



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

***MATERIALES COMPUESTOS CON PROPIEDADES A
LA CARTA. DISEÑO DE INTERFASES.***

Autor:

Sergio Gómez Turrión

Director/es:

Dr. Javier González Benito.

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

Leganés, 17 de diciembre de 2008.

A Andrea.

A Juliana.

PREFACIO

“Espero que el librito depare a más de uno algunas horas de alegre entretenimiento”

Albert Einstein, Sobre la Teoría de la Relatividad Especial y General.

Dios no existe, y si existe es la arrogancia que lleva a nuestra especie a la destrucción.

Es una de las ideas que suelo madurar a menudo. Vino a mí tras encontrar respuesta al enigma del pezón del varón: los varones tenemos pezones gracias al segundo principio de la termodinámica¹. Ahora, hablemos de la existencia de Dios:

Einstein, a quien ruego perdone mi ateísmo, no estaba equivocado. Pongamos orden en este confuso mundo tridimensional relegando al tiempo de su cargo: ser la cuarta dimensión. A partir de ahora no será ninguna, pero formará parte de todas.

La mayor tara de la raza humana es servirse de una mente tridimensional, de manera que no puede imaginar su mundo con cuatro dimensiones, igual que una lombriz no puede imaginar el propio bidimensionado. Sin embargo así debe ser nuestro mundo, porque así está demostrado.

Y como obedecemos a la entropía cada cambio es aleatorio, incluidos saltos evolutivos. Cuando la estadística se ponga de nuestra parte y nuestra especie sea dotada con una mente “tetradimensional” – lo cual puede que nunca ocurra – valoraremos el tiempo en su justa medida y “viajaremos” al origen del mundo como quien viaja a Connecticut.

Entonces averiguaremos quien ocupa la silla de Dios. ¿Será Él quien nos obligue a destruirnos para, anticipándose a nuestro salto evolutivo, preservar eternamente su mentira? Hagan sus apuestas.

¹ P. Atkins, *El dedo de Galileo*, Capítulo IV.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a la universidad Carlos III de Madrid, en especial al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, a la Fundación Universidad Carlos III y al Instituto Universitario de Química y Materiales Álvaro Alonso Barba por facilitarme los medios necesarios para llevar a cabo este trabajo.

*Quien a buen árbol se arrima,
buena sombra le cobija,
doble se moja
y además mama y no llora.*

Gracias a todos los árboles, los buenos y los malos.

Gracias a todos los cobijados, y que a las malas doble se mojen.

Gracias a todos los llorones por compartir conmigo sus lágrimas y llevarse otro tanto de las mías.

Y no queriendo ofender, sino más bien dejar a un lado todos los rencores e intentar aprovechar lo mejor de cada persona, gracias también a todos los mamones.

Gracias a la Madre Naturaleza por haberme hecho como soy.

ÍNDICE GENERAL

Prefacio	1
Agradecimientos	2
ÍNDICE GENERAL	3
RESUMEN	8
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	9
1.1 Introducción.	10
Materiales compuestos; ¿la nueva plaga?	10
Materiales compuestos de matriz polimérica.	14
Traje gris y camisa blanca, ¿qué corbata me pongo?	17
Herramientas de apoyo para la elección de la interfase.	20
1.2 Objetivos.	22
CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS	25
2.1. Consideraciones básicas.	26
Diseño de materiales compuestos.	26
Generación de la interfase. Agentes de acoplamiento silano.	27
Aplicaciones de la fluorescencia para el estudio de interfases.	39
Otras técnicas de utilidad en el estudio de interfases.	48

Otros factores que influyen en el comportamiento del material compuesto.	56
2.2. Referencias.	61
CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL	67
3.1. Materiales empleados.	68
3.1.1. Polímeros termoplásticos empleados como matriz.	68
3.1.2. Fibras de vidrio.	71
3.1.3. Sondas y/o marcadores fluorescentes.	74
3.1.4. Agentes de acoplamiento silano.	77
3.2. Técnicas instrumentales empleadas.	88
3.2.1. Técnicas espectroscópicas.	88
<i>Espectroscopía de fluorescencia.</i>	88
<i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.</i>	91
3.2.2. Otras técnicas instrumentales.	92
<i>Microscopía de fuerza atómica.</i>	92
<i>Calorimetría diferencial de barrido.</i>	94
<i>Gravimetría.</i>	95
<i>Microscopía electrónica de barrido.</i>	95

<i>Ensayo de tracción.</i>	96
3.3. Preparación de muestras.	97
3.3.1. Tratamiento previo de la superficie de fibras de vidrio comerciales.	97
3.3.2. Marcaje del agente de acoplamiento silano con grupo fluorescente.	100
3.3.3. Silanización de fibras de vidrio. Modificación de la superficie del refuerzo.	102
3.3.4. Preparación de materiales compuestos.	111
3.3.5. Resumen y nomenclatura de las muestras preparadas.	118
3.4. Referencias	119
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	121
4.1. Silanización de fibras de vidrio. Estudio de superficie.	122
4.1.1. Efecto de disolventes sobre superficies silanizadas de fibras de vidrio.	122
4.1.2. Estudio de las propiedades de superficie de fibras de vidrio silanizadas en distintas condiciones de pH.	141
4.1.2.1. Determinación por espectroscopía infrarroja de la cantidad de silano anclado.	143

4.1.2.2. Estudio estructural de los recubrimientos silanos a partir del análisis por espectroscopía de fluorescencia.	162
4.1.3. Estudio de la topografía de la superficie de fibras de vidrio. Microscopía de fuerza atómica.	185
4.1.4. Consideraciones finales sobre la estructura del recubrimiento polisiloxánico.	198
4.2. Estudio de la dinámica interfacial en materiales compuestos.	203
4.2.1. Influencia del tipo de recubrimiento del refuerzo en la temperatura de transición vítrea interfacial en materiales compuestos.	203
4.2.2. Estudios por Calorimetría Diferencial de Barrido.	221
4.3. Estudios de absorción de agua.	225
4.3.1. Estudio de la ganancia de masa en función del tiempo de inmersión en agua.	227
4.3.2. Estudio de la evolución de la respuesta fluorescente en función del tiempo de inmersión en agua.	241

4.4. Estudio de las propiedades mecánicas.	265
4.4.1. Caracterización del tamaño del refuerzo del material compuesto.	270
4.4.2. Estudio de propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción.	277
4.4.3. Estudio fractográfico.	295
4.5. Referencias	303
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	307
ANEXOS	315
Anexo I: Especificaciones técnicas de los polímeros empleados como matriz.	316
Anexo II: Resumen de muestras preparadas y nomenclatura de las mismas.	317
Anexo III: Cálculo de la constante de basicidad del APTES.	319

RESUMEN

En el presente trabajo se han preparado distintos materiales compuestos formados por una matriz termoplástica (PMMA o PSU) reforzada con fibras de vidrio estudiándose la relación existente entre las características interfaciales de estos materiales con sus propiedades finales. Se han diseñado dos procesos de modificación controlada de las propiedades de la superficie del refuerzo para generar las diferentes interfases: i) inmersión de las fibras de vidrio en distintos disolventes una vez estas han sido silanizadas con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) y ii) modificación del pH del medio de silanización con APTES. Se realizó una caracterización superficial de los refuerzos y se observó que el agente de acoplamiento silano forma en todos los casos una capa heterogénea sobre la superficie del refuerzo. Dicha capa es susceptible de sufrir cambios en su estructura en función del medio en el que se encuentre. Se observó que el pH del medio en el que se produce la condensación del agente de acoplamiento sobre la superficie de la fibra es determinante en las características finales de la capa de agente de acoplamiento. Se enlazó químicamente un compuesto fluorescente a las superficies modificadas. A partir de la respuesta fluorescente de dicha especie anclada se pudo correlacionar la información obtenida por fluorescencia con la obtenida por otras técnicas instrumentales como el D.S.C. o el ensayo de tracción. La información obtenida muestra que los distintos recubrimientos obtenidos sobre las fibras de vidrio dan lugar a diferentes grados de interpenetración de cadenas en la región interfacial. Se ha estudiado la dinámica macromolecular y el proceso de absorción de agua a escala interfacial, pudiéndose concluir que la interfase de estos materiales es extremadamente compleja mostrando propiedades que son altamente dependientes del grado de interpenetración de las cadenas del polímero matriz en el recubrimiento siloxánico.

ABSTRACT

In this work different composite materials have been prepared reinforcing a thermoplastic matrix (PMMA or PSU) with glass fibres, studying the relation between the interfacial characteristics with the final properties of these materials. Two processes for modifying the properties of the fiber surfaces in a controlled way have been designed: i) dipping the silanized glass fibers (with 3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) into different solvents and ii) pH of the silanizing solution. A surface characterization of the reinforcements was carried out. It was observed that the silane coupling agent formed in all cases a heterogeneous layer over the reinforcement surface. This layer is susceptible of changes in its structure depending on the medium in which they are located. It was observed that the pH of the medium in which the condensation of the coupling agent occurs is crucial for the final features of the layer of coupling agent. A fluorescent compound (fluorophore) was chemically bonded to the silane modified surfaces. From the fluorescent response of the fluorophore a correlation between the information obtained by fluorescence and that obtained by other instrumental techniques such as DSC or tensile test could be done. The results obtained suggested that the different coatings developed on glass fibers lead to different degrees of chains interpenetration in the interfacial region. The macromolecular dynamics and the process of water absorption at the interface have been studied, concluding that the interface of these materials is extremely complex showing properties that are highly dependent on the degree of interpenetration between the chains of the polymer matrix and the siloxane coating.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

Materiales compuestos; ¿la nueva plaga?

Cualquier definición general de “material compuesto” puede ser tan amplia que uno puede llegar a pensar no sólo que vive rodeado de ellos, sino que cualquier otro sólido que pueda considerarse a salvo de formar parte del mundo de los materiales compuestos, pudiera ser en realidad un material compuesto si se analiza detenidamente su composición.

