivo del CBT y la no homogeneidad de éste.

La Tabla 4.10 muestra un flujo considerable de CBT a lo largo de los filmes durante el proceso de laminación ya que las entalpías del pCBT en la zona inferior del film son susceptiblemente mayores que en la zona superior, lo que se traduce en una mayor presencia de CBT en la zona inferior del film.

Tabla 4.10. Entalpías de fusión del pCBT en distintas regiones del film (vía de fabricación 2).

| | Entalpía fusión pCBT (J/g) | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | Centro | Zona superior | Zona inferior |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/0/80 | 6,49 | 7,68 | 18,10 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 | 7,90 | 10,80 | 18,70 |

Estas diferencias observadas son razonables si se tiene en cuenta la baja viscosidad del oligómero y la presión del rodillo del equipo de laminación, puesto que la zona inferior es la última que sale de la laminadora. Para corroborar esta hipótesis se ha analizado en ambos casos, el flujo en una misma línea del frente horizontal, es decir, paralelo al rodillo de laminación (Tabla 4.11). Las integrales muestran valores similares entre ellas y confirman que la elevada presión junto con una temperatura de trabajo muy superior a la temperatura de fusión del CBT (180 °C), hace que el oligómero fluya de manera considerable fuera del marco, arrastrado por el rodillo de laminación y quedando la parte inferior del film enriquecida en él. Debido a esta falta de homogeneidad, este proceso de fabricación también ha sido descartado.

Tabla 4.11. Entalpías de fusión del pCBT en distintas regiones del film (vía de fabricación 2).

| | Entalpía fusión pCBT (J/g) | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------|
| | Centro izquierda | Centro | Centro derecha |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/0/80 | 9,95 | 6,49 | 7,15 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 | 7,63 | 7,90 | 8,58 |

La vía de fabricación 3 descrita en la Metodología Experimental, corresponde al “Desarrollo de pre-film en la laminadora y film final en prensa”. De esta forma se pretende evitar el flujo excesivo direccional que se genera al laminar el film en una sola etapa. Por esta razón se ha dividido el proceso en dos pasos. En primer lugar se ha procedido a la fabricación de un pre-film que mantenga la homogeneidad de la matriz tal y como muestra la Tabla 4.12, con valores de entalpías de fusión similares en distintas regiones. La comprobación de la homogeneidad en este primer paso se ha verificado en varias muestras de una única composición y en todos los casos el valor de las integrales de fusión que hacen referencia al pCBT en ese punto de la matriz, han mostrado valores entre 12 y 14 J/g.

Tabla 4.12. *Entalpías de fusión del pCBT en distintas regiones del pre-film (vía fabricación 3).*

| | Entalpía fusión pCBT (J/g) | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | Centro | Zona superior | Zona inferior |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 | 12,38 | 14,23 | 12,02 |

Obtenidos todos los pre-filmes para todas las composiciones, se han fabricado los filmes finales, tanto los transformados “T”, como los sin transformar “ST”. Como se ha expuesto en la Figura 3.7 del apartado 3.2.8 de Metodología Experimental, ambos tipos filmes se han desarrollado en la prensa a partir del pre-film, pero variando el tiempo (2 ó 10 min) y la temperatura (180 ó 250 °C).

La validación de la homogeneidad se ha realizado para la misma composición del pre-film estudiado (Tabla 4.12), tanto para el film sin transformar “ST” o film transformado “T”. La Tabla 4.13 del film “ST” muestra valores similares de energías de fusión para el pCBT, indicando que apenas existe flujo y que el reparto de las materias primas en la matriz se mantiene uniforme.

Tabla 4.13. *Entalpías de fusión del pCBT en distintas regiones del film “ST”.*

| | Entalpía fusión pCBT (J/g) | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | Centro | Zona superior | Zona inferior |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 | 11,25 | 13,31 | 10,27 |

De la misma forma se ha analizado el film “T”, pero únicamente en la zona centro que se mostrará más adelante (Tabla 4.16), ya que los estudios anteriores han indicado que la zona centro es la más propensa a quedar empobrecida en CBT, ya que el flujo tiende a salir por los laterales, y por tanto si se cumple que la zona centro mantiene su elevado contenido en CBT, se entiende que la homogeneidad queda validada. Sin embargo, es necesario indicar que los espesores obtenidos para estos filmes “T” son ligeramente más pequeños, en el entorno de los 0,15-0,20 mm, hecho lógico al utilizar una temperatura más elevada y requerir de más tiempo para su obtención. Sin embargo, tal y como se ha expuesto y analizado en el apartado 2.5.11 de Fundamentos Teóricos, este menor espesor, debería favorecer la unión al metal, gracias a que las capas finas de adhesivo se ven favorecidas frente a las películas más gruesas, debido al menor grado de cristalización, y reducida probabilidad de presencia de defectos, etc [223].

Aceptado el procedimiento de fabricación de filmes y tras la obtención de todos ellos, se ha realizado un estudio comparativo, en función del porcentaje de CBT, de las entalpías de fusión del pCBT del material inicial del que se parte en forma de polvo y los filmes finales "ST" y "T". Tal y como muestra la Tabla 4.14, los filmes "ST" muestran una conservación y distribución homogénea del CBT para el 30%wt. CBT puesto que las entalpías de fusión en el polvo y en el film se mantienen constantes.

Tabla 4.14. Entalpías de fusión del CBT para el polvo y los filmes "ST" en distintas mezclas que contienen 30%wt. CBT.

| | Entalpía fusión pCBT (J/g) | |
|------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| | Polvo | Film "ST" |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/0/70 | 11,84 | 13,76 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 | 13,57 | 13,71 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 | 12,89 | 12,80 |

Para el caso de los filmes "T", el análisis por DSC ha sido realizado en ambos porcentajes de CBT (20% wt. y 30%wt.) ya que la alta temperatura de trabajo y el largo tiempo de residencia en la prensa podrían causar un efecto mayor sobre ellos. Se observa que también existe una presencia constante de CBT, quedando reflejado con energías de fusión del entorno de los 9 J/g para las matrices con un 20%wt.CBT (Tabla 4.15) y 11-13 J/g para las matrices con un 30%wt. CBT (Tabla 4.16).

Tabla 4.15. Entalpías de fusión del CBT para el polvo y los filmes "T" para distintas mezclas con 20%wt.

| | Entalpía fusión pCBT (J/g) | |
|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| | Polvo | Film "T" |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/0/80 | 9,45 | 9,53 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/10/70 | 9,30 | 8,35 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/30/50 | 9,75 | 9,91 |

Tabla 4.16. Entalpías de fusión del CBT para el polvo y los filmes “T” para distintas mezclas con 30%wt. CBT

| | <i>Entalpía fusión pCBT (J/g)</i> | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| | <i>Polvo</i> | <i>Film “T”</i> |
| <i>CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/0/70</i> | 11,84 | 11,26 |
| <i>CBT+cat /PP-g-MA/PP=30/10/60</i> | 13,57 | 11,74 |
| <i>CBT+cat /PP-g-MA/PP=30/30/40</i> | 11,89 | 12,98 |

4.3.3 Resultados del estudio para la unión de los sistemas polímero-aluminio.

Para elegir el procedimiento de pegado final de los filmes al aluminio, se ha realizado un pre-estudio utilizando filmes de composición 100%wt. PP-g-AM que se pegan al aluminio mediante dos vías distintas de fabricación, pegado en prensa y en estufa, tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.9 de descripción de la preparación de los sistemas solapados.

Los tiempos de residencia en la prensa y en la estufa se han elegido y optimizado gracias al uso de Termopares Tipo J, los cuales permiten conocer la temperatura real de la probeta y del equipo durante el proceso de consolidación. El estudio de DSC descrito en este mismo capítulo, ha establecido 10 min a 250 °C como condiciones de transformación del CBT a pCBT. Por ello, es necesario que los filmes “ST” que van a sufrir el proceso de transformación durante la unión también se encuentren sometidos a estas mismas condiciones.

La Figura 4.46 muestra el ciclo de calentamiento de la probeta llevado a cabo en la prensa y en la estufa.

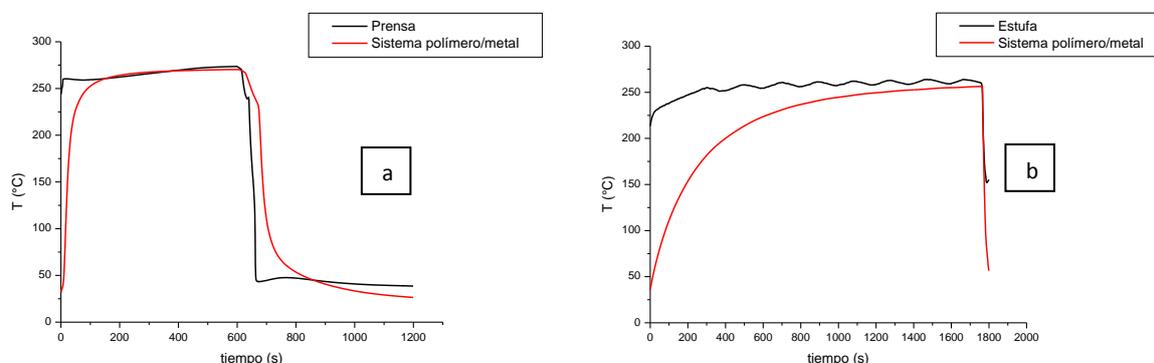


Figura 4.46. Temperaturas reales de calentamiento de la probeta durante su proceso de consolidación en a) prensa y b) estufa.

En la prensa al producirse el calentamiento por conducción, la temperatura en el sistema solapado sube de manera muy rápida y apenas tarda minuto y medio en alcanzar los 250 °C. Por otra parte, en el caso de la estufa, al no existir este contacto, las muestras a consolidar necesitan de mucho más tiempo, unos 20 min, para alcanzar los 250 °C, requiriéndose de un total de 30 min para completar el ciclo de mantenimiento establecido para la polimerización del CBT.

La presión a la que son sometidas las muestras en ambas vías utilizadas es muy distinta.

- **Prensa:** La superficie de presión son las 3 placas de aluminio en contacto con la prensa del sistema solapado de 10 cm x 2,5 cm.
 - Presión en el calentamiento: Para 700 kg $\rightarrow 700 \text{ kg} / 75 \text{ cm}^2 \approx 9,3 \text{ bar}$
 - Presión en el enfriamiento: Para 10 t $\rightarrow 10000 \text{ kg} / 75 \text{ cm}^2 \approx 134 \text{ bar}$
- **Estufa:** La superficie de presión es el punto de contacto entre placas (1,25 cm x 2,5 cm) donde se coloca el peso de 180 g.
 - Presión en el calentamiento y enfriamiento: Para 180 g $\rightarrow 0,180 \text{ kg} / 3,125 \text{ cm}^2 \approx 0,06 \text{ bar}$

Una vez obtenidos los sistemas híbridos solapados polímero/metal por ambas vías, se ha analizado la unión adhesiva con la máquina universal de ensayos a una velocidad de 1 mm/min. Los resultados de resistencia a la cizalla de cada sistema film 100%wt PP-g-AM/aluminio, el valor medio y su correspondiente desviación se exponen en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Valores unitarios de resistencia a la cizalla, valores medios y desviación de las probetas de adhesión obtenidas con filmes de composición 100%wt. PP-g-AM para ambos métodos de fabricación (prensa y estufa).

| | Prensa (MPa) | Estufa (MPa) |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| Prueba 1 | 4,85 | 4,52 |
| | 5,80 | 4,85 |
| | 5,94 | 4,79 |
| Prueba 2 | 4,83 | 4,65 |
| | 4,02 | 5,27 |
| | 5,55 | 5,16 |
| Valor medio | 5,15 | 4,87 |
| Desviación | 14% | 6% |

La caracterización muestra un valor medio de resistencia en cizalla mayor para las probetas que han sido obtenidas mediante prensado, con valores individuales que alcanzan casi los 6 MPa. Las probetas fabricadas en la estufa muestran valores de resistencia algo más discretos, pero con una desviación mucho menor, concretamente la mitad que la obtenida con la fabricación en prensa.

Es necesario destacar la gran diferencia de presiones a la que son sometidas las probetas en función del procedimiento de pegado. Sin embargo, esta gran diferencia no se refleja en los valores medios de resistencia en cizalla, puesto que comparando ambos métodos no se supera el 5,5% de variación.

En esta Tesis se desea realizar un estudio comparativo de la capacidad de unión al aluminio que presentan distintas mezclas poliméricas que tienen composiciones semejantes en base PP, CBT y PP-g-AM y con variaciones de 10% wt. de cada uno de los componentes. Por ello, se ha primado la obtención de valores acotados sin mucha dispersión, que faciliten la comparativa entre ellos y tal y como se ha expresado en el Capítulo 3 de Metodología Experimental, se ha decidido elegir el procesado en estufa como método de preparación de los sistemas solapados.

4.3.4 Resultados de la caracterización mecánica de los sistemas solapados

Una vez establecida la vía para llevar a cabo la unión, se han obtenido mediante procesado en estufa todos los sistemas polímero/Al que posteriormente han sido caracterizados bajo la norma UNE-EN 1465 (*"Determinación de la resistencia a cizalla por tracción de montajes pegados solapados"*).

El aspecto de las probetas a ensayar se observa en la Figura 4.47, donde ambas placas metálicas de aluminio de 1,5 mm de espesor se encuentran unidas mediante los diferentes filmes preparados "ST" y "T".



Figura 4.47. *Probetas polímero/metal a caracterizar.*

La Tabla 4.18 expone los valores medios correspondientes a los resultados obtenidos en la caracterización a cizalla por tracción de las materias primas PP y PP-g-AM y de las composiciones binarias PP-g-AM/PP.

Tabla 4.18. Valores medios y desviación estándar de la resistencia a cizalla por tracción de las materias primas (PP y PP-g-AM) y de las mezclas binarias (PP-g-AM/PP).

| | Resistencia (MPa) | Desviación estándar |
|-------------------------|--------------------------|----------------------------|
| PP | 1,64 | 0,04 |
| PP-g-AM | 6,87 | 0,60 |
| PP-g-AM/PP=10/90 | 4,33 | 0,47 |
| PP-g-AM/PP=20/80 | 3,94 | 0,71 |
| PP-g-AM/PP=30/70 | 3,66 | 0,53 |

Los valores de resistencia obtenidos están por tanto directamente relacionados con la fuerza de unión de los filmes al aluminio. Se incluyen también en la Figura 4.48 las gráficas fuerza-vs.-desplazamiento, de uno de los ensayos realizados para cada una de estas matrices. En esta representación gráfica se observa un comportamiento lineal con una caída abrupta que corresponde con la rotura y fallo del sistema. No se han incluido todas las demás representaciones fuerza-vs.-desplazamiento de las matrices analizadas por no considerarse de interés y por no existir incidencias a lo largo de la ejecución del ensayo.

