

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

T E S I S

OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO DE
POLIPROPILENO/FIBRA DE VIDRIO MODIFICADA CON SILANOLES
SILSESQUIOXANOS POLIÉDRICOS OLIGOMÉRICOS (POSS)

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Diego Armando Quiñones López

Directora de Tesis

Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

Co-Director de Tesis

Dr. Luis Edgar Cabrales Arriaga

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Cd. Madero, Tams., a 22 de Noviembre de 2018

OFICIO No.: U1.250/18

ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. DIEGO ARMANDO QUIÑONES LÓPEZ
No. DE CONTROL G09070832
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO DE POLIPROPILENO/FIBRA DE VIDRIO MODIFICADA CON SILANOS SILSESQUIOXANOS POLIEDRICOS OLIGOMÉRICOS (POSS)"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DR.	LUIS CABRALES ARRIAGA
VOCAL:	DR.	JOSE LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
DIRECTOR DE TESIS :	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR.	LUIS CABRALES ARRIAGA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"


DR. JOSE AARON MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta


JAMB" MIAQ 'mdcoa"



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos
C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. Tels. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx,
www.itcm.edu.mx

Índice general

Índice general	1
Índice de figuras	4
Índice de tablas	7
Índice de ecuaciones	8
Resumen	9
Abstract	10
Introducción	11
1.Marco teórico	13
1.1 Polímeros	13
1.1.1 Clasificación de los polímeros	13
1.2 Polipropileno	15
1.2.1 Historia del Polipropileno	16
1.2.2 Síntesis del polipropileno	17
1.2.3 Tipos de polipropileno	17
1.2.3.1 Polipropileno homopolímero	18
1.2.3.2 Copolímeros al azar	19
1.2.3.3 Copolímeros de bloque	19
1.2.4 Cristalinidad del polipropileno	20
1.2.5 Aplicaciones del polipropileno	20
1.3 Silsesquioxanos Poliédricos Oligoméricos	21
1.3.1 Silanoles de POSS	22
1.4 Fibra de vidrio	24
1.4.1 Método de fabricación de la fibra de vidrio	24
1.4.2 Tipos de fibra de vidrio	25

1.5 Materiales compuestos	26
1.5.1 Materiales compuestos de polipropileno y fibra de vidrio	27
1.6 Técnicas de caracterización	27
1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier	27
1.6.2 Medición del ángulo de contacto	28
1.6.3 Ensayo Izod para pruebas de impacto	29
1.6.4 Ensayo de tensión	30
1.6.5 Análisis mecánico dinámico	32
1.6.6 Microscopia óptica	35
1.6.7 Difracción de rayos X	36
1.6.8 Calorimetría diferencial de barrido	38
2. Metodología	41
2.1 Materiales y reactivos	41
2.2 Modificación de la superficie de la fibra de vidrio	43
2.3 Diseño de experimentos	43
2.4 Procesamiento del material compuesto	44
2.4.1 Extrusor de doble husillo	44
2.5 Caracterización	46
2.5.1 Elaboración de películas	46
2.5.2 Elaboración de probetas	47
2.5.3 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier	48
2.5.4 Análisis dinámico mecánico	49
2.5.5 Ensayo de tensión	49
2.5.6 Ensayo Izod para pruebas de impacto	50
2.5.7 Difracción de rayos X	51
2.5.8 Medición del ángulo de contacto	51
2.5.9 Calorimetría diferencial de barrido	52

3. Resultados y discusión.....	53
3.1 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier	53
3.2 Análisis mecánico dinámico	55
3.3 Ensayo de tensión	61
3.4 Microscopía óptica	64
3.5 Ensayo Izod para pruebas de impacto	65
3.6 Difracción de rayos X	67
3.7 Medición del ángulo de contacto	70
3.8 Calorimetría diferencial de barrido	71
4. Conclusiones	76
5. Anexos	79
Anexo A. Análisis de varianza de los resultados de ensayos tensiles	79
Bibliografía	80

Índice de figuras

Figura. 1.1.1	Representación esquemática de polímeros a) lineales, b) ramificados, c) entrecruzados y d) reticulados	14
Figura 1.1.2.	Representación esquemática de los copolímeros	15
Figura 1.2.1	Estructura de polipropileno a) isotáctico, y b) atáctico	16
Figura 1.2.2	Diagrama de bloques del proceso de polimerización de polipropileno	17
Figura 1.2.3	Estructuras de los diferentes tipos de PP	18
Figura 1.2.3.1	Representación esquemática de la acción de una mezcla PP-H y PP-B	19
Figura 1.2.4	Unidades cristalográficas del PP, a) forma monoclinica α ; b) forma hexagonal β	20
Figura 1.2.5	Panorama global de las aplicaciones del polipropileno [17]	21
Figura 1.3.1	Estructuras químicas de silsesquioxanos: (a) silsesquioxanos abiertos: (i) random, (ii) escalera, (iii) estructura de caja parcial o abierta, y (b) silsesquioxanos de caja: (i) T ₈ , (ii) T ₁₀ , (iii) T ₁₂	22
Figura 1.3.1.1	Silanol de POSS sobre una superficie con grupos hidroxilo	23
Figura 1.3.1.2	Trisilanol de POSS enlazada a una partícula de un material de relleno [14].	23
Figura 1.3.1.3	Estructuras propuestas de las posibles capas de TSI-POSS en la interface aire/agua: A) monocapa de TSI-POSS; B) monocapa semi-líquida uniforme; C) monocapa colapsando por poca uniformidad; D) formación de una bicapa y D) bicapa estable y uniforme; F) formación de una multicapa poco definida	24
Figura 1.4.1	Estructura de óxido de silicio e impurezas de sodio	24
Figura 1.4.1.2	Proceso de fabricación de fibra de vidrio	25
Figura 1.5.1.	Clasificación de los materiales compuestos	26
Figura 1.6.1	Izquierda: esquema de funcionamiento de un equipo FTIR, derecha: ejemplo de un espectro IR de polipropileno	28
Figura 1.6.2	Representación esquemática de una gota formando un ángulo de contacto en una superficie sólida	29
Figura 1.6.3.	Esquema del procedimiento y espécimen para ensayos Izod	30
Figura 1.6.4.1	Izquierda: probetas “hueso de perro”, derecha: máquina universal para pruebas de tensión	31
Figura 1.6.4.2	Gráfica de esfuerzo-tensión de diferentes materiales donde se muestran comportamientos típicos de plásticos rígidos, fibras, plásticos flexibles y elastómeros	31
Figura 1.6.5.1	1a) onda sinusoidal producida por el esfuerzo oscilatorio aplicado, 1b) respuesta elástica o en fase del material, 1c) respuesta viscosa o fuera de	34

	fase del material, 1d) respuesta de un material viscoelástico, se aprecian el ángulo δ y la amplitud máxima K. [Perkin Elmer]	
Figura 1.6.5.2	Diagrama DMA idealizado con las diferentes transiciones observables en un polímero viscoelástico [23]	34
Figura 1.6.5.3	Diagramas DMA: arriba) curvas correspondientes a los módulos de almacenamiento y de pérdida; abajo) diagrama correspondiente a las curvas $\tan \delta$	35
Figura 1.6.6.1	Representación esquemática del funcionamiento de un microscopio óptico	36
Figura 1.6.7.1	Representación esquemática de la Ley de Bragg	37
Figura 1.6.7.2	Esquema del funcionamiento de un difractor de rayos X	38
Figura 1.6.8.1	Representación esquemática de un instrumento DSC	39
Figura 1.6.8.2	Ejemplo de un termograma de DSC idealizado, donde se aprecian la T_g , T_c , T_m y la zona de curado	39
Figura 2.1.1	Estructura molecular del TriSilanol-Isobutil POSS	41
Figura 2.2.1.	Izquierda) Reactor de vidrio utilizado durante la modificación superficial de la fibra de vidrio; b) fibra de vidrio después del tratamiento con TSI-POSS	43
Figura 2.4.1.1	Configuración del perfil de los husillos “C1 Termolita 2014”	45
Figura 2.4.1.2	Sistema de enfriamiento, secado y granulado del material compuesto	46
Figura 2.5.1.1	Prensa hidráulica de laboratorio Dake 44-225	47
Figura 2.5.2.1	Izquierda) Probetas obtenidas mediante extrusión por inyección para pruebas de impacto y tensiles (dogbone); derecha) placas utilizadas para análisis DMA	47
Figura 2.5.2.2	Inyectora de polímeros Trubor 20JH-RS-1	48
Figura 2.5.3.1	Módulo FT-IR Perkin Elmer Spectrum One con ATR punta de ZnSe.....	48
Figura 2.5.4.1	Equipo para análisis mecánicos dinámicos marca TA Instruments modelo Q800	49
Figura 2.5.5.1	Máquina para ensayos tensiles Instron	50
Figura 2.5.6.1	Máquina para ensayos Izod y Charpy marca Tinius Olsen, modelo IT 503	50
Figura 2.5.7.1	Difractor de rayos X PANalytical Empyrean	51

Figura 2.5.8.1	Goniómetro marca Biolin Scientific, modelo Attension Theta lite	52
Figura 2.5.9.1	DSC 8000 marca Perkin Elmer	52
Figura 3.1.1.	Espectros IR de las muestras GF-B, GFPOSS-0.1 y GFPOSS-4	53
Figura 3.1.2.	Espectros IR de las muestras GFPOSS-0.5, GFPOSS-1, GFPOSS-2 y GFPOSS-3	54
Figura 3.2.1	Módulo de almacenamiento en muestras PP-B, PPGF-B y PPGF-10	56
Figura 3.2.2	Módulo de almacenamiento en muestras PPGF-0.5, PPGF-, PPGF-2, PPGF-3 y PPGF-4	57
Figura 3.2.3	Módulo de pérdida de muestras PP, PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-10	58
Figura 3.2.4	Módulo de pérdida de muestras PPGF-0.5, PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3 y PPGF-4	59
Figura 3.2.5	Factor de pérdida o $\tan \delta$ de las muestras PP-B, PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-10 a 1 Hz de -40 hasta 150 °	61
Figura 3.2.6	Factor de pérdida o $\tan \delta$ de las muestras PPGF-0.5, PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3 y PPGF-4 a 1 Hz de -40 hasta 150 °C	61
Figura 3.3.1	Diagramas esfuerzo – deformación de los ensayos de tensión en todas las muestras	62
Figura 3.3.2	Izquierda) Diagrama comparativo de resultados de resistencia a la tensión y de módulo de Young de las muestras de material compuesto; derecha) Diagrama comparativo de los puntos de cedencia y fractura	63
Figura 3.4.1.	Micrografías ópticas de a) PPGF-B, b) PPGF-0.1, c) PPGF-0.5, d) PPGF-1, e) PPGF-2, f) PPGF-3, g) PPGF-4, h) PPGF-10	65
Figura 3.5.1.	Histograma de resultados del ensayo Izod para pruebas de impacto	67
Figura 3.6.1.	Patrones de difracción de rayos X de las muestras PP-B, PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-10	67
Figura 3.6.2	Patrones de difracción de rayos X de las muestras PPGF-0.5, PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3 y PPGF-4	68

Figura 3.7.1.	Capturas de los análisis de ángulo de contacto de las muestras (izquierda) PPGF-1 y (derecha) PPGF-4	71
Figura 3.8.1	Termogramas de fusión de las muestras PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-4	72
Figura 3.8.2	Termogramas de fusión de las muestras PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3, PPGF-10 y PP-B	72
Figura 3.8.3	Termogramas de cristalización de las muestras PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-4	73
Figura 3.8.2	Termogramas de cristalización de las muestras PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3, PPGF-10 y PP-B	74

Índice de tablas

Tabla 1.2.5	Aplicaciones de los diferentes tipos de polipropileno [17]	21
Tabla 1.4.2	Algunos tipos de clases de fibra de vidrio, sus propiedades y aplicaciones [18]	25
Tabla 2.1.1	Propiedades físicas del polipropileno Profax 6331	42
Tabla 2.3.1	Nomenclatura y descripción de los compuestos elaborados	43
Tabla 3.1.1	Tabla de las interacciones y bandas de absorción de muestras de fibra de vidrio	55
Tabla 3.2.1	Valores del módulo de almacenamiento y módulo de pérdida de las diferentes muestras a diferentes temperaturas	59
Tabla 3.2.2	Valores de $\tan \delta$ máximos, T_g y T_{α}^*	61
Tabla 3.3.1	Resultados de los ensayos de tensión	63
Tabla 3.4.1	Relación de número y tamaño de fibras analizadas	65
Tabla 3.5.1	Resultados de las pruebas de impacto	66
Tabla 3.6.1	Resultados de difracción de rayos X para posiciones angulares 2θ y distancia interplanar "d"	68
Tabla 3.6.2	Resultados de difracción de rayos X para intensidad de respuestas y tamaño de cristales	69
Tabla 3.6.3	Resultados de FWHM de cada pico representativo por muestra	70
Tabla 3.7.1	Resultados de las mediciones de ángulo de contacto	71

Tabla 3.8.1	Resultados de los análisis de calorimetría diferencial de barrido	74
-------------	---	----

Índice de ecuaciones

Ec. 1.6.2.1	Ecuación de Young para equilibrio de fases	29
Ec. 1.6.2.2	Ecuación de Young- Dupre	29
Ec. 1.6.3.1	Energía necesaria para el quiebre por impacto	30
Ec. 1.6.4.1	Tensión ingenieril	31
Ec. 1.6.4.2	Esfuerzo ingenieril	31
Ec. 1.6.5.1	Esfuerzo senosoidal.....	32
Ec. 1.6.5.2	Deformacion senosoidal en cualquier tiempo dado	33
Ec. 1.6.5.3	Deformación en la región viscoelástica	33
Ec. 1.6.5.4	Deformación fuera de fase	33
Ec. 1.6.5.5	Deformación para la respuesta viscosa	33
Ec. 1.6.5.6	Módulo de almacenamiento	33
Ec. 1.6.5.7	Módulo de pérdida	33
Ec. 1.6.5.8	Módulo dinámico	33
Ec. 1.6.7.1	Ley de Bragg	36
Ec. 1.6.8.1	Entalpía de transición	41
Ec. 3.6.1	Ecuación de Scherrer	69
Ec. 3.8.1	Porcentaje de cristalinidad	73

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo una modificación superficial de fibra de vidrio con silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS) con diferentes concentraciones, para posteriormente ser procesados como relleno en una matriz de polipropileno. Lo anterior con la finalidad de estudiar los posibles cambios en las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto que el POSS pudiera proporcionar, ya que además de la posibilidad de actuar como compatibilizante entre el polímero y las fibras, se ha demostrado en trabajos previos de diferentes autores que estos compuestos confieren mejoras sustanciales cuando son dispersados en algunos materiales.

En esta investigación se utilizó la variedad TriSilanol-Isobutil POSS en concentraciones de 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 10%, además de una muestra de material compuesto sin tratamiento y una muestra de PP puro, las dos últimas como referencias en los análisis. La modificación superficial se efectuó mediante dilución en un solvente apropiado y agitación constante de las fibras con el TSI-POSS y los materiales fueron preparados utilizando un extrusor de doble husillo

Se llevaron a cabo diferentes técnicas de caracterización: FTIR, para verificar si el TSI-POSS fue adherido satisfactoriamente sobre la fibra de vidrio; DMA, para determinar la temperatura de transición vítrea y los módulos de almacenamiento y pérdida; DRX, para analizar los tipos de cristales contenidos en el material; DSC, para cuantificar la cristalinidad de las muestras; ensayos de tensión e impacto, para medir el módulo elástico y resistencia a la tensión, deformación y ruptura; se midió el ángulo de contacto, para medir la hidrofobicidad de los materiales y microscopía óptica para observar el tamaño y distribución de las fibras.

Se determinó que no existe una relación lineal entre la concentración de TSI-POSS y las propiedades cuantificadas, sin embargo, las concentraciones intermedias mostraron cualidades ligeramente superiores, probablemente debido a formación de monocapas o multicapas de TSI-POSS formadas en la superficie de la fibra de vidrio.

Abstract

In the present work, the surface of the glass fiber was modified with different concentrations of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) to be processed as a filler in a polypropylene matrix. The purpose was to study the possible changes in the physical and mechanical properties of the material that POSS particles could provide, since its addition could act as a compatibilizer between the polymer and the fibers, additionally, it has been demonstrated in previous works by different authors that these compounds can improve some mechanical properties of some materials when they are added.

In this investigation, TriSilanol-Isobutyl POSS variety was used in concentrations of 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 and 10%, in addition of samples of the composite without any treatment and pure PP. The last two were used as references for analyses. Surface modification was effected by dilution of the TSI-POSS in a suitable solvent and then mixing and stirring with the fibers; the compounds were prepared in a twin-screw extruder with a 5% weight fraction of the filler.

The samples were characterized by FTIR to verify if there was adhesion of the TSI-POSS on the surface of the fibers; DMA to determine the glass transition temperature, and storage and loss modulus; XRD to analyze the types of crystals contained in the material; DSC to measure the crystallization and melt temperatures and to quantify the crystallinity of the samples; tensile strength and impact tests were carried out to calculate the elastic modulus, deformation, impact resistance and strain at break. Hydrophobicity was measured with the contact angle, and optical microscopy was used to observe the size and distribution of the fibers.

It was determined that there is no correlation between the TSI-POSS concentration and the measured properties, nevertheless, medium concentrations showed slightly superior attributes, this probably due to the formation of monolayers or multilayers of TSI-POSS on the surface of the glass fibers.

Introducción

Los materiales compuestos, también llamados compósitos, son materiales creados con la finalidad de combinar sinérgicamente las propiedades típicas de los materiales plásticos, los cerámicos y los metales, para así obtener un compuesto con cualidades superiores a un menor costo que el desarrollar un material completamente nuevo. Se conforman a partir de la unión de dos o más componentes, los cuales tienen propiedades físicas y mecánicas diferentes a las que tienen por sí solos los que constituyen el material.

Principalmente, están formados por dos partes, una fase continua y otra discontinua o dispersa, además de una interfase por la cual se encuentran unidos. La fase continua, también conocida como matriz, se refiere a la porción polimérica del compósito, y va a ser la que le confiera ciertas propiedades como hidrofobicidad, protección anticorrosiva, etcétera, además de envolver o ligar al agente reforzante del material; para esta fase se suelen utilizar resinas epóxicas, fenólicas, acrílicas o poliésteres, además de polímeros termoplásticos. Por su parte, la fase dispersa se constituye por un material denominado refuerzo, que a su vez pueden ser fibrosos o particulados, estos materiales le confieren al compuesto sus propiedades típicas, como fuertes cargas de tracción y tensión. Actualmente los refuerzos más usados son las fibras de vidrio debido a su menor costo comparado con las fibras de carbono y aramidas y por sus propiedades físico-mecánicas superiores comparados con otros materiales termoplásticos ampliamente usados [17, 45].

Los compuestos de fibra de vidrio y polipropileno (PP) son ampliamente usados en la industria automotriz, debido a sus bajos costos en comparación con otros materiales poliméricos también empleados, como poliamidas o tereftalato de polibutileno (PBT). Sin embargo, debido a que el PP es un termoplástico no polar e inerte, su interacción con otros materiales polares, como la fibra de vidrio misma, se torna complicada. Para lograr dicha interacción, se buscan agentes de acople que favorezcan la adhesión entre la matriz y el refuerzo.

En años recientes, se ha estudiado ampliamente el uso de silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS) como agentes efectivos para modificar la superficie de diversos tipos de materiales [2-6], ya que han sido efectivamente dispersados en matrices poliméricas mediante copolimerización de injerto e incluso a través de métodos de procesamiento tradicionales de mezclado.

La incorporación de estos materiales, por sí solo le proporciona una mejora en diversas propiedades físicas y mecánicas al material en el que sea dispersado, sin embargo, en algunos casos inclusive ha actuado como interface en el caso de materiales compósitos, ya que se ha visto que crea enlaces covalentes con los grupos funcionales “OH” encontrados en la superficie de muchos materiales, además, los grupos alquilo, también presentes en la estructura de los silsesquioxanos, le aportan la compatibilidad con la resina polimérica.

En este estudio se modificó la superficie de la fibra de vidrio con una variedad de POSS en diferentes concentraciones para posteriormente crear un material compuesto, utilizando PP como matriz.

En el capítulo 1 se desarrollan las generalidades y conceptos necesarios para comprender el trasfondo y objetivo del proyecto, desde definiciones hasta desarrollo de técnicas de caracterización, métodos de cálculo e interpretación de análisis.

El capítulo 2 trata acerca de la metodología llevada a cabo, desde la modificación superficial, síntesis del material compuesto, procesamiento del mismo para crear las diferentes probetas y películas necesarias para determinados análisis y los métodos empleados en cada técnica de caracterización.

Los resultados de dichas técnicas se exponen en el capítulo 3, en el cual se presentan desde gráficas, tablas y ecuaciones que fueron utilizadas para las mediciones y cálculos efectuados.

Finalmente, las conclusiones evaluadas de los análisis realizados, se encuentran en el capítulo 4, seguido de la bibliografía recabada durante el desarrollo de esta tesis.

1. Marco teórico

1.1 Polímeros

Los polímeros se constituyen por la unión covalente de las unidades estructurales básicas llamadas monómeros, las cuales forman cadenas que pueden ser completamente de la misma unidad repetitiva o de diferentes tipos, donde se repiten una y otra vez hasta alcanzar la denominación de polímero.

En el contexto histórico, se consideran a los trabajos de Goodyear en 1839 y a Hancock en 1843 (en Estados Unidos e Inglaterra, respectivamente) como los pioneros en el desarrollo y estudio de los polímeros, ya que lograron mejorar las propiedades elásticas del hule natural al vulcanizarlo con azufre. Posteriormente, la síntesis de la baquelita por parte del químico belga Leo Hendrik Baekeland en 1910, significó el primer despunte para el desarrollo de los polímeros sintéticos.

En 1920, con la postulación de la Hipótesis Macromolecular en la *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschafts*, por Hermann Staudinger, se concluyó que los polímeros eran macromoléculas de largas cadenas repetitivas y no agregados coloidales como se tenía pensado anteriormente.

A partir de todo lo anterior, la industria de los polímeros ha crecido y evolucionado gracias al constante descubrimiento de nuevos materiales, nuevos métodos de síntesis y en general, gracias a la demanda de polímeros superiores.

1.1.1 Clasificación de los polímeros

Primero, hay que tener en claro las características físicas básica de un polímero, las cuales nos dicen que son materiales con un bajo punto de fusión, baja densidad, ligeros, pobres conductores térmicos y eléctricos y su muy baja reactividad química.

La clasificación de los polímeros se da de acuerdo de varios parámetros, como:

Según su origen: estos se dividen en naturales, los cuales existen en la naturaleza por sí mismos; los semi-sintéticos, que se obtienen al tratar o transformar un polímero natural; y los sintéticos, obtenidos industrialmente mediante diferentes métodos [1].

Según su comportamiento térmico: Estos se clasifican como termoplásticos y termoestables. Los primeros tienen la característica de que son fácilmente moldeables al

aumentar su temperatura, mientras que los termoestables se descomponen químicamente al llevar a cabo dicho proceso.

Según su estructura: Son lineales, entrecruzados, ramificados o reticulados [1], dependiendo de cómo estén acomodados sus monómeros y otros constituyentes en la cadena polimérica principal, la figura 1.1.1 muestra una representación esquemática de estos tipos de polímeros.

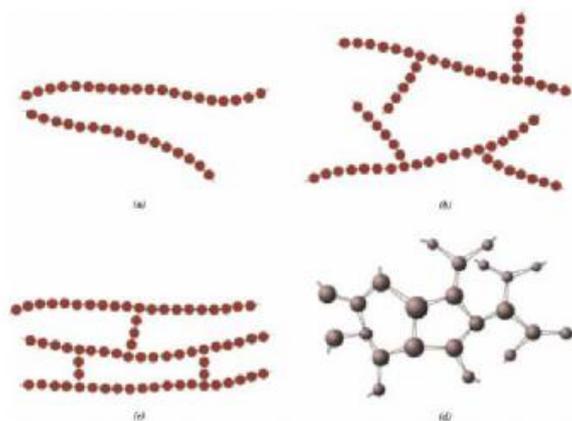


Figura. 1.1.1 Representación esquemática de polímeros a) lineales, b) ramificados, c) entrecruzados y d) reticulados.

Según su elasticidad: Los plásticos y los elastómeros son los que se encuentran dentro de esta clasificación; los elastómeros (también comúnmente denominados “hules”) son polímeros viscoelásticos que presentan fuerzas intermoleculares débiles, así como un módulo de Young bajo. Además, son polímeros amorfos que se encuentran por encima de su punto de transición vítrea lo que lo hace relativamente suaves y deformables a temperatura ambiente.

Según sus unidades repetitivas: Se dividen en homopolímeros y copolímeros. Los primeros se conforman de un solo tipo de unidad repetitiva a lo largo de toda su cadena polimérica, a diferencia de los copolímeros que mezclan en su estructura más de un tipo de monómeros. Los copolímeros a su vez se dividen en: copolímeros alternados, de bloque, al azar e injertados (figura 1.1.2).