Una definición general de material compuesto podría ser la siguiente: “Se consideran materiales compuestos aquellos materiales que están formados por dos o más constituyentes que se encuentran claramente delimitados físicamente entre sí”¹. Según esta definición los requisitos que un material debe cumplir para recibir el honor de entrar en el grupo de los materiales compuestos serían: i) que no sea un elemento puro y ii) que exista una manera física de diferenciar sus constituyentes.

¹ J. González-Benito, *Leading-Edge Composite Material Research*, 2007, Nova Science Publishers Inc., 313-329, New York.

Pongamos como ejemplo genérico cualquier material que forme parte de cualquier objeto que uno pueda encontrar a diario en su vida cotidiana (la tapa de un bolígrafo, las manecillas de un despertador, etcétera). Respecto al primero de los requisitos, en la mayoría de los casos una simple inspección visual nos revela que existen al menos dos constituyentes distintos en el material sometido al estudio, y por tanto es sospechoso de ser en realidad un material compuesto. En caso de que esto no ocurra, podría plantearse la hipótesis de que la existencia del segundo constituyente pudiera permanecer oculta ante los ojos del individuo de a pié, pero revelarse ante los ojos de la ciencia si se somete al objeto en cuestión a un análisis específico empleando alguno de los medios tecnológicos de los que actualmente se dispone. De este modo, si conseguimos diferenciar dos partículas, sea cual sea su tamaño, y corroborar que su naturaleza es distinta, habremos desenmascarado al material compuesto oculto tras su disfraz de objeto cotidiano.

En realidad, no es tan importante el hecho de que el material esté formado por uno o más constituyentes como la función que estos constituyentes desempeñan en el comportamiento del material. La mayoría de los objetos que, basándonos en una definición genérica,

podríamos incluir en el grupo de los materiales compuestos, son en realidad materiales compuestos casuales, es decir, aquellos que estarían formados por la mezcla de dos constituyentes diferenciables debido a un hecho fortuito, como pudiera ser un defecto en el procesado del material. Sin embargo, el estudio de los materiales compuestos se dedica sólo a aquellos cuyos constituyentes desempeñan un papel dentro del conjunto del material, orientado a la mejora de las propiedades físicas del constituyente mayoritario, al que se denomina matriz, mediante la adición de un constituyente secundario, al que se denomina refuerzo, en una proporción tal que sea capaz de transferir algunas de sus propiedades al conjunto del material sin provocar que las propiedades del material final difieran demasiado de las propiedades de un material formado exclusivamente por el constituyente matriz.

Bajo estas consideraciones, podemos sentirnos seguros en un mundo que, sin estar libre de materiales compuestos, tampoco está dominado por ellos.

Es evidente que las propiedades físicas y “mecánicas” de un material compuesto dependen de las propiedades de los materiales que lo constituyen. Sin embargo, existen otros factores que pueden afectar a las propiedades finales del material compuesto. En general, se establece que las propiedades del conjunto dependen de las propiedades de los constituyentes y de la compatibilidad (capacidad o tipo de unión) entre ellos a la hora de formar una mezcla que dé lugar al material compuesto en sí.

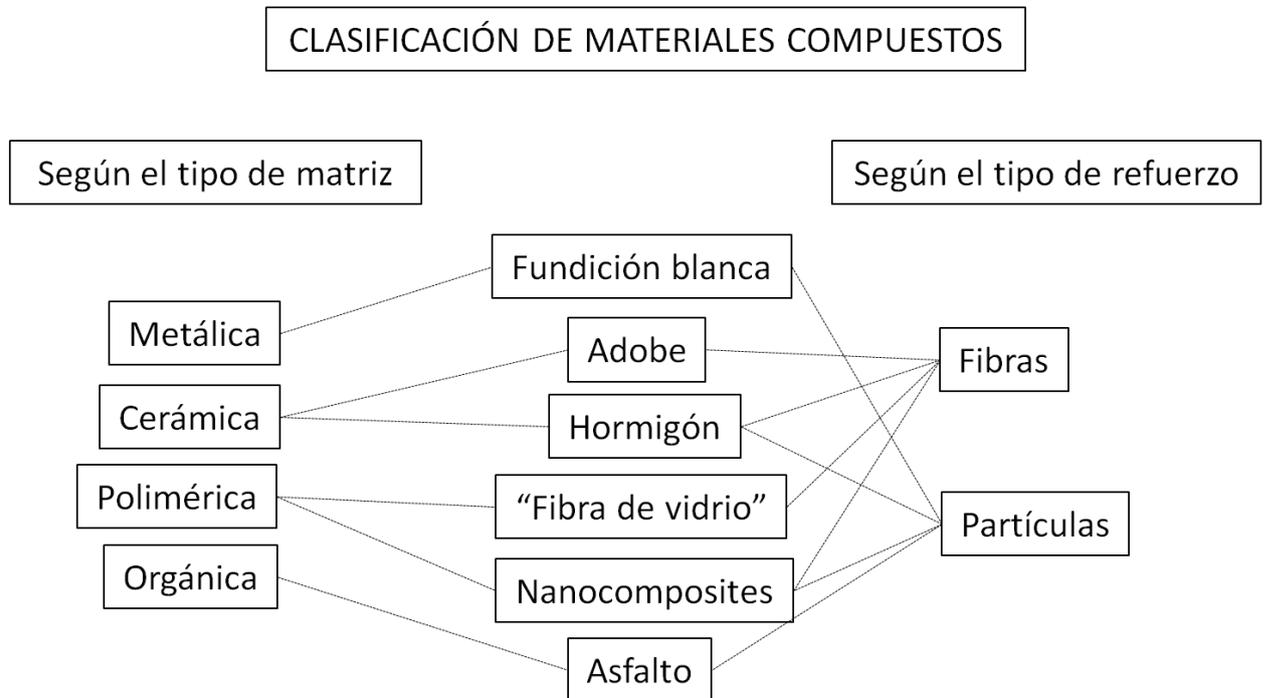
En el estudio de las propiedades de un material compuesto, conociendo sus componentes, es de vital importancia tener información sobre las interacciones que se producen entre los componentes del material. Esto implica que debe existir una región del material compuesto ocupada de alguna manera por ambos componentes en la cual se produzcan interacciones de algún tipo entre ambos. La naturaleza y calidad de dichas interacciones debe por tanto estar relacionada con las propiedades finales del material. A partir de este momento entra en juego el término “interfase”.

Se define interfase, también en términos generales, como aquella región del material compuesto en la cual se producen las interacciones entre el refuerzo y la matriz. Más adelante discutiremos con más detalle sobre las características de la interfase, e intentaremos ser más precisos en la definición de la misma. De momento nos debemos conformar con no pasar por alto la existencia de una región dentro del sistema matriz-refuerzo al que llamamos material compuesto, en la cual encontramos a ambos componentes interaccionando entre sí, ya que las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto dependerán no solo de las propiedades de sus componentes sino también de las interacciones entre ambos, y por tanto de la interfase.

Materiales compuestos de matriz polimérica

Como hemos visto, dentro del mundo de los materiales compuestos encontramos dos tipos: los que cada uno de sus componentes cumple una función concreta y los que no. Dejando a un lado los correspondientes al segundo tipo, una posible clasificación de los materiales compuestos sería en función de sus componentes (matriz y refuerzo). El esquema 1.1.

muestra una clasificación básica de los materiales compuestos en función de la matriz y el refuerzo.



Esquema 1.1.: Clasificación de materiales compuestos según el tipo de matriz y refuerzo. La columna central muestra algunos ejemplos.

Como se puede observar por los ejemplos que aparecen en el esquema 1.1., el mundo de los materiales compuestos sigue siendo bastante amplio aun obviando los materiales compuestos casuales. Cada uno de los materiales ejemplo del esquema 1.1. es fiel a la definición genérica de material compuesto, y a las consideraciones respecto a esa definición que se han planteado a continuación. Sin embargo,

encontramos materiales tan dispares como el hormigón (matriz cerámica/partículas cerámicas) y el adobe (matriz cerámica/fibras orgánicas).

Con objeto de focalizar el estudio y la esperanza de llegar así a unas conclusiones prácticas, este trabajo se centrará en el estudio de los materiales compuestos de matriz polimérica. El refuerzo elegido para realizar este trabajo es de tipo fibra, de naturaleza silícica. Por tanto, según el esquema 1.1., el material compuesto que nos servirá de estudio en este trabajo recibe el nombre de “fibra de vidrio”, algo curioso si tenemos en cuenta que, como veremos en el capítulo 3, éste es el componente minoritario del material.

Dentro de los materiales compuestos de matriz polimérica podemos diferenciar entre dos tipos según la naturaleza del polímero matriz: termoplásticos o termoestables. Se suele diferenciar entre ambos atendiendo a su comportamiento frente a cambios de temperatura. Los termoplásticos sufren grandes variaciones en sus propiedades mecánicas al aumentar la temperatura, mientras que los termoestables se ven poco

influenciados por este efecto. En realidad, este comportamiento está íntimamente relacionado con su estructura química, que es donde realmente reside la diferencia entre un termoplástico y un termoestable. Una matriz termoestable está formada por una serie de cadenas poliméricas entrecruzadas que dan lugar a una red molecular tridimensional. En los materiales termoplásticos no existe entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas, de manera que podemos considerarlos un conjunto de moléculas, más o menos grandes, entre las cuales se dan fuerzas cohesivas mucho más débiles que un enlace químico. Debido a esto, un material termoplástico podría comportarse de manera similar a un líquido si elevamos lo suficiente la temperatura.

Traje gris y camisa blanca, ¿qué corbata me pongo?

La elección de un material para una aplicación suele comenzar con la elección de una matriz adecuada, es decir, que presente las propiedades básicas requeridas para la aplicación. En ese sentido, se buscan materiales que presenten ciertas condiciones de resistencia a tracción, módulo elástico, densidad, resistencia dieléctrica, etcétera. Una vez determinado

el material matriz, se suele plantear la posibilidad de introducir, si es posible, un refuerzo que contribuya a mejorar las propiedades del material final, bien por una mejora en las prestaciones requeridas, o bien por una mejora en prestaciones secundarias sin comprometer la funcionalidad principal del material, como podría ser abaratar el coste de producción del material, algo que siempre estuvo muy de moda. En esos casos, se busca un refuerzo adecuado para la matriz elegida que permita obtener un material con mejores prestaciones que las del material original.