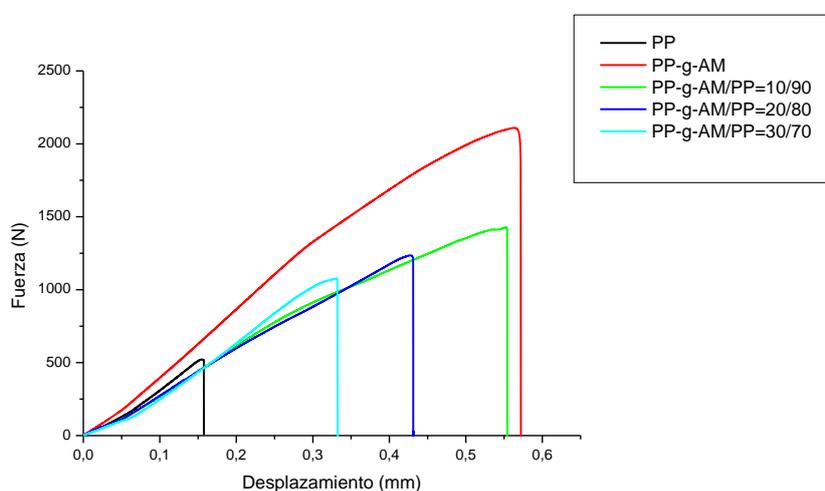


Figura 4.48. Curvas Fuerza –vs.- desplazamiento para las materias primas y matrices binarias estudiadas mediante el ensayo UNE-EN 1465.

Los resultados de caracterización a cizalla indican que el PP-g-AM y mezclas binarias tienen, como era esperado, una resistencia mayor que el PP, consecuencia de la presencia del grupo maleico polar en mayor o menor proporción.

La resistencia a cizalla del film de PP ha alcanzado un valor de 1,64 MPa, que indicaría cierta unión del termoplástico con el metal, la cual puede deberse, debido a la falta de grupos polares, a la unión mecánica creada entre sustratos como consecuencia de la rugosidad del aluminio. La unión del film adhesivo se ha realizado directamente sobre las placas de aluminio suministradas por el fabricante, con una rugosidad media de 0,82 μm correspondiente a un acabado N6. Es sabido que los resultados de adhesión podrían haberse mejorado con un leve lijado de las placas, puesto que uno de los mecanismos responsables de la adhesión se encuentra fundamentado en el anclaje mecánico entre sustratos, tal y como se ha expuesto en el apartado 2.5.2. No se ha cuantificado el posible anclaje mecánico creado mediante ensayos comparativos con sustratos con diferentes rugosidades ya que en este trabajo se ha primado el estudio de la contribución en la adhesión de cada uno de los elementos poliméricos de la mezcla.

Con la adición de PP-g-AM, el aumento de la resistencia de las uniones con el aluminio se encuentra basado en el incremento de las interacciones tanto físicas como químicas creadas en la interfase entre el film y el metal, por la acción de las moléculas polares presentes en el polímero. Debido a esto, es de esperar que un film 100%wt. PP-g-AM muestre mayor resistencia a rotura en la unión con el aluminio cuando se compara con la resistencia a rotura de las matrices a las que se les ha añadido PP-g-AM, puesto que en ellas la proporción de anhídrido maleico, facilitadora de la unión, es mucho mayor. Este hecho descrito sucede en términos generales, es decir, el 100%wt. PP-g-AM une mejor que cualquier mezcla binaria (PP-g-AM/PP).

Sin embargo, al contrario de lo que cabría esperar con estos antecedentes, los resultados de caracterización de las mezclas PP-g-AM/PP indican que la resistencia a cizalla de los conjuntos solapados es a partir de una cantidad de polímero injertado, inversamente proporcional a la cantidad de PP-g-AM añadido tal y como muestra la Tabla 4.18. La mezcla binaria con mejores resultados de adhesión ha correspondido a la matriz con menor porcentaje de PP-g-AM (10% wt.).

La unión entre el Al y el PP-g-AM se describe a continuación y se encuentra expuesta en la Figura 4.49. En primer lugar el anhídrido maleico del PP-g-AM puede hidrolizarse con la humedad del ambiente y formar grupos carboxílicos en sus extremos (-COOH) a temperatura ambiente. De la misma forma, el óxido de aluminio formado en la superficie después del desengrasado puede hidrolizarse por la humedad del ambiente y formar una capa de hidroxilos (-OH). Los grupos polares (-COOH) del PP-g-AM pueden interactuar con los hidroxilos (-OH) presentes en la superficie del aluminio formando el complejo $[\text{Al-O-CO-CH (PP)-CH}_2\text{-COOH}]$ mediante una interacción ácido base (dador-receptor) entre ambos componentes.

Un aumento del contenido de PP-g-AM dentro de la matriz de PP-g-AM/PP, no se corresponde con una mejora de las propiedades de adhesión entre sustratos. Existe lo que se denomina una composición crítica que en este caso es del 10%wt. PP-g-AM, a partir de la cual los valores de resistencia comienzan a disminuir. Esta composición crítica podría ser debida a la migración y posterior adsorción que sufren los grupos polares del PP-g-AM a la superficie de aluminio. Como consecuencia de este fenómeno de adsorción, la cadena polimérica queda anclada a la superficie metálica y por tanto su movilidad restringida. Al mismo tiempo, se produce un alejamiento de las cadenas sin grupos polares correspondientes al PP, causando una “penalización de entropía” en el sistema interfacial tal y como queda representado en la Figura 4.50.

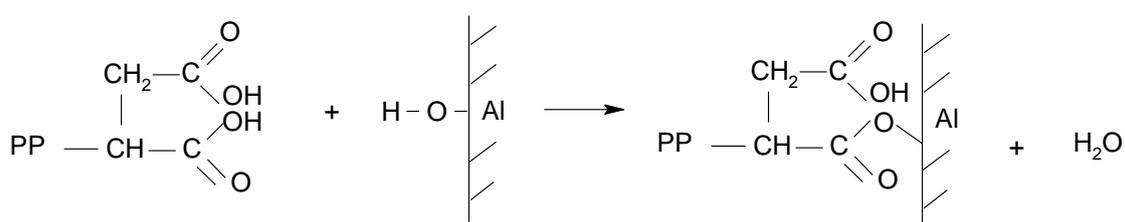


Figura 4.49. Posible mecanismo de adhesión interfacial entre el PP-g-AM y el aluminio [1].

Los grupos polares de PP-g-AM cercanos al metal pueden interactuar químicamente con el aluminio dando como resultado una unión como la expuesta anteriormente en Figura 4.49. Sería lógico esperar por tanto, que la resistencia de la unión creciera con el número de interacciones. Sin embargo, con un aumento en el contenido de PP-g-AM, el área cercana a la superficie de aluminio rica en las moléculas de PP-g-AM aumenta considerablemente, pudiendo llegar a suceder que comiencen a producirse interacciones entre las propias cadenas polares. La interacción entre los propios grupos -COOH presentes en el PP-g-AM es más fuerte que entre -COOH y -CH_3 generados entre el PP-g-AM y el PP y puede llegar a reducirse el nivel de enmarañamiento (entanglement) en la interfase entre la región de PP-g-AM y PP, dando como resultado un detrimento en la resistencia a cizalla de las uniones. Por tanto, si se supera la concentración crítica de PP-g-AM, la densidad de la unión química interfacial puede ser excesiva, pueden formarse dos regiones separadas que puede producir un efecto negativo sobre la unión con el metal, dando lugar a fallos cohesivos prematuros. Ya se ha puntualizado en la parte relativa a los Fundamentos Teóricos, que en bibliografía también se reporta una reducción de la resistencia de la adhesión de los conjuntos solapados con el incremento de la cantidad de PP-g-AM en la matriz, constatándose una disminución de la resistencia a partir del 20%wt. PP-g-AM añadido y cuyo efecto es asociado a la formación de las dos regiones composicionales como las definidas anteriormente [1].

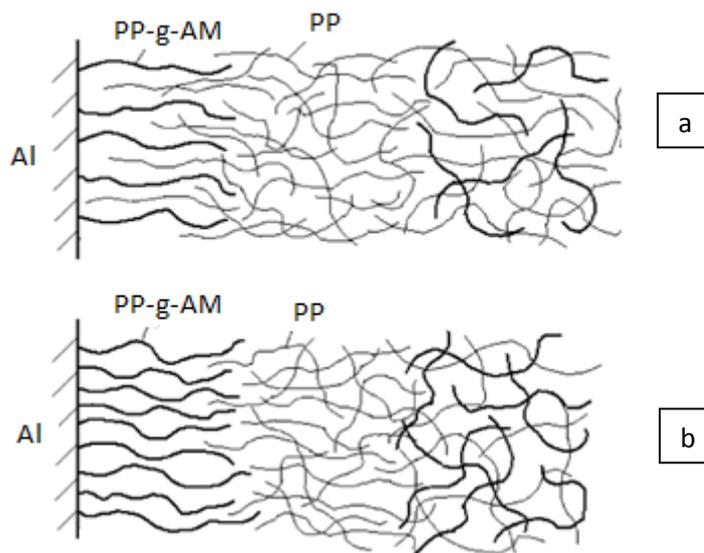


Figura 4.50. Distribución de las moléculas de PP con la adición del PP-g-A: a) situación con bajo contenido en PP-g-AM y b) situación con alto contenido de PP-g-AM [1].

En esta Tesis, sin embargo, la concentración crítica de PP-g-AM con el que se han obtenido los mejores valores de resistencia a la unión, ha sido algo más bajo y ha correspondido a un 10%wt. de PP-g-AM calculado sobre el porcentaje de la matriz termoplástica (90%wt. PP y 10%wt. PP-g-AM).

Es por tanto que esta unión entre ambos sustratos se encuentra controlada por dos factores correlativos: la cantidad de cadenas de polímero adsorbidas a la superficie de aluminio y los enmarañamientos (entanglements) entre las cadenas adsorbidas y no adsorbidas. Por ende, existe una competición entre la unión adhesiva producida entre las cadenas adsorbidas a la superficie del metal y la unión cohesiva entre la interfase del polímero adsorbido y el polímero no adsorbido. Debido a estas dos consideraciones, la rotura del conjunto solapado se puede llevar a cabo a lo largo del ensayo por ambas situaciones, las cuales serán responsables de que el fallo del sistema sea de carácter adhesivo o cohesivo.

Para la matriz 100%wt. PP-g-AM, no se produce una separación en regiones polares y apolares como la descrita en la Figura 4.50, ya que los injertos de las cadenas polares se encuentran unidos a la matriz termoplástica por enlaces covalentes y por esta razón su resistencia en cizalla es por tanto mayor. Es necesario indicar que debido a su bajo peso molecular y como consecuencia de las escisiones sometidas a las cadenas para injertar los grupos polares, las propiedades mecánicas del PP-g-AM se espera que sean bajas y todo ello deberá ser tenido en cuenta para uso posible uso

futuro. Esta es una de las razones por la que el PP-g-AM se utiliza como aditivo y no como matriz única.

Una vez analizadas las materias primas y mezclas binarias PP-g-AM/PP, se han caracterizado las matrices con CBT, según las dos tipologías de filmes desarrollados, los filmes “T” y los filmes “ST”. Los valores medios obtenidos tras la caracterización mecánica de los conjuntos solapados y su respectiva desviación estándar se ilustran en la Tabla 4.19 para las matrices con un 20%wt. y 30%wt CBT respectivamente.

Tabla 4.19. Valores medios y desviación estándar de la resistencia a cizalla por tracción de los sistemas solapados con un 20%wt. y 30%wt. CBT.

| | Sistemas “ST” | | Sistemas “T” | |
|-------------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| | Resistencia (MPa) | Desviación estándar | Resistencia (MPa) | Desviación estándar |
| CBT+cat/PP=20/80 | 2,58 | 0,22 | 2,49 | 0,18 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/10/70 | 5,30 | 0,62 | 3,93 | 0,35 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/20/60 | 5,52 | 0,34 | 4,91 | 0,23 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=20/30/50 | 5,81 | 0,15 | 4,83 | 0,20 |
| CBT+cat/PP=30/70 | 1,86 | 0,20 | 1,73 | 0,06 |
| CBT+cat /PP-g-MA/PP=30/10/60 | 5,78 | 0,38 | 4,23 | 0,18 |
| CBT+cat /PP-g-MA/PP=30/20/50 | 5,38 | 0,34 | 4,96 | 0,36 |
| CBT+cat /PP-g-MA/PP=30/30/60 | 6,74 | 0,10 | 5,73 | 0,27 |

Para un 20%wt. CBT, la unión más fuerte entre sustratos ha correspondido a la mezcla con el mayor porcentaje de PP-g-AM añadido, con un valor de resistencia de casi 6 MPa, mientras que la unión más débil ha correspondido a la mezcla sin PP-g-AM.

Este mismo comportamiento se ha observado para las mezclas con un 30%wt. CBT, que aunque con valores más bajos para las matrices sin PP-g-AM, han logrado alcanzar resistencias del orden de los 7 MPa para un 30%wt. de compatibilizante añadido, mayores por tanto que las alcanzadas con un 20%wt. CBT.

La Figura 4.51 expone de manera gráfica los resultados de resistencia a cizalla de todas las matrices analizadas expuestas en la Tabla 4.19 junto con los resultados de las matrices binarias PP-g-AM/PP anteriormente analizadas.

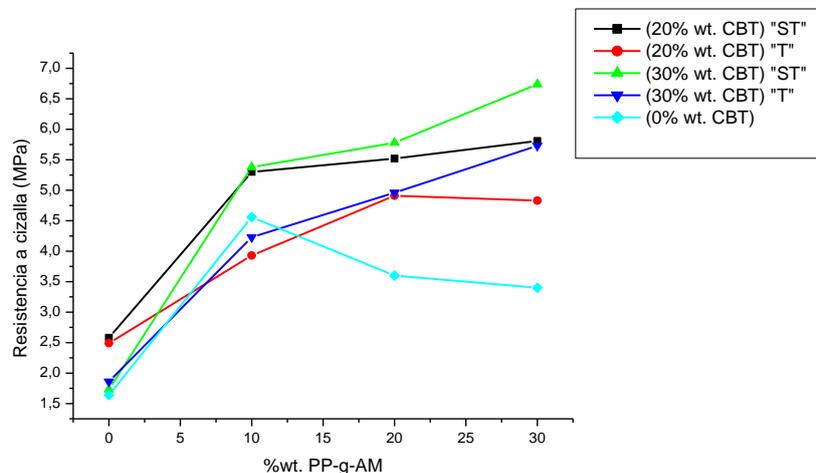


Figura 4.51. Evolución de la resistencia en cizalla para los sistemas solapados.

Las matrices binarias CBT/PP, concretamente con un 20%wt. CBT y libres de PP-g-AM, muestran una ligera mejoría en la unión al aluminio en comparación con un film 100%wt. PP, pero sin observarse diferencias en los resultados en relación a si la transformación del CBT se ha realizado previamente o *"in situ"*, es decir, en filmes "ST" o "T". Esta mejora de la unión con respecto al PP, podría indicar la existencia de interacciones entre el pCBT formado y la superficie del metal a través de sus grupos carboxílicos (-COOH) y los (OH) sobre el aluminio, mediante una reacción ácido base como la descrita en la Figura 4.52, de igual forma que se ha descrito para el PP-g-AM y el aluminio.