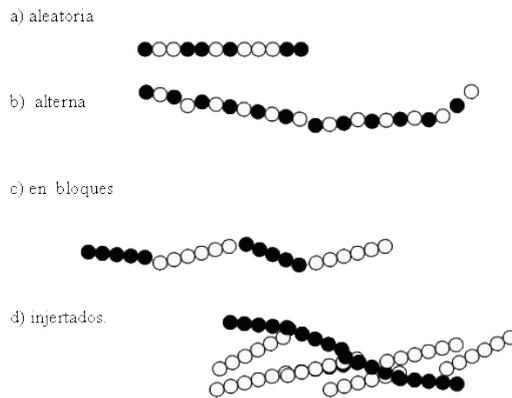


Figura 1.1.2. Representación esquemática de los copolímeros.

Según sus propiedades físicas: Existe otra clasificación para los polímeros que depende del uso o aplicación que se le da al material, las cuales varían de acuerdo a sus propiedades físicas. Se dividen en: polímeros de especialidad son los de mayor resistencia mecánica, térmica, química o combinación de propiedades y son sintetizados con métodos especiales o únicos.

Los polímeros de ingeniería también tienen excelentes propiedades físicas, pero son menos comunes, ejemplos de estas resinas son las poliamidas (PA), acetal o polioximetileno (POM), algunos poliésteres del poli-etilen tereftalato (PET) cristalinos grado ingeniería, etc.

Los polímeros funcionales son aquellos que, aunque no tienen altas propiedades físicas, ofrecen algún beneficio sobre los polímeros comunes. Finalmente, los polímeros comunes o "commodity" son los que se producen en mayores cantidades a un menor precio y con propiedades físicas simples como el polietileno (PE) o el polipropileno (PP).

1.2 Polipropileno.

El polipropileno (PP) [16] es un material termoplástico que es producido al polimerizar moléculas monoméricas de propileno, en largas cadenas poliméricas. Principalmente se comercializa de dos formas: una resina sólida semicristalina de excelentes propiedades físicas, mecánicas y térmicas, como baja densidad, alta rigidez, resistencia química o alta resistencia al calor; y otra con dichas propiedades bastante pobres, en forma de un material blando y pegajoso. Estas dos formas están conformadas de acuerdo a la tacticidad de los grupos funcionales en la cadena polimérica principal. A la primera forma se le conoce como polipropileno isotáctico (cristalizable, i-PP) y a la segunda como polipropileno atáctico (no cristalizable, a-PP) (figura 1.2.1). Existe una

tercera forma, llamada sindiotáctica, la cual tiene una orientación de los grupos funcionales de manera de “zig-zag”, pero su producción es tan baja que resulta despreciable.

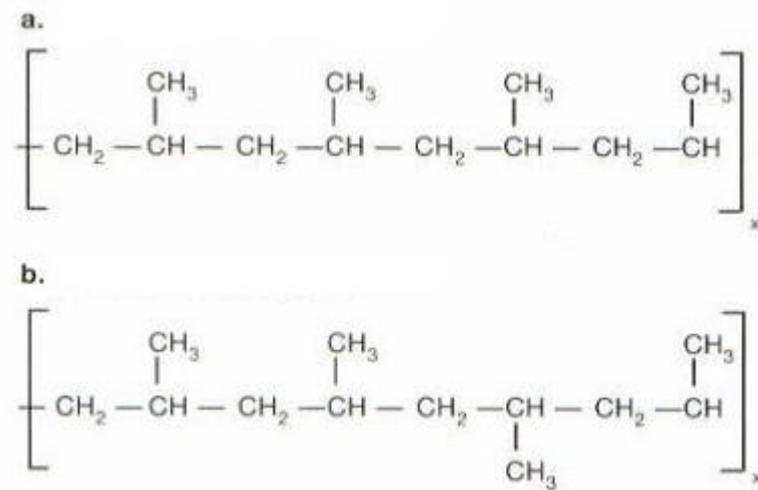


Figura 1.2.1. Estructura de polipropileno a) isotático, y b) atático [16].

El polipropileno es producido a nivel industrial de diferentes formas, pero comúnmente se emplean catalizadores Ziegler-Natta, utilizando trietilaluminio $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ como la parte organometálica y tetracloruro de titanio TiCl_4 [16].

Se utiliza para muchas piezas de automóviles, como por ejemplo los parachoques, en carcasas de electrodomésticos y cajas de baterías, y otras máquinas, para rafias y monofilamentos, fabricación de moquetas, cuerdas, sacos tejidos, cintas para embalaje. Debido a que soporta temperaturas cercanas a los $100\text{ }^\circ\text{C}$, es utilizado para tuberías de fluidos calientes. También se puede encontrar también en envases de medicamentos, de productos químicos, y sobre todo de alimentos que deban esterilizarse o envasarse en caliente, además se utiliza en forma de film ya que tiene una gran transparencia y buenas propiedades mecánicas: mirillas para sobres, cintas autoadhesivas, etc. [17].

1.2.1 Historia del Polipropileno

El PP fue descubierto en 1954 por el italiano Giulio Natta, al utilizar catalizadores de la industria del PE en propileno en fase gaseosa, y se empezó a comercializar en 1957 a través de la empresa Montecatini. En la actualidad se producen aproximadamente 52 millones de toneladas anualmente de esta resina en el mundo y tiene un amplio rango de aplicaciones, que van desde películas para el empaquetado o fibras para la industria textil,

además de que es posible ser extruida por inyección o moldeo para producir artículos como defensas de coches, tubería y muchos otros artículos.

El desarrollo de los catalizadores estereoespecíficos como los empleados en la reacción de obtención del PP, le otorgaron el premio Nobel de química de 1963 a Giulio Natta y a Karl Ziegler [17].

1.2.2 Síntesis del polipropileno

A grandes rasgos, el proceso de polimerización se lleva a cabo con propileno líquido en ausencia de un solvente a una temperatura entre 340 y 360 K, a una presión entre 30 y 40 atm [9], utilizando catalizadores ZN y algunos modificadores (principalmente silanos) para cuidar la estereoregularidad de las partículas. Durante esta etapa, partículas sólidas de PP (conocido como “flake”) se forman, las cuales son separadas y el propileno líquido remanente es reciclado para llevar al proceso nuevamente. La reacción es detenida añadiendo un agente desactivador, como agua o monóxido de carbono.

Posterior al proceso de polimerización, el “flake” de PP puede ser extruido, donde también pueden ser añadidos diferentes tipos de aditivos para mejorar las propiedades del polímero, dependiendo de la aplicación para la que vaya a ser destinado, la figura 1.2.2 muestra un diagrama de bloques de un proceso de obtención de polipropileno.

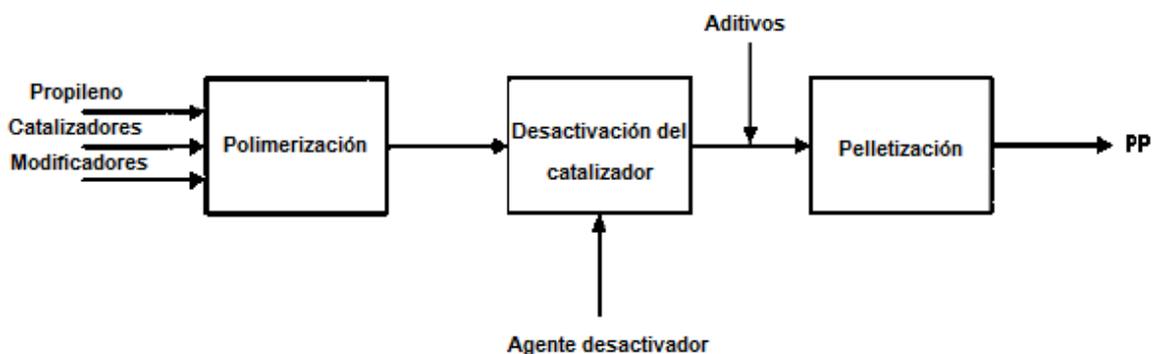


Figura 1.2.2 Diagrama de bloques del proceso de polimerización de polipropileno [16]

1.2.3 Tipos de polipropileno

Existen a su vez, tres tipos principales de familias de productos de PP: El polipropileno homopolímero, los copolímeros de impacto y los copolímeros al azar (fig.

1.2.3), los dos últimos son mezclas con otro monómero secundario, principalmente etileno.

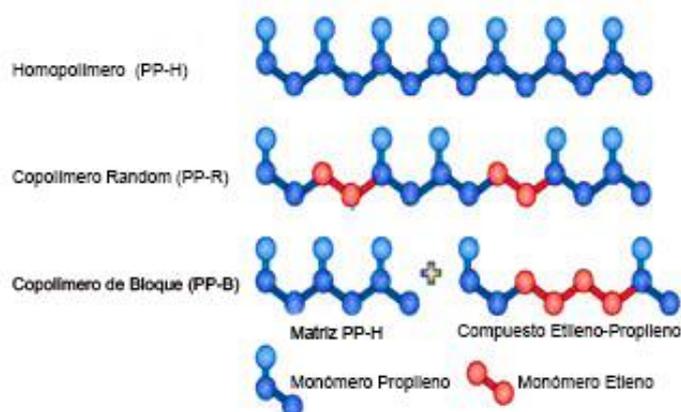


Figura 1.2.3. Estructuras de los diferentes tipos de PP [Sangir Ltd.].

Se utiliza para muchas piezas de automóviles, como por ejemplo los parachoques, en carcasas de electrodomésticos y cajas de baterías, y otras máquinas, para rafias y monofilamentos, fabricación de moquetas, cuerdas, sacos tejidos, cintas para embalaje. Debido a que soporta temperaturas cercanas a los 100 °C, es utilizado para tuberías de fluidos calientes. También se puede encontrar también en envases de medicamentos, de productos químicos, y sobre todo de alimentos que deban esterilizarse o envasarse en caliente, además se utiliza en forma de film ya que tiene una gran transparencia y buenas propiedades mecánicas: mirillas para sobres, cintas autoadhesivas, etc.

1.2.3.1 Polipropileno homopolímero

El homopolímero de PP (PP-H) es el producto más usado entre las familias de PP, contiene en mayor proporción cadenas poliméricas cristalizables e isotácticas, gracias al control estereoespecífico que brindan los catalizadores usados en el proceso de polimerización.

En su estructura se encuentran regiones tanto cristalinas como amorfas, por lo cual se le conoce como un sistema de dos fases. A su vez, en la región amorfa, pueden presentarse estructuras tanto isotácticas como atácticas. Este tipo de PP se comercializa para diversas aplicaciones dependiendo del índice de fluidez (“MFR” por sus siglas en inglés “melt flow rate”) el cual es un indicador de peso molecular promedio.

1.2.3.2 Copolímeros al azar

Los copolímeros al azar (PP-R), son materiales que se obtienen al polimerizar propileno con pequeñas cantidades de etileno (1-7% de peso) en un mismo reactor [16]. Las moléculas de etileno son insertadas en la cadena polimérica de manera aleatoria entre las moléculas de propileno. Este tipo de copolímeros son materiales claros y semicristalinos que poseen propiedades físicas superiores, como son rigidez, resistencia al impacto, flexibilidad y aislamiento eléctrico. El punto de fusión varía de acuerdo al contenido de etileno, ya que las moléculas de este monómero significan un defecto en la regularidad de la cadena polimérica, lo que contribuye a una inhibición de la capacidad de cristalización de la misma, que se manifiesta en un punto de fusión más bajo.

1.2.3.3 Copolímeros de bloque

Los copolímeros de bloque (también llamados copolímeros de impacto, PP-B) son mezclas de PP-H y PP-R, con un contenido de etileno en un rango del 6 al 15% en peso. La parte del copolímero al azar es denominada caucho y tiene una cantidad de etileno de entre 40 y 65% y la proporción de esta es determinada por la capacidad de resistencia al impacto necesaria, la cual a su vez está definida también por el tamaño y forma de las partículas de la fase caucho en la molécula del PP-B, es decir, conforme mayor sea la cantidad de PP-R, la resistencia al impacto se incrementa y a su vez, el módulo de flexión disminuye.

Para obtener el PP-B, las partes de PP-H y PP-R son combinadas por medios físicos con una mezcladora o un extrusor, o pueden ser polimerizadas en un sistema de dos reactores. Se suelen crear materiales compuestos de PP-H y PP-B que combinan las propiedades físicas y mecánicas de ambos tipos de polipropileno. La fig. 1.2.3.1 representa una mezcla de este tipo y cómo actúa cada fase.

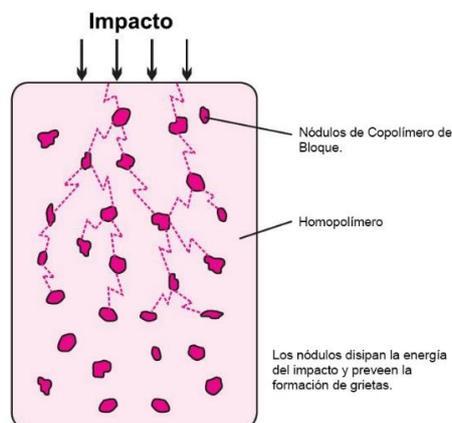


Figura 1.2.3.1 Representación esquemática de la acción de una mezcla PP-H y PP-B [17].

1.2.4 Cristalinidad del polipropileno

La cristalización es una transición termodinámica de primer orden y ocurre cuando un polímero es enfriado por debajo de su temperatura de fusión, lo cual da lugar a una transformación generada por una nucleación y un posterior crecimiento.

El PP isotáctico presenta tres tipos de formas cristalinas polimórficas, denominadas formas α , β y γ , las cuales tienen geometrías monoclinica, hexagonal y triclinica, respectivamente. Existe una cuarta forma llamada mesomórfica o eméctica, que se presenta de manera intermedia entre el cristal y la fase amorfa y cristaliza a forma α cuando el PP alcanza temperaturas superiores a 70 °C [35].

La forma α monoclinica es la más abundante cuando el PP es procesado con métodos típicos, funde generalmente alrededor de 180 °C. La forma β hexagonal es menos abundante que la anterior y se presenta cuando el polímero es expuesto a un alto gradiente de temperatura. Esta fase es inestable y tiende a convertirse a forma α luego de un proceso de fusión-recristalización. Dichas formas son mostradas en la figura 1.2.4.1.

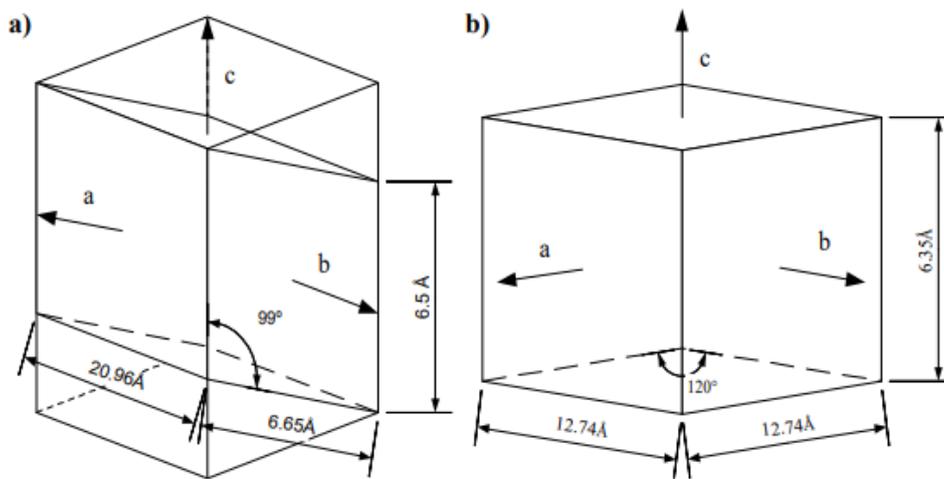


Figura 1.2.4.1. Unidades cristalográficas del PP, a) forma monoclinica α ; b) forma hexagonal β . [35].

1.2.5 Aplicaciones del polipropileno

Las aplicaciones del PP son extensas y variadas, debido a su gran versatilidad. La figura 1.2.5 representa una gráfica con los porcentajes de aplicaciones que se les da al PP globalmente.

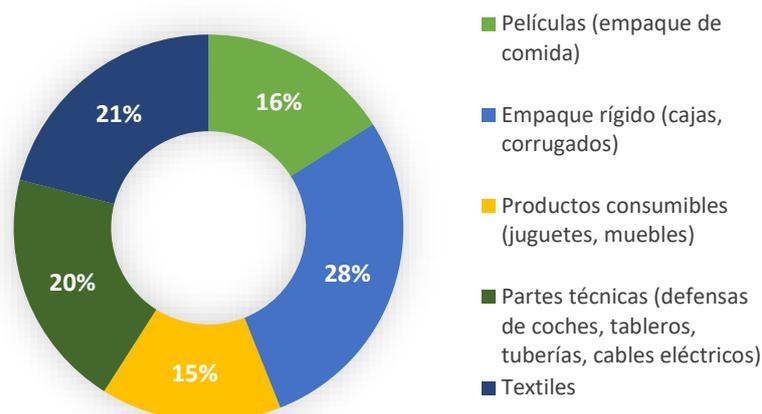


Figura 1.2.5. Panorama global de las aplicaciones del polipropileno [17].

Los usos que se le dan al PP varían también de acuerdo al tipo de polipropileno y sus diferentes propiedades mecánicas. Por ejemplo, el PP-B, debido a que es más resistente y menos quebradizo, es utilizado para crear objetos que no requieran tanto brillo o claridad. La tabla 1.2.5 muestra algunas aplicaciones de acuerdo al tipo de PP utilizado.

Tabla 1.2.5 Aplicaciones de los diferentes tipos de polipropileno [17].

Tipo de polipropileno	Aplicaciones
Homopolímero PP-H	Películas, empaquetado, fibras para tapetes y ropa.
Copolímero Random PP-R	Industria médica (contenedores como viales o bolsas), botellas, paquetes de CD, etc.
Copolímero de Bloque PP-B	Cajas, tubería, juguetes, muebles.

1.3 Silsesquioxanos Poliédricos Oligoméricos

Los Silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS, nombre comercial por sus siglas en inglés) [2,4,7]. son moléculas con nanoestructuras con diámetro de 1 a 3 nm, de fórmula general $\text{RSiO}_{1.5}$, donde la R (también llamado grupo vértice [12]) representa un hidrógeno o un grupo funcional orgánico, y pueden ser tanto polares como no polares [6]. Son compuestos híbridos inorgánico-orgánicos que consisten en átomos de silicio y oxígeno en su núcleo y constituyentes orgánicos tanto polares como no polares en su capa

más externa. Pueden presentar estructuras de caja, escalera, caja abierta o parcial y random [2,6] como se representan en la fig. 1.3.1.

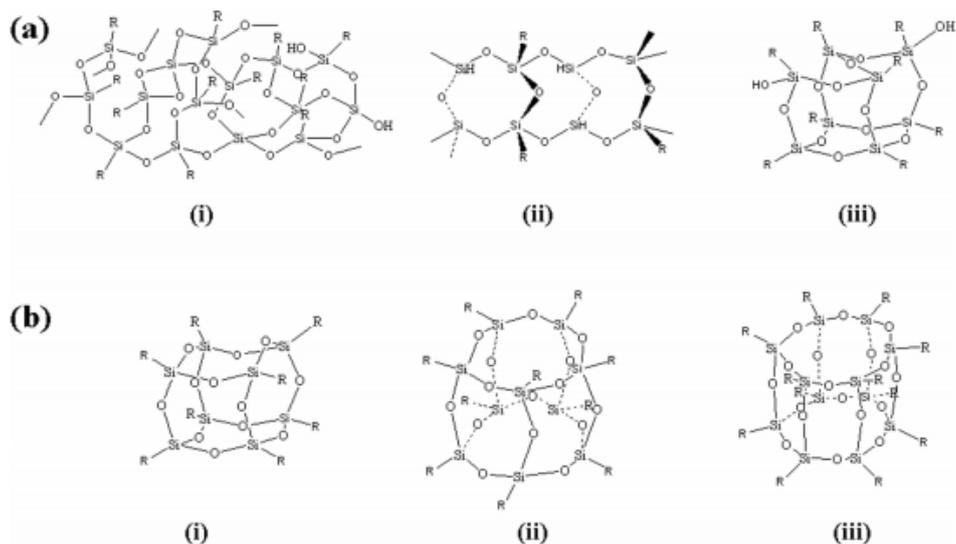


Figura 1.3.1. Estructuras químicas de silsesquioxanos: (a) silsesquioxanos abiertos: (i) random, (ii) escalera, (iii) estructura de caja parcial o abierta, y (b) silsesquioxanos de caja: (i) T₈, (ii) T₁₀, (iii) T₁₂.

En la actualidad, la compañía Hybrid Plastics comercializa aproximadamente 150 tipos de POSS diferentes, incluyendo aquellos con sustituyentes alquilo, olefinas, alcoholes, ésteres, anhídridos, ácidos, epóxidos, etc. Cuyas aplicaciones van desde las industrias militar, médica o electrónica [14].

Esencialmente, las nanopartículas de POSS están formadas por 8 átomos de silicio unidos entre sí por átomos de oxígeno, a su vez, en cada una de los 8 vértices de la molécula se encuentra un sustituyente que puede ser cualquier grupo funcional orgánico.

POSS son moléculas que han sido ampliamente utilizadas para mejorar propiedades mecánicas de resinas poliméricas en materiales compuestos.

1.3.1 Silanoles de POSS.

De entre los diferentes tipos de silsesquioxanos disponibles, los silanoles de POSS cuentan con tres grupos silanol (Si-O-H) y una estructura de jaula incompleta y se han empleado en la modificación de superficies de partículas y rellenos para polímeros [15]. Algunos de estos grupos silanol tienden a formar enlaces covalentes con otros silanoles o con grupos hidroxilo (fig 1.3.1.1) presentes en la superficie de muchos materiales.

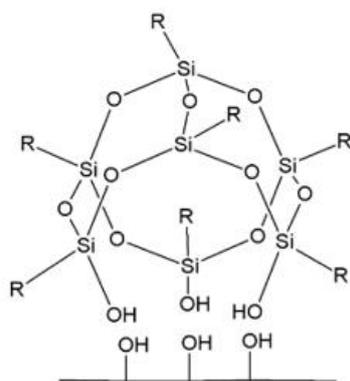


Figura 1.3.1.1 Silanol de POSS sobre una superficie con grupos hidroxilo.

Además, los grupos funcionales orgánicos presentes en las moléculas de POSS le brindan compatibilidad con resinas poliméricas, en la figura 1.3.1.2 se aprecia la interacción que las moléculas de un compuesto trisilanol de POSS tienen con una partícula de un tipo de relleno para un material compuesto.

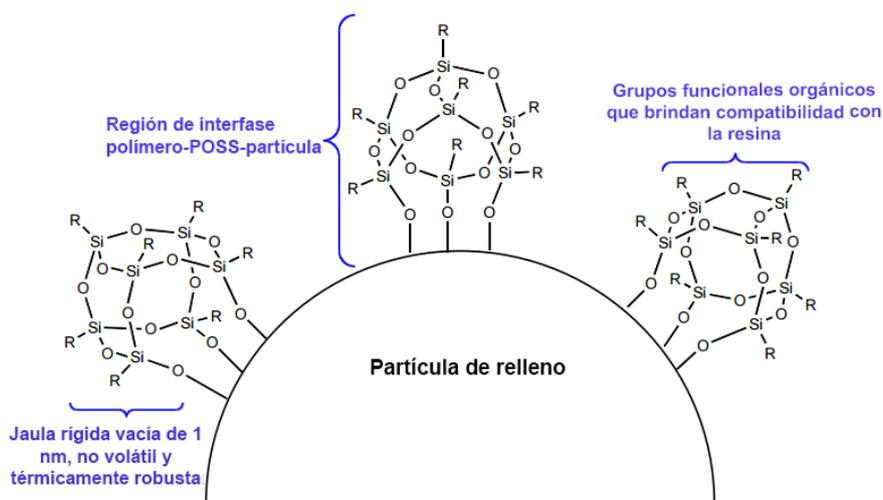


Figura 1.3.1.2. Trisilanol de POSS enlazada a una partícula de un material de relleno [14].

Además, los compuestos POSS tienden a crear capas en las superficies donde son dispersados. Deng y cols. en 2004 [48] analizaron el comportamiento del TSI-POSS en la interfase aire-agua y observaron que, dependiendo de la concentración y presión superficial, dicho compuesto podía crear monocapas o multicapas que variaban en cuanto al ordenamiento y uniformidad, como se muestra en la figura 1.3.1.3. Dichas capas, dependiendo de su estructura y regularidad, intervienen en la interacción interfacial entre la matriz y el relleno.



Figura 1.3.1.3 Estructuras propuestas de las posibles capas de TSI-POSS en la interface aire/agua: A) monocapa de TSI-POSS; B) monocapa semi-líquida uniforme; C) monocapa colapsando por poca uniformidad; D) formación de una bicapa y D) bicapa estable y uniforme; F) formación de una multicapa poco definida.

1.4 Fibra de vidrio.

La fibra de vidrio es un material que consiste en numerosas y extremadamente finas fibras de dióxido de silicio (SiO_2) al que se le adicionan algunas impurezas como el carbonato de sodio, como se aprecia en la figura 1.4.1. Se le considera la segunda fibra hecha por el hombre que tomó una importancia comercial real y su uso se potenció cuando en 1938 se formó Owens Corning con el propósito de producirla a gran escala como aislante para la industria de la construcción.