En muchos casos el material compuesto se elige desde un principio como un conjunto, ya que muchas veces las propiedades de la mezcla sobrepasan con creces a la de los componentes por sí mismos, y por tanto, tratándose de un material ya conocido, no se plantea la problemática desde el principio.

La interfase puede jugar un papel de gran relevancia a la hora de elegir un material para una aplicación concreta. La modificación de las propiedades de la interfase puede generar cambios en el comportamiento

del material compuesto. Si la modificación de la interfase se lleva a cabo de una manera conocida y controlada, se abre la posibilidad de ofrecer materiales con propiedades elegidas que den solución a los problemas que surgen a la hora de plantearse la elección de un material para una aplicación. Desde este punto de vista se plantea el empleo de materiales con propiedades a la carta, es decir, materiales modificados según las exigencias de la aplicación, diseñados para ofrecer las prestaciones requeridas y optimizar las prestaciones secundarias que sea necesario dentro de lo posible. Para conseguirlo, desde el entorno de la Ciencia e Ingeniería de Materiales se han dedicado grandes esfuerzos a estudiar el comportamiento de la interfase y su repercusión sobre las propiedades del material. El objetivo final es ofrecer una gama de propiedades en base a la cual elegir el material óptimo para una aplicación particular.

Una vez puesto el traje y la camisa, se elige la corbata. Del mismo modo, en el proceso de diseño de un material compuesto, la línea a seguir es dedicar un último esfuerzo a la optimización de la interfase, una vez fijados matriz y refuerzo. Para que esto sea un hecho extendido, es necesario dedicar más esfuerzos a la comprensión de los mecanismos que actúan a nivel interfacial en los procesos que implican una interacción

entre la matriz y el refuerzo, como por ejemplo la transferencia de carga cuando se aplica una carga mecánica sobre el material.

Herramientas de apoyo para la elección de la interfase

Lo bueno de las corbatas es que son macroscópicas. Con las interfases no pasa lo mismo. La interfase, según se ha definido, es una región de tamaño tan desconocido como variable^{2, 3} situada entre el refuerzo y la matriz. Esta región es decisiva, por ejemplo, en la transferencia de carga mecánica de la matriz al refuerzo cuando el material es sometido a un esfuerzo. El diseño del material parte del conocimiento de los fenómenos que ocurren a escala interfacial, y por tanto es necesario estudiar esta región para cumplir los objetivos planteados. Para ello tenemos a nuestra disposición ciertas herramientas de análisis que nos capacitan para el estudio de este campo.

² G. Van Assche, B. Van Mele, *Polymer*, 43, (2002), 4605.

³ J. González-Benito, *J. Colloid Inter. Sci.*, 267 (2003), 326.

Una de las técnicas instrumentales que podemos emplear para realizar el estudio que nos ocupa son las técnicas espectroscópicas. Estas técnicas emplean la radiación como sonda. La muestra es irradiada con un haz de luz de frecuencia e intensidad conocida en condiciones que nos permitan realizar un seguimiento del haz de luz resultante de la interacción del haz inicial con la muestra. El haz incidente provoca la excitación de las moléculas de la muestra irradiada. Si somos capaces de separar la información que proviene de las moléculas presentes en la interfase del resto de la información adquirida, obtendremos información de la interfase a escala molecular.

Gracias a los progresos logrados en las últimas décadas en las técnicas microscópicas, podemos emplear alguna de las variantes de la microscopía, como son la microscopía electrónica de barrido (SEM) o la microscopía de fuerza atómica (AFM) para el estudio de la superficie del refuerzo, de cuyas propiedades dependerá la calidad de la interfase. Estas técnicas nos proporcionan un “ojo nanoscópico” con el que observar superficies e interfases con poder de resolución a escala nanométrica.

1.2. Objetivos

OBJETIVOS GENERALES:

- Obtener materiales compuestos de matriz polimérica y refuerzo silícico con distintas propiedades a escala interfacial. Para ello se modificará la superficie del refuerzo en base a sus características de topografía y estructura molecular, bien realizando la modificación de la superficie del refuerzo en distintas condiciones o bien aplicando tratamientos a posteriores a la modificación de la superficie del refuerzo.
- Estudiar la influencia de las características superficiales del refuerzo en las propiedades finales del material compuesto.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- i) Estudiar las propiedades superficiales de fibras de vidrio cortas modificadas por la incorporación de un agente de acoplamiento silano en función de:
 - El tratamiento con distintos disolventes tras la silanización.
 - El pH del medio de silanización.
- ii) Estudiar la temperatura de transición vítrea en la interfase en función de las diferencias en la superficie del refuerzo.
- iii) Estudiar el proceso de absorción de agua en los materiales compuestos preparados, con especial atención a los fenómenos interfaciales.
- iv) Estudiar la influencia de la superficie del refuerzo en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS

2.1. Consideraciones básicas.

Diseño de materiales compuestos.

El estudio de materiales compuestos con fines estructurales en ingeniería es un campo de investigación que se ve constantemente renovado gracias a la aparición de nuevos sistemas matriz/refuerzo que mejoran las propiedades de los materiales compuestos precedentes. Entre otros aspectos, estas mejoras amplían el abanico de posibilidades de diseño en cuanto a equipamientos e infraestructuras en los campos más variados de la ingeniería. La renovación de los materiales empleados en automoción, aeronáutica, o construcción, por ejemplo, con el debido diseño del producto, hace posible que la gama de calidades y precios de los productos finales que salen al mercado sea cada vez más amplia y competitiva.

El diseño de un material compuesto se planifica siempre en función de las propiedades físicas, químicas y mecánicas que debe tener el material en función de la aplicación para la cual se propone. En ese sentido, se puede emplear una amplia gama de matrices y refuerzos que

nos ofrecen una gran variedad de materiales con distintas propiedades. La calidad del material compuesto dependerá por tanto de la matriz y del refuerzo empleados, pero también de las interacciones químicas o físicas que tengan lugar entre ambos^{1, 2, 3}.

Una de las tendencias en el diseño de materiales compuestos es la sustitución de aceros y aleaciones metálicas por materiales compuestos de menor densidad que faciliten la construcción de estructuras menos pesadas. Esa tarea se ha podido llevar a cabo mediante el empleo de matrices poliméricas reforzadas con fibras o partículas, pudiéndose encontrar una gran variedad de sistemas en función del tipo de matriz y refuerzo empleados⁴.

Generación de la interfase. Agentes de acoplamiento silano.

Uno de los aspectos de mayor controversia en el estudio de estos sistemas es la caracterización de la interfase matriz/refuerzo. De manera

¹ R. Prikryl, V. Cech, R. Balkova, J. Vanek, *Surface and Coatings Technology*, 173-174 (2003), 858.

² C. Roux, J. Denault, M.F. Champagne, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78 (2000), 2047.

³ E. Mäder, S. Gao, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 15/9 (2001), 1015.

⁴ E.W. Skinner, R.W. Phillips, *La ciencia de los materiales dentales* (6ª edición), capítulo 11, Ed. Mundi, Buenos Aires.

general, se llama interfase a la región en la que se producen las interacciones entre la matriz y el refuerzo. Sin embargo, pueden existir muchos y muy distintos tipos de interacciones en la interfase, y por tanto se han realizado grandes esfuerzos para llegar a comprender el comportamiento de cada sistema y la repercusión de las propiedades de la interfase en las propiedades macroscópicas del material compuesto. Según Mäder y colaboradores⁵, las interacciones matriz/refuerzo en materiales compuestos con refuerzo fibroso pueden ser estudiadas a cuatro escalas distintas dependiendo del rango de distancias matriz/refuerzo en el que se produzcan. A escala molecular las interacciones entre las distintas fases están determinadas por las propiedades químicas de cada una de las fases, de manera que entre ellas podrán darse enlaces químicos, interacciones de tipo ácido-base, fuerzas de Van der Waals, etcétera.

A escala microscópica, las interacciones interfaciales se describen en función de ciertos parámetros que caracterizan la transmisión de tensiones a través de la interfase cuando el material compuesto es sometido a algún esfuerzo. El estudio de la influencia del refuerzo a escala mesoscópica implica considerar la influencia de las heterogeneidades en la

⁵ S. Zhandarov, E. Mäder, *Compos. Sci. Technol.*, 65 (2005), 149.

distribución de las fibras en la matriz, mientras que a escala macroscópica se trata al material compuesto de manera global como si fuese una mezcla homogénea. El estudio de la interfase según Mäder y colaboradores engloba el estudio de interacciones en las escalas molecular y microscópica.

Holmes y colaboradores ofrecen una visión más detallada sobre la interfase generada en un material compuesto de matriz polimérica y refuerzo fibroso, en la cual el refuerzo ha sido tratado con un agente de acoplamiento⁶. El sistema se estudia como un conjunto de tres partes, refuerzo (FI), agente de acoplamiento (SI) y matriz (MI). Según esta visión, la interfase se compondría de tres partes, las correspondientes al refuerzo, al agente de acoplamiento y a la matriz separadas por dos intercaras según se expresa en el esquema 2.1.



Esquema 2.1: Definición de interfase según Holmes y colaboradores

⁶ G.A. Holmes, E. Feresenbet, D. Raghavan, *Compos. Interface.*, 10/6 (2003), 515.

La modificación de la interfase a través de la alteración química o física de la superficie del refuerzo es uno de los métodos más comunes que se emplean con objeto de mejorar la adhesión matriz/refuerzo y mejorar las propiedades finales del material compuesto^{7, 8, 9, 10}. Thomason y colaboradores estudiaron la variación de la resistencia de la interfase en función del tipo de recubrimiento¹¹ en materiales compuestos de matriz polipropileno y refuerzo fibra de vidrio. En ese estudio se compara la resistencia interfacial de materiales compuestos en los que se ha modificado la superficie del refuerzo por inclusión de un agente de acoplamiento silano y otros agentes compatibilizantes con distintos tipos de matrices. Encontraron que, aunque el efecto del agente de acoplamiento silano no es muy importante por sí mismo, el valor de resistencia interfacial obtenido por “single fiber pull-out test” puede variar un orden de magnitud si se combina el agente de acoplamiento silano con el compatibilizante adecuado.