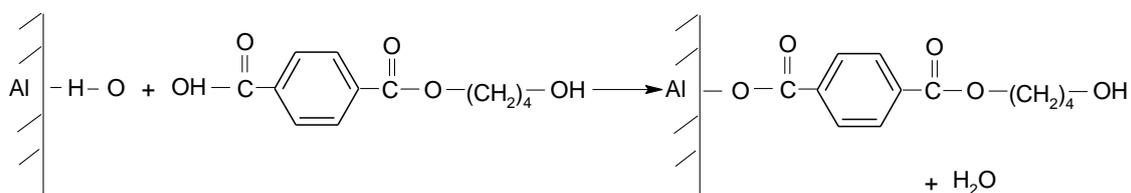


Figura 4.52. Posible mecanismo de adhesión entre el pCBT y el aluminio.

Sin embargo, los valores de resistencia son sustancialmente menores a los obtenidos por las matrices PP-g-AM/PP, a pesar de poder llegar a producirse una reacción ácido base como la descrita en la Figura 4.52. Hay que tener en cuenta que el PP-g-AM y PP son polímeros químicamente semejantes, puesto que sólo se diferencian en el injerto, y su interfase es seguramente más resistente que la formada entre los dos polímeros inmiscibles pCBT y el PP. Los polímeros inmiscibles causan sistemas multifásicos inestables con una alta tensión interfacial y una mala adhesión entre las fases. En este

caso, al no existir un compatibilizante que establezca los dominios del pCBT en la matriz de PP, su interfase puede verse debilitada durante el ensayo y fallar prematuramente. A mayor porcentaje de CBT inicial en la composición, regiones más amplias de pCBT, con lo que mayor interfase presente que pueda fallar que se traduce en menores resistencias a cizalla del conjunto.

Por ello, tal y como muestra la Figura 4.51, las matrices ternarias CBT/PP-g-AM/PP permiten mejorar las capacidades de unión al aluminio de sus antecesoras binarias. En primer lugar es necesario indicar que la composición considerada crítica del PP-g-AM descrita anteriormente, a partir de la cual la resistencia de la unión se veía mermada, aumenta cuanto mayor es el contenido en CBT dentro de la composición. Este hecho puede estar relacionado con las interacciones, bien fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno, que se han supuesto existen entre los grupos polares del PP-g-AM y del CBT tras observar la clara compatibilización de la matriz PP/CBT al adicionar el PP-g-AM. Estas interacciones podrían mantener los enmarañamientos de la matriz y evitar la formación de regiones separadas.

Los mejores resultados de adhesión de las matrices ternarias podrían encontrarse relacionados con la existencia de posibles interacciones entre los hidroxilos (-OH) de los extremos de la cadena del pCBT ya formado en filmes "T" o los grupos ésteres en los filmes "ST", con los grupos reactivos del PP-g-AM a través de una reacción de esterificación o transesterificación, que únicamente sucede con la presencia de calor y/o de catalizador, tal y como muestra la Figura 4.53.

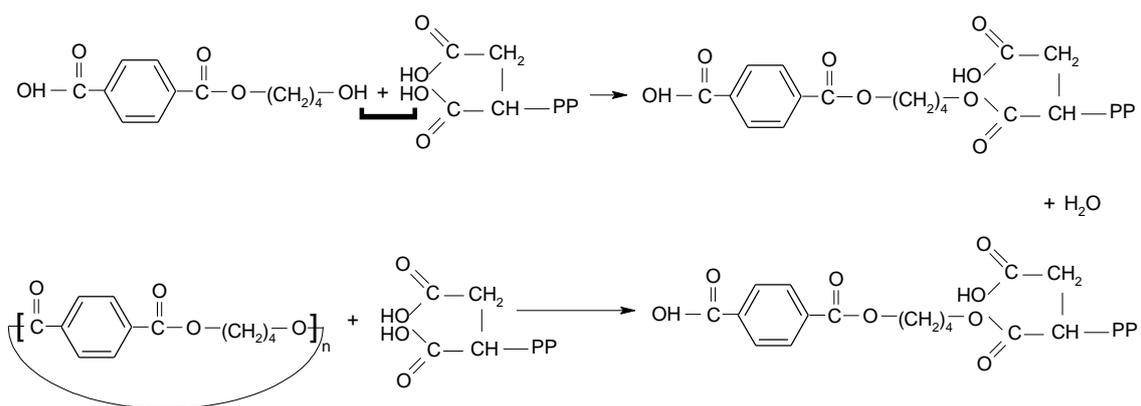


Figura 4.53. Posible mecanismo de reacción entre el PP-g-AM y: a) reacción de esterificación del pCBT y b) reacción de transesterificación del CBT.

Una reacción de transesterificación como la indicada entre el CBT cíclico y ácidos carboxílicos ya se encuentra reportada en bibliografía, concretamente entre nanotubos funcionalizados y el CBT cíclico [55]. Esta reacción expuesta en bibliografía tiene lugar a 240 °C y 270 °C, a temperaturas similares a

las que se ha llevado a cabo la adhesión (250 °C), y por ello no ha sido considerada en el apartado del estudio de las propiedades de las mezclas porque estas se han preparado a una temperatura mucho más baja (180 °C) y se desestima la posible influencia. Además es necesario apuntar que este tipo de reacción de transesterificación es difícil que suceda debido al impedimento estérico propio del ciclo. No ocurre lo mismo con la reacción de esterificación entre el pCBT y el PP-g-AM.

Ambas reacciones presentadas permitirían obtener unas cadenas más largas de polímero (pCBT-PP-g-AM) que favorecerían los enmarañamientos con el PP evitando también la formación de una interfase debilitada que pudiera fallar. Además, el otro extremo del pCBT (-OH) podría reaccionar a su vez con el aluminio. Cuanto mayor es el contenido en CBT, mayor contenido de PP-g-AM podría adicionarse a la matriz sin comenzar a ver una reducción de la resistencia, puesto que pueden darse un mayor número de interacciones CBT/PP-g-AM.

Por otro lado, se observan claras diferencias entre los filmes "T" y los "ST" obteniéndose incrementos de resistencia en la unión entre 10 y 20% para los conjuntos solapados cuya transformación de CBT a pCBT se ha llevado a cabo durante el montaje del sistema. Esta mejora de la resistencia pueden deberse por un lado a la menor viscosidad de las matrices "ST" que favorece la mojabilidad e impregnación del metal. La matriz de los filmes "ST", tal y como se ha analizado en el apartado 4.1.4, tienen una viscosidad en fundido menor que los filmes "T", los cuales ya parten de una estructura 100% termoplástica desde el inicio del pegado.

La mejora en los resultados de adhesión también podría encontrarse relacionada con los grupos activos generados durante el proceso de polimerización CBT/pCBT. Las matrices "ST" son transformadas durante la consolidación del sistema, mediante la reacción de apertura de anillo (ROP) que da lugar a cadenas abiertas con extremos activos debidos a los electrones desapareados, que pueden unirse con otras cadenas de su misma naturaleza dando lugar a la formación del polímero final o pCBT. Sin embargo, estos grupos funcionales activos, además de reaccionar entre ellos, podrían reaccionar con el PP-g-AM y con el metal, dando lugar a uniones adhesivas y cohesivas más resistentes. Además, teniendo en cuenta lo descrito anteriormente, en el caso de los filmes "ST", se podrían dar lugar tanto las reacciones de transesterificación como las de esterificación de los ciclos de CBT que permanezcan sin transformar.

Es por tanto que la resistencia mecánica entre el polímero y las láminas de aluminio se encuentra controlada por dos factores que van a ser determinantes en la forma de la rotura o fallo de la unión: El número de cadenas que son adsorbidas químicamente en la superficie (adhesión) y las uniones

existentes entre las cadenas adsorbidas y no adsorbidas (cohesión). Existe por tanto una competición entre la unión adhesiva producida entre las cadenas adsorbidas/superficie del aluminio y la unión cohesiva entre la interfase del polímero adsorbido/ polímero no adsorbido, y el fallo al llevar a cabo el ensayo puede darse en ambos casos (adhesivo o cohesivo).

Los resultados de la caracterización mecánica de los sistemas desarrollados permiten concluir que la matriz con mejores capacidades de adhesión corresponde a una matriz ternaria con un 30%wt. CBT y 30%wt. PP-g-AM, con resistencias que alcanzan los 7 MPa. Es decir, las interacciones CBT/PP-g-AM pueden igualar el comportamiento del polímero 100% PP-g-AM y evitar la separación de fases entre el PP y PP-g-AM que daría lugar a una rotura cohesiva. Sin embargo, una matriz como la desarrollada en esta Tesis en base a polímeros del tipo PP y pCBT, se esperan mejores propiedades mecánicas que una matriz 100%wt. PP-g-AM.

4.3.5 Resultados de la caracterización de las superficies de fractura

Tras el ensayo de caracterización mecánica, la superficie de fractura de las matrices poliméricas ternarias compatibilizadas muestran una fractura mixta adhesiva-cohesiva tal y como expone la Figura 4.54a, en contraposición con la Figura 4.54b donde se observa una rotura 100% adhesiva correspondiente a la matriz 100% wt. PP.

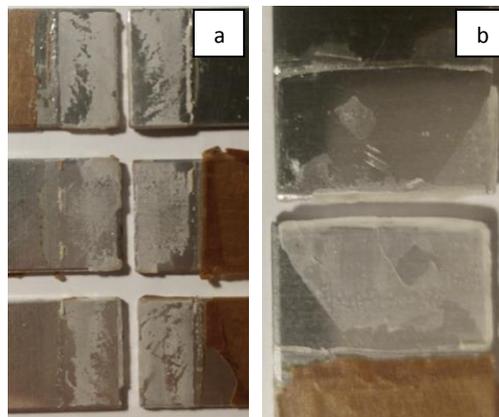


Figura 4.54. a) *PP Rotura mixta cohesiva-adhesiva de los filmes de composición CBT+cat/PP-g-AM/PP*
y b) *Rotura adhesiva del film 100%wt*

Con el fin analizar los tipos de fallo descritos, se ha llevado a cabo la caracterización de la superficie de fractura de algunos sistemas ensayados (Figura 4.55). Para ello, se ha obtenido de diferentes probetas, el perfil de rugosidad e imágenes de microscopía SEM de una zona con presencia de

residuos poliméricos adheridos, todos ellos con un contenido de 30% wt. CBT y diferentes proporciones de PP-g-AM.

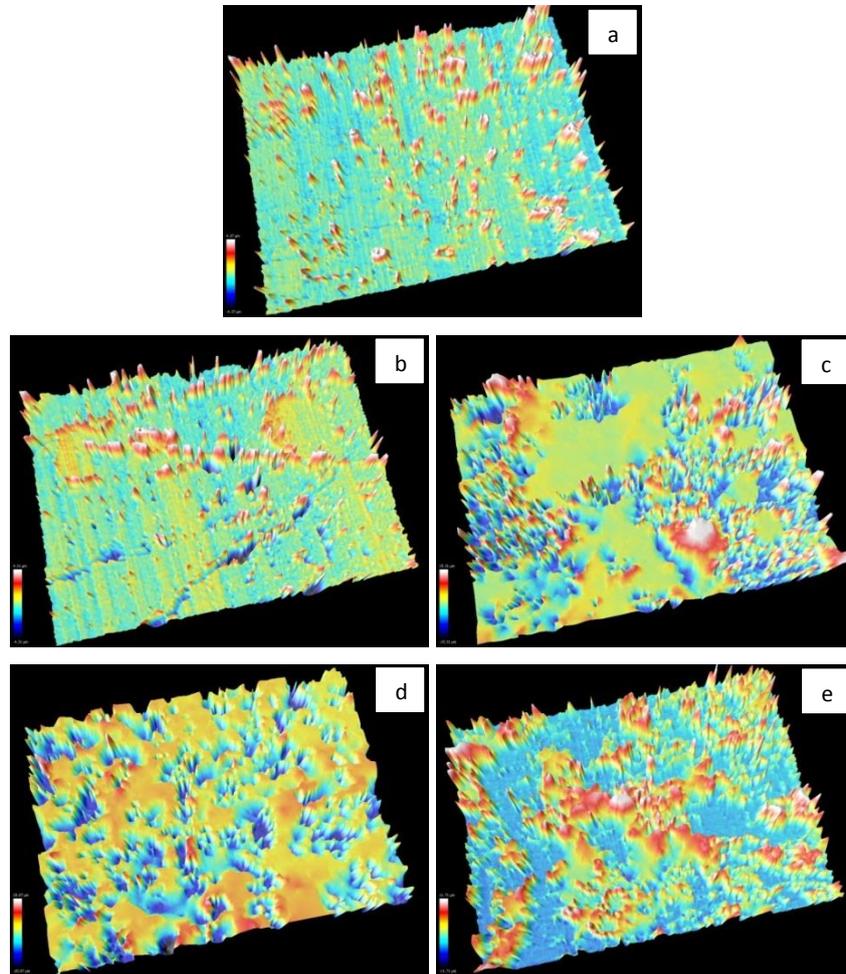


Figura 4.55. *Imágenes confocal de: a) Lámina de aluminio. Superficie de fractura de los sistemas: b) CBT+cat/PP=30/70 "ST", c) CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 "ST", d) CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "ST" y e) CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "T".*

El perfil de rugosidad de la superficie de fractura de las composiciones "ST" con un 30%wt. CBT y con adiciones de 0, 10 30%wt. PP-g-AM se muestran en la Figura 4.55b, c y d respectivamente. También se ha incluido el perfil de rugosidad de una de las probetas "T" con el fin de observar diferencias entre ambos filmes y correlacionarlas con los resultados más bajos de adhesión registrados para este tipo de sistemas. Junto a esto, en la misma Figura 4.55a, se encuentra incluido el perfil de rugosidad de la superficie de aluminio.

En primer lugar indicar que la morfología de la superficie del aluminio expuesta en la Figura 4.55a, muestra una superficie lisa con presencia de picos aislados de hasta 4.37 μm . El aluminio juega un papel muy importante en la unión analizada, y su superficie debe encontrarse adecuadamente preparada para poder formar anclajes con el polímero. En este caso, el metal se decidió utilizar exclusivamente limpio, sin haber sido sometido a ningún procedimiento de aumento de rugosidad o mejora de la polaridad que favoreciera la unión posterior, al haberse priorizado el estudio de la influencia de los componentes de la mezcla polimérica.

Tal y como muestra la Figura 4.55 hay claras diferencias en las imágenes de confocal de las superficies de fractura de los diferentes sistemas polímero/metal analizados que se encuentran relacionadas con los distintos valores de rugosidad tomados y expuestos en la Tabla 4.20. Estos valores de rugosidad medios expuestos están calculados a partir del perfil de rugosidades obtenido con el microscopio confocal y este perfil a su vez está tomado de las zonas con presencia de polímero adherido tras el ensayo mecánico. Tal y como era esperado, los valores de rugosidad aumentan a medida que lo hace su capacidad de adhesión al metal. Para la composición "T", ya se observó que se obtuvieron peores valores de resistencia de la adhesión que aquellas con los filmes "ST" y por tanto su rugosidad es también menor.