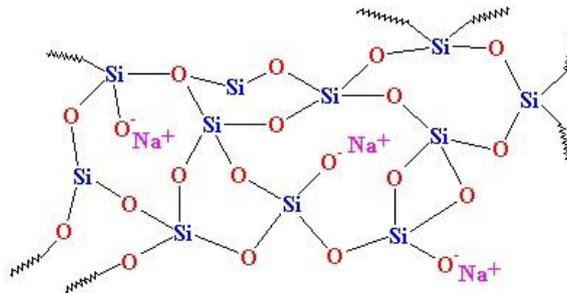


Figura 1.4.1 Estructura de óxido de silicio e impurezas de sodio

1.4.1 Método de fabricación de la fibra de vidrio

El proceso para la obtención de la fibra de vidrio consiste en dos etapas: primero, las materias primas son fundidas en un horno donde se convierten en pequeñas esferas o canicas de vidrio, en la segunda etapa, estas canicas se vuelven a fundir y se pasan por cojinetes con patrones de orificios para formar filamentos [14] como se muestra en la figura 1.4.1.2. Las materias primas deben pasar un estricto control de composición y

distribución de tamaño de partículas. La sílice y la alúmina se obtienen de la arena y la arcilla, respectivamente, el óxido de boro del ácido bórico y de colemanita, etc.

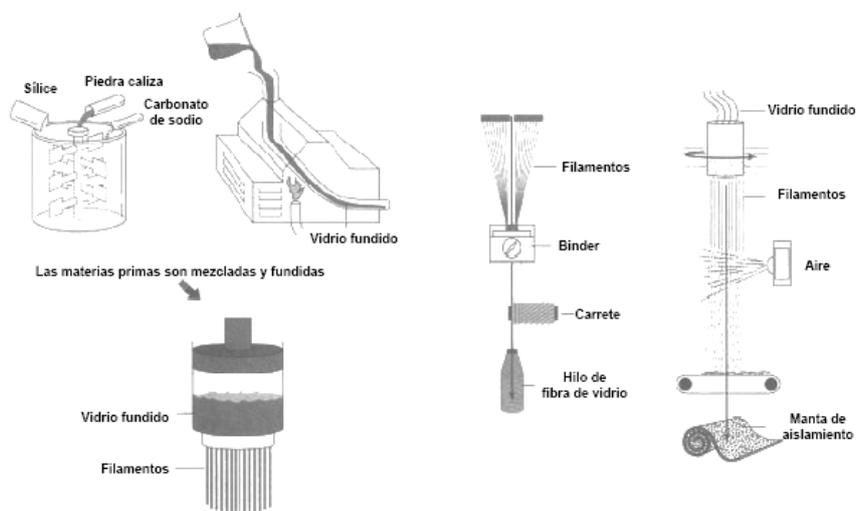


Figura 1.4.1.2 Proceso de fabricación de fibra de vidrio [49].

1.4.2 Tipos de fibra de vidrio

Existen diferentes clases de fibra de vidrio según sus propiedades físicas y químicas, como se aprecia en la tabla 1.4.2.

Tabla 1.4.2. Algunos tipos de clases de fibra de vidrio, sus propiedades y aplicaciones [18].

Clase de fibra de vidrio	Composición	Propiedades	Aplicaciones
E-Glass	53-54% SiO ₂ , 14-15.5% Al ₂ O ₃ , 20-24% CaO, MgO, 6.5-9% B ₂ O ₃ , escaso contenido en álcalis.	Propiedades dieléctricas y contra el fuego excelentes.	Aislante, compuestos para componentes de vehículos, equipo deportivo, etc.
C-Glass	60-72% SiO ₂ , 9-17% CaO, MgO, 0.5-7% B ₂ O ₃ .	Alta resistencia química.	Torres de refrigeración, techos, tanques de agua, tubería, barcos.
D-Glass	73-74% SiO ₂ , 22-23% B ₂ O ₃	Propiedades dieléctricas y térmicas superiores.	Radars, ventanas electromagnéticas, circuitos impresos.
R-Glass	60% SiO ₂ , 25% Al ₂ O ₃ , 9% CaO, 6% MgO.	Buenas propiedades mecánicas y resistente a fatiga, temperatura y humedad.	Refuerzo en palas de helicópteros, componentes en aeronáutica, misiles, etc.
AR-Glass	Alto contenido en óxido de zirconio.	Resistencia a compuestos alcalinos.	Refuerzo en morteros a base de cemento, paneles de fachadas, recubrimiento, decoración, etc.

1.5 Materiales compuestos.

Los materiales compuestos, son materiales creados con la finalidad de combinar sinérgicamente las propiedades típicas de los materiales plásticos, cerámicos y metales, para así obtener un compuesto con cualidades superiores.

Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, corrosión, dureza, entre otras propiedades.

En otras palabras, es la combinación a escala macroscópica de dos o más materiales con la finalidad de obtener un nuevo material con propiedades diferentes a las que proporcionan los constituyentes originalmente.

Existen materiales compuestos originados naturalmente, como la madera (lignina con fibras incrustadas), huesos (matriz de hidroxilapatito con fibras de colágeno), etc.

Se componen principalmente por dos fases claramente diferenciables, una matriz y el refuerzo o relleno. La matriz, también llamada fase continua, se refiere a la porción polimérica del material compuesto, la cual sirve de envoltura para el relleno del mismo (fase dispersa), el cual como se ha mencionado anteriormente, puede ser un material fibroso o particulado.

La figura 1.5.1 muestra la clasificación general de los tipos de materiales compuestos.

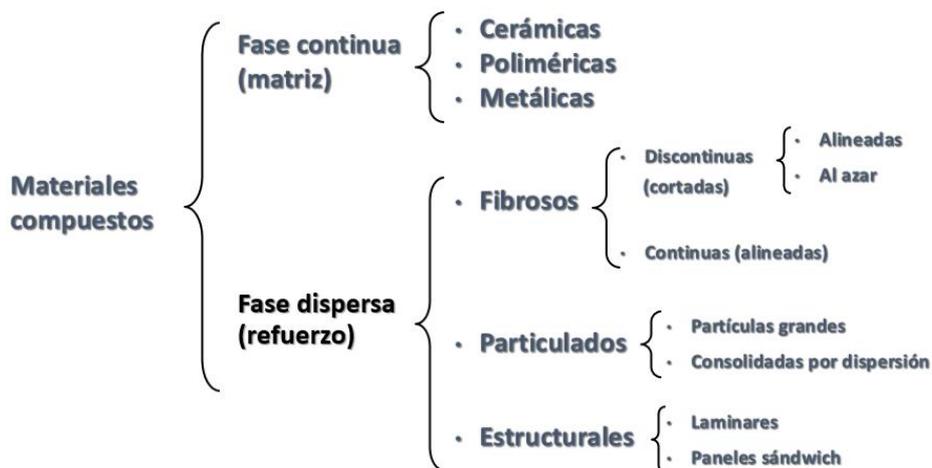


Figura 1.5.1. Clasificación de los materiales compuestos [18].

1.5.1 Materiales compuestos de polipropileno y fibra de vidrio.

Para crear compuestos de PP reforzado con fibras, la resina de polipropileno debe mojar y encapsular las fibras de vidrio. En esta etapa, la adhesión de un líquido en un sólido consiste en interacciones tanto dispersivas como no dispersivas. Las primeras son fuerzas London, las segundas son interacciones de aceptador-donador de electrones o ácidos o bases de Lewis. Muchos tratamientos con silanos reducen el componente dispersivo de la energía superficial de la fibra de vidrio.

El PP es un compuesto orgánico no polar, por lo tanto, el homopolímero no moja las fibras de vidrio fácilmente, las cuales son un material inorgánico. Estos dos materiales son naturalmente incompatibles y no forman enlaces hidrolíticamente estables [9]. Por ello, agentes de acoplamiento son usados comúnmente para propiciar una reacción química entre ambos materiales. Dichos agentes deben contener varios tipos de grupos funcionales para lograr dicha interacción. Por un lado, deben tener en su estructura, grupos funcionales que reaccionen con los grupos silanol presentes en la superficie de la fibra de vidrio, además, deben tener grupos organofuncionales, los cuales reaccionarán con la matriz polimérica. Con todo eso, enlaces covalentes deben formarse, lo que propicia un fuerte enlace interfacial.

Los compuestos de PP reforzados con fibras tienen un amplio espectro de aplicaciones [22], que van desde la industria automotriz, en parachoques o tableros; en electrodomésticos, en placas para interruptores eléctricos o envolturas para condensadores eléctricos, y son procesados tanto en moldeo por inyección, extrusión, soplado o moldeo rotacional.

1.6 Técnicas de caracterización

1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier

La espectroscopia de absorción infrarroja se utiliza para determinar las estructuras de moléculas con características de absorción de radiación infrarroja según su vibración molecular. Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de sustancias orgánicas e inorgánicas.

La región IR se encuentra dentro de los 12.800 a 10 cm^{-1} y se puede dividir en la región de IR cercano (NIR) (12.800 - 4000 cm^{-1}), IR medio (4.000 - 400 cm^{-1}) e IR lejano o FAR-IR (50 - 400 cm^{-1}). El espectro vibracional de una molécula se considera una

propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

La figura 1.6.1 muestra una representación esquemática de cómo se conforma un equipo para realizar este tipo de análisis, además de un ejemplo de un espectro IR típico como lo es el del PP.

Esta técnica puede ser utilizada en disoluciones, polímeros, fibras, gases, líquidos, etc. En industrias como la medicina, química, agricultura, farmacéutica, entre otras, por lo que se considera como un tipo de análisis bastante versátil.

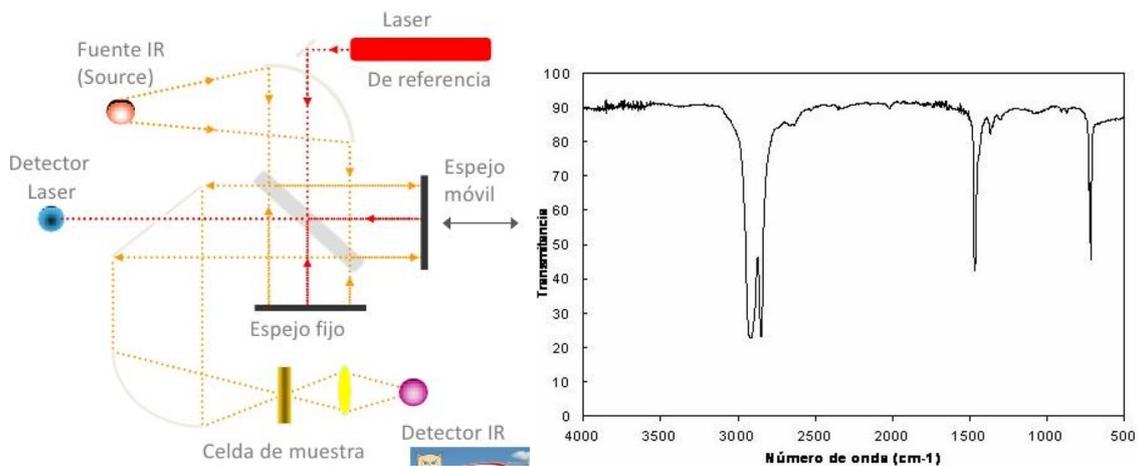


Figura 1.6.1 Izquierda: esquema de funcionamiento de un equipo FTIR, derecha: ejemplo de un espectro IR de polipropileno.

1.6.2 Medición del ángulo de contacto

Para determinar la activación superficial de un material, se mide el ángulo de contacto que genera una gota de una sustancia conocida sobre la superficie del mismo. Mientras mayor sea el ángulo que forma la gota, menor será su energía superficial y su capacidad de adhesión.

El principio detrás de esta técnica se basa en el equilibrio termodinámico entre tres fases: la fase sólida de la superficie (S), la fase líquida de la gota (L) y la fase gaseosa del aire del ambiente (V). Si definimos la energía intersuperficial sólido-vapor como γ_{SV} , la energía sólido-líquido como γ_{SL} y la energía líquido-vapor, o

tensión superficial como γ_{LV} , se llega a la ecuación de Young para encontrar el equilibrio de dichas fases:

$$0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta_c \quad \text{Ecuación 1.6.2.1}$$

Donde θ_c es el ángulo de contacto de la gota, y actúa como condición límite en la ecuación. Véase la figura 1.6.2.

La ecuación de Young-Dupre es usada cuando se conoce otra energía superficial y es utilizada para medir la energía superficial y cómo actúan las fuerzas adhesivas y cohesivas, se escribe de la forma:

$$\gamma(1 + \cos \theta_c) = \Delta W_{SLV} \quad \text{Ecuación 1.6.2.2}$$

Donde ΔW_{SLV} es la energía de adhesión por unidad de área de superficies sólido-líquido en el medio V.

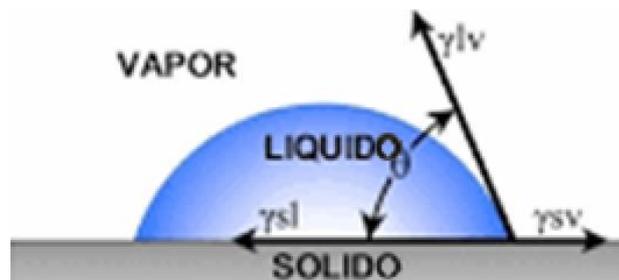


Figura 1.6.2 Representación esquemática de una gota formando un ángulo de contacto en una superficie sólida.

Existen diferentes métodos para medir el ángulo de contacto, los cuales son el método de gota estática, el método de gota en pendiente, de gota estática dinámico, el método Wilhelmy dinámico, etc. El equipo que se utiliza para llevar a cabo los análisis es conocido como goniómetro.

1.6.3 Ensayo Izod para pruebas de impacto

El ensayo Izod se utiliza para evaluar la resistencia de materiales bajo ciertas condiciones. Cuando un material es sujeto a un golpe repentino y brusco, puede comportarse de una manera más frágil que en una prueba de tensión, esto debido a que las moléculas del polímero no tienen tiempo para desenredarse ni permitir deformaciones plásticas, por lo que el material polimérico tiende a ceder y quebrarse con el impacto.

Esta prueba consiste en dejar caer un péndulo de masa conocida desde una altura inicial, el cual impactará una probeta elaborada con el material que se desea analizar en forma vertical con una muesca (entalle) estándar grabada en ella (figura 1.6.3).

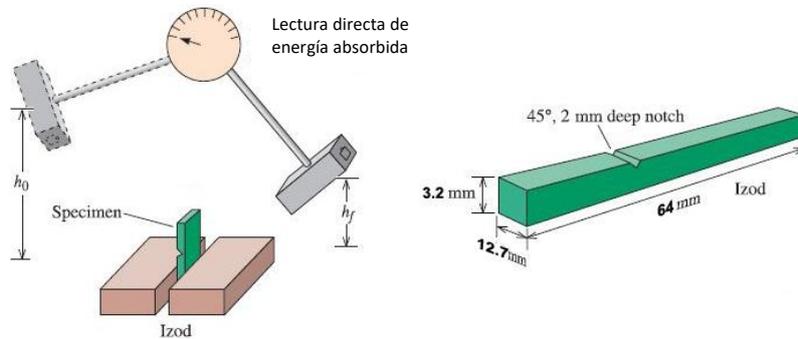


Figura 1.6.3. Esquema del procedimiento y espécimen para ensayos Izod.

El péndulo impactará la probeta y dependiendo de la ductilidad del material, esta se romperá o deformará. La energía que absorbe la probeta puede determinarse con la ecuación:

$$T = P (h_0 - h_f)g = P l (\cos \beta - \cos \alpha) g \quad \text{Ecuación 1.6.3.1}$$

Donde:

- T es la energía usada para romper la probeta
- P es la masa del péndulo medida en kilogramos
- h_0 es la altura inicial
- h_f es la altura final
- l es la longitud del péndulo medida en metros
- α es el ángulo inicial
- β es el ángulo final.

1.6.4 Ensayo de tensión

Las pruebas o ensayos para medir las propiedades tensiles de los materiales son de las más importantes, pues proporcionan información puntual de como el material se comportará al momento de que una fuerza le sea aplicada.

Con esta prueba, se pueden obtener datos como la tensión, deformación, módulo de Young (elasticidad), la proporción de Poisson, entre otros. Para llevar a cabo este análisis, se requieren de probetas estandarizadas (llamadas “hueso de perro”, figura 1.6.4.1) del polímero que se va a estudiar. El equipo con el que se llevará a cabo la prueba

es conocido máquina universal de pruebas y el ensayo consiste en colocar el espécimen en la máquina y aplicar una fuerza a una velocidad constante hasta que se fracture.

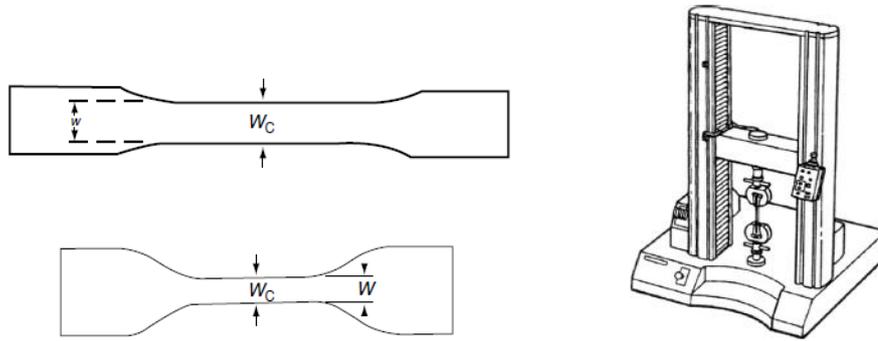


Figura 1.6.4.1 izquierda: probetas “hueso de perro”, derecha: máquina universal para pruebas de tensión.

El equipo registrará la carga aplicada en el material contra la elongación que está sufriendo el mismo. Con estos datos se calculan las propiedades de tensión ingenieril ε , con la ecuación:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{Ecuación 1.6.4.1}$$

Donde ΔL es el cambio en la elongación, L_0 es la longitud inicial y L la longitud final. Para calcular el esfuerzo ingenieril σ se utiliza la ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ecuación 1.6.4.2}$$

Donde F es la fuerza tensil y A es el área perpendicular a la posición del espécimen. Con estos valores se grafica una curva de esfuerzo-tensión (figura 1.6.4.2) que dice mucho acerca del comportamiento elástico del material.

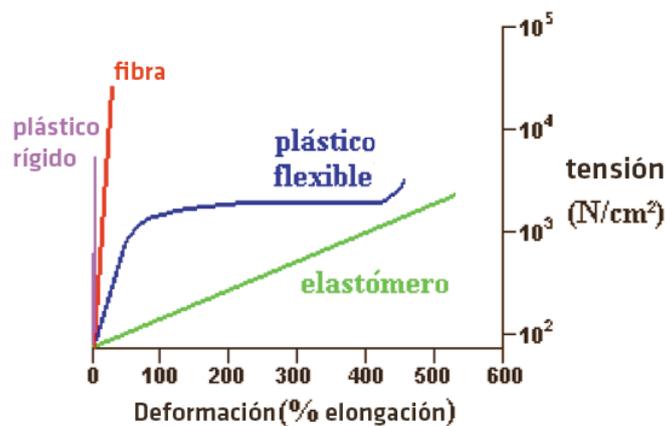


Figura 1.6.4.2. Gráfica de esfuerzo-tensión de diferentes materiales donde se muestran comportamientos típicos de plásticos rígidos, fibras, plásticos flexibles y elastómeros.

Para la mayoría de las pruebas de tensión de materiales, se observa que, en la parte inicial de la prueba, la relación entre la fuerza aplicada, o la carga, y el alargamiento que exhibe la muestra es lineal. En esta región lineal, la línea obedece a la relación definida como Ley de Hooke, donde la relación entre el esfuerzo y la deformación es una constante, o $\frac{\sigma}{\epsilon} = E$. E es la pendiente de la línea en esta región donde el esfuerzo (σ) es proporcional a la deformación (ϵ) y se denomina "Módulo de elasticidad" o "Módulo de Young".

1.6.5 Análisis mecánico dinámico

El análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) puede ser descrito como la aplicación de una fuerza oscilatoria sobre una muestra de manera sinusoidalmente y el análisis en base a la temperatura, frecuencia o tiempo del desplazamiento resultante [23]. Dicho análisis permite calcular propiedades tales como la viscosidad (tendencia a fluir) y la rigidez de la muestra.

El DMA proporciona información sobre los módulos de almacenamiento E' y el módulo imaginario o de pérdida E'' , el primero relacionado directamente con la parte elástica del material y su habilidad para regresar o almacenar energía; mientras que el segundo señala la parte viscosa del mismo y su capacidad para disipar energía. A la tangente del cociente entre E'' y E' se le conoce como factor de pérdida e indica la relación entre las partes elástica y viscosa del material, así como también proporciona una manera de comparar qué tan bien un material absorberá o perderá energía.

El análisis consiste en aplicar una fuerza oscilatoria de manera sinusoidal sobre una muestra de material, la cual se deformará sinusoidalmente. Este fenómeno será reproducible si el material es deformado dentro de su región lineal viscoelástica. Para cualquier punto en la curva, el esfuerzo es dado por:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad \text{ecuación 1.6.5.1}$$

Donde:

- σ es el esfuerzo en un tiempo t,
- σ_0 es el esfuerzo máximo,
- ω es la frecuencia de oscilación.

La ecuación para determinar la deformación del material en cualquier tiempo dado, se expresa de la siguiente manera:

$$\varepsilon(t) = E \sigma_0 \sin(\omega t) \quad \text{ecuación 1.6.5.2}$$

Donde:

- E es el módulo,
- σ_0 es el esfuerzo máximo en el pico de la curva sinusoidal,
- ω es la frecuencia.

Como en la región lineal viscoelástica, σ y ε están linealmente relacionadas con E, la ecuación toma la forma:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad \text{ecuación 1.6.5.3}$$

Donde ε_0 es la deformación en el máximo esfuerzo. Esta ecuación corresponde a la respuesta elástica (o en fase) del material y cuya curva resultante no presenta desfaseamiento con la curva del esfuerzo aplicado.

La ecuación para la respuesta viscosa (o fuera de fase) está dada por:

$$\varepsilon(t) = \omega \sigma_0 \cos(\omega t) \quad \text{ecuación 1.6.5.4}$$

Al agregar el ángulo δ (diferencia entre el esfuerzo aplicado y la deformación resultante) a la ecuaciones y haciendo arreglos trigonométricos, se obtiene:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta] \quad \text{ecuación 1.6.5.5}$$

La figura 1.6.5.1 muestra una representación esquemática de las respuestas en fase y fuera de fase de un material al ser sometido a una fuerza oscilatoria.

Al separar las deformaciones en fase y fuera de fase de la ecuación anterior, se obtienen los módulo de almacenamiento E' y de pérdida E'' , cuya sumatoria nos indica el módulo dinámico del material. (E^*).

$$E' = \varepsilon_0 \sin \delta \quad \text{ecuación 1.6.5.6}$$

$$E'' = \varepsilon_0 \cos \delta \quad \text{ecuación 1.6.5.7}$$

$$E^* = E' + E'' \quad \text{ecuación 1.6.5.8}$$

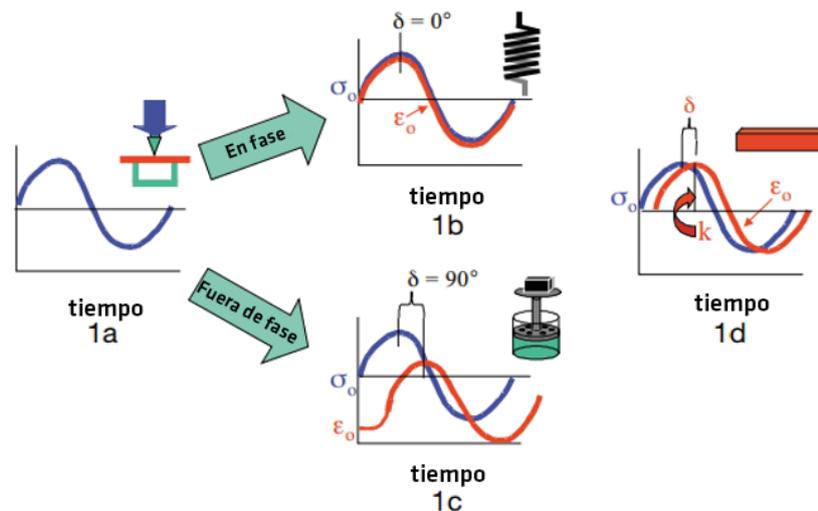


Figura 1.6.5.1 1a) onda sinusoidal producida por el esfuerzo oscilatorio aplicado, 1b) respuesta elástica o en fase del material, 1c) respuesta viscosa o fuera de fase del material, 1d) respuesta de un material viscoelástico, se aprecian el ángulo δ y la amplitud máxima K. [Perkin Elmer].

En las curvas obtenidas mediante DMA se pueden observar propiedades como transiciones de segundo orden (T_β y T_γ) así como la transición vítrea o transición alfa (T_g o T_α), además de una región de transición y el punto de fusión (T_m).