⁷ L. Gonon, B. Chabert, A. Bernard, D. Van Hoyweghen, J.F. Gerard, *J. Adhesion*, 61 (1997), 271.

⁸ H. Jo, F.D. Blum, *Chem. Mater.*, 11 (1999), 2548.

⁹ K. Mai, E. Mäder, M. Mühle, *Composites: Part A*, 29 (1998), 1111-.

¹⁰ R. Plonka, E. Mäder, S. Zhandarov, *Composites: Part A*, 35 (2004), 1207.

¹¹ J.L. Thomasson, G.E. Schoolenberg, *Composites*, 25/3 (1994), 197.

S. Gao y colaboradores publicaron la caracterizaron interfacial de un sistema polipropileno/fibra de vidrio por microscopía de fuerza atómica (AFM), en función del tamaño y módulo de elasticidad de la interfase¹². Para ello emplearon fibras de vidrio de tipo E silanizadas con 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES) y recubiertas posteriormente con una película delgada de polipropileno (PP) en un caso y poliuretano (PU) en otro caso. En cuanto al tamaño de la interfase, se demostró que ésta podía variar entre 100 y 300 nanómetros dependiendo del tipo de recubrimiento. Además, la interfase APTES-PU resultó ser más blanda que la matriz a tenor de los resultados obtenidos mediante ensayos de nanoindentación, mientras que la interfase APTES-PP exhibía un comportamiento más rígido que la matriz debido a fenómenos de transcristalinidad.

Por otro lado, Iglesias y colaboradores estudiaron el efecto del tratamiento de la superficie del refuerzo con distintos agentes de acoplamiento silano sobre las propiedades mecánicas del material compuesto y la resistencia a hidrólisis de la interfase en sistemas epoxi/fibra de vidrio¹³. Para ello, se emplearon APTES, 1-

¹² S. Gao, E. Mäder, *Composites: Part A*, 33 (2002), 559.

¹³ J.G. Iglesias, J. González-Benito, J. Baselga, *J. Colloid Interf. Sci.*, 250 (2002), 251.

aminopropilmetildietoxisilano (APDES) y 1-aminopropildimetiletoxisilano (APMES) como agentes de acoplamiento. En este estudio se concluye que la interfase es más rígida cuanto más accesibles son los grupos amino y que cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento del silano mayor es el daño por hidrólisis en la interfase. Además, se propone que la adhesión matriz/refuerzo se mejora cuando el silano forma una red de interpenetración sobre la superficie.

Estas teorías apuntan a la existencia de una región, que se extiende desde la superficie del refuerzo al seno de la matriz, en la cual aparecen gradientes estructurales y de propiedades que pueden influir en gran medida en el comportamiento del material compuesto. Esta región se puede ver afectada por factores como el tipo de refuerzo, su modificación superficial, la matriz polimérica y las condiciones para preparar el material compuesto. Debido a esto, es de vital importancia obtener información acerca de los mecanismos de generación de la interfase, lo que implicaría estudiar factores como la reactividad entre la matriz y la superficie del refuerzo, el grado de miscibilidad entre la matriz y el agente de acoplamiento, o la difusión preferencial de algunos componentes de la matriz hacia la superficie del refuerzo. Este último punto es de especial

importancia en el caso de matrices poliméricas generadas in-situ y en matrices con mezcla de polímeros^{14, 15, 16, 17}.

A lo largo de los últimos 20 años se han dedicado grandes esfuerzos al estudio de todo lo que concierne a la condensación de silanos con grupos hidrolizables sobre superficies silícicas y a su posterior polimerización por condensación entre las distintas moléculas de silano^{18, 19, 20, 21, 22}. Como resultado del proceso de condensación/polimerización se obtiene una superficie de naturaleza orgánica que suele mejorar la adhesión entre el refuerzo y la matriz.

La figura 2.1. muestra un esquema general de la estructura de un agente de acoplamiento silano. Los grupos representados por X corresponden a grupos alquilo, cloruro o alcoxi. Los grupos cloruro y alcoxi son fácilmente hidrolizables, y por tanto pueden condensar con grupos

¹⁴ Palmese, G. R.; McCullough, R. L. *J. Adhes.* 44 (1994), 29.

¹⁵ Olmos, D.; González-Benito, J. *Eur. Polym. J.* 43 (2007), 1487.

¹⁶ Almousawi, H.; Drown, E. K.; Drzal, L. T. *Polym. Comp.* 14 (1993), 195.

¹⁷ González-Benito, J. *J. Colloid Inter. Sci.* 267 (2003), 326.

¹⁸ Y. Nakamura, K. Nagata, Y. Tobita, N. Yokouchi, H. Nigo, T. Iida, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 16/5 (2002), 523.

¹⁹ Liu XM, Thomason JL, Jones FR, *J. Adhesion*, 84 (2008), 322.

²⁰ Shokoohi S, Arefazar A, Khosrokhavar R, *J. Reinforced Plastics and Composites*, 27 (2008), 473.

²¹ Vogel BM, DeLongchamp M, Mahoney CM, Lucas LA, Fischer DA, Daniel A, Lin EK, *Applied Surf. S.* 254 (2008), 1789.

²² M. Tian, W. Liang, G. Rao, L. Zhang, C. Guo, *Compos. Sci. Technol.*, 65 (2005), 1129.

hidroxilo, como por ejemplo los presentes en la superficie de un sustrato silícico. La reactividad del agente de acoplamiento con los grupos hidroxilo dependerá entre otros factores del número de grupos hidrolizables, que puede variar entre uno y tres. En la figura 2.1 se muestran como ejemplo dos agentes de acoplamiento con dos (APDES) y tres (APTES) grupos hidrolizables. El grupo representado por Y en la figura 2.1. corresponde a un grupo funcional que posibilita la reacción del agente de acoplamiento con otras especies o bien con la propia matriz, mientras que R representa una cadena hidrocarbonada de longitud variable.

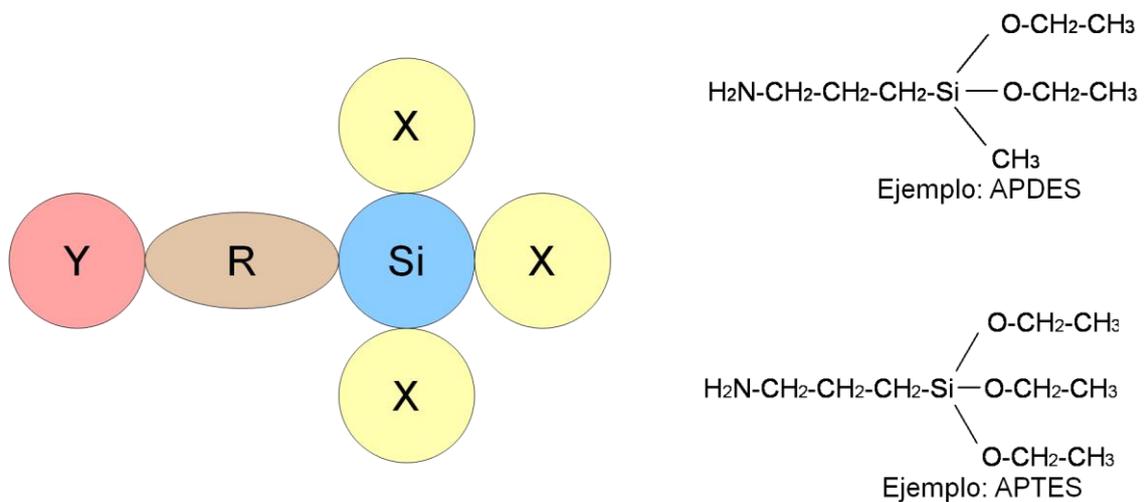
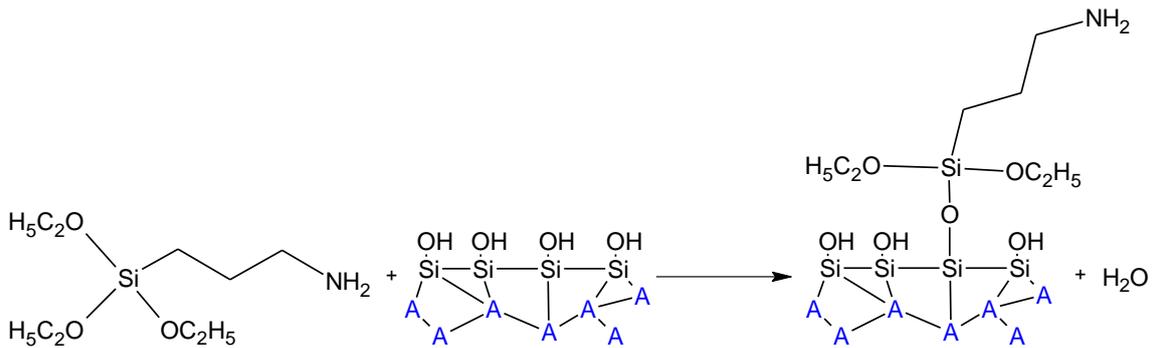


Figura 2.1: Agentes de acoplamiento silano

La condensación del agente de acoplamiento silano sobre la superficie silícica se produce por reacción de los grupos hidrolizables del silano con los grupos silanol presentes en el sustrato silícico, según se muestra en el esquema 2.2 para el APTES.



Esquema 2.2: Reacción de condensación entre APTES y un sustrato silícico

La reacción se lleva a cabo por inmersión del sustrato silícico en una disolución, generalmente acuosa, del correspondiente silano. La silanización no se produce cuantitativamente sobre todos los grupos silanol del sustrato silícico, sino que sólo una pequeña parte de éstos son capaces de reaccionar con el silano. La extensión de la reacción y por tanto la cantidad de silano anclado químicamente sobre la superficie

silícica depende de variables como el tiempo, la temperatura, la concentración o el pH de la disolución silanizadora^{23, 24, 25, 26}.