Tabla 4.20. Resumen de los valores de rugosidad medios calculados a partir de los datos obtenidos del microscopio confocal.

| | Rugosidad media (μm) |
|---|---|
| Aluminio | 0,82 |
| CBT+cat/PP=30/70 "ST" | 0,65 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 "ST" | 3,90 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "ST" | 7,30 |
| CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "T" | 3,15 |

El residuo adherido correspondiente a la composición libre de PP-g-AM (CBT+cat/PP=30/70 ST) muestra una rugosidad similar a la del aluminio, tal y como se puede observar en el análisis realizado con el microscopio confocal expuesto en la Figura 4.55b. Esto indicaría la ausencia de interacciones creadas entre el polímero y el metal que concuerda con el bajo resultado de resistencia a cizalla medido.

Si se observan las imágenes tomadas de SEM de esta misma probeta, se puede visualizar en la Figura 4.56a, la delaminación sufrida por el polímero mezcla CBT/PP durante el esfuerzo mecánico indicativo de una falta de adhesión entre sustratos. A mayores aumentos en la Figura 4.56b, se puede observar también la baja rugosidad de la superficie de polímero.

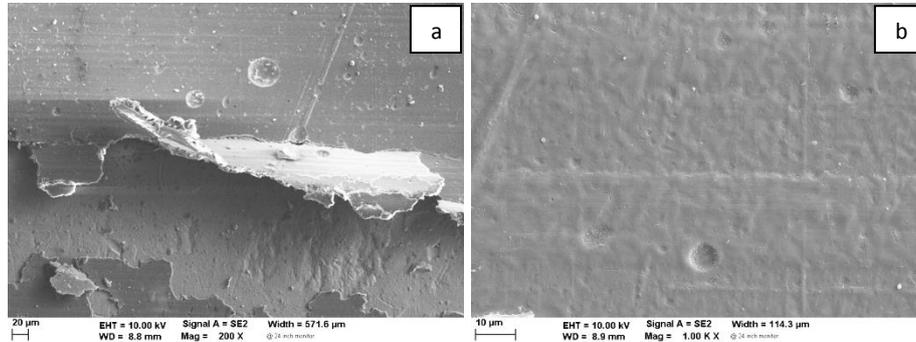


Figura 4.56. Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición sin PP-g-AM de CBT/PP=30/70 "ST".

Sin embargo, a lo largo de toda la superficie de unión y tal y como detalla la Figura 4.57a, existen pequeños círculos más blanquecinos, algunos de los cuales sí que han formado uniones con el metal. Tal y como se puede observar en esta misma imagen, existen pequeñas partículas de polímero adheridas en el metal y desconches circulares en la zona polimérica que habrán quedado pegadas en la parte metálica de la otra probeta. Estos puntos aleatoriamente distribuidos de unión corresponden a las zonas ricas de pCBT y sus anclajes con el aluminio pueden explicarse a través de las ecuaciones descritas en el apartado 4.3.4. Por otro lado la Figura 4.57b permite observar la baja adhesión existente entre las diferentes fases (matriz de PP y la fase distribuida de pCBT), y que es debida a la ausencia de compatibilizante en la mezcla.

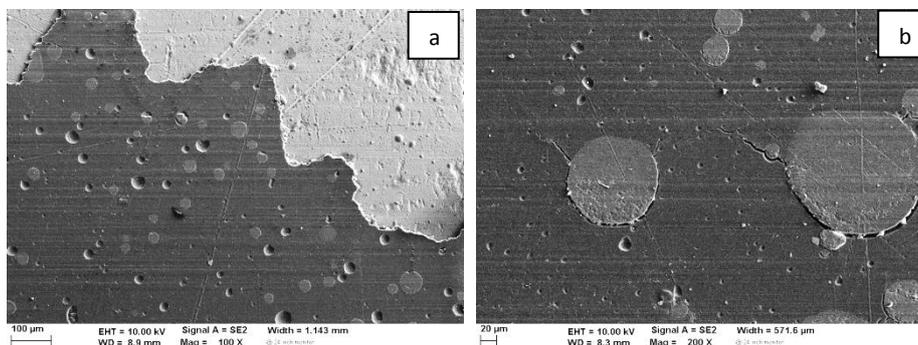


Figura 4.57. Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición sin PP-g-AM de CBT+cat/PP-g-AM/PP=30/0/70 "ST".

Por tanto, el PP no parece que forme ningún tipo de unión resistente con el metal y únicamente algunas regiones de pCBT son capaces de crear anclajes aleatoriamente distribuidos a lo largo de la superficie de unión. A pesar de estos aleatorios puntos de adhesión, la inestabilidad de la interfase entre el PP y el pCBT es responsable de que falle prematuramente con la aplicación del esfuerzo y de ahí su correspondiente bajo valor de resistencia a cizalla medido.

La caracterización mecánica de la unión al metal de las matrices CBT+cat/PP-g-AM/PP expuesta en el apartado anterior 4.3.4, ha indicado una mejor adhesión al metal de las composiciones compatibilizadas en comparación con sus antecesoras mezclas binarias. La imagen del confocal de la superficie de fractura para la composición con una 10% wt. PP-g-AM expuesta en la Figura 4.55b, revela la presencia de picos poliméricos de hasta 15 μm .

En las micrografías de SEM de esta misma composición (Figura 4.58a), se puede observar una superficie prácticamente cubierta de polímero cuya apariencia superficial es mucho más rugosa y difiere sustancialmente de la analizada en la Figura 4.56a para la matriz sin PP-g-AM.

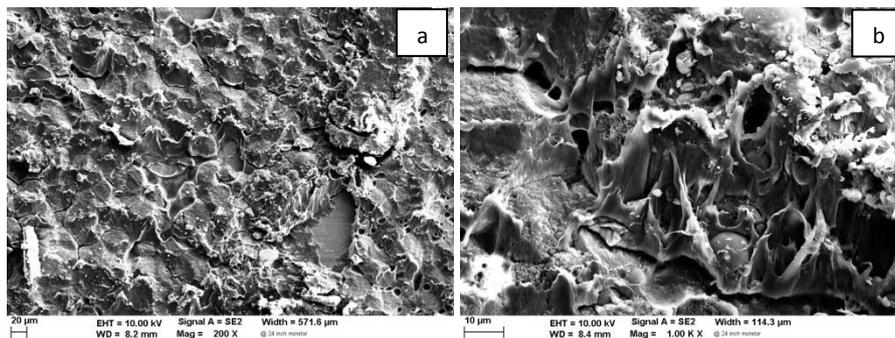


Figura 4.58. Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición de CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 "ST".

Una mayor magnificación (Figura 4.58b) permite observar la estructura fibrilar del sustrato polimérico, cuyas fibras y poros son representativos de la deformación plástica sufrida por el polímero durante el ensayo de cizalla previa rotura. Esta deformación plástica indicaría, por un lado, que el polímero ha roto por cohesión y que por tanto existen interacciones creadas entre el metal y el polímero que mantienen unidos los sustratos. Además la presencia de zonas libres de residuos poliméricos en el sustrato metálico, verifica la hipótesis del fallo mixto adhesivo-cohesivo de la mezcla compatibilizada.

A pesar de incrementar el contenido de PP-g-AM hasta el 30%wt., la composición cuya transformación se ha llevado a cabo antes del proceso de pegado (“T”) presenta unos valores de adhesión y una rugosidad semejantes a la anteriormente expuesta y su superficie de fractura dispone de picos poliméricos de hasta 12 μm . La micrografía de dicha superficie al SEM muestra regiones diferenciadas, unas zonas lisas donde ha existido un claro fallo adhesivo (Figura 4.59a) y unas zonas más rugosas, donde a una mayor magnificación (Figura 4.59b) se identifica una deformación plástica del polímero, que es representativa de un fallo cohesivo de la matriz. La presencia de grandes regiones con aspecto liso, junto con la menor deformación plástica del polímero, verifican también la rotura mixta adhesiva-cohesiva y permite interpretar los resultados más bajos de adhesión medidos para esta composición, en comparación con la misma composición y condición “ST” que se expone a continuación.

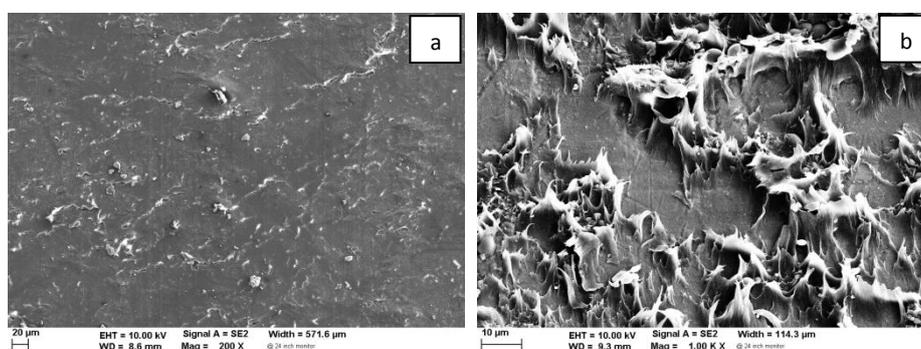


Figura 4.59. Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición de CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 “T”.

Finalmente, la superficie de fractura de la matriz mezcla con mejores capacidades de adhesión al metal (CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40) cuya transformación a pCBT se ha llevado a cabo durante el proceso de pegado (“ST”), registra picos poliméricos que han alcanzado una altura de hasta 27 μm en el perfil de rugosidad de la Figura 4.55c. Esto indica que para una misma composición, existe una mayor deformación plástica del polímero y que la polimerización del pCBT mediante la reacción ROP durante el proceso de pegado ha favorecido su capacidad adhesiva al metal, tal y como se ha expuesto en el apartado 4.3.4.

En la micrografía de SEM de la Figura 4.60a, puede observarse esta mayor rugosidad y cómo la zona analizada se encuentra totalmente cubierta por el sustrato polimérico. Con una mayor magnificación, también se vislumbra, como era de esperar, la presencia de una estructura fibrilar del polímero, correspondiente a la deformación plástica sufrida por éste durante el esfuerzo de cizalla. La rotura se

ha producido, por tanto, a través de este sustrato polimérico y verifica la presencia de una unión adhesiva polímero/metal.

Esta capa polimérica adherida es más extensa y su deformación más acusada que las anteriormente expuestas en las Figura 4.58 y Figura 4.59, dando como resultado una mayor resistencia a cizalla del conjunto solapado, favorecida por un lado, por la mayor cantidad de PP-g-AM y por la transformación “*in situ*” del oligómero, tal y como se ha expuesto en el apartado 4.3.4.

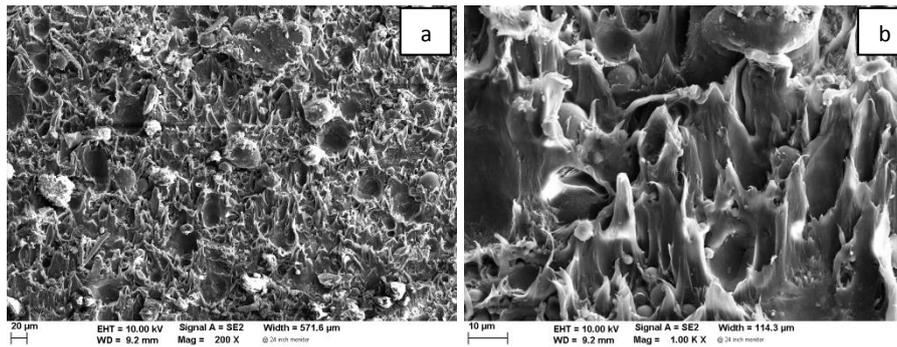


Figura 4.60. Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición de CBT+cat/ PP-g-MA /PP=30/30/40 “ST”.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

Para finalizar la redacción de la presente Memoria se incorporan las siguientes conclusiones y líneas de investigación futuras.

1. Tanto el CBT como el PP-g-AM actúan como puntos de inicio de nuevos cristales de PP y permiten incrementar su capacidad de cristalización en un 20%.
2. Las matrices preparadas CBT/PP constituyen matrices inmiscibles de morfología fibrilar consecuencia de la gran diferencia de viscosidades entre los componentes, donde se observa la inversión de fases dispersa/continua entre las composiciones con un 20 y un 30%wt. de CBT. Se ha observado una clara compatibilización de la mezcla mediante la adición de PP-g-AM, con una importante reducción de los dominios de CBT, tanto más evidente cuanto mayor es el contenido de compatibilizante.
3. Mientras que las mezclas binarias CBT/PP han permitido una reducción de casi un 50% de viscosidad respecto al PP, la mezcla ternaria compatibilizada CBT/PP-g-AM/PP=30/10/60 ha permitido obtener un valor de viscosidad en fundido de 20000 mPa.s a 200 °C y 10 s⁻¹ que corresponden a una reducción mayor al 90% respecto al PP.
4. Con la adición de compatibilizante se ha observado un comportamiento tixotrópico en las matrices existiendo una ligera restauración de la viscosidad con la cesión del esfuerzo como consecuencia de la re-formación de los enmarañamientos rotos por la cizalla.
5. El procedimiento de fabricación de filmes en dos pasos consecutivos, mediante laminación y prensado, evita el flujo excesivo direccional que genera la laminadora o prensa en una sola etapa y permite la obtención de una composición homogénea y un espesor constante en torno a los 0,2 mm.
6. Los resultados de caracterización bajo la norma UNE-EN 1465 de los conjuntos solapados, indican que para las matrices binarias PP-g-AM/PP y CBT/PP, existe una composición crítica de PP-g-AM o CBT a partir de la cual los valores de resistencia en cizalla se ven mermados. En el caso de las mezclas PP-g-AM/PP, los grupos polares del PP-g-AM son responsables de la unión con el metal, pero la formación de dos regiones composicionales diferenciadas como consecuencia de la difusión de las cadenas reduce el enmarañamiento y crea una interfase, la

cual falla con la aplicación del esfuerzo. Para las matrices CBT/PP, a pesar de existir puntos de unión aleatoriamente distribuidos pCBT/metál, la inmiscibilidad de los componentes de la matriz y su baja adhesión interfacial son responsables de un fallo prematuro del sistema solapado con la aplicación del esfuerzo.

7. La adición conjunta de CBT y PP-g-AM, permite obtener valores más elevados de resistencia a la unión con el metal gracias a las posibles fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno y/o reacciones de esterificación y transesterificación entre el CBT/pCBT y el PP-g-AM que favorecen el enmarañamiento, evitan la formación de regiones composicionales y mejoran la adhesión interfacial, así como la presencia de un mayor número de moléculas susceptibles a formar anclajes con el metal.
8. La transformación del CBT en pCBT durante el proceso de pegado mejora entre un 10% y un 25% la capacidad de adhesión de las matrices, por un lado por la menor viscosidad del conjunto al inicio del proceso del pegado en comparación con el film transformado, y por otro lado, por los sitios activos que se forman como consecuencia de la reacción de apertura de anillo (ROP) que son capaces de generar un mayor número de enmarañamientos y de anclajes con el metal.
9. Los resultados de la caracterización mecánica de los sistemas desarrollados permiten concluir que la matriz con mejor capacidad de adhesión corresponde a una matriz compatibilizada a partir de filmes sin transformar CBT/PP-g-MA/PP 30/30/40, con una rotura mixta (cohesiva y adhesiva) de hasta 7 MPa de resistencia a cortadura.