La T_g se adjudica a los cambios graduales en el movimiento de las cadenas poliméricas, la T_β es relacionada con movimientos de cadenas secundarias o de grupos “colgantes” y tiene que ver con la dureza del material. La figura 1.6.5.2 muestra un ejemplo idealizado de un diagrama DMA con las diferentes transiciones observables.

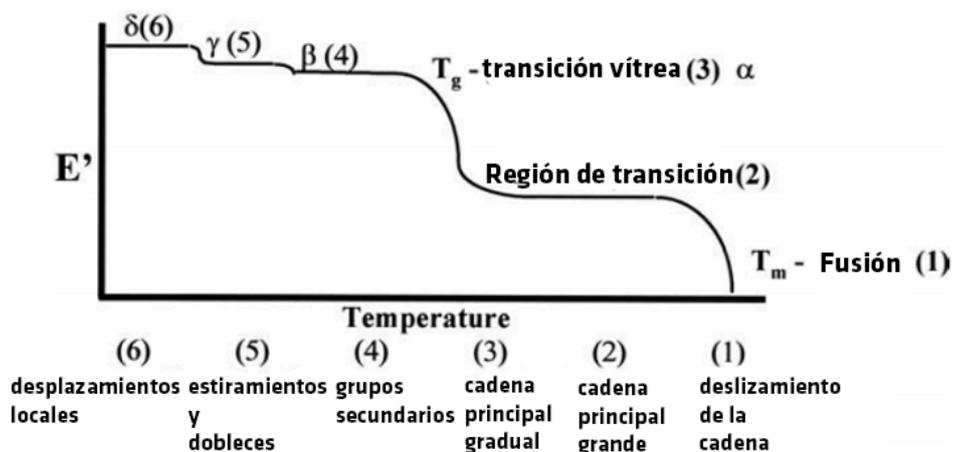


Figura 1.6.5.2 Diagrama DMA idealizado con las diferentes transiciones observables en un polímero viscoelástico [23].

La propiedad usualmente más buscada en el estudio DMA es la Tg, la cual puede ser determinada de tres formas:

- A partir del punto de inflexión de la curva de evolución de E': Proporciona el valor más pequeño de la Tg estando relacionado dicho punto con el fallo del material [24].
- A partir del punto máximo de la curva de E'': Proporciona el valor más cercano al punto donde se producen variaciones en las propiedades físicas atribuidas a la transición vítrea.
- A partir del máximo Tan δ : Proporciona el valor mayor entre los tres métodos y ha sido utilizado por ser un punto intermedio entre el estado vítreo y gomoso del material [24].

La figura 1.6.5.3 muestra ejemplos de diagramas DMA con curvas de E', E'' y tan δ .

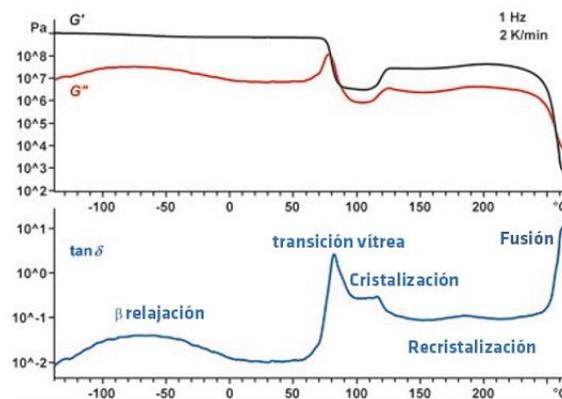


Figura 1.6.5.3 Diagramas DMA: arriba) curvas correspondientes a los módulos de almacenamiento y de pérdida; abajo) diagrama correspondiente a las curvas tan δ .

1.6.6 Microscopia óptica

El origen de la microscopia óptica se remonta hasta el siglo XVI, cuando los primeros lentes magnificadores estuvieron disponibles. Fue Antoni Van Leeuwenhoek quien, con una lente observó estructuras microscópicas como las bacterias, normalmente imposibles para el ojo humano [31].

El principio de funcionamiento de un microscopio óptico se basa en un sistema de lentes, comunmente llamados ocular y objetivo, la figura 1.6.6.1 muestra un esquema de como funciona un microscopio óptico.

Un haz de luz originado por una lámpara, cuya energía aplicada es alterada por un róstatato para controlar la intensidad de la luz producida, pasa por un sistema de lentes denominado condensador que focaliza dicha luz y posteriormente atraviesa la muestra y forma una imagen, denominada imagen primaria o aérea, que es ampliada en el lente objetivo y posteriormente proyectada hacia el ocular, donde se amplía por este último (imagen secundaria) y es la que finalmente es percibida por la retina del observador. Para conocer el poder de aumento total de un microscopio óptico, se requiere multiplicar la amplificación que cada uno de los dos lentes proporciona.

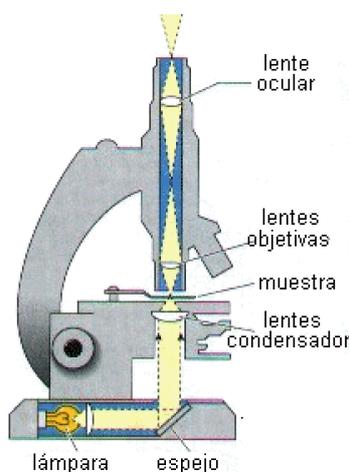


Figura 1.6.6.1. Representación esquemática del funcionamiento de un microscopio óptico.

1.6.7 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de altos ángulos (WAXD) proporciona información acerca de la estructura cristalina y la morfología de los materiales.

Fundamentalmente, esta técnica se basa en el fenómeno de la dispersión de la radiación X cuando esta incide sobre un material. Max von Laue descubrió en 1912 que las sustancias cristalinas actúan como rejillas tridimensionales que reflejan la radiación X en longitudes de onda similares al espaciamiento entre los planos de dichas rejillas de cristales, de modo que los ángulos de reflexión y el de incidencia, sean iguales. A ese fenómeno se le conoce como difracción y está descrito por la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 1.6.7.1}$$

Donde n es el orden de reflexión y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectorias entre los rayos X difractados desde planos cristalinos adyacentes, un número entero; λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, θ es el ángulo entre los rayos X y la distancia entre las rejillas cristalinas “ d ”.

Esta ley relaciona la longitud de onda de radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento entre las rejillas en la muestra cristalina. Cuando la Ley de Bragg se satisface, una interferencia constructiva del haz de rayos X ocurre y se produce una “reflexión de Bragg” (figura 1.6.7.1), la cual será captada por un detector en cierto ángulo. La intensidad de los picos brindan información acerca de cuanta dispersión de rayos X está contribuyendo con dicha reflexión, y la posición angular de la misma nos dice acerca del espaciamiento de átomos entre las capas de la estructura cristalina.

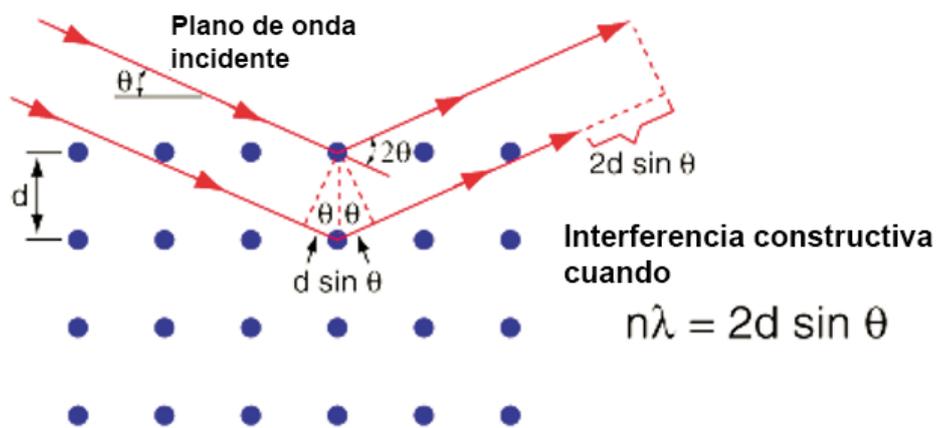


Figura 1.6.7.1. Representación esquemática de la Ley de Bragg.

El equipo con el que se lleva a cabo este análisis es conocido como difractor de rayos X, el cual consiste principalmente en tres elementos: un tubo de rayos X, un porta muestra y un detector de rayos X.

Los rayos X son generados en un tubo catódico de rayos X al calentar un filamento al pasar una corriente eléctrica de gran intensidad, comunmente de wolframio, para producir electrones, posteriormente se aceleran estos electrones aplicando un potencial de entre 10 – 60 kV hacia un blanco y luego el material es bombardeado con dichas partículas. Cuando los electrones tienen la suficiente energía para desalojar electrones de capas internas de la muestra, un espectro de rayos X es producido. El espectro se compone de varios constituyentes como los son K_{α} y K_{β} , el primero formado principalmente por $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. El primero tiene una longitud de onda ligeramente más corta y del doble de intensidad que $K_{\alpha 2}$. Se utilizan varios materiales de blanco, de los cuales el cobre es el más usado para difracción de cristales individuales y tiene una radiación CuK_{α} de 1.5418 Å. Estos rayos son dirigidos hacia la muestra, la cual rota junto al detector mientras la intensidad de los rayos X reflejados es grabada por un detector, el cual procesa la señal y

la convierte a un contador, el cual posteriormente la orienta hacia un dispositivo de salida. La figura 1.6.7.2 muestra un esquema de como funciona un difractorómetro.

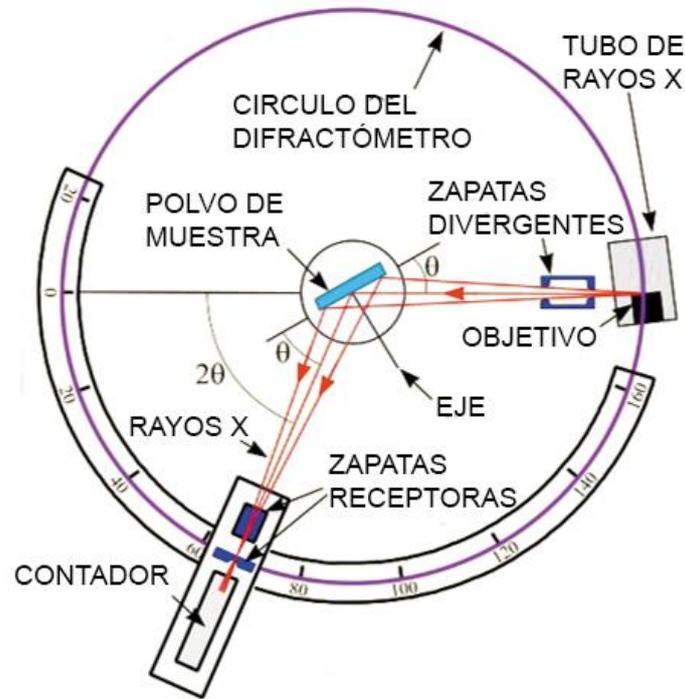


Figura 1.6.7.2. Esquema del funcionamiento de un difractorómetro de rayos X.

La muestra rota en la trayectoria de los rayos X incidentes en un ángulo θ mientras que el detector se encuentra sobre otra estructura la cual rota en un ángulo 2θ y colecta los rayos X difractados.

Para mantener el ángulo con el que rota la muestra se utiliza un goniómetro. Estos análisis se efectúan generalmente en un rango de 2θ de entre 5 y 70°.

1.6.8 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termo-analítica dinámica que permite determinar la cantidad de calor que una muestra de material absorbe o libera al ser sometida a un incremento o decremento de temperatura en un intervalo definido, o cuando se mantiene a temperatura constante. La DSC permite caracterizar completamente las transiciones de un material, como la temperatura de fusión, de transición vítrea, cambios de entalpía de fusión y cristalización, etc., así como la cristalinidad de los mismos. El análisis DSC provee datos cualitativos y cuantitativos en procesos endotérmicos y exotérmicos.

El principio de esta técnica [46] consiste en calentar o enfriar dos cápsulas puestas sobre calefactores individuales, a una velocidad de cambio de temperatura constante; una de las cápsulas contendrá la muestra que se desea analizar y la otra se mantiene vacía como referencia. Al ocurrir variaciones exotérmicas o endotérmicas en alguna de las cápsulas, el equipo compensará dichos cambios para mantener las cápsulas a la misma temperatura. Al medir esta diferencia de energía necesaria para mantener las temperaturas similares, es como se registran las mediciones de esta técnica. La figura 1.6.8.1 muestra un esquema de en qué consiste y cómo funciona un instrumento DSC.

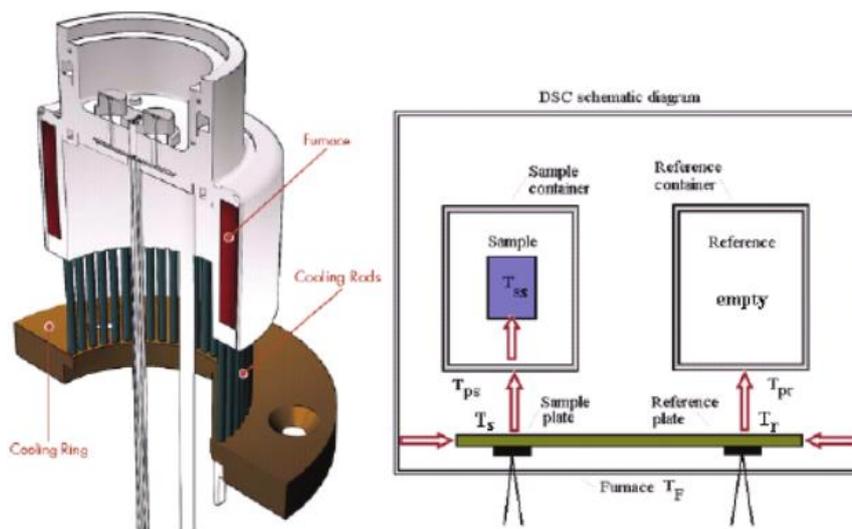


Figura 1.6.8.1. Representación esquemática de un instrumento DSC.

El resultado de un análisis DSC es una serie de curvas en un gráfico de flujo de calor vs temperatura (figura 1.6.8.2).

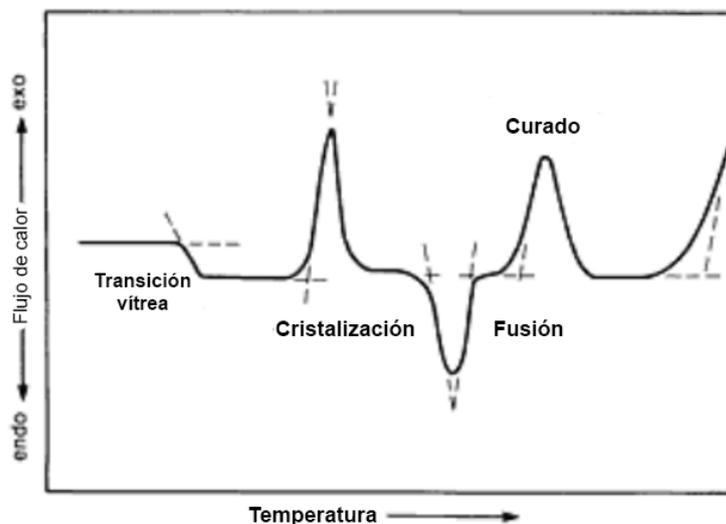


Figura 1.6.8.2. Ejemplo de un termograma de DSC idealizado, donde se aprecian la T_g , T_c , T_m y la zona de curado.

Pueden ser observados dos tipos de reacciones: endotérmicas y exotérmicas, que dependiendo de los ajustes asignados al equipo darán como resultantes picos positivos o negativos. Estos picos nos ayudan a conocer las entalpías de transición de los materiales analizados, al integrar el área bajo la curva de las mismas, mediante la ecuación:

$$\Delta H = KA \quad \text{ecuación 1.6.8.1}$$

Donde:

- ΔH = Entalpía de transición,
- A = Área bajo la curva del pico de transición,
- K = Constante calorimétrica, que varía dependiendo del instrumento.

2. Metodología

2.1 Materiales y reactivos

TriSilanol-Isobutil POSS (TSI-POSS), ($C_{28}H_{66}O_{12}Si_7$), peso molecular 791.42 g/mol, estabilidad térmica 210 °C, soluble en tetrahidrofurano (THF), cloroformo y hexano; es un compuesto en apariencia de polvo blanco, es una molécula híbrida con un silsesquioxano inorgánico en el núcleo, grupos orgánicos isobutil ligados en los vértices de la estructura en forma de caja de la molécula y tres grupos funcionales silanol activos. Puede ser usada para modificación superficial de rellenos o como aditivo en polímeros para mejorar propiedades como resistencia a la humedad o procesabilidad. Fue adquirido de la compañía Hybrid Plastics. La estructura molecular del TSI-POSS se muestra en la figura 2.1.1.

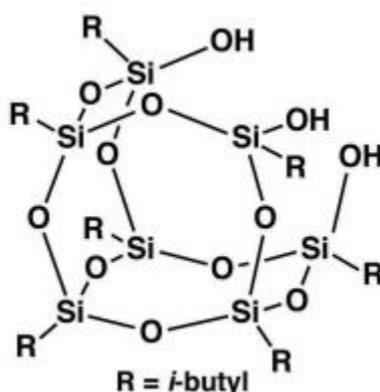


Figura 2.1.1. Estructura molecular del TriSilanol-Isobutil POSS.

Polipropileno (PP), $-(C_3H_6)_n$ es un polímero termoplástico semicristalino, obtenido a partir de la polimerización del propileno; punto de fusión 173 °C, temperatura de degradación 287 °C, CAS: 9003-07-0 (atactico), 25085-53-4 (isotáctico), 26063-22-9 (sindiotáctico). Se utilizó una resina Profax 6331 de la empresa Indelpro S.A. de C.V., cuyas especificaciones del fabricante se muestra en la tabla 2.1.1. Está diseñado para usos generales y aplicaciones de fibra y para ser procesado en máquinas de extrusión e inyección de tornillo.

Como solvente para el TSI-POSS se utilizó hexano (C_6H_{14}) de la marca Fermont, el cual es un líquido incoloro de olor característico y volátil, es insoluble en agua y soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos y muy soluble en alcohol, es tóxico (grado 1),

peso molecular 86.1 g/gmol, punto de fusión -95 °C, punto de ebullición 68.7 °C, no. CASS: 110-54-5.

Tabla 2.1.1. Propiedades físicas del polipropileno Profax 6331

Propiedades físicas típicas	Valor típico	Método ASTM
Índice de fluidez (MFR), dg/min	12	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, N/mm ² (psi)	34 (5,000)	D638
Resistencia al impacto Izod con muesca a 23°C, J/m (ft-lb/in)	25 (0.5)	D256A
Alargamiento en el punto de cedencia, %	11	D638
Módulo de flexión, N/mm ² (psi)	1,600 (240,000)	D790B
Densidad, g/cm ³	0.9	D792A
Dureza Rockwell, escala R	100	D785A
Temperatura de deflexión a 0.46 N/mm ² (66 psi), °C (°F)	92 (198)	D648
Absorción de agua después de 24 horas, %	0.02	D570

La fibra de vidrio utilizada fue una Cratec 497A-14c de la compañía Owens Corning, la cual es fibra corta de 4 mm de longitud y 14 µm de diámetro. Está diseñada para ser usada como refuerzo en polímeros termoplásticos de alta temperatura.

2.2 Modificación de la superficie de la fibra de vidrio

La modificación superficial de la fibra de vidrio se llevó a cabo por un método empleado en estudios previos [8, 10, 11].

Se prepararon muestras de diferentes concentraciones de TSI-POSS dispersadas en 50 g de fibra de vidrio (0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 10%). El proceso comenzó añadiendo una cantidad determinada de TSI-POSS (según la muestra) en 400 ml de hexano a temperatura ambiente, se agitó manualmente hasta que el TSI-POSS se disolvió por completo para luego añadirse los 50 g de fibra de vidrio. Cada muestra se dejó en reposo por un día para posteriormente pasar a agitación con un agitador mecánico de varilla Heidolph RZR-2021 a 230-250 rpm con un agitador compuesto ancla/paleta, a temperatura ambiente por un lapso de 2.5 horas. Luego de ser retirado el agitador, la mezcla se dejó secando en un

crystalizador a temperatura ambiente por un día, para que el hexano se volatilizara por completo. Este proceso fue repetido en cada una de las muestras, la figura 2.2.1 a) muestra el reactor utilizado mientras se llevaba a cabo la agitación, en b) se muestra la fibra de vidrio modificada, en la que se aprecian cambios en su forma física.



Figura 2.2.1. izquierda) Reactor de vidrio utilizado durante la modificación superficial de la fibra de vidrio; b) fibra de vidrio después del tratamiento con TSI-POSS.

2.3 Diseño de experimentos

Para llevar a cabo el estudio del impacto de la concentración del TSI-POSS en las propiedades físicas de la fibra de vidrio y de esta última como relleno en la matriz polimérica, se elaboraron muestras con diferentes concentraciones de ambos compuestos, como se aprecia en la tabla 2.3.1.

Tabla 2.3.1 Nomenclatura y descripción de los compuestos elaborados.

	Muestra	Concentración % POSS	Descripción
Fibra de vidrio	GFPOSS-B	-	50 g de fibra de vidrio sin modificar
TSI-POSS en fibra de vidrio	GFPOSS-0.1	0.1	50 g de fibra + 0.05 g de TSI-POSS
TSI-POSS en fibra de vidrio	GFPOSS-0.5	0.5	50 g de fibra + 0.1 g de TSI-POSS
TSI-POSS en fibra de vidrio	GFPOSS-1	1.0	50 g de fibra + 0.5 g de TSI-POSS
TSI-POSS en fibra de vidrio	GFPOSS-2	2.0	50 g de fibra + 1.0 g de TSI-POSS
TSI-POSS en fibra de vidrio	GFPOSS-3	3.0	50 g de fibra + 1.5 g de TSI-POSS
TSI-POSS en fibra de vidrio	GFPOSS-4	4.0	50 g de fibra + 2.0 g de TSI-POSS
TSI-POSS en fibra de vidrio	GFPOSS-10	10.0	50 g de fibra + 5.0 g de TSI-POSS

		% Fibra de vidrio	
Polipropileno	PP-B	-	-
Fibra de vidrio en PP	PPGF-B	-	
Fibra de vidrio mod. en PP	PPGF-0.1	5.0	380 g PP + 20 g Fibra de vidrio extruidos en doble husillo.
Fibra de vidrio mod. en PP	PPGF-0.5	5.0	PP + Fibra de vidrio extruidos
Fibra de vidrio mod. en PP	PPGF-1	5.0	PP + Fibra de vidrio extruidos
Fibra de vidrio mod. en PP	PPGF-2	5.0	PP + Fibra de vidrio extruidos
Fibra de vidrio mod. en PP	PPGF-3	5.0	PP + Fibra de vidrio extruidos
Fibra de vidrio mod. en PP	PPGF-4	5.0	PP + Fibra de vidrio extruidos
Fibra de vidrio mod. en PP	PPGF-10	5.0	PP + Fibra de vidrio extruidos

2.4 Procesamiento del material compuesto

2.4.1 Extrusor de doble husillo

El primer paso para la elaboración de las muestras del material compuesto, fue un mezclado en una bolsa plástica, donde se agitó manualmente hasta que las partículas de fibra de vidrio se dispersaran de manera uniforme entre los gránulos de PP. Una vez realizado lo anterior, se procedió a extruir los materiales en un extrusor de doble husillo.

El equipo utilizado para llevar a cabo el procesamiento del material, fue un extrusor Thermo Scientific TSE 24-MC, con las siguientes características:

- Cabezal: Marca Killian adaptado
- Granulador: Marca Thermo
- Baño de enfriamiento: Marca Thermo
- Alimentador: Marca Brabender Tech
- Anillo de alimentación: Único
- Dado: 1 filamento.
- Longitud del husillo: 960mm.
- Diámetro del husillo: 24 mm.
- Relación: 40:1 L/D

Para el procesamiento del material, se configuraron los husillos de acuerdo al perfil C1 Termolita 2014, que aparece en la figura 2.4.1.1.

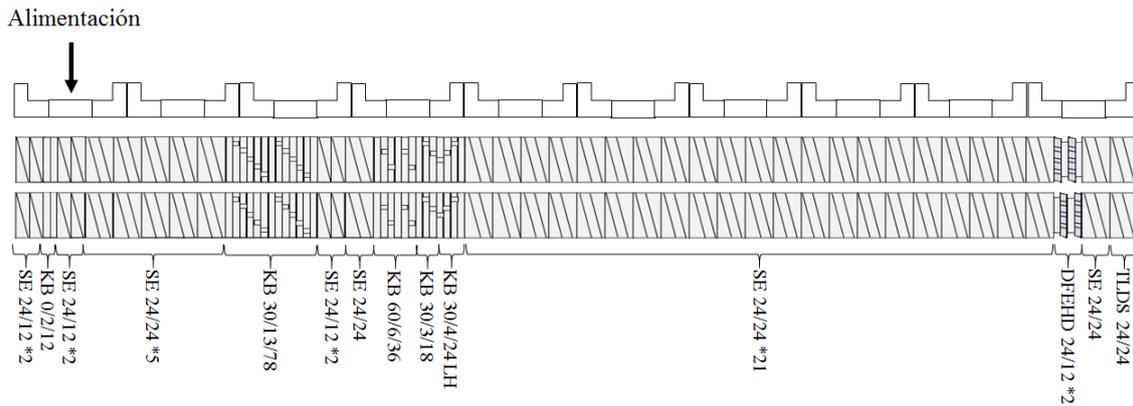


Figura 2.4.1.1. Configuración del perfil de los husillos “C1 Termolita 2014”

Donde SE, se refiere a los elementos de convección del extrusor, KB a los elementos de mezclado y DFEHD a discos de engrane.