Sin embargo, parte del silano puede quedar fisisorbido sobre la superficie. A través de un proceso posterior de polimerización por condensación de los grupos hidrolizables entre sí, se puede obtener una película de naturaleza polisiloxánica sobre el sustrato silícico, cuyas propiedades físicas dependen enormemente del proceso de silanización. Cuando el silano tiene más de un grupo funcional capaz de reaccionar, se forma una red polimérica tridimensional capaz de interactuar favorablemente con el polímero matriz^{23,27, 28, 29, 30, 31, 32}.

En el caso de los materiales compuestos de matriz polimérica y refuerzo silícico, la adición de un agente de acoplamiento silano sobre la superficie del refuerzo suele mejorar la adhesión entre la matriz y el

²³ E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 1982 Plenum Press, New York.

²⁴ S. Savard, L.-P. Blanchard, J. Leonard, E. Pdr'u'homme, *Polym. Composite.*, 5/4 (1984), 242.

²⁵ J.H. Moon, J.W. Shin, S.Y. Kim, J.W. Park, *Langmuir*, 12 (1996), 4621.

²⁶ S. Naviroj, S.R. Culler, J.L. Koenig, H. Ishida, *J. Colloid Interf. Sci.*, 97/2 (1984), 308.

²⁷ T. Ogasawara, H. Yonehara, H. Okabayashi, C.J. O'Connor, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects*, 168 (2000), 147.

²⁸ Suzuki, N.; Ishida, H. *Macromol. Symp.*, 108 (1996), 19.

²⁹ Hamada, H.; Ikuta, N.; Nishida, N.; Maekawa, Z. *Composites*, 25 (1994), 512.

³⁰ Dibenedetto, A. T.; Lex, P. J. *Polym. Engi. Sci.*, 29 (1989), 543.

³¹ DiBenedetto, A. T., *Mat. Sci. Eng. A*, 302/1 (2001), 74.

³² Salon MCB, Bayle PA, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, *Colloids and SurfaCES A-Physicochemical and engineering aspects*, 312 (2008), 83.

refuerzo²³. La adhesión entre la matriz y el refuerzo es uno de los factores que más afectan a las propiedades del material compuesto^{23, 33, 34}. Por ejemplo, las propiedades mecánicas del material compuesto dependen de la capacidad de transmitir una carga mecánica desde la matriz al refuerzo, y por tanto de la adhesión entre ambos³⁵.

Las interacciones refuerzo/matriz estarán determinadas por las características de la red polimérica formada por el agente de acoplamiento silano sobre la superficie del refuerzo. De ese modo, una manera de incrementar las propiedades mecánicas del material compuesto es modificar la estructura superficial del refuerzo de manera que la interfase generada sea más resistente, es decir, que tenga mayor capacidad para transferir cargas mecánicas desde la matriz al refuerzo.

La inmersión de las fibras silanizadas en un disolvente puede causar la alteración de la estructura y morfología del recubrimiento poliaminosiloxánico sobre la fibra, debido a la naturaleza polimérica del mismo. El grado de compatibilidad entre el disolvente y el soluto, en este caso el agente de acoplamiento silano polimerizado sobre la superficie de

³³ T. Sasaki, A. Miyazaki, S. Sugiura, K. Okada, *Polym. J.*, 34/11 (2002), 794.

³⁴ Y.S. Sun, E.M. Woo, M.C. Wu, R.M. Ho, *Polymer*, 44/18 (2003), 5293.

³⁵ X.D. Zhou, S.C. Zhang, W. Huebner, P.D. Ownby. *J. Mater. Sci.*, 36/15 (2001), 3759.

la fibra, determinará la magnitud de las interacciones soluto-disolvente. Es de esperar que el hinchamiento del polímero induzca una mejoría en la interpenetración de la matriz en la interfase, o en cualquier caso que las interacciones matriz-interfase varíen en función de la rigidez de la matriz. Se ha demostrado que los efectos de hinchamiento que un disolvente ejerce sobre un polímero siguen siendo notables aún tras la eliminación del disolvente en ciertas condiciones^{36, 37, 38, 39, 40}.

El pH del medio en el que se lleva a cabo la silanización es otra de las variables que afecta a la morfología y propiedades del recubrimiento poliaminosiloxánico y por tanto a las propiedades de la interfase⁴¹, sobre todo cuando el agente de acoplamiento es sensible a cambios en el pH del medio. Naviroj y colaboradores estudiaron por FTIR la dependencia del proceso de silanización con el pH del medio²⁶. Para ello se llevó a cabo la silanización de fibras de vidrio tipo E con APTES, 1-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS) y viniltrietoxisilano (VTS) a

³⁶ W.B. Wu, W.Y. Chiu, W.B. Liao, *Appl. Polym. Sci.*, 6/3 (1997), 411.

³⁷ M.M. Browne, M. Forsyth, A.A. Goodwin, *Polymer*, 38/6 (1997), 1285.

³⁸ D. Olmos, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Mater. Proces. Technol.*, 143-144 (2003), 82.

³⁹ D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *J. Colloid Interf. Sci.*, 267 (2003), 117.

⁴⁰ J.L. Lenhart, J.H. Van Zanten, J.P. Dunkers, C.G. Zimba, C.A. James, S.K. Pollack, R.S. Parnas, *J. Colloid Interf. Sci.*, 221 (2000), 75.

⁴¹ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, M.R. Vigil, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga, *J. Fluoresc.*, 9/1 (1999), 51.

distintas condiciones de pH. Los resultados muestran que sólo el APTES muestra cierta dependencia en cuanto a la estructura química y la cantidad de silano depositado con respecto al pH del medio de silanización.

La inclusión del agente de acoplamiento sobre la superficie de la fibra, además de mejorar las interacciones refuerzo/matriz, genera una superficie químicamente activa gracias a los grupos funcionales que pueden estar presentes en el silano. Esos grupos funcionales pueden interaccionar químicamente con la matriz^{8, 42} o pueden servir como puntos de anclaje de marcadores que permitan un estudio más exhaustivo del sistema^{43, 44, 45, 46}.

Aplicaciones de la fluorescencia para el estudio de interfases

Uno de los aspectos más interesantes de la modificación del refuerzo con un agente de acoplamiento silano funcionalizado es la posibilidad de

⁴² J. González-Benito, A. Aznar, J. Baselga, *J. Fluoresc.*, 11/4 (2001), 307.

⁴³ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (1996), 375.

⁴⁴ J.L. Lenhart, J.H. Van Zanten, J.P. Dunkers, R.S. Parnas, *Langmuir*, 16 (2000), 8145.

⁴⁵ J. Pozuelo, J. Baselga, *J. Mater. Proces. Technol.*, 143-144 (2003), 332.

⁴⁶ J. González-Benito, D. Olmos, P.G. Sánchez, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Mater. Proces. Technol.*, 143-144 (2003), 153.

anclar químicamente marcadores fluorescentes sobre el refuerzo que suministren información sobre su entorno más próximo (a escala nanoscópica). Por ejemplo, se puede obtener información sobre las propiedades fisico-químicas de la interfase y sobre los fenómenos que en ella tienen lugar^{47, 48, 49, 50}. La reacción por la cual el derivado fluorescente queda químicamente ligado al silano puede realizarse después del proceso de silanización, por inmersión del sustrato silícico silanizado en una disolución del marcador fluorescente⁵¹, o antes de la silanización por reacción directa entre el silano y el marcador⁵². En sistemas donde el marcado fluorescente se hace posteriormente a la silanización, la señal fluorescente proporcionará información sobre la región SI-MI según el esquema propuesto por Holmes y colaboradores (suponiendo que el cromóforo no es capaz de difundir lo suficiente como para acceder a las capas siloxánicas más cercanas al sustrato), mientras que si marcamos el silano antes de la silanización el estudio por fluorescencia podrá extenderse a toda la región comprendida entre la fibra y la matriz.

⁴⁷ F. Mikes, J. González-benito, J. Baselga, *J. Macromol. Sci.-Physics*, B40 (2001), 405.

⁴⁸ F. Mikes, J. González-benito, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, *Polymer*, 43 (2002), 4331.

⁴⁹ S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito, *Polymer Testing.*, 24 (2005), 301.

⁵⁰ J.R. Lackowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 1999 Kluwer Academic/Plenum Press, New York.

⁵¹ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *J. Lumin.*, 72-74 (1997), 451.

⁵² C.J. Ellison, K.E. Miller, J.M. Torkelson, *Polymer*, 45 (2004), 2623.

Se conoce como fluoróforo a aquella entidad química capaz de emitir radiación fluorescente⁵³. En un proceso de fluorescencia hay implicados dos estados electrónicos de distinta energía y un proceso previo de excitación. Cuando el fluoróforo, inicialmente en estado fundamental (S_0), absorbe un fotón de energía adecuada se produce un tránsito electrónico desde el estado fundamental S_0 a estados electrónicos excitados de mayor energía, habitualmente S_1 si es el primer estado electrónico excitado y S_2 si es el segundo. Inmediatamente se produce una estabilización vibracional en el estado electrónico excitado. Estos estados son relativamente estables, ya que el proceso de relajación no es posible si no se cumplen ciertos requisitos. La desexcitación por vía radiativa de los estados electrónicos excitados S_2 o S_1 para dar el estado S_0 se conoce como fluorescencia. En fluoróforos de naturaleza orgánica, la energía de la radiación emitida se encuentra dentro del intervalo del espectro electromagnético correspondiente a la luz ultravioleta o visible. El proceso de excitación y emisión fluorescente puede resumirse gráficamente a través del diagrama de Jablonski, representado en la figura 2.2.

⁵³ R. Albalá, D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *J. Colloid Interf. Sci.*, 277 (2004), 71.

Según este diagrama el proceso de fluorescencia compite con otros procesos no radiativos como la desexcitación no radiativa o el cruce entre estados. La intensidad de fluorescencia vendrá dada en función, entre otras variables, de la velocidad relativa de cada uno de esos procesos.