CAPÍTULO 6.

LÍNEAS FUTURAS

6 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

A raíz de los resultados y las conclusiones obtenidas quedan algunas líneas de investigación futuras que estimamos de interés continuar y que se describen a continuación:

1. Estimamos de interés continuar el estudio de la capa adherida al metal tras en ensayo de cizalla, con el fin poder verificar los mecanismos/reacciones responsables de la adhesión sugeridos en este trabajo.
2. Se considera importante analizar mecánicamente la matriz que mejores resultados reológicos ha proporcionado con una composición con el CBT ya transformado (pCBT/PP-g-AM/PP=30/10/60) con el propósito de conocer las propiedades mecánicas de una matriz 100% termoplástica, reciclable y de muy baja viscosidad en fundido previa transformación a pCBT.
3. Se debería ampliar el abanico de estudio de nuevas relaciones composicionales de CBT/PP-g-AM/PP en base a las ya estudiadas que permitan obtener una mayor reducción de viscosidad en estado fundido que incrementen el abanico para el empleo de matrices termoplásticas en el desarrollo de materiales híbridos o composites.
4. Se propone extender el estudio de adhesión al aluminio de las matrices compatibilizadas desarrolladas con la aplicación de distintos tratamientos superficiales al metal (tales como lijado, tratamiento de plasma, etc) que se espera mejoren sustancialmente la resistencia a cizalla del conjunto.
5. Como línea de trabajo futura y tomando en consideración el objetivo inicial de esta tesis para el desarrollo de matrices termoplásticas, se propone el desarrollo de FML's (fiber metal laminate) a partir de composites termoplásticos en base a mezclas CBT/PP-g-AM/PP sin el empleo de ningún adhesivo entre las capas metal y composite que forman el conjunto, haciéndose valer la combinación de potenciales propiedades de baja viscosidad en fundido y capacidad de adhesión de las matrices desarrolladas.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chen, M., Li, H., Zhang, X., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, 175-187 (2007).
- [2] Sinmazçelik, T., Avcu, E., Bora, M. Ö., Çoban, O., *Mater. Design*, **32**, 3671-3685 (2011).
- [3] Baldan, A., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **38**, 95-116 (2012).
- [4] Sadiku-Agboola, O., Rotimi, E., Toareed, A., Frank, O., *Mater Sci Appl*, **2**, 20-41 (2011).
- [5] Yu, T., Wu, C. M., Chang, C. Y., Wang, C.Y., Rwei, S. P., *Express. Polym. Lett.*, **6**, 318-328 (2012).
- [6] Baets, J., Devaux, J., Verpoest, I., *Adv. Polym. Tech.*, **29**, 70–79 (2010).
- [7] Abt, T., Sanchez-Soto, M. A., *Crit. Rev. Solid. State*, **42**, 1-45 (2016).
- [8] Wu, W., Xie, L., Jiang, B., Ziegmann, G., *Composites: Part B*, **55**, 453-462 (2013).
- [9] Amril, S., “The thermal behaviour and isothermal crystallisation of cyclic poly (butylene terephthalate) and its blends”. Tesis Doctoral. University of Birmingham. (2010).
- [10] Anagreh, N., Dorn, L., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **25**, 165-172 (2005).
- [11] Tripathy, A. R., Chen, W., Kukureka, S. N., MacKnight, W.J., *Polymer*, **44**, 1835-1842 (2003).
- [12] Hodge, P., *React. Funct. Polym.*, **48**, 15-23 (2001).
- [13] Hall, A. J., Hodge, P., *React. Funct. Polym.*, **41**, 133-139 (1999).
- [14] Hill, J. W., Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 925–928 (1935).
- [15] Spanagel, W., Carothers, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 929–934 (1935).
- [16] Hodge, P., *Chem. Rev.*, **114**, 2278–2312 (2014).
- [17] Hodge, P., *React. Funct. Polym.*, **80**, 21–32 (2014).

-
- [18] Ross S. D., Cobur E. R., Leach W. A., Robinson W. B., J. Polym. Sci., **13**, 406-407 (1954).
- [19] Brunelle, D. J., "Ring-opening polymerization: mechanisms, catalysis, structure, utility". Hanser Publishers (1993).
- [20] Brunelle, D. J., Bradt, J. E., Serth-Guzzo, J., Takekoshi, T., Evans, T. L., Pearce, E. J., Wilson P. R., Macromolecules, **31**, 4782-4790 (1998).
- [21] Brunelle, D. J., "Cyclic polymers". Kluwer Academic Publishers (2000).
- [22] Bryant, J. J. L., Semlyen, J. A., Polymer, **38**, 2475-2482 (1997).
- [23] Bryant, J. J. L., Semlyen, J. A., Polymer, **38**, 4531-4537 (1997).
- [24] Hamilton, S. C., Semlyen, J. A., Polymer, **38**, 1685-1691 (1997).
- [25] Hamilton, S. C., Semlyen, J. A., Haddleton, D. M., Polymer, **39**, 3241-3252 (1998).
- [26] Semlyen, J. A., Wood, B. R., Hodge, P., **5**, 473-478 (1994).
- [27] Wood, B. R., Hodge, P., Semlyen, J. A., Polymer, **34**, 3052-3058 (1993).
- [28] Wood, B. R., Joyce, S. J., Scrivens, G., Semlyen, J. A., Hodge, P., O'Dell, R., Polymer, **34**, 3059-3063 (1993).
- [29] Wood, B. R., Semlyen, J. A., Hodge P., Polymer, **35**, 1542-1548 (1994).
- [30] Wood, B. R., Semlyen, J. A., Hodge, P., Polymer, **38**, 191-194 (1997).
- [31] Hodge, P., Semlyen, J. A., Harrison, A. G.: Polyesters. US. Pat. No.: 5.756.644 (1998).
- [32] Balogh, G., "Development of cyclic butylene terephthalate matrix composites". Tesis Doctoral. Budapest University of Technology and Economics. (2012).
- [33] Tripathy, A. R., Elmoumni, A., Winter, H. H., MacKnight, W. J., Macromolecules, **38**, 709-715 (2005).

- [34] Brunelle, D. J., *“Cyclic polymers”*. Kluwer Academic Publishers (2000).
- [35] Karger-Kocsis, J., Shang, P. P., Hohd Ishak, Z. A., Rösch, M., *Express Polym. Lett.*, **1**, 60-68 (2007).
- [36] Bahloul, W., Bounor-Legaré, V., Fenouillot, F., Cassagnau, P., *Polymer*, **50**, 2527-2534 (2009).
- [37] Baets, J., Dutoit, M., Devaux, J., Verpoest, I., *Composites: Part A*, **39**, 13-18 (2008).
- [38] Xu, D., Karger-Kocsis, J., Apostolov, A., *Eur. Polym. J.*, **45**, 1270-1281 (2009).
- [39] Wu, W., *“Simultaneous Binding and Toughening Concept for an Efficient and Qualified Manufacturing of Textile Reinforced pCBT Composites”*. Tesis Doctoral. Faculty of Natural and Materials Science Clausthal University of Technology. (2013).
- [40] Parton, H., Baets, J., Lipnik, P., Goderis, B., Devaux, J., Verpoest, I., *Polymer*, **46**, 9871-9880 (2005).
- [41] Abt, T., Sanchez-Soto, M., Illescas, S., Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M., *Polym. Int.*, **60**, 549-556 (2011).
- [42] Baets, J., Godara, A., Devaux, J., Verpoest, I., *Composites: Part A*, **39**, 1756-1761 (2008).
- [43] Abt, T., Sánchez-Soto, M., Martínez de Ilarduya, A., *Eur. Polym. J.*, **48**, 163-181 (2012).
- [44] Dell'Olio, C., Leonard, S., Dao, B., Varley, R., Pingkarawat, K., *J. Mater. Sci.*, **50**, 8073–8088 (2015).
- [45] Abt, T., Ilarduya, A.M., Bou, J.J., Sanchez-Soto, M., *Express Polym. Lett.*, **7**, 172–185 (2013).
- [46] Agirregomezkorta, A., Martinez, A.B., Sanchez-Soto, M., Aretxaga, G., Sarrionandia, M., *Composites: Part B*, **43**, 2249-2256 (2012).
- [47] Parton, H., *“Characterisation of the in-situ polymerisation production process for continuous fibre reinforced thermoplastics”*. Tesis doctoral. Katholieke Universiteit Leuven Bélgica (2006).
- [48] Chen, H., Huang, C., Yu, W., Zhou, C., *Polymer*, **54**, 1603-1622 (2013).

-
- [49] Wu, W., Xie, L., Jiang, B., Ziegmann, G., *Compos. Struct.*, **105**, 279-287 (2013).
- [50] Yang, B., Zhang, J., *Procedia Engineering*, **102**, 773-778 (2015).
- [51] Lanciano, G., Greco, A., Maffezzoli, A., Mascia, L., *Thermochimica. Acta*, **493**, 61-67 (2009).
- [52] Mäder, E., Gao, S. L., Plonka, R., Wang, J., *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3140-3150 (2007).
- [53] Samsudin, S. A., Kukureka, S., Jenkins, M., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **114**, 1307–1315 (2013).
- [54] Samsudin, S.A., Kukureka, S., Jenkins, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, E290–E297 (2012).
- [55] Kim, H. S., Kim, J. H., Yang, C., Kim S., Y., *J. Alloys. Compd.*, **690**, 274-280 (2017).
- [56] Tzounis, L., Gärtner, T., Liebscher, M., Pötschke, P., Stamm M., Voit, B., Heinrich, G., *Polymer*, **55**, 5381–5388 (2014).
- [57] Tripathy, A. R., MacKnight, W. J., Kukureka, S. N., *Macromoleculales*, **37**, 6793-6800 (2004).
- [58] Zhang, L., Zhou, L., Zhang, J., Wang, Z., Lu, S., Wang, X., *Composites Part B*, **110**, 124-131 (2017).
- [59] Yang, B., Zhang, J., Zhou, L., Lu, M., Liang, W., Wang, Z., *Composites Part B*, **82**, 84-91 (2015).
- [60] Colonna, S., Bernal, M. M., Gavoci, G., Gomez, J., Novara, C., Saracco, G. Fina, A. *Mater. Design*, **119**, 124–13 (2017).
- [61] David, M., Roman, T., Dino, W., Nakanishi, H., Kasai, H., Ando, N., *J Phys: Condens Matter*, **18**, 1137–1142 (2006).
- [62] Wu, W., Albliz, D., Jiang, B., Ziegmann, G., Meiners, D., *Compos. Struct.*, **108**, 172-180 (2014).
- [63] Karger-Kocsis, J., Felhős, D., Bárány, T., Czígány, T., *Express. Polym. Lett.*, **2**, 520-527 (2008).
- [64] Khalili, S. M. R., Daghigh, V., Eslami Farsani, R., *J. Reinf. Plast. Comp.*, **30**, 647-659 (2011).
- [65] Sadighi, M., Alderliesten, R. C., Benedictus, R., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **49**, 77-90 (2012).

- [66] Reyes, G., Kang, H., J. Mater. Process. Technol., **186**, 284-290 (2007).
- [67] Carrillo, J. G., Cantwell, W. J., Mech. Mater., **41**, 828-838 (2009).
- [68] Langdon, G. S., Nurick, G. N., Lemanski, S. L., Simmons, M. C., Cantwell, W. J., Schleyer, G. K., Compos. Sci. Technol., **67**, 1385–1405 (2007).
- [69] Kalyanasundaram, S., DharMalingam, S., Venkatesan, S., Sexton, A. Compos. Struct., **97**, 332-337 (2013).
- [70] Reyes, G., Cantwell, W. J., J., Compos. Sci. Technol., **60**, 1085-1094 (2000).
- [71] Abdullah, M. R., Cantwell, W. J., Compos. Sci. Technol., **66**, 1682-1693 (2006).
- [72] Lopes, C. S., Remmers, J. J. C., Gürdal, Z., Key Eng. Mater, **282**, 35–52 (2008).
- [73] Paolo, C., J. Polym. Sci. Part A, Pol. Chem., **42**, 396-415 (2004).
- [74] Moore, E. P., "Polypropylene Handbook", Ed Hanser Publishers (1996).
- [75] Karacan, I., Benli, H., Journal of Textile & Apparel, **21**, 201-209 (2011).
- [76] Rosato. V.D. "*Plastics End Use and Applications*", Ed Springer (2011).
- [77] <https://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>
- [78] Natta, G., Corradini, P., Nuovo Cimento Suppl., **15**, 40 (1960).
- [79] Natta, G., Corradini, P., Allegra, G., J. Polym. Sci., **51**, 399-411 (1961).
- [80] Nezh, H., "Investigation of the crystallinity and orientation of polypropylene with respect to temperature changes using ft-ir, xrd, and raman techniques". Tesis doctoral. Bilkent University. (2004).

-
- [81] Caveda, S., "Copolímeros y terpolímeros de polipropileno. Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β -nucleante en las propiedades macroscópicas". Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. (2012).
- [82] Mojtaba Mirabedini, S., Rahimi, H., Hamedifar, Sh., Mohsen Mohseni, S., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 163-170 (2004).
- [83] Kurdi, J., Ardelean, H., Marcus, P., Jonnard, P., Arefi-Khonsari, F., *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 119-128 (2002).
- [84] Abad, M. J., Arribas, J. M., Gómez, M. A., y Marco, C., *Rev. Iberoam. Polim.*, **6**, 93-110 (2005).
- [85] Arvidson, S. A., Khan S. A., Gorga, R. E., *Macromolecules*, **43**, 2916-2924 (2010).
- [86] Keith, H. D., Padden, F.J. Jr., Walter, N. M., and Wyckoff, H. W., *J. Appl. Phys.*, **30**, 1485-1488 (1959).
- [87] Abad, M. J., Blancas, C., *Rev. Iberoam. Polim.*, **7**, 67-85 (2007).
- [88] Tjong, S. C., Shen, J. S., Li, R. K. Y., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 100-105 (1996).
- [89] Arvidson, S. A. Khan, S. A., Gorga, R. E., *Macromolecules*, **43**, 2916–2924 (2010).
- [90] Ku, J. H., Jung, I. H. Rhee, K. Y., Park, S. J., *Compos. Part B-Eng.*, **45**, 1282-1287 (2013).
- [91] Arefi-Khonsari, F., Kurdi, J., Tatoulian, M., Amouroux, J., *Surf. Coat. Technol.*, **142-444**, 437-448 (2001).
- [92] Berry, D. H., Namkamsorn, A., *J. Adhes.*, **81**, 347-370 (2005).
- [93] Yazdani-Pedram, M., Calderon, K., Quijada, R., *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, **45** (2002).
- [94] Sclavons, M., Laurent, M., Devaux, J., Carlier, V., *Polymer*, **46**, 8062-8067 (2005).
- [95] Friedrich, J. F., Mix, R., Kühn, G., *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 565-568 (2005).