Una vez configurado el equipo, se procedió a preparar el material que se utilizaría. Primero se procesaron entre 300 y 400 g de PP para purgar el extrusor y limpiar los husillos de posibles remanentes de material ajeno. Se decidió preparar muestras de 400 g, con 5% de relleno en cada una, por lo que para cada muestra se pesaron 380 g de PP y 20 g de fibra de vidrio con diferente concentración de TSI-POSS dispersado.

El equipo fue programado para operar a una velocidad de 100 rpm, con un perfil de temperatura plano de 200 °C en las 10 zonas de calentamiento con las que cuenta el barril del extrusor. La alimentación fue de 1% y se alcanzaron temperaturas de entre 212 y 228 °C, en presiones en el rango de 30 a 35 bar.

Debido a la dificultad que presentó la fibra de vidrio para ser alimentada a través de la garganta del extrusor, se decidió procesar las muestras dos veces cada una, es decir, una vez obtenidos los gránulos del material compuesto, se alimentaron de nuevo al extrusor, esto con la finalidad de obtener la mayor dispersión posible de la fibra de vidrio en el PP, sin llegar a degradar el polímero. El sistema de enfriamiento fue a base de agua, y fueron secados con aire antes de ser cortados y granulados, figura 2.4.1.2.



Figura 2.4.1.2 Sistema de enfriamiento, secado y granulado del material compuesto.

2.5 Caracterización

2.5.1 Elaboración de películas

Para llevar a cabo análisis IR, microscopía óptica de luz polarizada y refracción de rayos X se elaboraron películas de las diferentes muestras obtenidas.

Se utilizó una prensa hidráulica de laboratorio Dake 44-225. El procedimiento empleado para la elaboración de dichas películas consistió en calentar las resistencias de la prensa a 250 °C, en un primer paso se ajustó la prensa a 0 ton durante 5 minutos, para que se llevara a cabo la fusión del material; posteriormente se presionó a 5 ton durante 1 minuto, para que el acomodo de las cadenas moleculares del material; 1 minuto a 0 ton para el relajamiento y reacomodo en espacios libres de las macromoléculas y 1 minuto a una presión de 6 ton para forzar a las macromoléculas a ocupar espacios libres faltantes. Posteriormente se llevó cada muestra a una prensa en frío y se presionó a una presión no especificada, esto con la finalidad de enfriar el material y no se formaran burbujas de aire. La figura 2.5.1.1 muestra la prensa hidráulica utilizada.



Figura 2.5.1.1. Prensa hidráulica de laboratorio Dake 44-225.

2.5.2 Elaboración de probetas

Se elaboraron probetas para los análisis DMA, pruebas de impacto, ángulo de contacto y pruebas de tensión y elongación, mostradas en la figura 2.5.2.1, según las normas correspondientes.



Figura 2.5.2.1 izquierda) Probetas obtenidas mediante extrusión por inyección para pruebas de impacto y tensiles (dogbone); derecha) placas utilizadas para análisis DMA.

Para dicho proceso se utilizó una inyectora Trubor Co. modelo 20JH-RS-1, que se muestra en la figura 2.5.2.2. La configuración de las dos zonas de calentamiento del barril del equipo fue de 235 y 240 °C, el procedimiento que se llevó a cabo es el típico para este tipo de proceso: carga del material en el barril, inyección del polímero en las placas metálicas con las formas deseadas, enfriado del material y obtención de las probetas.



Figura 2.5.2.2 Inyectora de polímeros Trubor 20JH-RS-1.

Se obtuvieron entre 8 y 12 probetas de dos tipos por cada una de las muestras del material compuesto, el primer tipo es el correspondiente para pruebas tensiles, denominadas “hueso de perro”, con medidas de acuerdo a la norma ASTM D638; el segundo tipo fueron en forma de placas con medidas de 125 x 12.7 x 3.2 mm, las cuales fueron recortadas a 64 x 12.7 x 3.2 mm, medida correspondiente a la norma ISO-180 para pruebas de impacto Izod con muesca; y a 45 x 12.7 x 3.2 mm para análisis DMA. Para la medición del ángulo de contacto se utilizaron las placas originales, ya que aseguraba una superficie lisa y plana.

2.5.3 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier

Los análisis de espectroscopia de infrarrojo fueron llevados a cabo en un Perkin Elmer Spectrum One, con ATR punta de seleniuro de zinc (ZnSe), mostrado en la figura 2.5.3.1.



Figura 2.5.3.1. Módulo FT-IR Perkin Elmer Spectrum One con ATR punta de ZnSe.

Se analizaron tanto muestras de fibras de vidrio originales y post tratamiento, así como películas de las muestras del material compuesto. Se ajustó el equipo para un total de 12 escaneos por cada muestra y la resolución fue de 4 cm^{-1} .

2.5.4 Análisis mecánico dinámico

Los análisis mecánicos dinámicos fueron efectuados mediante un DMA Q800 de la marca TA Instruments (figura 2.5.7.1) con módulo de multi-frecuencia a 1 Hz y usando una mordaza dual cantiléver. El equipo se configuró para mantener una velocidad de calentamiento de 5 °C/min , entre 40 y 150 °C . Las muestras usadas tenían una geometría rectangular de 40mm de largo, 12.7 mm de ancho y 3.2 mm de espesor.



Figura 2.5.4.1. Equipo para análisis mecánicos dinámicos marca TA Instruments modelo Q800.

2.5.5 Ensayo de tensión

Las pruebas de tensión fueron llevadas a cabo utilizando una máquina Instron Modelo 5969 Materials Testing System (figura 2.5.6.1), con capacidad para 50 KN y se usó el software Blue Hill para la manipulación del equipo y recolección de datos. Se utilizaron probetas con forma de hueso de perro estandarizadas mediante la norma ISO 527, tipo 5-A. Las condiciones de operación fueron de 30 mm/min a una temperatura de 30 °C y se efectuaron tres pruebas por cada muestra de material.



Figura 2.5.5.1. Máquina para ensayos tensiles Instron 5969.

2.5.6 Pruebas de impacto Izod

Las pruebas de impacto se llevaron a cabo en un equipo para pruebas de impacto Izod y Charpy marca Tinius Olsen modelo IT 503, mostrado en la figura 2.5.5.1. Se utilizaron las probetas obtenidas por medio de extrusión por inyección con forma de placas de medida 64 x 12.7 x 3.2 mm, de acuerdo a la norma ISO-180 para pruebas de impacto Izod con muestras con muesca. Para grabar la muesca en cada una de las muestras se utilizó una máquina muescadora Tinius Olsen 899. Se realizaron 5 ensayos por cada muestra y se obtuvo un promedio de cada una.

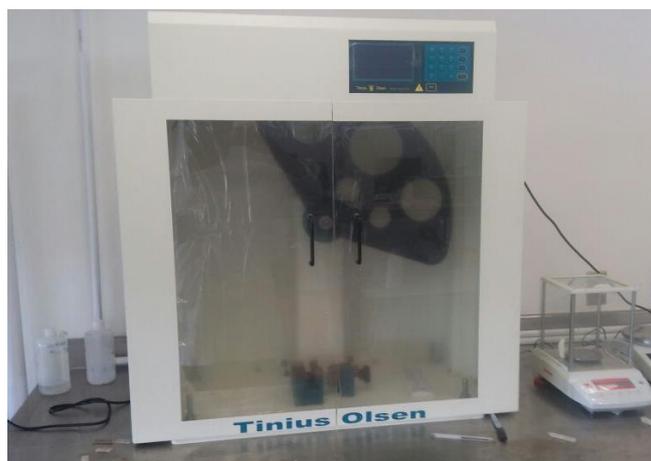


Figura 2.5.6.1. Máquina para ensayos Izod y Charpy marca Tinius Olsen, modelo IT 503.

2.5.7 Difracción de rayos X

Los análisis se llevaron a cabo en un difractómetro de rayos X PANalytical Empyrean (figura 2.5.9.1). Se utilizaron las probetas utilizadas en las pruebas mecánicas, el intervalo fue de 2.99 a 55° en 2 θ . El tubo de rayos X fue de cobre (CuK α con $\lambda=0.154$ nm) con un generador de voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA. Se realizaron 3 análisis por muestra y se calculó un promedio de las intensidades registradas para graficarlas posteriormente.

Los datos fueron procesados y analizados utilizando el software OriginPro.



Figura 2.5.7.1. Difractómetro de rayos X PANalytical Empyrean.

2.5.8 Medición del ángulo de contacto

Para el análisis del ángulo de humectancia del material, se utilizó un goniómetro Biolin Scientific Attension Theta lite (figura 2.5.4.1), controlado por el software Attension One. Se utilizaron las probetas en forma de placa obtenidas mediante extrusión por inyección y agua destilada como líquido para crear las gotas en la superficie del material a temperatura ambiente.

Se llevaron a cabo cinco análisis por cada muestra, los cuales fueron registrados por el software del equipo y posteriormente se calcularon los promedios, tanto de los ángulos de contacto izquierdo y derecho de la gota, así como del volumen de la misma.



Figura 2.5.8.1. Goniómetro marca Biolin Scientific, modelo Attension Theta lite.

2.5.9 Calorimetría diferencial de barrido

Para los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó un equipo Perkin Elmer modelo DSC 8000 (figura 2.5.8.1). Se usó nitrógeno como gas de ambiente y las muestras tuvieron pesos de entre 10 y 13 mg. El estudio fue llevado a cabo siguiendo la siguiente configuración: el primer calentamiento fue desde los 40 °C y se mantuvo estable a esa temperatura durante un minuto, posteriormente se llevó a una rampa de calentamiento de 45 a 200 °C a una velocidad de 20 °C/min; alcanzados los 200 °C, se enfrió de nuevo a 45 °C a la misma velocidad de calentamiento (20 °C/min) y se mantuvo a esa temperatura por 5 minutos. Para el segundo calentamiento, la muestra se calentó de nuevo de 45 a 200 °C, pero la velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min. Alcanzada la temperatura indicada, se mantuvo estable durante 3 minutos. Las muestras fueron pesadas en un rango entre 8.3 y 11 mg.

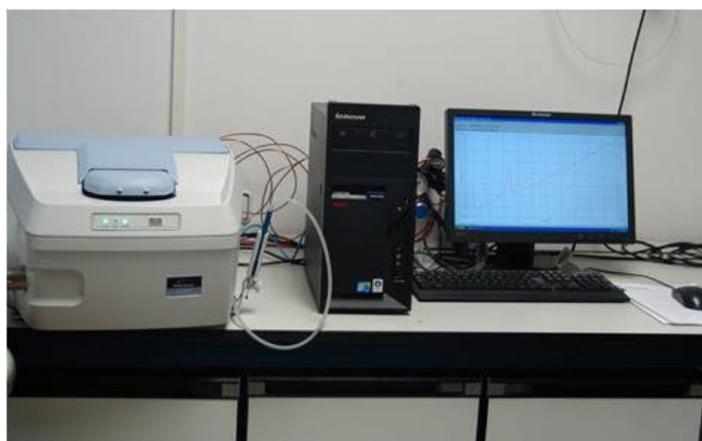


Figura 2.5.9.1. DSC 8000 marca Perkin Elmer.

3. Resultados y discusión

3.1 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier

Se llevaron a cabo análisis de FTIR en las muestras de fibra de vidrio tanto modificada como sin tratamiento, para corroborar que existían grupos funcionales propios del TSI-POSS presentes en la fibra, lo cual sería indicativo de que efectivamente existió una adhesión del TSI-POSS en la superficie de la fibra de vidrio.

La figura 3.1.1 exhibe los espectros IR de las muestras de fibra de vidrio tratadas con 0.1 y 4% de TSI-POSS, además de la muestra de fibra sin modificación superficial; la figura 3.1.2 presenta los espectros de las muestras de fibra de vidrio con concentraciones de TSI-POSS de 0.5, 1, 2 y 3%.

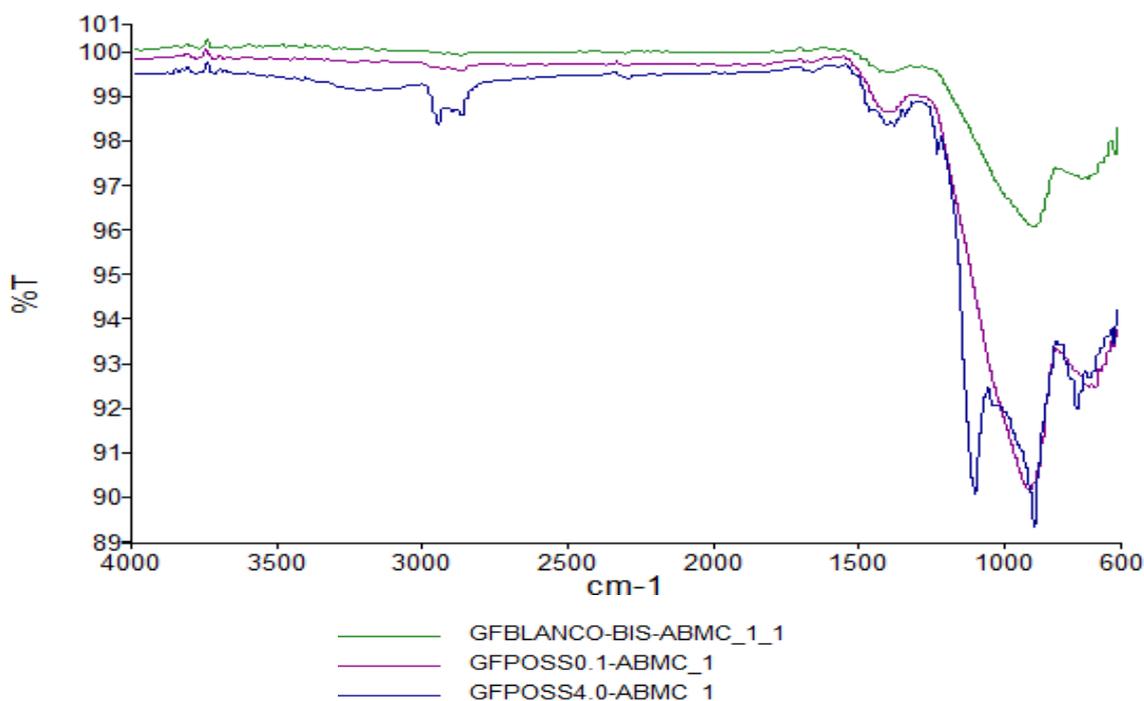


Figura 3.1.1. Espectros IR de las muestras GF-B, GFPOSS-0.1 y GFPOSS-4.

En las muestras que fueron tratadas con TSI-POSS, se observan dos picos en la región entre 2950 y 2850 cm^{-1} (2925 y 2862 cm^{-1}), que se acentúan conforme la concentración de TSI-POSS aumenta en cada muestra. Dichos picos son típicos de estiramientos C-H, relacionados directamente con los constituyentes isobutil ($(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2$ -) presentes en el TSI-POSS, los cuales no se encuentran originalmente en la muestra de fibra de vidrio sin modificación alguna. Así mismo, en la región entre 1468 y 1370

cm^{-1} aparece una banda gruesa correspondiente a la flexión/deformación de grupos funcionales CH_2 y CH_3 , ambos presentes en la cadena molecular del isobutil.

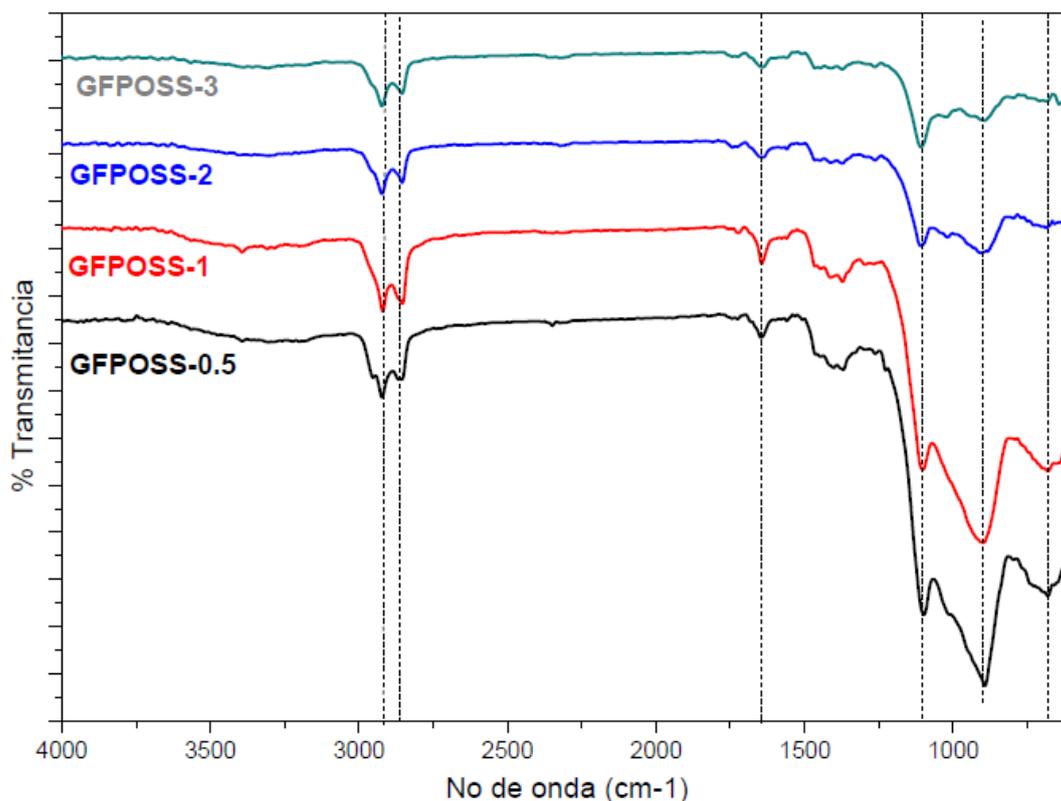


Figura 3.1.2. Espectros IR de las muestras GFPOSS-0.5, GFPOSS-1, GFPOSS-2 y GFPOSS-3.

Se observa otro pico ancho y de gran intensidad en la región de 890 cm^{-1} , la literatura indica que entre 1106 y 950 cm^{-1} los compuestos conformados por Si-OH forman picos gruesos, este tipo de señales fueron descritas anteriormente por Ukaji et al. [9] y denotan la reacción de condensación entre los grupos silanol (Si-O-Si) con los OH de la superficie de la fibra de vidrio.

Todas las señales anteriores indican que sí hubo adherencia por parte del TSI-POSS en la fibra de vidrio, además, las muestras con 0.5 y 4% fueron en las que las señales fueron más pronunciadas. En la tabla 3.1.1 se encuentran los valores puntuales de los picos más significativos encontrados en los espectros IR.

Tabla 3.1.1. Tabla de las interacciones y bandas de absorción de muestras de fibra de vidrio.

Numero de onda(cm ⁻¹)	Numero de onda(cm ⁻¹)	Interacciones
2972 (2952)	2923 Todas excepto blanco, 2862 Todas excepto blanco 2954 PPGF-0.5	C-H (estiramiento) (doble)
2989 (2936)	2995 (2945)	C-H (estiramiento) (doble)
1448	1468	-CH ₃ (flexión)
1356	1370	-CH- (flexión)
950 (810)	1106, 890	SI – OH

3.2 Análisis mecánico dinámico

La figura 3.2.1 muestra las curvas del módulo de almacenamiento (E') de las muestras de los materiales compuestos procesados con fibra de vidrio modificada con 0.1 y 10% de TSI-POSS dispersado, además de las dos muestras “blanco” que se analizaron, una de PP sin ningún relleno y otra de material compuesto con fibra sin tratamiento. En figura 3.2.2 aparecen las curvas de E' de las muestras cuyo relleno fue tratado con 0.5, 1, 2, 3 y 4% de TSI-POSS.

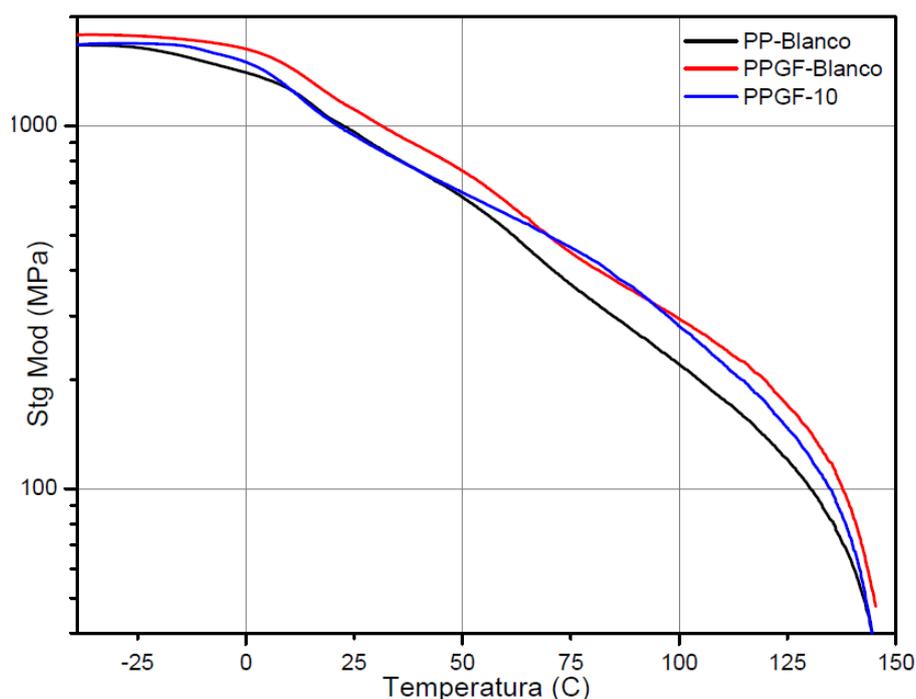


Figura 3.2.1 Módulo de almacenamiento en muestras PP-B, PPGF-B y PPGF-10.

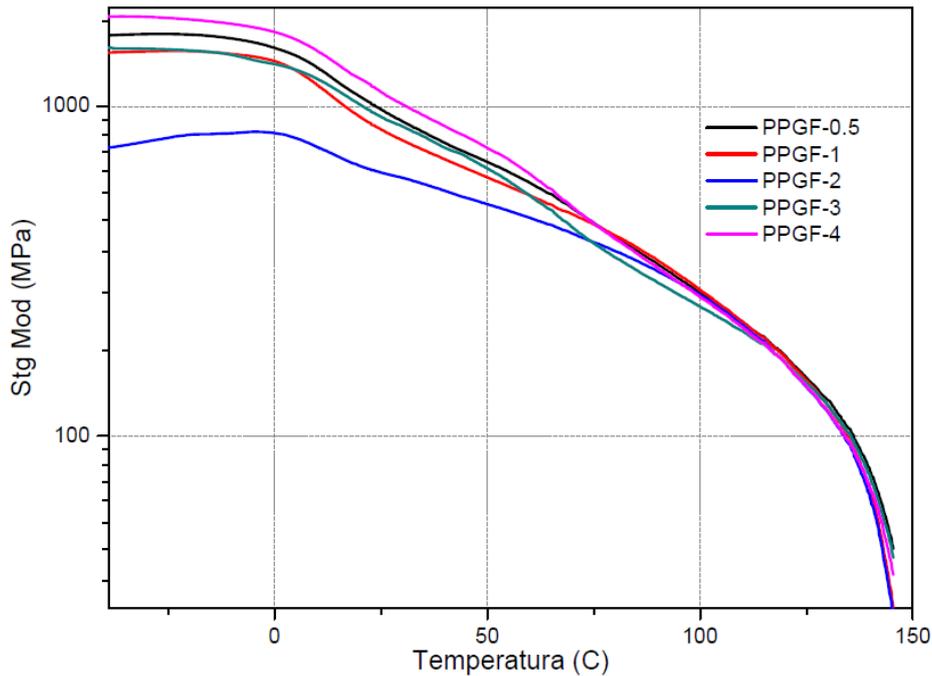


Figura 3.2.2 Módulo de almacenamiento en muestras PPGF-0.5, PPGF-, PPGF-2, PPGF-3 y PPGF-4.

En ellas, se observa que a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ el PP puro tuvo un E' de 1658.69 MPa, la muestra con fibra de vidrio sin tratamiento aumentó su módulo de almacenamiento en apenas un 7.02%, mientras que la muestra con la máxima concentración de TSI-POSS dispersado retomó casi el mismo valor que el PP, con 1659 MPa. La muestra que registró un mayor E' a esa temperatura fue la que fue tratada con 4%, la cual aumentó en un 11.62% su módulo de almacenamiento, registrando 1876.83 MPa.