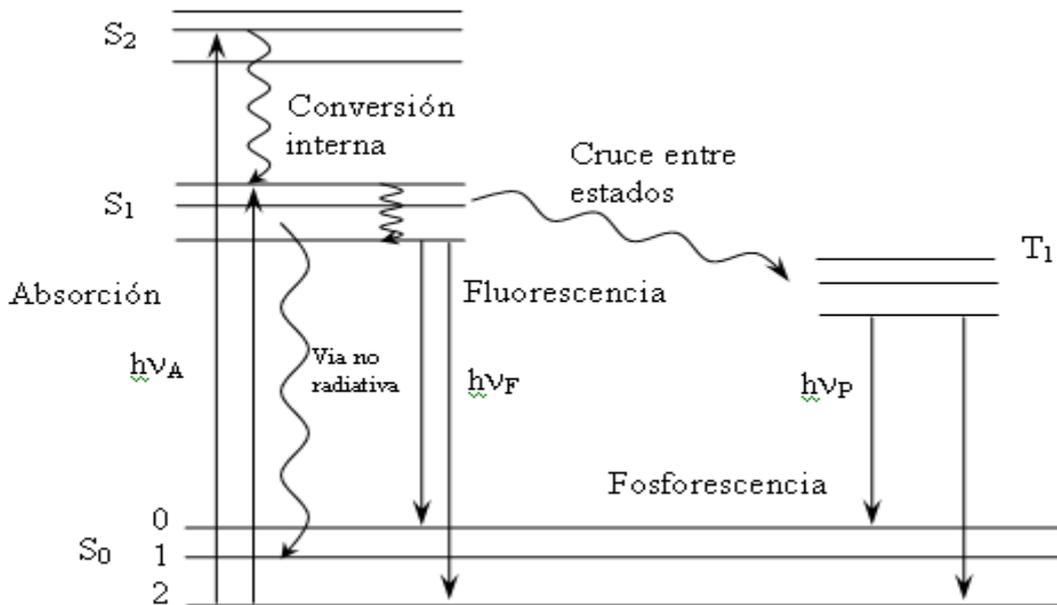


Figura 2.2: Diagrama de Jablonski

La energía de los estados S₀ y S₁ y la activación preferente de algunos de los estados vibracionales de S₀ determinan las características del espectro de emisión fluorescente, que se obtiene por representación de la intensidad de emisión en función de la longitud de onda o el número de onda de la radiación emitida en unas condiciones de excitación previamente fijadas. De manera análoga, el espectro de excitación es una

representación de la intensidad de emisión a una longitud de onda dada en función de la longitud de onda o número de onda de la radiación absorbida.

Se debe tener en cuenta que el estado excitado S_1 es un estado químicamente activo, y por tanto puede reaccionar o interaccionar con otras sustancias o con otras moléculas en estado excitado, dando lugar a otros estados excitados que pueden ser capaces de desexcitarse radiativamente por emisión de un fotón de distinta energía que la del emitido por S_1 en su desexcitación radiativa. En estos casos, se habla de formación de excímeros cuando se forma un dímero S_1-S_0 o de exciplejos cuando S_1 se combina con otra sustancia presente en el medio⁵⁴.

El empleo de la fluorimetría como técnica experimental en el estudio de este tipo de sistemas implica un análisis de las posibles variaciones en el espectro de emisión de fluorescencia del marcador fluorescente empleado. Para poder llegar a unas conclusiones válidas sobre el comportamiento y características de la interfase es necesario realizar una caracterización fotofísica del marcador que se va a emplear como sonda

⁵⁴ D. Olmos, A.J. Aznar, J. González-Benito, *Polymer Testing*, 24/3 (2005), 275.

fluorescente, de manera que conozcamos con precisión sus espectros de excitación y emisión, su tendencia a formar excímeros o exciplejos en el medio en el que trabaja, bajo unas condiciones experimentales dadas, y en general su comportamiento fotofísico.

La energía de la radiación emitida depende de las energías relativas de los estados S_0 y el estado excitado de partida, en general el S_1 . A su vez, las energías de esos estados dependen de cualquier sustancia o disolvente que se encuentre en el medio, de tal forma que se pueden determinar cambios fisicoquímicos en el medio si se determina con precisión la energía y la intensidad de la radiación emitida en función de una variable externa. Los cambios espectrales producidos como consecuencia de una alteración en las propiedades físicas del medio pueden interpretarse en términos de la ecuación de Lippert (ecuación 2.1), según la cual al desplazamiento de Stokes, o diferencia en energías entre la banda de excitación y la de emisión, está relacionado con la constante dieléctrica y el índice de refracción del medio⁵⁰.

Ecuación 2.1.
$$\nu_A - \nu_F = \frac{2}{h \cdot c} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + cte$$

El desplazamiento de Stokes, $\nu_A - \nu_F$, viene dado en cm^{-1} ; h , en ergios, es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en cm/s , ε es la constante dieléctrica, n el índice de refracción, μ_E y μ_G son los momentos dipolares de los estados excitado y fundamental y a el radio de la cavidad en la que se encuentra el fluoróforo. En esta ecuación se desprecian términos de segundo y tercer orden como los relativos a dipolos inducidos.

La información implícita en un conjunto de experimentos de fluorescencia puede tratarse por varios procedimientos. Una manera de determinar cambios en la energía del espectro de emisión es obtener una relación de intensidades de emisión a distintas longitudes de onda^{55, 56, 57}. Este método suele emplearse en fluoróforos con resolución vibracional en el espectro de emisión, es decir, en aquellos casos en los que la desexcitación a los distintos niveles vibracionales de S_0 es reflejada en el espectro⁵⁸. Otra posibilidad es calcular la energía media del espectro de emisión a través del primer momento de la banda de fluorescencia, conocido como $\langle \nu \rangle$, según la ecuación 2.2.

⁵⁵ Vatanparast, R.; Li, S.; Hakala, K.; Lemmetyinen, H. *Macromolecules*, 33 (2000), 438.

⁵⁶ Hakala, K.; Vatanparast, R.; Li, S.; Peinado, C.; Bosch, P.; Catalina, F.; Lemmetyinen, H. *Macromolecules*, 33 (2000), 5954.

⁵⁷ Gonzalez-Benito, J.; Mikes, F.; Basella, J.; Lemmetyinen, H. *J. Appli. Polym. Sci.*, 86 (2002), 2992.

⁵⁸ J. González-Benito, I. Esteban, *Colloid Polym. Sci.*, 283/5 (2005), 559.

Ecuación 2.2.
$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum I(\nu) \cdot \nu}{\sum I(\nu)}$$

donde $I(\nu)$ es la intensidad de emisión a un determinado número de onda ν . A partir de éste método ha sido posible realizar tareas como determinar la T_g en la interfase en un sistema epoxi/fibra de vidrio⁵⁹, realizar el seguimiento de un proceso de polimerización^{60, 61} o estimar la distribución de tensiones en matrices epoxídicas⁶².

Miller y colaboradores consiguieron realizar el seguimiento del proceso de absorción de agua en films poliméricos mediante medidas de fluorescencia⁶³. Para ello emplearon una sonda fluorescente sensible a la movilidad del entorno, que se ve afectada por el efecto plastificante del agua al penetrar en el seno del polímero. En este caso la sonda no está anclada químicamente al polímero, sino que se prepararon films de 50 micrómetros de espesor con sonda dispersa. Aplicando esta técnica

⁵⁹ D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Mater. Proces. Technol.*, 143-144 (2003), 495.

⁶⁰ E.M. Morozova, N.P. Sokolova, R.A. Bulgakova, I.V. Karpova, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 239 (2004), 81.

⁶¹ R. Park, J. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91/6 (2004), 3730.

⁶² J. González-Benito, *J. Colloid Interf. Sci.*, 267 (2003), 326.

⁶³ K.E. Miller, R.H. Krueger, J.M. Torkelson, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 33 (1995), 2343.

consiguieron calcular el coeficiente de difusión del agua en diferentes matrices.

Por otro lado, González-Benito y colaboradores⁶⁴ estudiaron el proceso de absorción de agua en un grupo de termoestables comerciales de tipo epoxi utilizando de manera complementaria análisis termogravimétrico y análisis fluorimétrico. Las diferentes formulaciones estudiadas fueron marcadas con dos derivados del dansilo cuya diferencia estriba en la longitud de cadena separadora entre el punto de anclaje al polímero y el fluoróforo. El método fluorimétrico consistió en realizar el seguimiento de los cambios en el primer momento de la fluorescencia del dansilo en función del tiempo de inmersión en agua de los distintos materiales. Utilizando la fluorescencia fue posible obtener los parámetros que gobiernan el proceso de difusión de agua existiendo una extraordinaria concordancia con los resultados gravimétricos.

Otra posibilidad para la monitorización de procesos mediante el empleo de sondas fluorescentes es emplear una sonda dispersa en la matriz. Este método implica que no existe anclaje químico sobre un componente del material y por tanto la sonda puede migrar, de manera

⁶⁴ J. González-Benito, J. Bravo, F. Mikes, J. Baselga, *Polymer*, 44 (2003), 653.

que no obtenemos información sobre una región puntual sino sobre el conjunto del material. Neckers desarrolló de esta manera un método para monitorizar el proceso de curado de monómeros acrílicos^{65, 66}.

Otras técnicas de utilidad en el estudio de interfases

Dada la importancia en cuanto a la aplicabilidad directa de los materiales compuestos de matriz polimérica en la industria, se han realizado grandes esfuerzos dedicados al estudio y comprensión de: i) todo lo que acontece durante el proceso de generación de la interfase, ii) sus propiedades y iii) la relación entre las propiedades interfaciales y las propiedades macroscópicas del material^{67, 68, 69, 70}.

Una de las técnicas de mayor importancia en esta materia es la microscopía de fuerza atómica o AFM^{70, 71, 72}. Esta técnica experimental, desarrollada a lo largo de las últimas dos décadas, permite obtener

⁶⁵ Song, J. C.; Neckers, D. C. *Polym. Eng. Sci.*, 36 (1996), 394.

⁶⁶ Paczkowski, J.; Neckers, D. C. *Macromolecules*, 25 (1992), 548.

⁶⁷ J, Kim, A. Hodzic, *J. Adhesion*, 79 (2003), 383.