- [96] Hu, M., Wang, Z., Qu, B., Hu, K., *React. Funct. Polym.*, **66**, 287-296 (2006).
- [97] Nachtigall, S. M. B., Stedile, F. C., Felix, H. O., Mauler, R. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1313-1319 (1999).
- [98] Demjén, Z., Pukánsky, B., Nagy, J., *Polymer*, **40**, 1763-1773 (1999).
- [99] Navaneetha Pandiyaraj, K., Selvarajan, V., Deshmukh, R. R., Gao, C., *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3965-3971 (2009).
- [100] Mühlman, C., Nowack, H., *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1107-1111 (1998).
- [101] Trende, A. Aström, B. T., Wöginger, A., Mayer, C., Neitzel, M., *Composites: Part A*, **30**, 935-943 (1999).
- [102] So, H. W., Taube, A., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 307-312 (2004).
- [103] Balart, J., Fombuena, V., España, J. M., Sánchez-Nácher, L., Balart, R., *Mater. Design*, **33**, 1-10 (2012).
- [104] Mirabedini, S. M., Rahimi, H., Hamedifar, S., Mohseni, S. M., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 163-170 (2004).
- [105] Chen, M. A., Xie, X., Zhang, X. M., *Prog. Org. Coat.*, **66**, 40-51 (2009).
- [106] De Bruyn, K., Van Stappen, M., De Deurwaerder, H., Rouxhet, L., Celis, J. P., *Surf. Coat. Technol.*, **163-164**, 710-715 (2003).
- [107] Thomann, R., Wang, C., Kressler, J., Mulhaupt, R., *Macromolecules*, **29**, 8425-8434 (1996).
- [108] Chen, H. B., Karger-Kocsis, J., Wu, J. S., Varga, J., *Polymer*, **43**, 6505-6514 (2002).
- [109] Coccorullo, I., Pantani, R., Titomanlio, G., *Polymer*, **44**, 307-318 (2003).
- [110] Elmoumni, A., Winter, H. H., *Rheol. Acta*, **45**, 793-801 (2006).

-
- [111] Marco, C., Blancas, C., Rev. Iberoam. Polim., **6**, 1-24 (2005).
- [112] Marco, C., Blancas, C., Rev. Iberoam. Polim., **7**, 43-66 (2006).
- [113] Byelov, D., Panine, P., de Jeu, W. H., Macromolecules, **40**, 288-289 (2007).
- [114] Somani, R. H., Yang, L., Sics, I., Hsiao, B. S., Pogodina, N., Winter, H. H., Agarwal, P., Fruitwala, H., Tsou, A., Macromol. Symp., **185**, 105-117 (2002).
- [115] Cho, K., Li, F., Choi, J., Polymer, **40**, 1719-1729 (1999).
- [116] Yu, J., He, J., Polymer, **41**, 891-898 (2000).
- [117] Seo, Y., Kim, J., Kim, K., Kim, Y., Polymer, **41**, 2639-2646 (2000).
- [118] Li, J., Zhou, C., Gang, W., Polym. Test., **22**, 217-223 (2003).
- [119] Rosales, C., Perera, R., Matos, M., Poirier, T., Rojas, H., Palacios, J., Quintana, S., Rev. Lat Met. y Mat., **26**, 3-19 (2006).
- [120] Utracki, L. A., *"Polymer Alloys and Blends"*, Ed Hanser Publishers (1989)
- [121] Shokoohia, S., Arefazar, A., Polymer. Adv. Tech., **20**, 433-447 (2008).
- [122] Madbouly, S. A., Otaigbe, J. U., Ougizawa, T., Macromol. Chem. Phys., **207**, 1233-1243 (2006).
- [123] Utracki, L. A., Shi, A. H., Polym. Eng. and Sci., **32**, 1824-1833 (1992).
- [124] DeLeo, C. L., Velankar, S. S., Journal of Rheology, **52**, 1385-1404 (2008).
- [125] Shi, Z. H., Utracki, L. A., Polym. Eng. and Sci., **32**, 1834-1845 (1992).
- [126] Everaert, V., Aerts, L., Groeninckx, G., Polymer, **40**, 6627-6644 (1999).
- [127] Sundararaj, U., Macosko, C. W., Macromolecules, **28**, 2647-2657 (1995).

-
- [128] Arencón, D., “Efectos de la incorporación de polietilentereftalato sobre la estructura y propiedades mecánicas de materiales compuestos polipropileno-vidrio”, Tesis Doctoral. CCP. (2002).
- [129] Canto, L. B., *Polym. Test.*, **34**, 175-182 (2014).
- [130] Tol, R. T., Groeninckx, G., Vinckier, I., Moldenaers, P., Mewis, J., *Polymer*, **45**, 2587–2601 (2004).
- [131] Valea, A., Mondragón, P., Salas, F., González, L., *Anales de Mecánica de la Fractura*, **2**, 503-508 (2006).
- [132] Valea, A., Juanes, F. J., Miguez, J. C., González, M. L., *Anales de Mecánica de la Fractura*, **25**, 748-752 (2008).
- [133] Uthaipan, N., Jarnthong, M., Peng, Z., Junhasavasdikul, B., Nakason, C., Thitithammawong, A., *Mater. Design*, **100**, 19-29 (2016).
- [134] Karl Fink, J. K., *“Reactive Polymers Fundamentals and Applications”*, Ed. Elsevier (2005).
- [135] Harrats, C., Thomas, S., Groeninckx, G., *“Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interface”*, Ed. CRC Press (2006).
- [136] Araki, T., Tran-Cong, Q., Shibayama, M., *“Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials”*, Ed. Marcel Dekker Inc. (1998).
- [137] Louizi, M., Massardier, V., Cassagnau, P., *Macromol. Mater. Eng.*, **299**, 674–688 (2014).
- [138] Ravati, S., Favis, B.D., *Polymer*, **51**, 4547–456 (2010).
- [139] Qiu, B., Chen, F., Lin, Y., Shangguan, Y., Zheng, Q., *Polymer*, **55**, 6176–6185 (2014)
- [140] Huang, J. J., Keskkula, H., Paul, D. R, *Polymer*, **47**, 624–638 (2006).
- [141] Aghjeh, M. R., Nazari, M., Khonakdar, H. A., Jafari, S.H., Wagenknecht, U., Heinrich, G., *Mater. Des.*, **88**, 1277–1289 (2015).

-
- [142] Wu, G., Zhang, K., Takagi, K., Sano, H., Yui, H., Polym. Int., **65**, 102–108 (2016)
- [143] Willemse, R. C., Posthuma de Boer, A., van Dam, J., Gotsis, A. D., Polymer, **39**, 5879-5887 (1998).
- [144] Willemse, R. C., Posthuma de Boer, A., van Dam, J., Gotsis, A.D., Polymer, **40**, 827-834 (1999).
- [145] Veenstra, H., Norder, B., van Dam, J., Posthuma de Boer, A., Polymer, **40**, 5223-5226 (1999).
- [146] He, J., Bu, W., Zeng, J., Polymer, **38**, 6347-6353 (1997).
- [147] Chuai, C. Z., Almdal, K., Lyngaae-Jorgensen, J., Polymer, **44**, 481-493 (2003).
- [148] Veenstra, H., van Dam, J., Posthuma de Boer, A., Polymer, **40**, 1119-1130 (1999).
- [149] Kukaleva, N., Simon, G.P., Kosior, E., Polym. Eng. and Sci., **43**, 431-443 (2003).
- [150] Thirtha, V., Lehman, R., Nosker, T., Polym. Eng. and Sci. **45**, 1187-1193 (2005).
- [151] Lee, J. K., Han, C. D., Polymer, **41**, 1799-1815 (2000).
- [152] Lee, J. K. Han, C. D., Polymer, **40**, 2521-2536 (1999).
- [153] Taylor, G.I., The formation of emulsions in definable fields of flow. Proceedings of The Royal Society of London Series A **29**, 502-523 (1934).
- [154] Wu, S., Polym. Eng. Sci., **27**, 335-343 (1987).
- [155] Serpe, G., Jarrin, J., Dawans, F., Polym. Eng. Sci., **20**, 553-565 (1990).
- [156] Grace, H. P., Chem. Eng. Commun, **14**, 225-277 (1982).
- [157] Radosch, H. J., "Phase Morphology of Dynamically Vulcanized Thermoplastic Vulcanizates, in Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems", Taylor & Francis (2006).
- [158] Dogué, I. L. J., Mermilliod, N., Foerch, R., Nucl. Instrum. Methods, **105**, 164-167 (1995).

-
- [159] Saffar, A., Carreau, P. J., Ajjji, A., Kamal, M. R., *J. Membrane Sci.*, **462**, 50-61 (2014).
- [160] Jung, C. H., Choi, J. H., Lim, Y. M., Jeun, J. P., An, S. J., Kang, P. H., Nho, Y. C., *Macromol.Symp.*, **249–250**, 573–579 (2007).
- [161] Xu, Z., Wang, J., Shen, L., Men, D., Xu, Y., *J.Membr.Sci.*, **196**, 221–229 (2002).
- [162] Flores-Gallardo, S. G., Sánchez-Valdes, S., DeValle, L. F. R., *J.Appl.Polym.Sci.*, **79**, 1497–1505 (2001).
- [163] Pracella, M., Haque, Md. M.U., Alvarez, V., *Polymers*, **2**, 554-574 (2010).
- [164] Rozman, H. D., Kumar, R. N., Abdul Khalil, H. P. S., Abusamah, A., Abu, R., Ismail, H., *Polym. J.*, **33**, 1213-1218 (1997).
- [165] Asgari, M, Massomi, M., *Composites Part B*, **43**, 1164-1170 (2012).
- [166] Liang, C., Lv, Z., Zhu, Y., Xu, S., *Surf. Coat. Technol.*, **249**, 1-5 (2014).
- [167] Pedram, M. Y., Vega, H. R., Quijada, B., *Polymer*, **42**, 4751-4758 (2001).
- [168] Pedram, M. Y., Calderón, K., Quijada, R., *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **45** (2000).
- [169] Rojas, I., Rojas de Gáscue, B., Rojas de Astudillo, L., Prin, J. L., *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, **5**, 28-31 (2012).
- [170] Zafeiropoulos, N. E., Williams, D. R., Baillie, C. A., Matthews, F. L., *Compos. A*, **33**, 1083-1093 (2002).
- [171] George, J., Sreekala, M. S., Thomas, S., *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1471-1485 (2001).
- [172] Hu, M., Wang, Z., Qu, B., Hu, K., *React. Funct. Polym.*, **66**, 287–296 (2006).
- [173] Liu, N. C., Yao, G. P., Huang, H., *Polymer*, **41**, 4537-4542 (2000).
- [174] Mabrouk, K. E., Parent, J.S., Chaudhary, B. I., Cong, R., *Polymer*, **50**, 5390–5397, (2009).

-
- [175] Mishra, J. K., Hwang, K. J., Ha, C. S., *Polymer*, **46**, 1995–2002 (2005).
- [176] González, N., Rojas de Gáscue, B., Figuera, W., Lorenzo, R., Bracho, N., *Rev. Iberoam. Polim.*, **9**, 331-335 (2008).
- [177] Seno, J., Sabu, T., Jyotishkumar, P., Abi S. A., Karger-Kocsis, J., *Polym. Test.*, **44**, 168-176 (2015).
- [178] Salas, P. F., Mondragón, I., González, M. L., Valea, A., *Anales de mecánica de la Fractura*, **22**, 459-463 (2005).
- [179] Palacios, J., Perera, R., Rosales, C., *REv. Fac. Ing. UCV*, **25**, (2010).
- [180] Rijdsdijk, H. A., Contant, M., Peijs, A. A. J. M., *Compos. Sci. Technol.*, **48**, 161-172 (1993).
- [181] Xiaodong, Z., Gance, D., Wenjun, G., Qunfang, L., *J.Appl.Polym.Sci.*, **76**, 1359 -1365 (2000).
- [182] Gao, H., Xie, Y., Oua, R., Wang, Q., *Composites: Part A*, **43**, 150–157 (2012).
- [183] Dayma, N., Satapathy, B. K., *Mater. Design.*, **31**, 4693–4703 (2010).
- [184] Tidjani, A., Wald, O., Pohl, M. M., Hentschel, M. P., Schartel, B., *Polym. Degrad. Stabil.*, **82**, 133–140 (2003).
- [185] Ezat, G. S., Kelly, A. L., Mitchell, S. C., Youseffi, M., Coates, P. D. *Polym. Composite*, **33**, 1376-1386 (2012).
- [186] Hong, C. K., Kim, M. J., Oh, S. H., Lee, Y. S., Nah, C., *J. Ind, Eng. Chem.*, **14**, 236–242 (2008).
- [187] Kim, H. S., Lee, B. H., Choi, S. W., Kim, S., Kim, H. J., *Composites: Part A*, **38**, 1473–1482 (2007).
- [188] Asgari, M., Masoomi, M., *Composites: Part B*, **43**, 1164–1170 (2012).
- [189] Saujanya, C., Radharkrishnan, S., *Polymer*, **42**, 4537–48 (2001).
- [190] Satapathy, S., Nando, G. B., *J. Reinf. Plast. Compos.*, **27**, 967–84 (2008).

-
- [191] Vilímová, P., Tokarský, J., Peikertová, P., Kutlákova, K., Plaček, T., Polym. Test., **52**, 46-53 (2016).
- [192] Ezat, G. S., Kelly, A. L., Mitchell, S. C., Youseffi, M., Coates, P. D., Polym. Composite, **33**, 1377-1386 (2012).
- [193] Liang, C. S., Lv, Z. F., Bo, Y., Cui, J. Y., Xu, S. A., Mater. Design, **81**, 141–148 (2015).
- [194] Yoon, K. H., Lee, H. W., Park, O. O., J. Appl. Polym. Sci., **70**, 389-395 (1998).
- [195] Qui, W., Endo, T., Hirotsu, T., Eur. Polym. J., **41**, 1979-1984 (2005).
- [196] Gülüdoğan, Y., Eğri, S., Rzaev, Z., Pişkin, E., J. Appl. Polym. Sci., **92**, 3675-3684 (2004).
- [197] Sckavons, M., Laurent, M., Devaux, J., Carlier, V., Polymer, **46**, 8062-8067 (2005).
- [198] Shi, D., Yang, J., Yao, Z., Wang, Y., Huang, H., Jing, W., Ying, J., Costa, J., Polymer, **42**, 5549-5557 (2001).
- [199] Dupré, A., "*Théorie mécanique de la chaleur*". Ed. Gauthier-Villars (1869).
- [200] Ebnesajjad, S., "Handbook of Adhesives and Surface Preparation". Ed Elsevier (2011).
- [201] Ageorges, C., Ye, L., Hou, M., Composites Part A, **32**, 839-857 (2001).
- [202] Dayss, E., Leps, G., Meinhardt, J., Surf. Coat. Technol., **116-119**, 986-990 (1999).
- [203] Liang, C., Lv, Z., Cui, Y., Xu, S., Mater. Design, **81**, 141-148 (2015).
- [204] Abdullah, M. R., Cantwell, W. J., Compos. Sci. Technol., **66**, 1682-1693 (2006).
- [205] Lunder, O., Olsen, B., Nisancioglu, K., Int. J. Adhes. Adhes., **22**, 143-150 (2002).
- [206] Critchlow, G. W., Yendal, K. A., Bahrani, D., Quinn, A., Andrews, F., Int. J. Adhes. Adhes., **26**, 419-453 (2006).