La muestra PPGF-2 (tratada con un 2%) presentó un decremento en el módulo de almacenamiento de un 57.9% con respecto a la muestra de material compuesto sin modificación superficial (PPGF-B), registrando 750.97 MPa.

En las gráficas, se aprecia que el PP comienza con una caída en el módulo de almacenamiento a $-29.65\text{ }^{\circ}\text{C}$ y otra entre los 11 y los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; ambas relacionadas con transiciones de segundo y primer orden. La primera caída no figura en las curvas de las muestras de material compuesto, excepto en las muestras con 3 y 10% de TSI-POSS, este cambio presumiblemente se trata de una transición beta (T_{β}) y se deben a movimientos de grupos funcionales localizados o cadenas secundarias de las moléculas, debido a que el volumen libre dentro de la estructura molecular del material se incrementa al expandirse con la temperatura. La T_{β} según varios autores [23] está relacionada con las propiedades mecánicas de los materiales, ya que corresponde a la relajación de moléculas en la sección amorfa del polímero [Amash, 1997]. La segunda caída en las curvas de E'

se debe a una transición de primer grado o transición α , también denominada T_α o T_g o transición vítrea. Esta se debe a grandes movimientos laminares en la cadena principal del polímero en su fase amorfa [Hassan, 2011].

En las figuras anteriores se aprecia como un hombro un poco más pronunciado que el de la T_β , en donde el PP presentó una T_g de 6.76 °C. La muestra blanco de material compuesto bajó su temperatura de transición vítrea hasta los 2.49 °C y conforme la concentración de TSI-POSS aumentó, la T_g se incrementó ligeramente, a excepción de la muestra tratada con 2%, la cual presentó la T_g más baja con 2.15 °C. La T_g más alta correspondió a la muestra PPGF-3, la cual fue de 6.85 °C. La mayoría de autores y literatura toman como un dato más preciso para medir la T_g al valor máximo en el pico más pronunciado de la $\tan \delta$, llamado $\tan \delta$ máxima o factor de amortiguamiento (damping), cuyas gráficas son mostradas más adelante. Los resultados de los análisis de módulo de almacenamiento fueron tabulados en la tabla 3.2.1

Las figuras 3.2.3 y 3.2.4 muestran las curvas del módulo de pérdida (E'') registrado por las muestras del material compuesto.

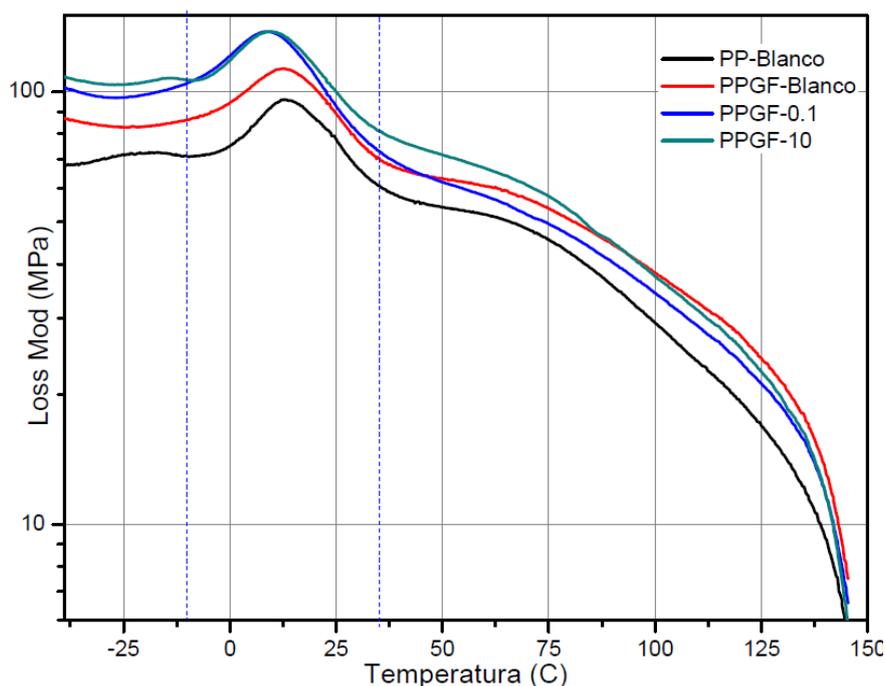


Figura 3.2.3 Módulo de pérdida de muestras PP, PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-10.

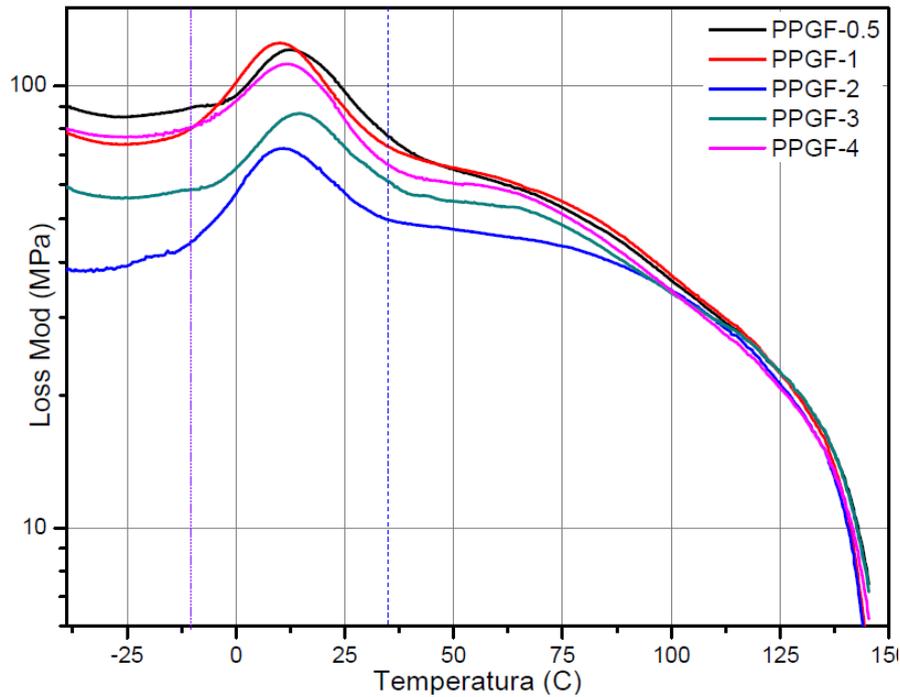


Figura 3.2.4 Módulo de pérdida de muestras PPGF-0.5, PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3 y PPGF-4.

El módulo de pérdida se define como la capacidad que tiene un material para disipar energía cuando un esfuerzo por deformación es aplicado, sea esto en forma de calor o reacomodando su estructura molecular. Está directamente vinculado con sus capacidades viscoelásticas, ya que a menor E'' , menor será la viscosidad del material y viceversa [30].

Los análisis arrojaron curvas donde se aprecia un pico ancho que va desde los -10 °C hasta 30 °C, la cual indica la transición entre el estado vítreo y la fase de caucho del polímero. La muestra de PP virgen presentó un E'' de 95 MPa, a una temperatura $T_{\alpha}^{E''}$ de 13.28 °C, en dicha temperatura ocurre la máxima disipación de calor por unidad de deformación. La muestra blanco de material compuesto (PPGF-B) presentó valores de E'' y $T_{\alpha}^{E''}$ de 113.76 MPa y 13.1 °C, respectivamente. El módulo de pérdida más bajo fue observado en la muestra PPGF-2, cuyo valor decreció un 36.14% con respecto a la muestra PPGF-B, mostrando un E'' de 72.64 MPa con una temperatura correspondiente de 10.55 °C. Por encima de la región de la transición de fase, el E'' decrece de manera súbita, lo cual indica una reducción considerable en la viscosidad del material. En general, no se observó una tendencia clara en cuanto al módulo de pérdida y la concentración de TSI-POSS, aunque el valor máximo de E'' sí correspondió a la muestra con mayor

concentración de dicho compuesto (PPGF-10), que presentó 137.93 MPa a 10.26 °C. todos los valores fueron tabulados en la tabla 3.2.1.

Hassan y cols. en 2011, estudiaron las propiedades mecánicas de materiales compuestos de fibra de vidrio con polipropileno compatibilizados con anhídrido maleico; concluyeron que al utilizar un compatibilizante como el anhídrido maleico, la $T_{\alpha}^{E''}$ aumentaba, debido a que el movimiento de las cadenas moleculares amorfas del polímero se veían más restringidas en la interface matriz-fibra por la adhesión incrementada. Esto no ocurrió con el TSI-POSS, por lo que se descarta que ayude a la compatibilización entre el PP y la fibra de vidrio.

Tabla 3.2.1. Valores del módulo de almacenamiento y módulo de pérdida de las diferentes muestras a diferentes temperaturas.

Muestra	Módulo de almacenamiento E'		Módulo de pérdida E''	
	a 40 °C (MPa)	a 0 °C (MPa)	máx. (MPa)	T $_{\alpha}^{E''}$ (°C)
PP-B	1658.69	1404	95	13.25
PPGF-B	1784	1638	113.76	13.10
PPGF-0.1	1589.28	1460	137.44	8.70
PPGF-0.5	1638.67	1517	121.16	13.07
PPGF-1	1460.57	1375	125.04	9.62
PPGF-2	750.97	828	72.64	10.55
PPGF-3	1504.45	1341	86.83	14.47
PPGF-4	1876.83	1680	112.54	11.79
PPGF-10	1659	1489	137.93	10.26

Las figuras 3.2.5 y 3.2.6 muestran las curvas tan δ obtenidas. Mediante este análisis es más claro determinar la T $_g$ del material, por lo que dicho dato será recabado de estas gráficas.

La muestra de PP virgen registró una T $_g$ de 17.73 °C con una tan δ máxima de 0.0833. La muestra PPGF-B prácticamente no cambió su temperatura de transición vítrea, pues registró 17.89 °C, con una tan δ bastante similar de 0.0847. Las muestras con 0.1 y 10% de TSI-POSS mostraron un decremento en sus T $_g$, la primera con 14.59 °C y la segunda 15.52 °C, pero ambas aumentaron su tan δ . Los resultados de este análisis también fueron incluidos en la tabla 3.2.2.

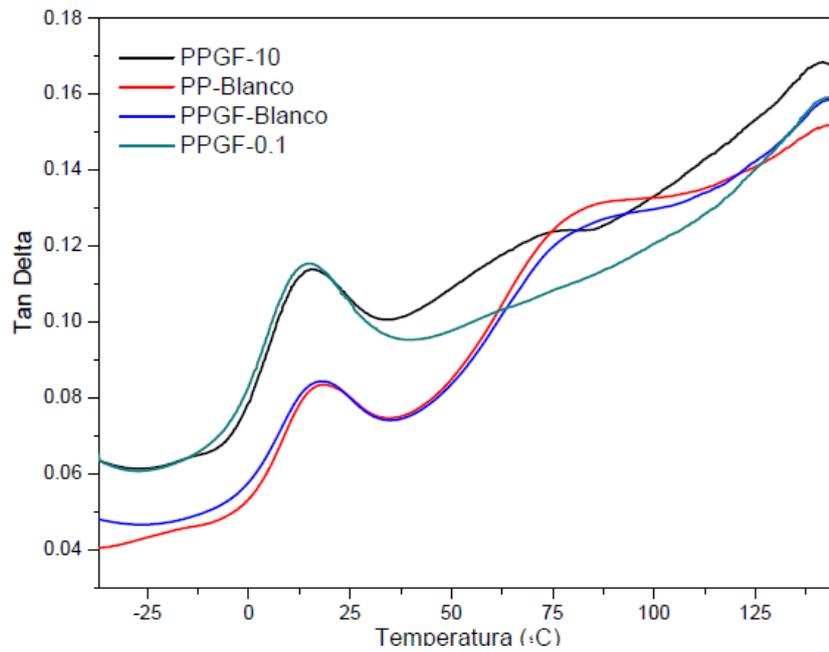


Figura 3.2.5 Factor de pérdida o tan δ de las muestras PP-B, PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-10 a 1 Hz de -40 hasta 150 °C

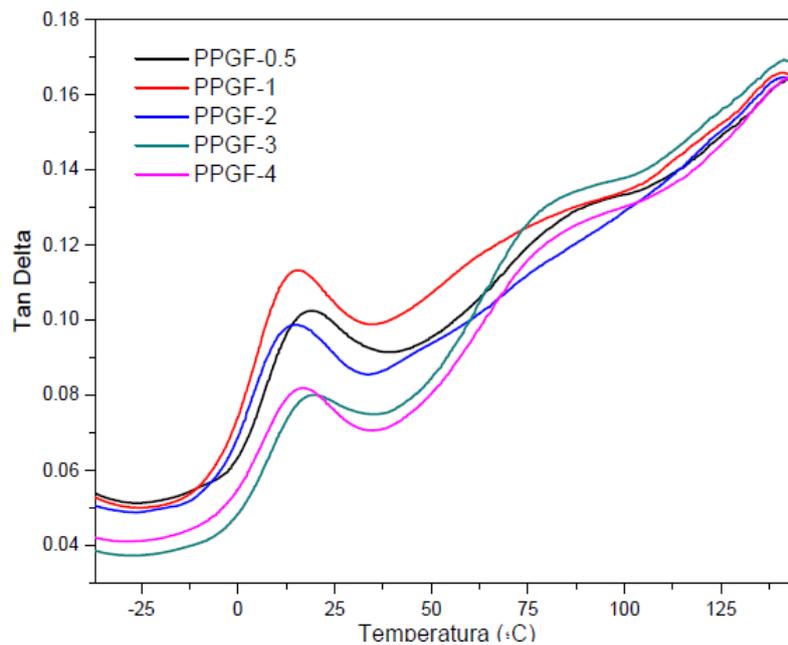


Figura 3.2.6 Factor de pérdida o tan δ de las muestras PPGF-0.5, PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3 y PPGF-4 a 1 Hz de -40 hasta 150 °C

La Tg más elevada fue registrada por la muestra PPGF-3, a 19.31 °C, es decir, se incrementó en un 7.3% con respecto a la Tg de la muestra PPGF-B. La temperatura de transición vítrea más baja le pertenece a la muestra PPGF-0.1, con 14.59 °C. En general, la tan δ aumentó con la incorporación del TSI-POSS, lo que indica una mayor movilidad en las cadenas moleculares del polímero [Mofokeng, 2012] aunque no se observó un

comportamiento directamente proporcional ligado a la concentración del mismo, lo anterior indica que, contrario a lo que se esperaba, la adhesión entre la matriz y la fibra disminuyó al implementar el TSI-POSS, ya que la $\tan \delta$ disminuye conforme la adhesión en la interface es mejorada.

Entre la T_g y la temperatura de fusión (T_m) se encuentran las transiciones T_{α}^* , la cual se muestra como un segundo pico de menor intensidad que el de la T_g y señala la temperatura en la cual se llevan a cabo deslizamientos cristal-cristal en polímeros semicristalinos, esta transición ayuda a extender el rango operativo del material y es especialmente benéfico cuando los polímeros se procesan en forma de fibras [24]. Dichos resultados están incluidos en la tabla 3.2.2.

Tabla 3.2.2. Valores de $\tan \delta$ máximos, T_g y T_{α}^* .

Muestra	Tan δ máx	Tan δ		
		Tg en Tan δ máx (°C)	T_{α}^* (°C)	Tan δ en T_{α}^*
PP-B	0.0833	17.73	83.26	0.1302
PPGF-B	0.0847	17.89	85.95	0.1266
PPGF-0.1	0.1165	14.59	-	-
PPGF-0.5	0.1026	18.66	89.20	0.1301
PPGF-1	0.1135	18.82	78.89	0.1268
PPGF-2	0.0988	14.36	-	-
PPGF-3	0.0802	19.31	86.05	0.1339
PPGF-4	0.0820	16.55	84.64	0.1236
PPGF-10	0.1139	15.52	71.64	0.1226

3.3 Ensayo de tensión

Las gráficas de esfuerzo (σ) – deformación (ϵ) de las pruebas de tensión son mostrados en la figura 3.3.1.

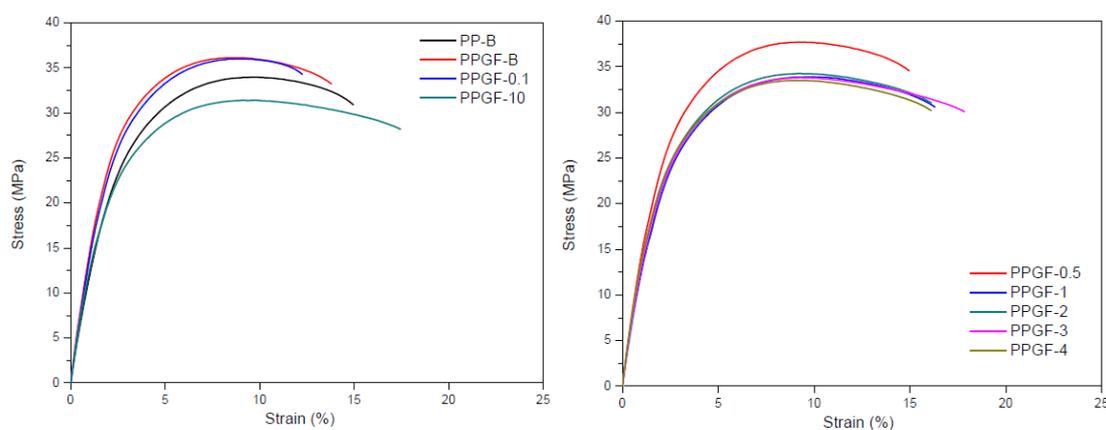


Figura 3.3.1 Diagramas esfuerzo – deformación de los ensayos de tensión en todas las muestras.

En los resultados se observa que al agregar la fibra de vidrio, la resistencia a la tracción aumentó en un 7.16%; sin embargo, en las muestras de material compuesto con las concentraciones de TSI-POSS más altas, la resistencia tensil disminuyó. La muestra con 0.5% de TSI-POSS agregó, obtuvo un esfuerzo tensil máximo superior por 1.56% con respecto a la muestra de material compuesto sin modificación y por 8.61% por encima del resultado sobre el PP puro. La figura 3.3.2 muestra un diagrama de comparación de la máxima resistencia a la tensión de cada muestra, así como el Módulo de Young registrado para cada una.

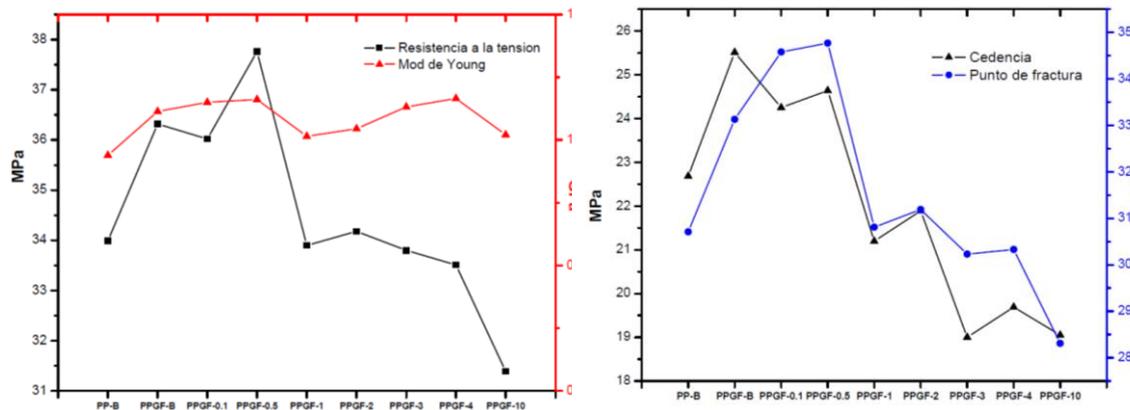


Figura 3.3.2 Izquierda) Diagrama comparativo de resultados de resistencia a la tensión y de módulo de Young de las muestras de material compuesto; derecha) Diagrama comparativo de los puntos de cedencia y fractura.

Como se mencionó anteriormente, la muestra PPGF-0.5 fue la que mostró una resistencia a la tensión mayor, al registrar 37.16 MPa en una elongación de 9.63%; las muestras con mayor concentración de TSI-POSS mostraron un decremento en esta propiedad. La muestra PPGF-10 tuvo una pérdida de 7.04% con respecto al PP puro y de 13.69% contra la muestra PPGF-B. El porcentaje de elongación se mantuvo prácticamente igual entre 8.8 y 10%.

Con respecto al módulo de Young, este aumentó en un 15.69% al agregar la fibra de vidrio, las muestras con 0.5 y 4% de silsesquioxanos fueron las que mostraron un valor superior, aumentando un 4% con respecto a la muestra de material compuesto sin tratamiento alguno. De nuevo, el material con 10% de TSI-POSS mostró una caída con respecto a las demás muestras, específicamente en un 8.36% ante la muestra de material compuesto “blanco”.

La figura 3.3.2 muestra también un esquema comparativo de los puntos de cedencia y ruptura obtenidos de los análisis tensiles. Se observa que nuevamente al añadir la fibra de vidrio el material obtuvo una mejora, al aumentar la fuerza necesaria para lograr la cedencia en un 11.08% con respecto al PP puro, sin embargo, se encontró una tendencia a decrecer al dispersar TSI-POSS, pues la muestra con mayor concentración del último mostró un decremento del 37.08% con respecto a la muestra PPGF-B. En cuanto al punto de fractura, el material PPGF-0.5 fue el que registró la mayor fuerza necesaria para llegar a dicho punto, al registrar 34.77 MPa a 14.84% de elongación, esto es un aumento de 11.67% y 4.71% con respecto al PP puro y a la muestra “blanco” de material compuesto. La muestra que requirió menor fuerza para alcanzar el punto de ruptura fue nuevamente la que contó con un 10% de concentración de TSI-POSS, al disminuir en un 14.54% en comparación con la muestra de material compuesto sin modificar. La tabla 3.3.1 recopila los valores obtenidos de las pruebas tensiles llevadas a cabo. Los resultados obtenidos difieren con otros reportados anteriormente en donde al añadir la fibra de vidrio, las propiedades físicas del material aumentaban exponencialmente [31, 33].

Tabla 3.3.1. Resultados de los ensayos de tensión.

Muestra	Punto de cedencia (MPa)	Resistencia a la Tensión (% - MPa)	Módulo de Young (GPa)	Punto de Fractura (% - MPa)
PP-B	22.68 ±2.98	9.54 – 33.965±0.208	0.9378±0.033	15.10 – 30.71±2.42
PPGF-B	25.512 ±2.78	8.79 – 36.585±1.15	1.1135±0.045	13.92 – 33.13 ±2.87
PPGF-0.1	24.25 ±2.94	8.94 – 35.995±2.27	1.1501±0.043	12.16 – 34.58 ±1.38
PPGF-0.5	24.64 ±2.72	9.63 – 37.165±0.714	1.1613±0.045	14.84 – 34.77 ±2.35
PPGF-1	21.198 ±2.24	10.26 – 34.492±0.860	1.0147±0.038	16.20 – 30.81 ±2.15
PPGF-2	21.89 ±2.7	9.96 – 34.786±0.892	1.0449±0.044	16.08 – 31.19 ±1.82
PPGF-3	19.00 ±1.83	9.33 – 35.012±1.28	1.0881±0.045	17.73 – 30.23 ±1.76
PPGF-4	19.69 ±2.58	9.38 – 33.042±1.06	1.1653±0.052	16.09 – 30.33 ±2.03
PPGF-10	16.05 ±2.22	9.84 – 31.573±1.36	1.0204±0.046	17.50 – 28.31 ±1.95

Se realizaron análisis de varianza para los resultados obtenidos de los ensayos tensiles, mostrados en el Anexo A. El ANOVA, de la resistencia a la tensión, realizado con significancia de 0.05, arrojó un valor P de 0.003, por lo que se rechaza la hipótesis nula y se demuestra que el cambio en la concentración de TSI-POSS es estadísticamente significativo sobre dicha propiedad.

3.4 Microscopia óptica

Para llevar a cabo el estudio de microscopia óptica de luz polarizada, se prepararon películas por cada muestra de material compuesto. Las imágenes en la figura 3.4.1 muestran las micrografías obtenidas.