⁶⁸ M.R. Vanlandingham, S.H. McKnight, G.R. Palmesse, J.R. Ellings, X. Huang, T.A. Boggeti, R.F. Eduljee, J.W. Gillespie Jr., *J. Adhesion*, 64 (1997), 31.

⁶⁹ MultiMode™ SPM Instruction Manual (versión 4.31ce), 1996 Digital Instruments Veeco Metrology Group.

⁷⁰ N. Behary, A. Ghenaim, A. El Achari, C. Caze, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75 (2000), 1013.

⁷¹ R.L. Orefice, A. Brennan, *Mat. Research*, 1 (1998), 19.

⁷² R.L. Orefice, A. Brennan, *Mat. Research*, 2 (1999), 153.

imágenes de topografía con una resolución superior a 10 nanómetros, identificar en ellas la presencia de fases de distinta naturaleza e incluso obtener propiedades mecánicas del material como el módulo de elasticidad en cada una de las fases identificadas¹².

A diferencia de otras técnicas microscópicas de alta resolución como las microscopías electrónicas de transmisión (TEM) o de barrido (SEM), donde la muestra es irradiada con un haz de electrones que se analiza tras la interacción con la muestra, la microscopía de fuerza atómica se basa en la interacción física entre una sonda de escala nanométrica y la superficie de la muestra.

En AFM la muestra se coloca sobre un sistema de piezoeléctricos (scanner) capaces de desplazar la muestra en las tres direcciones del espacio al aplicar potencial eléctrico sobre ellos. La punta va montada en un voladizo (cantilever) sobre el cual incide un haz láser que es reflejado hacia un detector (figura 2.3). Cuando la punta incide sobre la muestra con una determinada fuerza y se desplaza en el plano XY, las deflexiones del cantilever como consecuencia de la topografía de la muestra provocarán un cambio de la posición de la señal sobre el detector. Esos cambios

pueden medirse bien por técnicas interferométricas o por la desviación que sufre el haz al reflejarse en el cantilever. Ambos métodos son capaces de detectar cambios de 0.1\AA en alturas. De esa manera se ha conseguido un límite de resolución atómica en materiales inorgánicos. En cualquier caso la resolución que obtengamos no será función del método de recogida de señal, sino más bien del radio de curvatura de la punta y sobre todo de la modalidad de AFM que se decida emplear.

Las principales ventajas de AFM sobre otras técnicas similares como la microscopía de efecto túnel, STM, son la posibilidad de utilizar muestras no conductoras y la posibilidad de obtener mucha más información al poder utilizar distintos modos de trabajo como veremos a lo largo de este trabajo⁷³.

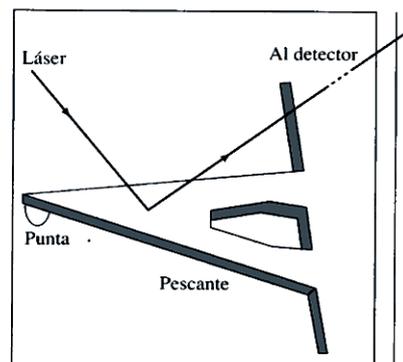


Figura 2.3: Esquema de la punta de un AFM

⁷³ E. Mäder, S.L. Gao, X.F. Zhou, S.R. Nutt, S. Zhandarov, *J. Adhesion*, 78 (2002), 547.

Las posibilidades del AFM dependen del tipo de muestra, del tipo de scanner y de las características de la punta que empleemos.

En AFM se nos ofrecen distintos modos de trabajo, entre los que destacan el modo “tapping” o contacto intermitente y el modo contacto. El modo “tapping” consiste en aplicar una diferencia de potencial concreta sobre el cantilever, ligeramente inferior a su frecuencia de resonancia, de manera que la punta oscile sobre la muestra en el eje vertical a la vez que se desplaza sobre ella en el plano XY. En este caso la punta no está en contacto permanente con la muestra, pero interacciona con ella de manera que la amplitud y la fase de la oscilación varían en función de la topografía y la composición de la muestra. En modo contacto la muestra sí permanece en contacto permanente con la muestra. La topografía de la muestra hace variar la deflexión del cantilever y por tanto la señal del haz láser recogida en el detector. El sistema evoluciona mediante un sistema de retroalimentación desplazando el scanner en el eje Z de modo que la señal permanezca constante. La principal desventaja de éste modo frente al modo “tapping” es la posibilidad de dañar la muestra cuando trabajamos con muestras blandas como son los polímeros.

Otra posible modalidad de trabajo con AFM son los ensayos de nanoindentación sobre superficies. Este método de análisis mecánico consiste en hacer incidir un indentador sobre una localización fija de la muestra recogiendo el valor de la deflexión del cantilever en función del voltaje aplicado. Realizando una calibración previa del indentador se puede obtener fácilmente el valor de la fuerza aplicada a partir del voltaje, por medio de la ley de Hook (ecuación 2.3)

Ecuación 2.3

$$F = k \cdot x$$

donde F es la fuerza, k la constante de fuerza del cantilever y x el desplazamiento en términos de deflexión del cantilever. Para medir el desplazamiento es necesario obtener el valor de sensibilidad del cantilever a través de un calibrado previo con una muestra rígida (zafiro). La sensibilidad nos da la relación entre el desplazamiento en nanómetros y el potencial aplicado.

Éste método permite, conociendo la geometría del indentador, obtener el valor del módulo de elasticidad en cada uno de los puntos ensayados, con lo cual se consigue apreciar el cambio en el módulo de

elasticidad en el área seleccionada^{3, 73}. Gao y colaboradores han conseguido realizar estos ensayos sobre una muestra de material compuesto de matriz epoxídica y refuerzo fibra de vidrio cortada y pulida perpendicularmente al eje mayor de la fibra¹², observando un cambio en el valor del módulo de elasticidad en la interfase respecto al módulo de elasticidad en la matriz.

La medida de curvas de fuerza es una variable del método de nanoindentación, en la cual se emplea un indentador de menor radio de curvatura de la punta y un rango más bajo en la fuerza aplicada. Los resultados que se pueden obtener a partir de esta técnica son semejantes a los obtenidos por nanoindentación; la diferencia radica en que, al ser el indentador más pequeño, disminuye la distancia mínima entre un ensayo y el consecutivo, llegando a resoluciones que se encuentran en torno a los 20 nm. Además, esta técnica permite obtener un mapeado en dos dimensiones, mientras que los resultados de un experimento de nanoindentación son siempre unidimensionales⁷³.

Una de las mayores dificultades que se encuentran al realizar este tipo de ensayos es la preparación de la muestra. Para que la reproducibilidad de los ensayos sea adecuada, es necesario que la rugosidad de la muestra sea del mismo orden de magnitud que el radio de curvatura del indentador. De otro modo, las diferencias de altura en la topografía de la superficie causarán una variación en la superficie de contacto indentador/superficie, lo que puede afectar gravemente a los resultados. La preparación de la muestra suele llevarse a cabo por pulido con suspensiones acuosas de nanopartículas de sílice o alúmina, con láminas de polvo de diamante o mediante ultramicrotomía.

Merece la pena destacar otros trabajos realizados a partir de ciertas variantes de AFM, como por ejemplo la medida de propiedades de fricción sobre fibras de vidrio comerciales por microscopía de fuerza lateral⁷³, o la caracterización de las interacciones entre la matriz y el refuerzo utilizando puntas de AFM químicamente modificadas^{74, 75}. En este caso se depositó el polímero que constituye la matriz sobre la punta, con la que se realizaron ensayos de curvas de fuerza a distintas temperaturas, concluyendo que las cadenas del polímero de la matriz son capaces de

⁷⁴ S. Zhandarov, E. Mäder, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 17/7 (2003), 967.

⁷⁵ J. Lee, L.T. Drzal, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 25 (2005), 389.

penetrar en mayor medida en superficies con baja densidad de entrecruzamiento, aumentando las interacciones refuerzo/matriz.

Los resultados obtenidos por AFM y fluorescencia pueden completarse mediante técnicas de ensayos micromecánicos. Los ensayos micromecánicos aportan información sobre las interacciones refuerzo/matriz a través de ciertos experimentos en los que, de una manera o de otra, el refuerzo es separado de la matriz por la aplicación de fuerza sobre un único elemento del refuerzo. La medida de la fuerza aplicada en función del desplazamiento puede conducir a la caracterización de la resistencia interfacial en función de parámetros como la resistencia a la rotura interfacial o la energía crítica de separación⁷⁶.

Los ensayos micromecánicos pueden realizarse en varias modalidades; la técnica “single fiber pull-out test” consiste en introducir una fibra en una matriz polimérica a una profundidad conocida y controlada, para luego aplicar sobre ella una carga de tracción

⁷⁶ L.T. Drzal, P. Herrera-Franco, Engineered Materials handbook: Adhesives and Sealants Vol. 3, ASM International, 1990.

controlando y recogiendo la fuerza aplicada en función de la posición, de forma similar a un ensayo de tracción^{9, 10, 77}.

Otra modalidad es la conocida como “push-out test”, en la cual se aplica, por medio de un penetrador de diámetro menor al diámetro de la fibra, una fuerza determinada sobre la vertical de una fibra embebida en una lámina de la matriz de en torno a 100 nm de espesor. De igual manera, se recoge la fuerza aplicada por el penetrador en función de la posición⁷³.

La tercera modalidad posible son los ensayos de fragmentación. Consiste en embeber una sola fibra en una probeta de dimensiones suficientes para ser sometida a ensayo de tracción, de manera que la fibra quede orientada en la dirección longitudinal de la probeta. Al aplicar tensión mecánica sobre los extremos de la probeta, ésta se transfiere a la fibra, que se rompe cuando alcanza su tensión máxima. Este suceso se repite consecutivamente mientras los fragmentos de fibra son lo suficientemente largos como para acumular la tensión necesaria para

⁷⁷ V.V. Tsukruk, V.V. Gorbunov, N. Fuchigami, *Thermochim. Acta*, 395 (2003), 151.

romperse. De esta manera la fibra puede fragmentarse varias veces. Cuando al aplicar más carga no se produce una nueva fragmentación de la fibra, debido a que los fragmentos de ésta ya son demasiado pequeños se dice que se ha alcanzado el punto de saturación, siendo la longitud del fragmento más grande la longitud crítica. Los resultados se interpretan por representación del número y longitud de fragmentos frente a la carga aplicada^{75, 76}.