-
- [207] Mohseni, M. Mirabedini, M., Hashemi, M., Thompson, G.E., Prog. Org. Coat., **57**, 307–313 (2006).
- [208] Rider, A. N., Arnott, D. R., Int. J. Adhes. Adhes., **20**, 209-220 (2000).
- [209] Rider, A. N., Int. J. Adhes. Adhes., **67**, 26–78 (2006).
- [210] Qiu J., Sakaia, E., Lei, L., Takaradab, Y., Murakamia, S., J. Mater. Process. Tech., **212**, 2406-2412 (2012).
- [211] Pijpers, A. P., Meier, R. J., J. Electron. Spectrosc., **121**, 299–313 (2001).
- [212] Encinas, N., Abenojar, J., Martínez, M. A., Int. J. Adhes. Adhes., **33**, 1–6 (2012).
- [213] Green, M. D., Guild, F. J., Adams, R. D., Int. J. Adhes. Adhes., **22**, 81–90 (2002).
- [214] Chitchlow, G. W., Brewis, D. M., Int. J. Adhes. Adhes., **16**, 255-275 (1996).
- [215] Bikerman, J. J., J. Soc. Chem. Ind., **60**, 25-29 (1941.)
- [216] Wake, W. C., *“Adhesion and the formulation of adhesives”*. Ed. Elsevier Applied Science (1982).
- [217] Mittal, K. L., Pizzi, A., *“Handbook of Adhesive Technology”*. Ed. Marcel Dekker (1994).
- [218] MacBain, W., Hopkins, D. G., J. Phys. Chem., **29**, 88 (1925).
- [219] Voyutski, S. S., *“Autohesion and Adhesion of High Polymers”*. Ed. Wiley- Interscience (1963).
- [220] Bikerman, J. J., *“The Science of Adhesive Joints”* Ed. Academic Press (1961).
- [221] Sharpe, L. H., Schonhorn, H., Adv. Chem. Ser., **8**, 189-201 (1964)
- [222] Machalická, K., Eliášová, M., Int. J. Adhes. Adhes., **72**, 10-22 (2017).
- [223] Garcia-Ledesma, R., Oñoro, J., Amo, J. M., Duran, M. C., Duran, J., Rev. Metal, **41**, 60-65 (2005).

- [224] Martín, J. M., *“Adhesivos Volumen I”*. Universidad de Alicante Adhesión y Adhesivos (2001).
- [225] Adams, R. D., Peppiatt, N. A., *J Strain Anal Eng*, **9**, 185–96 (1974).
- [226] Arenas, J. M., Narbón, J. J., Aliá, C., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 160-165 (2010).
- [227] Akhavan-Safar, A., Ayatollahi, M. R., da Silva, L. F. M., *Int. J. Solids. Struct.*, **109**, 189-198 (2017).
- [228] Jang, S., Xu, W., Liang, L., Wang, T., Wei, Y., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **28**, 1055–1071 (2014).
- [229] Castagnetti, D., Spaggiari, A., Dragoni, E., *J. Adhes.*, **87**, 780–803 (2011).
- [230] Park, J. H., Choi, J. H., Kweon, J. H., *Compos. Struct.*, **92**, 2226–2235 (2010).
- [231] Banea, M., da Silva, L., Campilho, R., *J. Adhes.*, **91**, 331–346 (2015).
- [232] Adams, R. D., Wake, W. C., *“Structural Adhesive Joints in Engineering”*. Ed. Elsevier Applied Science (1984).
- [233] João Custódio, J., Broughton, J., Cruz, H., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 173-185 (2009).
- [234] Pretsch, E., Clerc, T, Seibl, J., Simon, W., Castells, J., Camps, F., *“Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos”*. Ed Alhambra (1980).
- [235] Cesteros, L. C., *Rev. Iberoam. Polim.*, **5**, 111-132 (2004).
- [236] Tessier, R., Lafranche, E., Krawczak, P., *Express. Polym. Lett.*, **6**, 937–952 (2012).
- [237] Neira, S., Germán, L., Gondra, K., Pardo, G., Agirregomezkorta, A., Sarrionandia, M., Arostegui, A., Aurrekoexea, J., *Congreso Comatcomp`09*, 319-322 (2009).
- [238] Marcinčin, A., Hricová, M., Körmendyová, E., Ujhelyiová, A., Broda, J., Janicki, J., *Fiber and Textile*, **14**, 92-97 (2006).

RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. <i>Despolimerización del PBT y polimerización del CBT [8].</i> | 9 |
| Figura 2.2. <i>Estructura química de polibutilentereftalato lineal.</i> | 10 |
| Figura 2.3. <i>Rutas de procesado que dan lugar a oligómeros cíclicos [12].</i> | 11 |
| Figura 2.4. <i>Proceso de la polimerización por apertura de anillo (ROP) de un oligómero cíclico de PBT con la presencia de un catalizador en base estaño [19].</i> | 13 |
| Figura 2.5. <i>Efecto del catalizador y de la temperatura de reacción en el tiempo de polimerización del CBT500 [8].</i> | 14 |
| Figura 2.6. <i>Estructura molecular de los catalizadores: a) Fascat 4101, b) Tegokat 256 y c) Fascat 4102 [8].</i> | 15 |
| Figura 2.7. <i>Estructura química del polipropileno [77].</i> | 19 |
| Figura 2.8. <i>Estructura química del polipropileno atáctico [77].</i> | 19 |
| Figura 2.9. <i>Estructura química del polipropileno sindiotáctico [77].</i> | 19 |
| Figura 2.10. <i>Estructura química del polipropileno isotáctico [77].</i> | 20 |
| Figura 2.11. <i>Espectro de difracción de rayos X del α-PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico, así como los valores de 2θ [107].</i> | 21 |
| Figura 2.12. <i>Espectro de difracción de rayos X del β-PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico, así como los valores de 2θ [108].</i> | 22 |
| Figura 2.13. <i>Espectro de difracción de rayos X del γ-PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico, así como los valores de 2θ [107].</i> | 23 |
| Figura 2.14. <i>Espectro de difracción de rayos X del meso-PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico, así como los valores de 2θ [109].</i> | 23 |
| Figura 2.15. <i>Curvas LCST (A) y UCST (B) que representa la temperatura en función de la composición de mezcla.</i> | 27 |
| Figura 2.16. <i>Morfología de una mezcla inmiscible en función de su composición.</i> | 28 |
| Figura 2.17. <i>Representación esquemática del proceso de coalescencia.</i> | 29 |
| Figura 2.18. <i>Representación de la curva master de deformación de la fase dispersa en función del número capilar y la relación de viscosidad. Ajuste de la curva de Grace [156].</i> | 32 |
| Figura 2.19. <i>Estados de deformación de la gota en medio Newtoniano bajo la influencia de flujos de cizalladura con respecto a la relación de viscosidades [157].</i> | 33 |
| Figura 2.20. <i>Estructura química del copolímero de injerto de PP con anhídrido maleico.</i> | 35 |
| Figura 2.21. <i>Enclavamiento mecánico entre dos sustratos [3].</i> | 40 |
| Figura 2.22. <i>Teoría de la adhesión por difusión [3].</i> | 41 |
| Figura 2.23. <i>Doble capa eléctrica en una interfase polímero-metal [3].</i> | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.24. Modelo de la capa débil, 7 clases diferentes: 1) poros, 2) y 3)impurezas en la interfase, de 4) a 7) reacciones entre los sustratos y el medio [3]. | 42 |
| Figura 2.25. Adhesión -vs.- cohesión | 47 |
| Figura 2.26. Modos de fallo en uniones adhesivas | 47 |
| Figura 2.27. Solicitaciones en las uniones adhesivas: a) cortadura o cizalla, b) tracción, c) desgarro o pelado y d) pelado en T | 48 |
| Figura 2.28. Esquema del sistema para el ensayo a cizalla o cortadura de una unión adhesiva. | 50 |
| Figura 2.29. Distribución de esfuerzos en el adhesivo en el ensayo a cizalla: a) esfuerzo de cizalla b) esfuerzo transversal [233]. | 51 |
| Figura 3.1. Twin screw compounder DSM Xplore. | 57 |
| Figura 3.2. Microscopio de barrido SEM ZEISS (modelo EVO 50). | 62 |
| Figura 3.3. Prensa hidráulica de 80 t. | 67 |
| Figura 3.4. Laminadora Reliant Powerbond 2.5. | 67 |
| Figura 3.5. Pre-film desarrollado en la laminadora. | 69 |
| Figura 3.6. Montaje para el desarrollo de filmes, teflón, marco de poliamida y placas de aluminio soporte. | 70 |
| Figura 3.7. Resumen del procedimiento final de fabricación de los distintos filmes. | 70 |
| Figura 3.8. Probetas de adhesión normalizadas UNE-EN 1465. | 71 |
| Figura 3.9. Procedimiento de pegado de las probetas solapadas en la estufa. | 73 |
| Figura 3.10. Maquina universal de ensayos. | 74 |
| Figura 4.1. Curvas termogravimétricas de las materias primas. | 80 |
| Figura 4.2. Termogramas DSC para el PP a 10 °C/min a) 1ºbarrido para borrar la historia térmica y b) 2ºbarrido de registro. | 81 |
| Figura 4.3. Termogramas DSC para el PP-g-AM a 10 °C/min a) 1ºbarrido para borrar la historia térmica y b) 2ºbarrido de registro. | 82 |
| Figura 4.4. Termogramas DSC para el CBT a 10 °C/min a)1ºbarrido para borrar la historia térmica b)2ºbarrido de registro. | 83 |
| Figura 4.5. Termograma DSC comparativo donde se muestra el CBT (segundo barrido) y el CBT tras 24 horas en la estufa a 90 °C (primer barrido). | 85 |
| Figura 4.6. Termogramas DSC a 10 °C/min para las mezclas binarias CBT/PP. | 86 |
| Figura 4.7. Termogramas DSC de dos muestras distintas para la mezcla CBT/PP=50/50. | 88 |
| Figura 4.8. Termograma DSC a 10 °C/min para las mezclas binarias PP-g-AM/PP. | 89 |
| Figura 4.9. Micrografía longitudinal de las materias primas a una magnificación de 100x: a) PP, b) CBT y c) PP-g-AM. | 91 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.10. <i>Micrografías longitudinales de la mezclas binarias a una magnificación de 100x: a) CBT/PP=5/95, b) CBT/PP=10/90, c) CBT/PP=20/80, d) CBT/PP=30/70, e) CBT/PP=40/60 y f) CBT/PP=50/50.</i> | 92 |
| Figura 4.11. <i>Micrografía longitudinal de la mezclas mezclas binarias a una magnificación de 2000x: a) CBT/PP 10/90, b) CBT/PP 30/70 y c) CBT/PP 50/50.</i> | 94 |
| Figura 4.12. <i>Micrografía longitudinal de las mezclas atacadas con cloroformo a 100x: a) CBT/PP=20/80, b) CBT/PP=30/70, c) CBT/PP=40/60 y d) CBT/PP=50/50.</i> | 95 |
| Figura 4.13. <i>Micrografía longitudinal de las mezclas atacadas cloroformo a 1000x: a) CBT/PP=20/80 y b) CBT/PP=30/70.</i> | 95 |
| Figura 4.14. <i>Micrografía transversal de la mezclas CBT/PP a una magnificación de 90x y 500x: a y b) CBT/PP=30/70, c y d) CBT/PP=50/50.</i> | 96 |
| Figura 4.15. <i>Micrografía longitudinal de la mezcla PP-g-AM/ PP 30/70 a una magnificación de 3000x.</i> | 97 |
| Figura 4.16. <i>Espectro infrarrojo del PP materia prima (técnica ATR).</i> | 98 |
| Figura 4.17. <i>Espectro infrarrojo del PP-g-MA materia prima (técnica ATR).</i> | 98 |
| Figura 4.18. <i>Espectro infrarrojo del CBT materia prima (técnica ATR).</i> | 99 |
| Figura 4.19. <i>Espectro infrarrojo de las matrices mezcla CBT/PP (técnica ATR).</i> | 99 |
| Figura 4.20. <i>Viscosidad del sistema CBT/PP en las distintas mezclas que incorporan cantidades variables de CBT en función del tiempo.</i> | 100 |
| Figura 4.21. <i>Valores de viscosidad medios en función del porcentaje de CBT y línea de tendencia. ..</i> | 102 |
| Figura 4.22. <i>Viscosidad del sistema PP-g-AM/PP en las distintas mezclas que incorporan cantidades variables de PP-g-AM en función del tiempo.</i> | 102 |
| Figura 4.23. <i>Valores de viscosidad medios en función del porcentaje de PP-g-AM y línea de tendencia.</i> | 103 |
| Figura 4.24. <i>Termogramas DSC a 10 °C/min para dos mezclas ternarias CBT/PP-g-AM/PP.</i> | 105 |
| Figura 4.25. <i>Diagrama de difracción de rayos X para distintas composiciones.</i> | 107 |
| Figura 4.26. <i>Diagrama de difracción de rayos X del CBT granza y el CBT tras ser fundido y enfriado a elevada velocidad.</i> | 108 |
| Figura 4.27. <i>Micrografías longitudinales a una magnificación de 100x: a) CBT/PP=20/80, b) CBT/PP-g-MA/PP=20/10/70 y c) CBT/PP-g-MA/PP=20/30/50.</i> | 109 |
| Figura 4.28. <i>Micrografías longitudinales a una magnificación de 100x: a) CBT/PP=30/70, b) CBT/PP-g-MA/PP=30/10/60 y c) CBT/PP-g-MA/PP=30/30/40.</i> | 109 |
| Figura 4.29. <i>Micrografías longitudinales a una magnificación de 3000x: a) CBT/PP=20/80, b) CBT/PP-g-MA/PP 20/10/70 y c) CBT/PP-g-MA/PP=20/30/50.</i> | 111 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.30. Micrografías longitudinales a una magnificación de 3000x: a) CBT/PP=30/70, b) CBT/PP-g-MA/PP=30/10/70 y c) CBT/PP-g-MA/PP=30/30/60..... | 111 |
| Figura 4.31. Espectro infrarrojo de las mezclas ternarias con un 30%wt CBT (técnica ATR). | 112 |
| Figura 4.32. Espectro infrarrojo de las mezclas CBT/PP sin PP-g-AM y con PP-g-AM (técnica ATR). . | 113 |
| Figura 4.33. Variación de la viscosidad con el tiempo para las mezclas ternarias (CBT/PP-g-AM/PP) con un 20%wt. CBT con cesión del esfuerzo de cizalla durante 2 s cada 120 s de ensayo. | 114 |
| Figura 4.34. Variación de la viscosidad con el tiempo para las mezclas ternarias (CBT/PP-g-AM/PP) con un 30%wt. CBT con cesión del esfuerzo de cizalla durante 2 s cada 120 s de ensayo. | 115 |
| Figura 4.35. Variación de viscosidad con el tiempo para la mezcla ternaria CBT/PP-g-MA/PP=30/10/60 y línea de tendencia exponencial. | 116 |
| Figura 4.36. Variación de la viscosidad con el tiempo para diferentes velocidades de cizalla (1, 10 y 20 s^{-1}) de la matriz mezcla CBT/PP-g-AM/PP=20/20/60. | 117 |
| Figura 4.37. Variación de la viscosidad con el tiempo para diferentes velocidades de cizalla (1, 10 y 20 s^{-1}) de la matriz mezcla CBT/PP-g-AM/PP=30/20/60. | 118 |
| Figura 4.38. Variación de viscosidad con el tiempo de dos ensayos consecutivos con 5 min de parada entre ambos para la mezcla CBT/PP-g-MA/PP=30/10/60. | 118 |
| Figura 4.39. Variación de viscosidad con el tiempo de dos ensayos consecutivos con 5 min de parada entre ambos para la mezcla CBT/PP-g-MA/PP=30/20/50. | 119 |
| Figura 4.40. Variación de viscosidad con el tiempo de dos ensayos consecutivos con 30 min de parada entre ambos para la mezcla CBT/PP-g-MA/PP=30/20/50. | 120 |
| Figura 4.41. Valores de viscosidad estacionaria en función del contenido de PP-g-AM. | 121 |
| Figura 4.42. Termograma DSC a 10 °C/min tras un DSC isoterma a 250 °C durante 1, 2, 5, 10 y 30 min para la mezcla CBT+cat/PP = 20/80. | 123 |
| Figura 4.43. Evolución de la Entalpía de fusión del pCBT para distintos tiempos de calentamiento a 250 °C para la mezcla CBT+cat/PP=20/80..... | 124 |
| Figura 4.44. Termograma DSC a 10 °C/min tras un DSC isoterma a 250 °C durante 10, 30 y 60 min para la mezcla CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60. | 125 |
| Figura 4.45. Evolución de la Entalpía de fusión del pCBT formado, para distintos tiempos de calentamiento a 250 °C, para la mezcla CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60. | 126 |
| Figura 4.46. Temperaturas reales de calentamiento de la probeta durante su proceso de consolidación en a) prensa y b) estufa. | 131 |
| Figura 4.47. Probetas polímero/metal a caracterizar. | 133 |
| Figura 4.48. Curvas Fuerza –vs.- desplazamiento para las materias primas y matrices binarias estudiadas mediante el ensayo UNE-EN 1465. | 134 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.49. <i>Posible mecanismo de adhesión interfacial entre el PP-g-AM y el aluminio [1].</i> | 136 |
| Figura 4.50. <i>Distribución de las moléculas de PP con la adición del PP-g-A: a) situación con bajo contenido en PP-g-AM y b) situación con alto contenido de PP-g-AM [1].</i> | 137 |
| Figura 4.51. <i>Evolución de la resistencia en cizalla para los sistemas solapados.</i> | 139 |
| Figura 4.52. <i>Posible mecanismo de adhesión entre el pCBT y el aluminio.</i> | 139 |
| Figura 4.53. <i>Posible mecanismo de reacción entre el PP-g-AM y: a) reacción de esterificación del pCBT y b) reacción de transesterificación del CBT.</i> | 140 |
| Figura 4.54. <i>a) PP Rotura mixta cohesiva-adhesiva de los filmes de composición CBT+cat/PP-g-AM/PP y b) Rotura adhesiva del film 100%wt</i> | 142 |
| Figura 4.55. <i>Imágenes confocal de: a) Lámina de aluminio. Superficie de fractura de los sistemas: b) CBT+cat/PP=30/70 "ST", c) CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60 "ST", d) CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "ST" y e) CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "T".</i> | 143 |
| Figura 4.56. <i>Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición sin PP-g-AM de CBT/PP=30/70 "ST".</i> | 145 |
| Figura 4.57. <i>Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición sin PP-g-AM de CBT+cat/PP-g-AM/PP=30/0/70 "ST".</i> | 145 |
| Figura 4.58. <i>Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición de CBT+cat/ PP-g-MA /PP=30/10/60 "ST"</i> | 146 |
| Figura 4.59. <i>Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición de CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/30/40 "T"</i> | 147 |
| Figura 4.60. <i>Micrografía SEM de la superficie de fractura con una composición de CBT+cat/ PP-g-MA /PP=30/30/40 "ST"</i> | 148 |

TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 3.1. <i>Propiedades del PP.</i> | 55 |
| Tabla 3.2. <i>Propiedades del PP-g-MA.</i> | 55 |
| Tabla 3.3. <i>Propiedades del CBT500.</i> | 56 |
| Tabla 3.4. <i>Propiedades del catalizador tris-(2-etilhexanoato) de butilestaño.</i> | 56 |
| Tabla 3.5. <i>Propiedades del Aluminio 1050.</i> | 57 |
| Tabla 3.6. <i>Mezclas binarias PP-g-AM/PP desarrolladas en el microcompounder.</i> | 58 |
| Tabla 3.7. <i>Mezclas binarias CBT/PP desarrolladas en el microcompounder.</i> | 59 |
| Tabla 3.8. <i>Mezclas ternarias CBT/PP-g-AM/PP sin catalizador desarrolladas en el microcompounder.</i> | 59 |
| Tabla 3.9. <i>Mezclas con catalizador desarrolladas en el microcompounder.</i> | 59 |
| Tabla 3.10. <i>Denominación y composición de las matrices a desarrollar en forma de film.</i> | 66 |
| Tabla 4.1. <i>Integrales normalizadas de fusión y grado de cristalinidad para cada composición CBT/PP corregidas y sin corregir.</i> | 87 |
| Tabla 4.2. <i>Temperaturas, entalpías de fusión y grado de cristalinidad del PP (%) para las mezclas binarias PP-g-AM/PP.</i> | 90 |
| Tabla 4.3. <i>Composiciones atómicas de las materias primas obtenidas a partir del acoplamiento EDS.</i> | 90 |
| Tabla 4.4. <i>Composiciones atómicas a partir de los espectros realizados sobre las micrografías de las granzas en sección longitudinal y transversal a 100x y 90x de las mezclas binarias CBT/PP obtenidas a partir del acoplamiento EDS.</i> | 97 |
| Tabla 4.5. <i>Viscosidad media y reducción de viscosidad en función del contenido de CBT en la matriz mezcla CBT/PP.</i> | 101 |
| Tabla 4.6. <i>Viscosidad media y reducción de viscosidad en función del contenido de PP-g-AM en la matriz mezcla PP-g-AM/PP.</i> | 103 |
| Tabla 4.7. <i>Comparativa del grado de cristalinidad del PP para distintas mezclas binarias y ternarias.</i> | 106 |
| Tabla 4.8. <i>Estudio del tiempo necesario de catálisis del CBT a pCBT a 250 °C para la mezcla CBT+cat/PP=20/80.</i> | 124 |
| Tabla 4.9. <i>Estudio del tiempo necesario de catálisis del CBT a pCBT a 250 °C para la mezcla CBT+cat/PP-g-MA/PP=30/10/60.</i> | 126 |
| Tabla 4.10. <i>Entalpías de fusión del pCBT en distintas regiones del film (vía de fabricación 2).</i> | 128 |
| Tabla 4.11. <i>Entalpías de fusión del pCBT en distintas regiones del film (vía de fabricación 2).</i> | 128 |
| Tabla 4.12. <i>Entalpías de fusión del pCBT en distintas regiones del pre-film (vía fabricación 3).</i> | 129 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 4.13. <i>Entalpías de fusión del pCBT en distintas regiones del film "ST".</i> | 129 |
| Tabla 4.14. <i>Entalpías de fusión del CBT para el polvo y los filmes "ST" en distintas mezclas que contienen 30%wt. CBT.</i> | 130 |
| Tabla 4.15. <i>Entalpías de fusión del CBT para el polvo y los filmes "T" para distintas mezclas con 20%wt.</i> | 130 |
| Tabla 4.16. <i>Entalpías de fusión del CBT para el polvo y los filmes "T" para distintas mezclas con 30%wt. CBT.</i> | 131 |
| Tabla 4.17. <i>Valores unitarios de resistencia a la cizalla, valores medios y desviación de las probetas de adhesión obtenidas con filmes de composición 100%wt. PP-g-AM para ambos métodos de fabricación (prensa y estufa).</i> | 132 |
| Tabla 4.18. <i>Valores medios y desviación estándar de la resistencia a cizalla por tracción de las materias primas (PP y PP-g-AM) y de las mezclas binarias (PP-g-AM/PP).</i> | 134 |
| Tabla 4.19. <i>Valores medios y desviación estándar de la resistencia a cizalla por tracción de los sistemas solapados con un 20%wt. y 30%wt. CBT.</i> | 138 |
| Tabla 4.20. <i>Resumen de los valores de rugosidad medios calculados a partir de los datos obtenidos del microscopio confocal.</i> | 144 |

GLOSARIO DE TÉRMINOS

GLOSARIO DE TÉRMINOS

A continuación se muestra el glosario de términos que aparecen en la Memoria de la presente Tesis.

PP: Polipropileno

CBT: Ciclobutilentereftalato

PP-g-AM: Polipropileno injertado con anhídrido maleico

MA: Anhídrido maleico

pCBT: Polibutilentereftalato formado a partir del CBT

PBT: Polibutilentereftalato comercial

ROP: Polimerización de apertura de anillo

CDT: Ciclo-despolimerización

o-DCB: orto-diclorobenceno

FML's: Laminados de metal/composite

α : Forma cristalina monoclinica

β : Forma cristalina trigonal

γ : Forma cristalina ortorrómbica

T_g : Temperatura de transición vítrea

T_m : Temperatura de fusión

T : Temperatura

PVB: Polivinilbutiral

EVA: Etilvinilacetato

CL: Caprolactona

PC: Policarbonato

SMI: Estireno anhídrido maleico

CNTs: Nanotubos de carbono

MWCNT-COOH: Nanotubos de carbono multicapa funcionalizados

ω_c : Índice de cristalinidad

W_c : Peso de la fase cristalina

W : Peso total de la muestra

ΔG_m : Energía libre de Gibbs de la mezcla

ΔH_m : Variación de entalpía de la mezcla

ΔS_m : Variación de entropía de la mezcla

P : Presión

LCST: Temperatura de disolución crítica inferior

UCST: Temperatura de disolución crítica superior

μ : Viscosidad

ϕ : Fracción de polímero en la mezcla

C_a : Número de capilaridad

Ca_{crit} : Número de capilaridad crítico

γ : Tensión interfacial o energía libre superficial

\dot{G} : Velocidad de cizalla

R : Radio

PET: Polietilentereftalato

S : Área superficial

μ_d : Viscosidad de la fase dispersa

μ_m : Viscosidad de la fase matriz

p : Ratio de viscosidades

ΔH_m° : Entalpía de fusión para un 100% de cristalinidad

ΔH_m : Entalpía de fusión

η : Tensión de cortadura

P : Carga

b : Ancho de solape

l : Longitud de solape

NDT: Ensayos no destructivos

EPR: Caucho etileno-polipropileno

PA: Poliamida

Filme "T": Filme con el CBT sin transformar

Filme "ST": Filme con el CBT transformado en pCBT

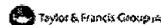
X_c : Grado de cristalinidad (%)

X_c^* : Grado de cristalinidad corregido (%)

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES

The Journal of Adhesion



PUBLISHING AGREEMENT

This is an agreement under which you, the author, assign copyright in your article to Taylor & Francis, LLC (hereinafter 'Taylor & Francis') to allow us to publish your article, including abstract, tables, figures, data, and supplemental material hosted by us, as the Version of Record (VoR) in the Journal for the full period of copyright throughout the world, in all forms and all media, subject to the Terms & Conditions below.

| | |
|-----------------------------------|--|
| Article (the "Article") entitled: | Improvement of adhesive bonding of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene blends to aluminium by means of addition of cyclic butylene terephthalate. |
| Article DOI: | 10.1080/00218464.2018.1437415 |
| Author(s): | Victoria Astigarraga, Koldo Gondra, Angel Valea, Goizane Pardo Aurrekoetxea |
| To publish in the Journal: | The Journal of Adhesion |
| Journal ISSN: | 1545-5823 |

STATEMENT OF ORIGINAL COPYRIGHT OWNERSHIP / CONDITIONS

In consideration of the publication of the Article, you hereby grant with full title guarantee all rights of copyright and related rights in the above specified Article as the Version of Scholarly Record which is intended for publication in all forms and all media (whether known at this time or developed at any time in the future) throughout the world, in all languages, for the full term of copyright, to take effect if and when the Article is accepted for publication in the Journal.

ASSIGNMENT OF PUBLISHING RIGHTS

I hereby assign Taylor & Francis with full title guarantee all rights of copyright and related publishing rights in my article, in all forms and all media (whether known at this time or developed at any time in the future) throughout the world, in all languages, where our rights include but are not limited to the right to translate, create adaptations, extracts, or derivative works and to sub-license such rights, for the full term of copyright (including all renewals and extensions of that term), to take effect if and when the article is accepted for publication. If a statement of government or corporate ownership appears above, that statement modifies this assignment as described.

I confirm that I have read and accept the full Terms & Conditions below including my author warranties, and have read and agree to comply with the Journal's policies on peer review and publishing ethics.

Signed and dated: **Victoria Astigarraga, 16 February 2018**

Taylor & Francis, 16 February 2018

THIS FORM WILL BE RETAINED BY THE PUBLISHER.

DYNA



**CONFIRMACION DE APROBACION DE ARTICULO
PARA SU PUBLICACION EN LA REVISTA DYNA**

El artículo y autor que figura al final de este párrafo, ha sido aprobado para su próxima publicación en la revista DYNA con factor de impacto en JCR y SJR.

*NUEVAS MEZCLAS CON BASE EN POLIPROPILENO DE BAJA VISCOSIDAD EN FUNDIDO
OBTENIDAS MEDIANTE LA ADICIÓN DE CICLOBUTILENTEREFTALATO*

VICTORIA ASTIGARRAGA RUIZ DE VELASCO

Y para que así conste, a petición del interesado, expedimos el presente certificado.

Fdo. José M^a Hernández Alava

Director

Bilbao,

lunes, 22 de enero de 2018

Congresos

Valea, A., Corcuera, M.A., Astigarraga, V., González, M.L. “Propiedades de impacto en aleaciones PA6/PP”. XVIII Encontro Galego-Portugués de Química, Ferrol, España. 15-17/11/2017

Astigarraga, V., Valea, A., Eceiza, A., González, M.L. “Propiedades mecánicas y térmicas de las aleaciones PC/ABS”. XVIII Encontro Galego-Portugués de Química, Ferrol, España. 15-17/11/2017

Valea, A., Miguez, J.C., Eceiza, A., Astigarraga, V., González, M.L. “Tratamientos químicos superficiales sobre aluminio para mejorar la adhesión sobre polipropileno”. XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos MATCOMP 2017, San Sebastián, España. 21-23/6/2017

Valea, A., F.J. Juanes, Corcuera, M.A., Astigarraga, V., González, M.L. “Tratamientos superficiales de silanización para mejorar la adhesión de superficies aluminio-polipropileno”. XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos MATCOMP 2017, San Sebastián, España. 21-23/6/2017