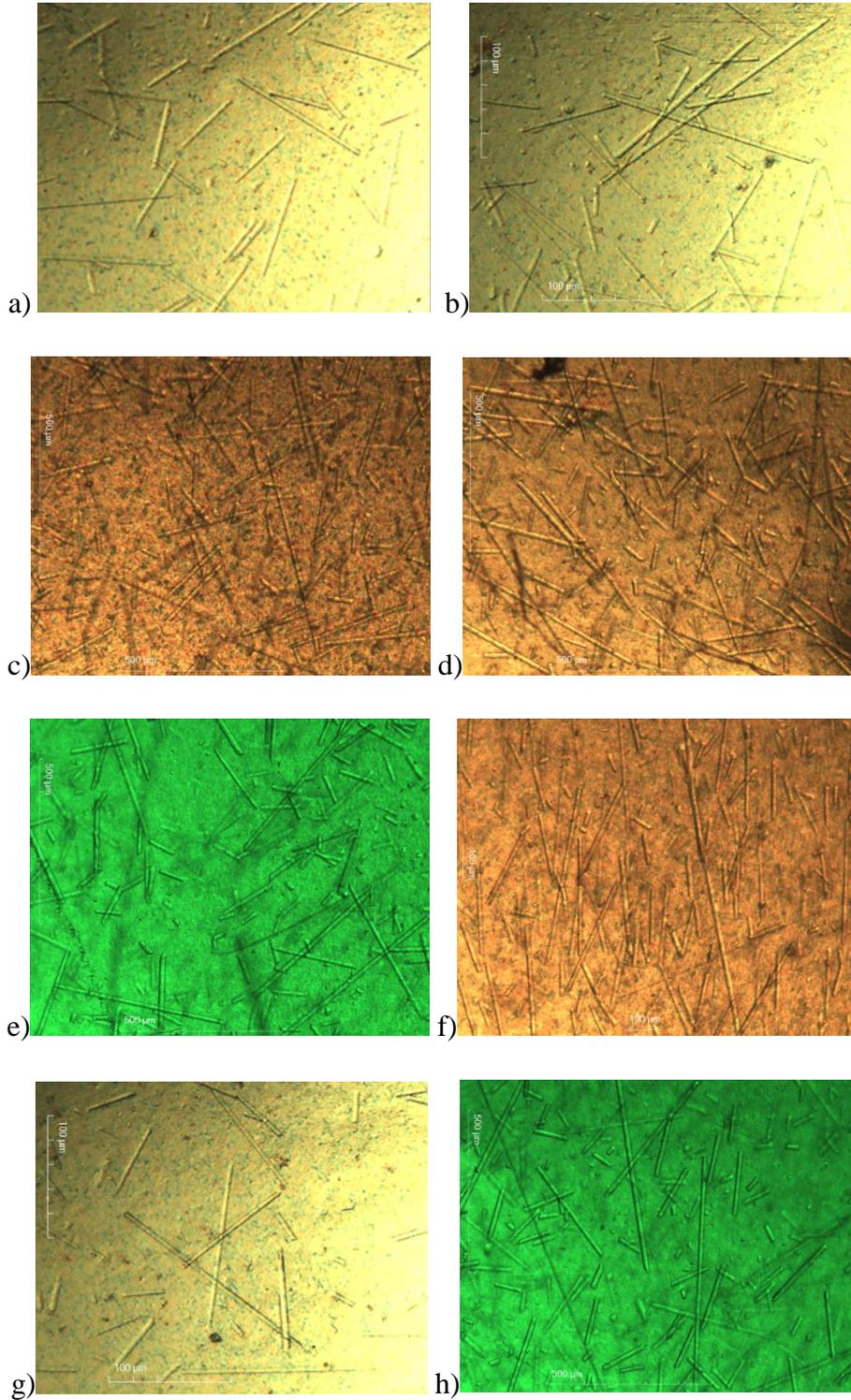


Figura 3.4.1. Micrografías ópticas de a) PPGF-B, b) PPGF-0.1, c) PPGF-0.5, d) PPGF-1, e) PPGF-2, f) PPGF-3, g) PPGF-4, h) PPGF-10.

Las fotografías fueron adquiridas gracias a una cámara digital marca Motic y las mediciones de longitud se realizaron mediante el software de dicho equipo, todas las imágenes fueron tomadas con un aumento de 5x, La tabla 3.4.1 recopila la información recabada de la medición y conteo de fibras en las películas observadas mediante el microscopio.

Tabla 3.4.1. Relación de número y tamaño de fibras analizadas.

Muestra	No. De fibras	Longitud promedio (μm)
PPGF-B	18	104.44 \pm 32.47
PPGF-0.1	31	30.69 \pm 18.62
PPGF-0.5	25	221.98 \pm 68.18
PPGF-1	40	184.43 \pm 90.11
PPGF-2	40	123.09 \pm 49.14
PPGF-3	39	206.29 \pm 86.77
PPGF-4	22	44.63 \pm 21.47
PPGF-10	35	160.86 \pm 68.09

En las imágenes se observa que en la muestra PPGF-3 se presentó una mayor cantidad de fibras, así como una orientación más uniforme, mientras que en la muestra con el 0.5% de concentración de TSI-POSS se apreciaron fibras más largas.

Los resultados sugieren que hubo una mejor distribución en la muestra PPGF-3. La muestra que presentó las fibras más largas fue la que fue tratada con 0.5% de TSI-POSS, aunque por lo general, estas redujeron considerablemente su longitud con respecto a la original, esto probablemente debido al diseño del equipo con el que fueron procesadas, además, las muestras fueron extruidas dos veces para lograr una mejor dispersión de la fibra, ya que, por las características mismas de la fibra de vidrio, no se podía lograr una alimentación uniforme en el extrusor.

Se ha comprobado que la longitud de las fibras cuando actúan como refuerzo, afecta directamente el comportamiento del material, en este estudio no se enfocó en dicha característica ni se calculará la longitud óptima de la fibra.

3.5 Ensayo Izod para pruebas de impacto

Los resultados muestran que no se tiene una relación directamente proporcional entre la concentración de TSI-POSS en la fibra de vidrio y la resistencia al impacto, ya que, aunque se ha visto en trabajos previos que la resistencia al impacto aumenta

conforme se incrementa la cantidad de relleno [21], en este estudio la concentración de fibra de vidrio en el material compuesto se mantuvo constante en un 5% con respecto a la matriz de PP. En la figura 3.5.1 se demuestran los resultados de las pruebas de impacto realizadas.

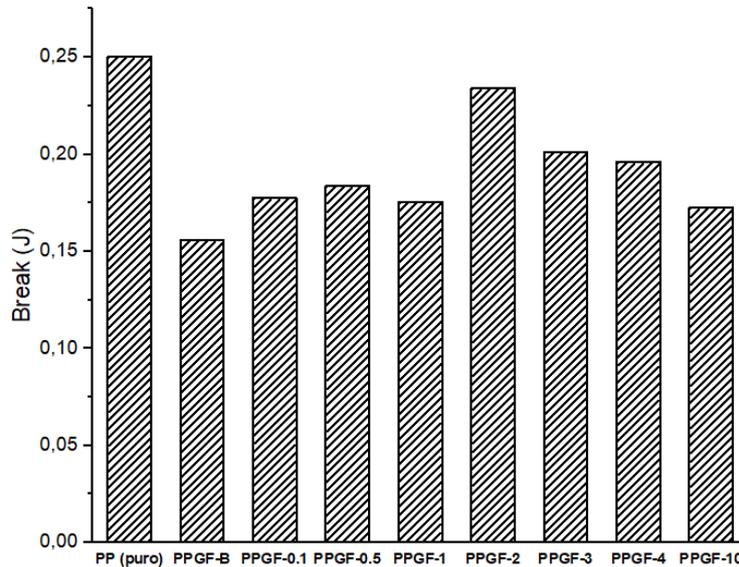


Figura 3.5.1. Histograma de resultados del ensayo Izod para pruebas de impacto.

La muestra de PP puro fue la que mostró una mayor resistencia (0.2502 J), mientras que la muestra con mayor concentración de TSI-POSS dispersado fue la que presentó la menor (0.1266 J), sin embargo, no se observó un comportamiento lineal que pueda sugerir una relación directa entre ambas variables. En la gráfica se observa que la resistencia al impacto en las muestras modificadas tiende a aumentar conforme la concentración de TSI-POSS se incrementa hasta el 2%, donde obtuvo el resultado más alto; con las concentraciones mayores, sin embargo, ocurre lo contrario, pues el material se vuelve más frágil con la concentración más alta de TSI-POSS. La tabla 3.5.1 muestra los resultados de los análisis llevados a cabo.

Tabla 3.5.1 Resultados de las pruebas de impacto.

Muestra	Resistencia al impacto (J)
PP	0.2501 ±0.012
PPGF-B	0.1558 ±0.013
PPGF-0.1	0.1774 ±0.096
PPGF-0.5	0.1838 ±0.026
PPGF-1.0	0.1755 ±0.028
PPGF-2.0	0.2338 ±0.017
PPGF-3.0	0.2013 ±0.093
PPGF-4.0	0.1960 ±0.02
PPGF-10	0.1724 ±0.084

3.6 Difracción de rayos X

Se obtuvieron difractogramas por cada muestra y se utilizó el software OriginPro para graficar y calcular el valor de FWHM (anchura a media altura) de los mismos.

Las figuras 3.6.1 y 3.6.2 muestran los difractogramas obtenidos de las muestras analizadas.

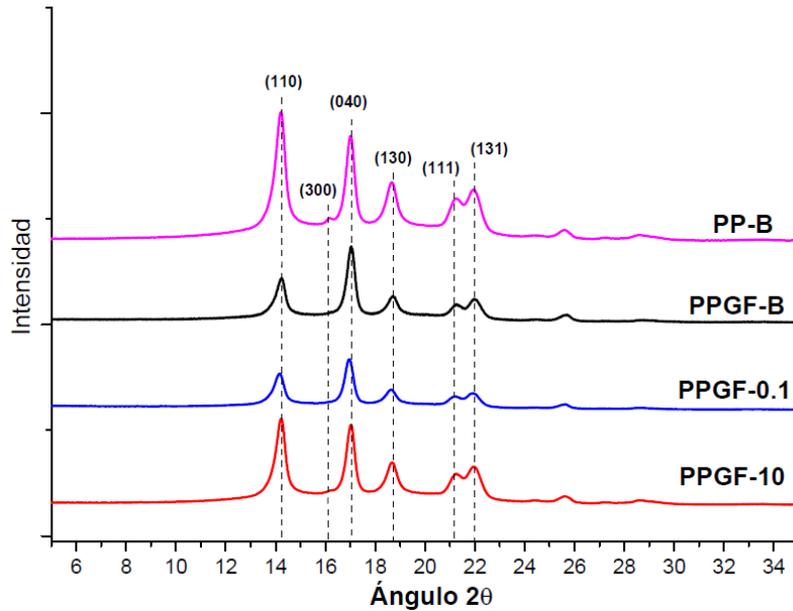


Figura 3.6.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras PP-B, PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-10.

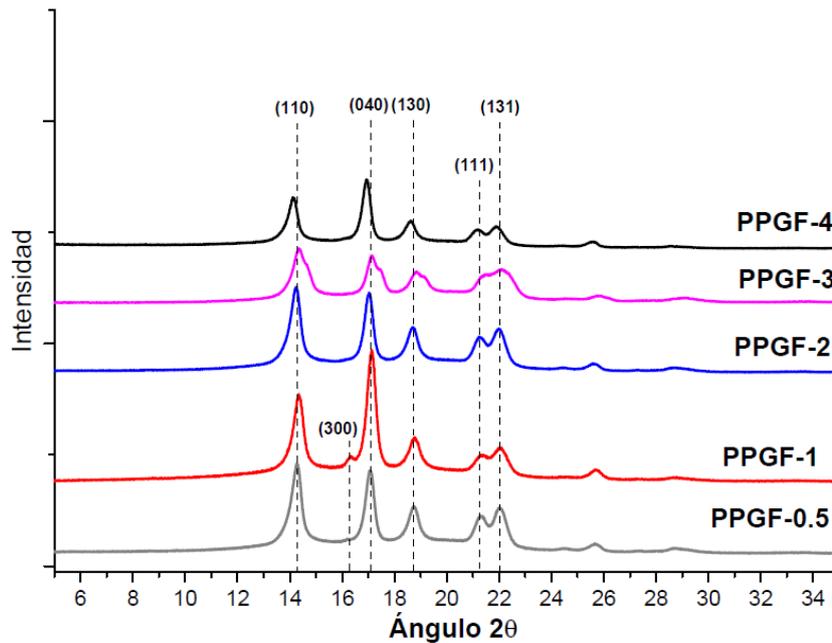


Figura 3.6.2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras PPGF-0.5, PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3 y PPGF-4.

Se ha reportado que los patrones de difracción característicos del PP corresponden a los planos reticulares (110), (040), (130), (111) y (131), en las posiciones angulares 2θ de 14.2°, 17.1°, 18.6°, 21.2°, y 21.9°, respectivamente, cuando se trata de la fase cristalográfica α (monoclínica); y (300), en la posición 2θ de 16.3°, cuando se trata de la fase β (hexagonal) [31].

En la tabla 3.6.1 se presentan los resultados puntuales de las posiciones 2θ de cada respuesta de difracción de los planos reticulares y de la distancia interplanar entre los mismos, la cual fue calculada mediante la Ley de Bragg (ecuación 1.6.8.1)

Tabla 3.6.1. Resultados de difracción de rayos X para posiciones angulares 2θ y distancia interplanar “d”.

Muestra	2θ						d (Å)					
	"(110)"	"(040)"	"(130)"	"(111)"	"(131)"	"(300)"	"(110)"	"(040)"	"(130)"	"(111)"	"(131)"	"(300)"
PP-B	14.24	16.98	18.68	21.27	22	16.57	6.2147	5.2175	4.7464	4.1739	4.0370	5.3457
PPGF-B	14.23	17	18.71	21.24	21.95	--	6.2190	5.2114	4.7388	4.1797	4.0461	--
PPGF-0.1	14.16	16.97	18.68	21.2	21.95	--	6.2496	5.2206	4.7464	4.1875	4.0461	--
PPGF-0.5	14.26	17.09	18.74	21.3	22.01	--	6.2060	5.1842	4.7313	4.1681	4.0352	--
PPGF-1	14.35	17.11	18.75	21.34	22.03	16.29	6.1673	5.1782	4.7288	4.1604	4.0316	5.4369
PPGF-2	14.23	17.02	18.69	21.24	21.98	--	6.2190	5.2054	4.7438	4.1797	4.0406	--
PPGF-3	14.35	17.15	18.84	21.49	22.1	--	6.1673	5.1662	4.7064	4.1317	4.0190	--
PPGF-4	14.11	16.93	18.62	21.18	21.88	--	6.2717	5.2328	4.7615	4.1914	4.0589	--
PPGF-10	14.22	17.02	18.68	21.27	21.95	--	6.2234	5.2054	4.7464	4.1739	4.0461	--

Como se mencionó anteriormente, el PP es un polímero poliamorfo que presenta, generalmente, dos fases cristalinas en su estructura: una monoclínica, denominada fase α y una hexagonal, denominada fase β . La primera es predominante en condiciones normales de procesamiento. La unidad cristalográfica β se hace más evidente cuando el PP es expuesto a un alto gradiente de temperatura o cuando se procesa con una cizalla superior; además, se ha reportado que, al añadirse materiales de naturaleza mineral u orgánica, la estructura del PP se convierte en puramente del tipo β [34], este tipo de fase es inestable y suele convertirse al tipo monoclínico cuando el polímero es expuesto a un estiramiento a través de un proceso de fusión o recristalización [35].

En las figuras se aprecia que no existe un cambio significativo en la posición de las reflexiones entre todas las muestras. Se observa también que la intensidad de los picos se vio disminuida al añadir la fibra de vidrio en comparación con la muestra de PP puro. Zhu y cols. (2014), en un estudio similar donde utilizaron silanos organofuncionales y un copolímero PP-g-MAH como modificadores superficiales de la fibra de vidrio,

concluyeron que este fenómeno ocurre debido a que la fibra de vidrio actúa como agente anti-nucleante y que, al ser añadido en la matriz de PP, el número de núcleos se incrementó, al mismo tiempo que el tamaño los cristales se vio disminuido. Lo anterior puede ser corroborado en la tabla 3.6.2, donde se presentan las intensidades registradas por cada pico representativo de los materiales y el tamaño de los cristales de PP.

Tabla 3.6.2. Resultados de difracción de rayos X para intensidad de respuestas y tamaño de cristales.

Muestra	Intensidad						Tamaño del cristal "D" (Å)					
	"(110)"	"(040)"	"(130)"	"(111)"	"(131)"	"(300)"	"(110)"	"(040)"	"(130)"	"(111)"	"(131)"	"(300)"
PP-B	9891	7727	3537	2678	3843	974	159.02	211.52	172.76	150.41	129.99	10.68
PPGF-B	3224	6127	1657	1105	1119	--	136.89	194.00	122.02	58.89	201.62	--
PPGF-0.1	2698	4138	1250	858	715	--	124.48	174.50	100.12	54.35	204.87	--
PPGF-0.5	6504	6153	2891	2461	3345	--	148.85	195.20	147.93	146.48	150.65	--
PPGF-1	5976	9685	2415	1439	2222	757	167.99	206.17	169.32	146.24	133.28	15.63
PPGF-2	6286	5989	2826	2388	3189	--	139.82	180.31	110.94	114.28	146.89	--
PPGF-3	4076	2765	1272	2550	379	--	100.50	157.34	21.96	63.10	43.35	--
PPGF-4	3543	5223	1641	1177	1536	--	151.61	201.24	151.03	146.98	145.22	--
PPGF-10	6659	6197	2753	2091	2891	--	151.58	190.86	136.93	123.55	137.92	--

El tamaño de los cristales se calculó mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 3.6.1}$$

Donde:

- D es el tamaño del cristal,
- K es la constante de Scherrer, tomando el valor de 0.94 en este estudio,
- λ es la longitud de onda de los rayos X, 0.154 nm,
- β es la anchura a media altura (FWHM) de cada señal, en radianes.
- θ es el ángulo de Bragg, obtenido de los difractogramas.

Como se mencionó previamente, los valores de FWHM fueron obtenidos mediante el software OriginPro, utilizando el método Gaussiano, los valores, convertidos a radianes, se presentan en la tabla 3.6.3

Tabla 3.6.3. Resultados de FWHM de cada pico representativo por muestra.

Muestra	FWHM (rad)					
	"(110)"	"(040)"	"(130)"	"(111)"	"(131)"	"(300)"
PP-B	0.00918	0.00692	0.00849	0.00980	0.01135	0.13692
PPGF-B	0.01066	0.00755	0.01203	0.02502	0.00732	--
PPGF-0.1	0.01173	0.00839	0.01466	0.02711	0.00720	--
PPGF-0.5	0.00980	0.00750	0.00992	0.01006	0.00979	--
PPGF-1	0.00869	0.00710	0.00867	0.01008	0.01107	0.09360
PPGF-2	0.01044	0.00812	0.01323	0.01289	0.01004	--
PPGF-3	0.01452	0.00931	0.06683	0.02336	0.03403	--
PPGF-4	0.00962	0.00728	0.00972	0.01002	0.01016	--
PPGF-10	0.00963	0.00767	0.01072	0.01193	0.01070	--

Otro punto a considerar fue que en la muestra de PP puro, se presentó una ligera respuesta en la posición 16.2° en 2θ , esta señal, correspondiente al plano (300) indica que en el polímero utilizado, originalmente existía una pequeña porción de cristales β , pero que al añadirse la fibra de vidrio desaparecieron. Esto se debe a que, como es sabido, la fase hexagonal del PP es muy inestable y tiende a transformarse al tipo α mediante el uso de agentes nucleantes [32], como fue la fibra de vidrio.

Sin embargo, este fenómeno no se observó en la muestra PPGF-1, pues en ella el pico se presentó incluso más intenso que en la muestra PP-B, además, el tamaño de los cristales en esta muestra son los que más cerca se encontraron de la muestra de polímero puro, lo cual demuestra una anomalía en los resultados, pues no concuerda con el comportamiento de las demás muestras, esto requerirá de un estudio más detallado.

3.7 Medición del ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto que una gota de agua destilada genera sobre la superficie de las probetas en forma de barra obtenidas por cada muestra del material compuesto. Se realizaron 5 ensayos por cada muestra, los cuales tuvieron una duración de medición de 10 segundos y se obtuvieron aproximadamente 100 valores de promedio entre los ángulos izquierdo y derecho de la gota sobre la superficie del material. La tabla 3.7.1 muestra los promedios de los resultados obtenidos.

Al agregar la fibra de vidrio al polímero, el ángulo de contacto decreció en un 2.21%, de 84.04° a 82.18° sin embargo, las muestras PPGF-3, PPGF-10 y PPGF-1 mostraron un ligero incremento del mismo, siendo la última la que mostró el ángulo de contacto más alto, incrementando en 2.15% y 4.31% con respecto a las muestras PP-B y PPGF-B.

Tabla 3.7.1. Resultados de las mediciones de ángulo de contacto.

Muestra	Ángulo de contacto [°]
PP-B	84.04 ± 0.55
PPGF-B	82.18 ± 1.43
PPGF-0.1	83.55 ± 1.08
PPGF-0.5	79.53 ± 2.58
PPGF-1	85.89 ± 1.61
PPGF-2	77.90 ± 2.91
PPGF-3	85.31 ± 1.54
PPGF-4	76.18 ± 0.57
PPGF-10	84.43 ± 0.45

En contraparte, la muestra que presentó la menor hidrofobicidad fue la que contiene 4% de TSI-POSS, pues presentó un ángulo de contacto en promedio de 76.18°, disminuyendo en un 9.34% con respecto al PP puro y 7.3% en comparación a la muestra de material compuesto sin tratamiento alguno. La figura 3.7.1 muestra capturas de los análisis de las muestras PPGF-1 y PPGF-4.

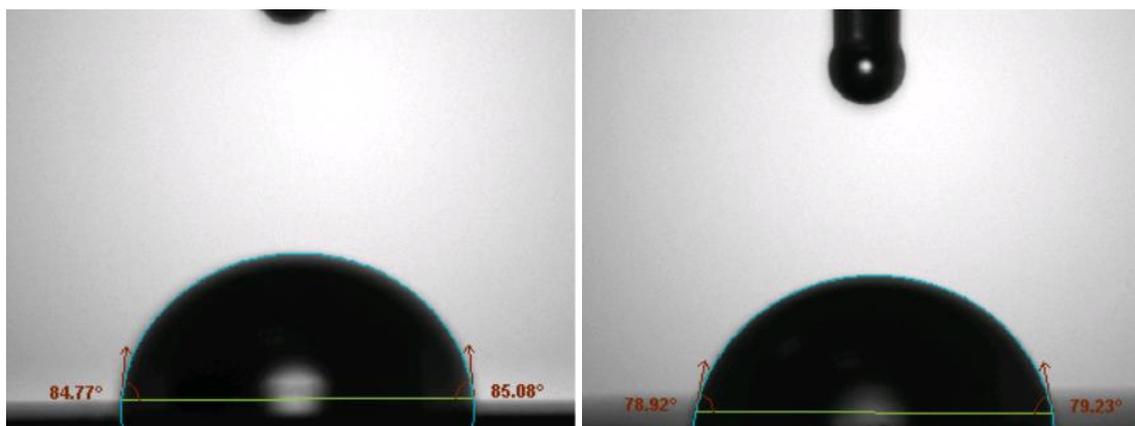


Figura 3.7.1. Capturas de los análisis de ángulo de contacto de las muestras (izquierda) PPGF-1 y (derecha) PPGF-4.

3.8 Calorimetría diferencial de barrido

Las figuras 3.8.1 y 3.8.2 muestran los termogramas de fusión obtenidos por DSC de las muestras de material compuesto.

La temperatura de fusión (T_m) del PP puro registrada fue de 174.12 °C, al añadir la fibra de vidrio, la T_m disminuyó en un 5%, al fundir a 165.34 °C.

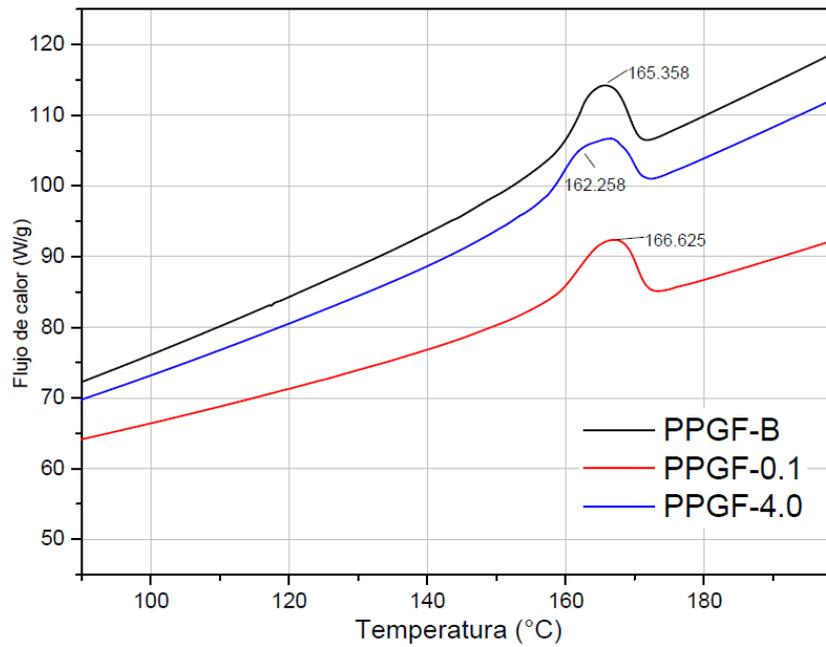


Figura 3.8.1. Termogramas de fusión de las muestras PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-4.

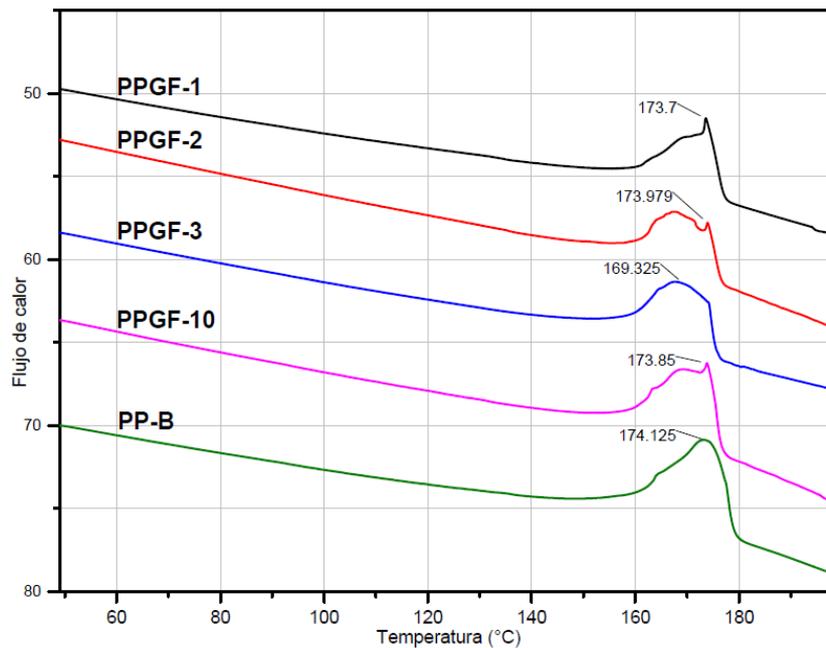


Figura 3.8.2. Termogramas de fusión de las muestras PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3, PPGF-10 y PP-B.

Las muestras tratadas mostraron temperaturas de fusión superiores a la muestra de PP puro y de material compuesto sin tratamiento, exhibiendo una tendencia a aumentar hasta la máxima T_m , presentada en la muestra PPGF-2, con 173.96 °C (4.9% superior a la de la muestra de material compuesto de blanco) para posteriormente presentar una caída en la misma, con la excepción de la muestra modificada con 10% de TSI-POSS. La muestra PPGF-4 fue en la que se observó una menor T_m , disminuyendo ligeramente ante la muestra de material compuesto sin modificación alguna a 165.25 °C.

Se obtuvieron también termogramas de cristalización por cada muestra, mostrados en las figuras 3.8.3 y 3.8.4. Con los datos obtenidos de los análisis DSC (tabla 3.8.1) se calculó el % de cristalinidad del compósito, mediante la ecuación 3.8.1 [39,40].

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0} * (1-f)} * 100 \quad \text{Ecuación 3.8.1}$$

Donde:

- X_c = porcentaje de cristalinidad del material,
- ΔH_m = Cambio de entalpía de fusión
- ΔH_{m0} = Cambio de entalpía de fusión de referencia del material cuando se encuentra 100% cristalino, en el caso del PP es de 207 J/g [39].
- f = fracción en peso del relleno, en este estudio se mantuvo constante en 0.05 para todas las muestras.

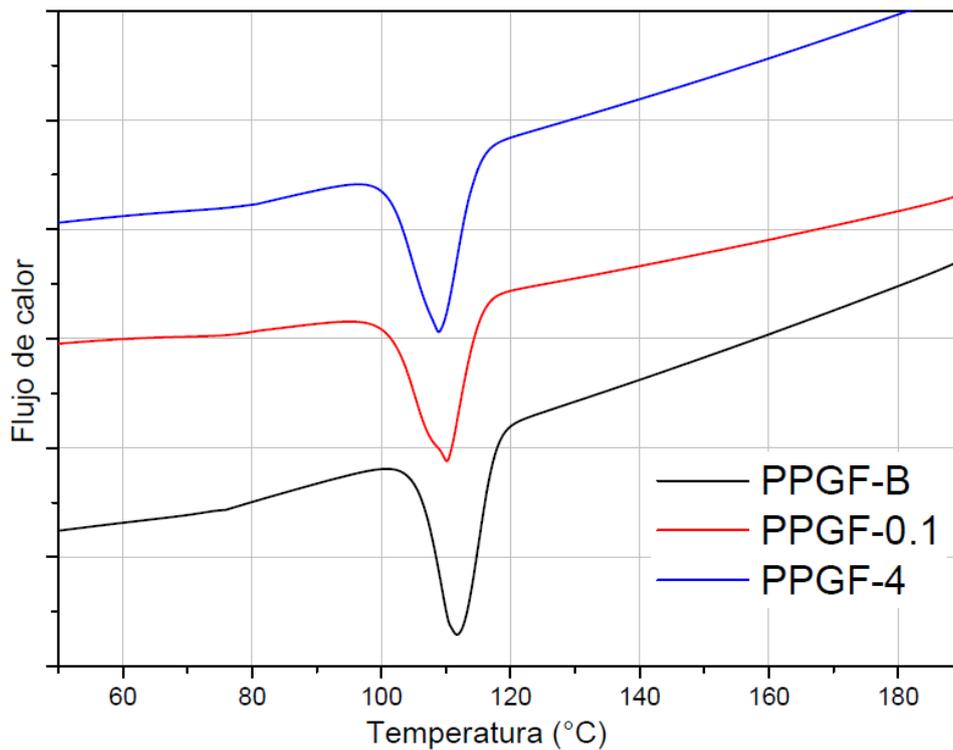


Figura 3.8.3. Termogramas de cristalización de las muestras PPGF-B, PPGF-0.1 y PPGF-4.

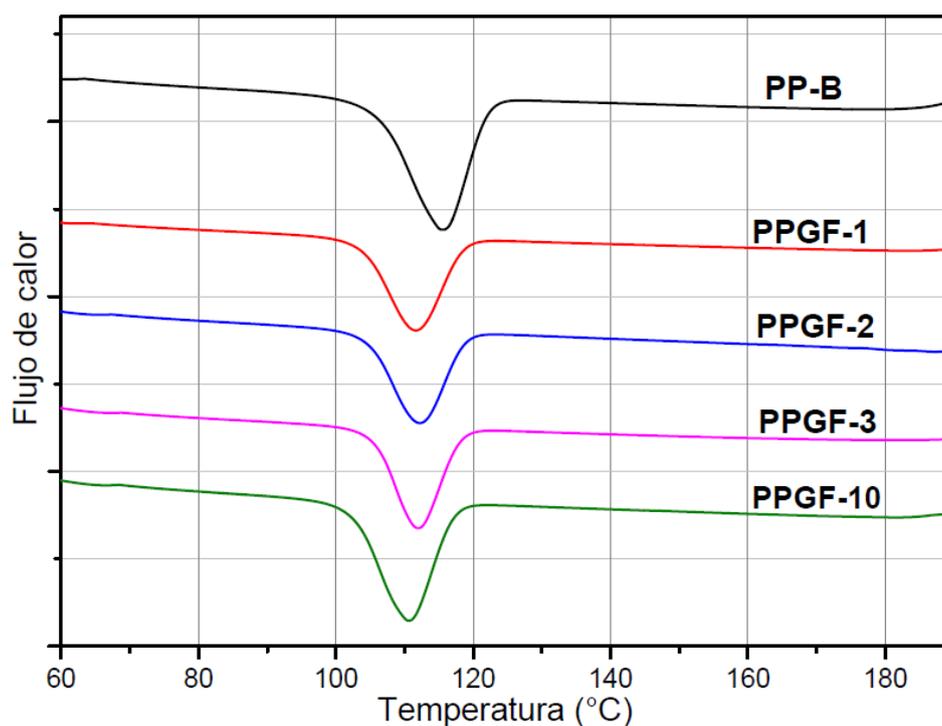


Figura 3.8.4. Termogramas de cristalización de las muestras PPGF-1, PPGF-2, PPGF-3, PPGF-10 y PP-B.

Tabla 3.8.1. Resultados de los análisis de calorimetría diferencial de barrido.

Muestra	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)	ΔT
PP-B	174.3	49.039	116.19	90.273	24.94	58.11
PPGF-B	165.34	38.677	112.82	77.224	19.67	52.52
PPGF-0.1	166.63	46.477	111.35	80.211	23.63	55.28
PPGF-1	173.63	52.394	112.3	81.741	26.64	61.33
PPGF-2	173.96	62.464	112.97	85.051	31.76	60.99
PPGF-3	169.3	69.399	112.81	81.642	35.29	56.49
PPGF-4	165.25	52.324	110.1	82.637	26.61	55.15
PPGF-10	173.85	61.354	111.41	87.581	31.20	62.44

Existe una gran cantidad de estudios donde se sintetizaron materiales compuestos con PP y diversos refuerzos como fibras de bambú, de sisal e incluso también de vidrio [32, 36, 38, 42, 43, 44], donde por lo general, el relleno actuó como agente nucleante, lo que se vio reflejado en el aumento de las T_m y T_c, sin embargo, como se apreció en los análisis de DRX, en este trabajo ocurrió algún fenómeno interfacial que provocó una menor adhesión entre ambas fases del compuesto, ya que, como fue puesto de manifiesto en dichos resultados, la fibra de vidrio ocasionó una reducción en el tamaño de los cristales α y la desaparición de la fase β.

Los resultados de DSC arrojaron que, al igual que la temperatura de fusión, la T_c también se vio reducida al añadir la fibra de vidrio, esto probablemente debido a que, como se observó en los análisis de DRX, la fibra actuó como un agente antinucleante e influyó en la cristalinidad del polímero, reduciendo el tamaño de los cristales [51]; sin embargo, esta la T_c una tendencia a decrecer con el TSI-POSS, con excepción de la muestra PPGF-2, aunque la diferencia es de apenas 0.15 °C.

El porcentaje de cristalinidad (X_c) disminuyó con la muestra del compósito sin modificación superficial con respecto al PP, sin embargo, tiende a aumentar hacia las concentraciones intermedias de TSI-POSS; si bien, en general todas las muestras presentan una mayor parte amorfa en la estructura del material, la muestra PPGF-3 aumentó un 44.26% la misma con respecto a la muestra PPGF-B.

4. Conclusiones

En general, no se apreció una tendencia lineal entre la concentración de TSI-POSS y las diferentes propiedades que fueron analizadas. En los análisis de FTIR se distinguieron cambios en los espectrogramas que denotan que efectivamente el TSI-POSS fue adherido a la superficie de la fibra, sin embargo, es en las concentraciones intermedias (0.5 y 1%) donde los picos que sugieren dicho fenómeno son más acentuados, no en las concentraciones más altas.

Los análisis mecánicos dinámicos tampoco arrojaron que hubiera afinidad en la concentración y los resultados obtenidos; si bien, el E'' más alto lo tuvo la muestra con la mayor cantidad de TSI-POSS dispersada (10%), los resultados intermedios aumentan y disminuyen aleatoriamente. En cuanto a la E' , la muestra PPGF-4 fue la que tuvo un valor superior a las demás, mientras que la que contiene 2% de tratamiento mostró cualidades extrañamente inferiores. Como se menciona en el capítulo 3, trabajos previos de otros autores [29] relacionan el aumento de la $T_{\alpha}^{E''}$ con una restricción del movimiento de las cadenas moleculares amorfas del polímero, propiedad que confieren los agentes compatibilizantes, dicho fenómeno solo ocurrió en la muestra PPGF-3, por lo que la idea de que la modificación superficial con TSI-POSS ayudaría a una mejor adhesión interfacial entre la fibra y el PP queda descartada.

Los datos de la T_g se obtuvieron de los valores de $\tan \delta$, donde la mayor fue registrada por la muestra PPGF-3 y la menor por la muestra PPGF-2; de nuevo, no hubo una linealidad entre esta transición y el tratamiento.

Las gráficas de esfuerzo-deformación demostraron que, al modificar la fibra de vidrio, la resistencia a la tensión, módulo de Young y punto de fractura tienden a disminuir (con excepción de la muestra PPGF-0.5), los resultados aumentan y disminuyen de manera aleatoria, pero son apreciablemente menores con las concentraciones más altas, sin embargo, mediante el análisis de varianza realizado en los resultados de resistencia a la tensión, se concluyó que la concentración de TSI-POSS tiene un efecto significativo sobre dicha propiedad.

Las micrografías ópticas arrojaron que la muestra con 3% de TSI-POSS presentó una densidad de fibras superior y una orientación más uniforme, mientras que la muestra PPGF-0.5 tenía fibras más largas en promedio. Si bien, es sabido que la longitud y

anisotropía de las fibras afecta directamente algunas propiedades físicas de los materiales compuestos, en este estudio no se tomaron en cuenta dichas cualidades.

En cuanto a los ensayos Izod, la resistencia al impacto disminuyó al agregar la fibra de vidrio al polímero; la muestra PPGF-10 obtuvo el menor resultado de todas las que fueron tratadas; esta propiedad parece aumentar hacia las concentraciones intermedias y disminuir hacia las concentraciones de los extremos, pues la que contenía 2% mostró el resultado superior.

Los difractogramas mostraron que la fibra de vidrio es un agente anti-nucleante, pues los cristales disminuyeron considerablemente su tamaño al agregar este material. De entre las muestras tratadas, PPGF-1 fue la que en general presentó cristales de mayor tamaño. La diferencia en distancias interplanares fue mínima en todas las muestras.

Al medir el ángulo de contacto, la hidrofobicidad entre todas las muestras se observó con un comportamiento completamente aleatorio, sin embargo, de nuevo una concentración intermedia, la muestra con 1% de TSI-POSS, obtuvo el valor ligeramente más alto.

La calorimetría diferencial de barrido permitió observar la T_m y la T_c , las cuales se vieron reducidas con respecto al PP puro. La incorporación de los silsesquioxanos provocó un incremento en la T_m , sobre todo en las concentraciones intermedias; la T_c no mostró mucha variación. El porcentaje de cristalinidad aumentó considerablemente en la muestra PPGF-3.

Todos los análisis muestran comportamientos no lineales entre la concentración de TSI-POSS y las propiedades medidas, sin embargo, las concentraciones intermedias, por lo general, demostraron ser ligeramente superiores. Como se mencionó en el capítulo 2, estudios anteriores demostraron que partículas de TSI-POSS tienden a formar capas y multicapas sobre los materiales donde son dispersados, dependiendo de la concentración, presión ejercida y algunos otros factores. Este fenómeno pudo haber ocurrido en este estudio, pues en concentraciones bajas probablemente no se alcanzó a formar una monocapa completamente uniforme y en concentraciones altas pudieron empezar a formarse multicapas desordenadas que provocaron deslizamientos en la interface polímero-fibra, lo que podría haber provocado menor adhesión entre las mismas, caso completamente contrario a lo que se esperaba.

La fracción en peso de la fibra de vidrio en el material compuesto fue de 0.05, probablemente para apreciar más claramente cómo interactúan las nanopartículas de POSS, fracciones superiores de relleno y diferentes variantes de POSS podrían utilizarse en estudios posteriores.

5. Anexos

Anexo A. Análisis de varianza de los resultados de ensayos tensiles

	PP-B	PPGF-B	PPGF-0.1	PPGF-0.5	PPGF-1	PPGF-2	PPGF-3	PPGF-4	PPGF-10
1	35031599.7	34922862.4	35189970.8	36741606	36312343	35588463.1	37563506.8	33591716.6	30418212.8
2	34014528.3	36466767.8	36988684.2	41039676	34050792.3	34882702.3	39071417.2	32550724.7	31304369.7
3	32851327.4	38365892.6	35806385.7	33714119.5	33114237.7	33888397.1	38401323.5	32985406.1	32998982
Promedio	33.9658185	36.5851743	35.9950136	37.1651338	34.4924576	34.7865208	38.3454158	33.0426158	31.5738549

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
PPGF-0.1	3	107985040.7	35995013.56	8.355E+11
PPGF-0.5	3	111495401.5	37165133.83	1.355E+13
PPGF-1	3	103477372.9	34492457.65	2.703E+12
PPGF-2	3	104359562.4	34786520.8	7.294E+11
PPGF-3	3	115036247.5	38345415.83	5.707E+11
PPGF-4	3	99127847.38	33042615.79	2.733E+11
PPGF-10	3	94721564.56	31573854.85	1.719E+12

ANOVA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	9.81591E+13	6	1.63598E+13	5.6184937	0.0037321	2.847725
Dentro de los grupos	4.0765E+13	14	2.91178E+12			
Total	1.38924E+14	20				

Bibliografía

1. Fred W. Billmeyer Jr.. (2004). *Ciencia de los Polímeros*. Barcelona: Reverté.
2. Ayandele, E., Sarka, B., Alexandridis, P., “Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites”, 2012, *Nanomaterials*, 2, 445-475.
3. Zhou, Z., Cui, L., Zhang, Y., Yin, N., “Preparation and properties of POSS grafted polypropylene by reactive blending”, 2008, *European Polymer Journal*, 44, 3057–3066.
4. Fina, A., Tabuni, D., Frache, A., Camino, G., “Polypropylene–polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites”, 2005, *Polymer*, 46, 7855–7866.
5. Fu, S., Lauke, B., Mäder, E., Yue, C., Hu, X., “Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites”, 2000, *Composites: Part A*, 31, 1117–1125.
6. Kuo, S.; Chang, F.C.,” POSS related polymer nanocomposites”, 2011, *Prog. Polym. Sci.*, 36, 1649–1696.
7. Wheeler, P., Misra, R., Cook, R., Morgan, S., “Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Trisilanols as Dispersants for Titanium Oxide Nanopowder”, 2008, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2503-2508.
8. Jerman, I., Mihelcic, M., Verhovsek, D., Kovac, J., Orel, B., “Polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanols as pigment surface modifiers for fluoropolymer based Thickness Sensitive Spectrally Selective (TSSS) paint coatings”, 2010, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 423–431.
9. Duan, Y., Jana, S., Reinsel, A., Lama, B., Espe, M. “Surface Modification and Reinforcement of Silica Aerogels Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes”, 2012, *Langmuir*, 28, 15362–15371.
10. Kuo, S., Wu, Y., Lu, C., Chang, F., “Surface Modification of Gold Nanoparticles with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Incorporation within Polymer Matrices”, 2009, *Wiley Periodicals, Inc. J Polym Sci Part B: Polym Phys.*, 47, 811–819.
11. Liu, Y., Huang, Y., Liu, L., “Effects of TriSilanolIsobutyl-POSS on thermal stability of methylsilicone resin”, 2006, *Polymer Degradation and Stability*, 91, (2006) 2731 – 2738.

12. Wu, J., Mather, P., "POSS polymers: Physical properties and biomaterials applications", 2009, *Polym. Rev.*, 49, 25–63.
13. Li, G., Wang, L., Ni, H., Pittman Jr., C., "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review", 2001, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11, No. 3.
14. POSS User Guide, Hybrid Plastics.
15. E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki, "The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter", 2007, *Applied Surface Science*, 254, 563-569.
16. Karian, H. (2003). *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Hoboken: Marcel Dekker Inc.
17. Lazonby, J. (2018). Poly(propene) (Polypropylene). Recuperado de <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>
18. Aravind, N, Samanta A, Singha Roy D., Thanikal J, "Retrofitting od reinforced concrete beams using fibre reinforced polymer (FRP) composites – A review", 2013, *Journal of Urban and Environmental Engineering*, v.7, n.1, 164-175.
19. Thomason, J., Vlug, M., "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus", 1996, *Composites: Part A*, 27A, 477-484.
20. Thomason, J., Vlug, M., Schipper, G., "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: Part 3. Strength and strain at failure", 1996, *Composites: Part A*, 27A, 1075-1084.
21. Thomason, J., Vlug, M., "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties", 1997, *Composites: Part A*, 28A, 277-288.
22. Karger-Kocsis, J., "Polypropylene: structure, blends and composites vol. 3", 1995, Springer-Science+Business Media.
23. Menard, K., "Dynamic mechanical analysis: A practical introduction", (1999), Estados Unidos de América: CRC Press LCC, capítulos 1 y 4.
24. Gómez García, C., "Caracterización térmica y mecánica de polibutilentereftalato (PBT) reforzado con fibra de vidrio", Tesis doctoral, 2012, Universidad Politécnica de Cartagena, Colombia.
25. Fu, S., Lauke, B., Mäder, E., Yue, C., "Fracture resistance of short-glass-fiber-reinforced and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene under Charpy impact

- load and its dependence on processing”, 1999, Journal of Materials Processing Technology, 89-90, 501-507.
26. Shubhra, Q., Alam, A., Quaiyyum, M., “Mechanical properties of polypropylene composites: A review”, 2011, Journal of Thermoplastic Composite Material, 1-30.
 27. Rong, M., Zhang, M., Zheng, Y., Zeng, H., Friedrich, K., “Improvements of tensile properties of nano-SiO₂/PP coposites in relation to percolation mechanism”, 2001, Polymer, 42, 3301-3304.
 28. Launer, P., Arkles, B. “Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectra-structure correlations”, 2013, Gelest, Inc.
 29. Hassan, A., Abd, N., Yahya, R., “Extrusion and injection-molding of glass fiber/MAPP/polypropylene: effect of coupling agent on DSC, DMA and mechanical properties”, 2011, Journal of Reinforced Plastics & Composites, 30(14), 1223-1232.
 30. Rezaei, F., Yunus, R., Ibrahim, N., “Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites”, 2008, Materials & Design, Elsevier, 260-263.
 31. Günzler H., Williams, A., “Handbook of Analytical Techniques”, 2001, Wiley-VCH, 1062-1064.
 32. Zhu, L., Sheng, J., Guo, Z., Ju, X., Li, S., Chen, Y., Luo, J., “Properties of Polypropylene and Surface Modified Glass-fibre Composites”, 2014, Polymers & Polymer composites, Vol, 22, No. 4, 381-386.
 33. Zheng, A., Wang, H., Zhu, X., Masuda, Z., “Studies on the interface of glass fiber-polypropylene composite”, 2002, Composite Interfaces, Vol 9, No.4, 319-333.
 34. Varga, J., Mudra, I., Ehrenstein, G., “Highly Active Thermally Stable β -Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene”, 1999, Journal of Applied Polymer Science, Vol 74, 2357-2368.
 35. Mohrain, C., “Microestructura y propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno con hidróxido de magnesio y aluminio moldeados por inyección”, Tesis doctoral, 2001, Universitat Politecnica de Catalunya, España.
 36. Ota, W., Amico, S., Satyanarayana, K., “Studied on the combined effect of injection temperatura and fiber contenido n the properties of polypropylene-glass fiber composites”, 2005, Composites Science and Technology, Vol 65, 873-881.

37. Caban, R., Nitkiewicz Z., “Investigations of the structure of composites of PP/GF by means of X-Ray methods”, 2007, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol 23, 55-58.
38. Chen, J., Tsai, F., Nien, Y., Yeh, P., “Isothermal crystallization of isotactic polypropylene blended with low molecular weight atactic polypropylene. Part I. Thermal properties and morphology development”, 2005, *Polymer*, Vol 46, 5680-5688.
39. Wunderlich, B., “Thermal Analysis”, 1990, Academic Press, 417-431.
40. Blaine, R., “Determination of Polymer Crystallinity by DSC”, TA Instruments Application note.
41. Manchado, M.A., Valentini, L., Biagiotti, J., Kenny, J. “Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes–polypropylene composites prepared by melt processing”, 2005, *Carbon*, 43, 1499-1505.
42. Lin, J., Huang, C., Liu, C., Chen, C., Lin, Z., Lou, C., “Polypropylene/Short Glass Fibers Composites: Effects of Coupling Agents on Mechanical Properties, Thermal Behaviors, and Morphology”, 2015, *Materials*, 8, 8279-8291.
43. Mi, Y., Chen, Y., Guo, Q., “Bamboo Fiber-reinforced Polypropylene Composites: Crystallization and Interfacial Morphology”, 1997, Wiley, 1267-1273.
44. Joseph, P., Joseph, K., Thomas, S., Pillai, C., Prasad, V., Groeninckx, G., Sarkissova, M., “The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites”, 2003, *Composites: Part A*, 34, 253-266.
45. Sinto J., Suma, K., Mendaz, J., George, A., George, K., “Modification of Polypropylene/Glass Fiber Composites with Nanosilica”, 2009, *Macromolecular Symposia*, 277, 138-143.
46. Surinach, S., Baro, M., Bordas, S., Clavaguera, N., Clavaguera-Mora, M., “La Calorimetría Diferencial de Barrido y su aplicación en ciencias en materiales”, 1992, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31, 11-17.
47. Raka, L., Bogoeva-Gaceva, G., “Crystallization of polypropylene: Application of differential scanning calorimetry”, 2008, *Contributions, Sec. Math. Tech. Sci.*, 1-2, 49-67.
48. Deng J., Hottle J., Polidan J., Kim H., Farmer-Creely C., Viers B., Esker A., “Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Amphiphiles: Isotherm and Brewster Angle Microscopy Studies of Trisilanolisobutyl-POSS at the Air/Water Interface”, 2004, *American Chemical Society*, 20, 109-115.

49. Aubourg, P.F., C. Crall, J. Hadley, R.D. Kaverman, D.M. Miller. "Glass Fibers, Ceramics and Glasses," in Engineered Materials Handbook, 1991, Vol. 4. ASM International, 1027-31.
50. Mofokeng, J. Luyt A.S., Tábi, T., Kovács, J, "Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices", 2012, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 25, 927-948.
51. Farrow, G., "Crystallinity, "crystallite size" and melting point of polypropylene", 1963, Polymer, 4, 191-197.