Otros factores que influyen en el comportamiento del material compuesto.

Uno de los factores que puede afectar al comportamiento mecánico del material es la absorción de agua. Si el material se encuentra expuesto a ambientes húmedos, las moléculas de agua pueden difundir a través de la matriz y llegar a la interfase, lo que podría afectar a la rigidez de ésta y por tanto al comportamiento mecánico del material^{78, 79, 80, 81, 82, 83}. En

⁷⁸ W.K. Loh, A.D. Crocombe, M.M. Abdel Wahab, I.A. Ashcroft, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 25 (2005), 1.

⁷⁹ P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarziani, P. Villano, *Polymer*, 41 (2000), 565.

⁸⁰ Boinard, E.; Pethrick, R. A.; Dazel-Job, J.; Macfarlane, C. J. *J. Mater. Sci.*, 35 (2000), 1931.

estos casos suelen realizarse estudios dedicados a determinar el mecanismo por el cual el agua accede a la interfase, la cantidad de agua que el material es capaz de acumular y su influencia en las propiedades mecánicas del material respecto al material seco.

Cuando la velocidad de difusión es mucho mayor que la velocidad de relajación del polímero, el proceso de absorción de agua suele seguir un comportamiento acorde con la ley de Fick^{84, 85}. Sin embargo, si la relajación del polímero puede afectar al proceso de difusión, suelen considerarse mecanismos de difusión no Fickianos. Se conoce como mecanismo de Clase II al que ocurre cuando la relajación del polímero controla el proceso de difusión, lo que ocurre si la velocidad de relajación del polímero es mayor que la velocidad de difusión. Cuando ambos procesos ocurren a velocidades similares se denomina absorción anómala y suele presentar un perfil de absorción en dos etapas^{86, 87}.

⁸¹ Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, 34 (2003), 1117.

⁸² Kishore, Ravi Kumar, N. L., Kulkarni, S.M. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 23 (2004), 1717.

⁸³ Ray, B. C. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 24 (2005), 1051.

⁸⁴ J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2ª ed. Oxford: Oxford Science Publications.

⁸⁵ J. Zhou, J.P. Lucas, *Polymer*, 40 (1999), 5505.

⁸⁶ J. Zhou, J.P. Lucas, *Compos. Sci. Technol.*, 53 (1995), 57.

⁸⁷ S. Roy, WQ Xu, S.J. Park, K.M. Liechti, *Polym Polym Compos*, 8 (2000), 295.

Probablemente, la técnica más empleada para seguir el proceso de absorción de agua es la gravimetría^{88, 89, 90, 91, 92, 93}. Mediante esta técnica se puede conseguir monitorizar el proceso de absorción de agua midiendo puntualmente la masa de la probeta inmersa en el medio de ensayo. Es una técnica sencilla en cuanto a instrumentación necesaria y metodológica, pero tiene la desventaja de no poder monitorizar procesos in-situ.

Otra técnica de gran utilidad en este tipo de estudios es la espectroscopía infrarroja, tanto en el rango medio como en el cercano^{94, 95, 96, 97}. Esta técnica facilita la monitorización de procesos in-situ. Sin embargo, estos métodos no son capaces de diferenciar entre las distintas regiones del material compuesto. Mediante la inclusión en la interfase de una sonda fluorescente activa frente a especies polares como el agua,

⁸⁸ Boinard, P.; Banks, W. M.; Pethrick, R. A. *Polymer*, 46 (2005), 2218.

⁸⁹ Li, L. N.; Zhang, S. Y.; Chen, Y. H.; Liu, M. J.; Ding, Y. F.; Luo, X. W.; *Chem. Mater.*, 17 (2005), 839.

⁹⁰ Li, L.; Liu, M. J.; Li, S. *Polymer*, 45 (2004), 2837.

⁹¹ Becker, O.; Varley, R. J.; Simon, G. P. *Eur. Polym. J.*, 40 (2004), 187.

⁹² Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 35 (1997), 2659.

⁹³ Dewimille, B.; Bunsell, A. R. *Composites*, 14 (1983), 35.

⁹⁴ Musto, P.; Ragosta, G.; Mascia, L. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1331.

⁹⁵ Cotugno, S.; Larobina, D.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Ragosta, G. *Polymer* 2001, 42, 6431.

⁹⁶ Camacho, W.; Hedenqvist, M.; Karlsson, S. *Polym. Int.* 2002, 51, 1366.

⁹⁷ Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2002, 40, 922.

podemos monitorizar el proceso de absorción de agua desde el punto de vista interfacial, de manera que se podría diferenciar entre matriz e interfase a la hora de obtener información sobre el mecanismo de difusión⁹⁸.

⁹⁸ Olmos, D.; López-Morón, R.; González-Benito, J. *Compos. Sci. Tech.* 2006, 66, 2758.

2.2. Referencias.

1. R. Prikryl, V. Cech, R. Balkova, J. Vanek, *Surface and Coatings Technology*, 173-174 (2003), 858.
2. C. Roux, J. Denault, M.F. Champagne, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78 (2000), 2047.
3. E. Mäder, S. Gao, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 15/9 (2001), 1015.
4. E.W. Skinner, R.W. Phillips, *La ciencia de los materiales dentales (6ª edición)*, capítulo 11, Ed. Mundi, Buenos Aires.
5. S. Zhandarov, E. Mäder, *Compos. Sci. Technol.*, 65 (2005), 149.
6. G.A. Holmes, E. Feresenbet, D. Raghavan, *Compos. Interface.*, 10/6 (2003), 515.
7. L. Gonon, B. Chabert, A. Bernard, D. Van Hoyweghen, J.F. Gerard, *J. Adhesion*, 61 (1997), 271.
8. H. Jo, F.D. Blum, *Chem. Mater.*, 11 (1999), 2548.
9. K. Mai, E. Mäder, M. Mühle, *Composites: Part A*, 29 (1998), 1111-.
10. R. Plonka, E. Mäder, S. Zhandarov, *Composites: Part A*, 35 (2004), 1207.
11. J.L. Thomasson, G.E. Schoolenberg, *Composites*, 25/3 (1994), 197.
12. S. Gao, E. Mäder, *Composites: Part A*, 33 (2002), 559.
13. J.G. Iglesias, J. González-Benito, J. Baselga, *J. Colloid Interf. Sci.*, 250 (2002), 251.
14. Palmese, G. R.; McCullough, R. L. *J. Adhes.* 44 (1994), 29.
15. Olmos, D.; González-Benito, J. *Eur. Polym. J.* 43 (2007), 1487.
16. Almousawi, H.; Drown, E. K.; Drzal, L. T. *Polym. Comp.* 14 (1993), 195.
17. González-Benito, J. *J. Colloid Inter. Sci.* 267 (2003), 326.
18. Y. Nakamura, K. Nagata, Y. Tobita, N. Yokouchi, H. Nigo, T. Iida, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 16/5 (2002), 523.
19. Liu XM, Thomason JL, Jones FR, *J. Adhesion*, 84 (2008), 322.
20. Shokoohi S, Arefazar A, Khosrokhavar R, *J. Reinforced Plastics and Composites*, 27 (2008), 473.
21. Vogel BM, DeLongchamp M, Mahoney CM, Lucas LA, Fischer DA, Daniel A, Lin EK, *Applied Surf. S.* 254 (2008), 1789.

22. M. Tian, W. Liang, G. Rao, L. Zhang, C. Guo, *Compos. Sci. Technol.*, 65 (2005), 1129.
23. E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 1982 Plenum Press, New York.
24. S. Savard, L.-P. Blanchard, J. Leonard, E. Pdr'u'homme, *Polym. Composite.*, 5/4 (1984), 242.
25. J.H. Moon, J.W. Shin, S.Y. Kim, J.W. Park, *Langmuir*, 12 (1996), 4621.
26. S. Naviroj, S.R. Culler, J.L. Koenig, H. Ishida, *J. Colloid Interf. Sci.*, 97/2 (1984), 308.
27. T. Ogasawara, H. Yonehara, H. Okabayashi, C.J. O'Connor, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 168 (2000), 147.
28. Suzuki, N.; Ishida, H. *Macromol. Symp.*, 108 (1996), 19.
29. Hamada, H.; Ikuta, N.; Nishida, N.; Maekawa, Z. *Composites*, 25 (1994), 512.
30. DiBenedetto, A. T.; Lex, P. J. *Polym. Engi. Sci.*, 29 (1989), 543.
31. DiBenedetto, A. T., *Mat. Sci. Eng. A*, 302/1 (2001), 74.
32. Salon MCB, Bayle PA, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, *Colloids and SurfaCES A-Physicochemical and engineering aspects*, 312 (2008), 83.
33. T. Sasaki, A. Miyazaki, S. Sugiura, K. Okada, *Polym. J.*, 34/11 (2002), 794.
34. Y.S. Sun, E.M. Woo, M.C. Wu, R.M. Ho, *Polymer*, 44/18 (2003), 5293.
35. X.D. Zhou, S.C. Zhang, W. Huebner, P.D. Ownby. *J. Mater. Sci.*, 36/15 (2001), 3759.
36. W.B. Wu, W.Y. Chiu, W.B. Liau, *Appl. Polym. Sci.*, 6/3 (1997), 411.
37. M.M. Browne, M. Forsyth, A.A. Goodwin, *Polymer*, 38/6 (1997), 1285.
38. D. Olmos, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Mater. Proces. Technol.*, 143-144 (2003), 82.
39. D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *J. Colloid Interf. Sci.*, 267 (2003), 117.
40. J.L. Lenhart, J.H. Van Zanten, J.P. Dunkers, C.G. Zimba, C.A. James, S.K. Pollack, R.S. Parnas, *J. Colloid Interf. Sci.*, 221 (2000), 75.
41. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, M.R. Vigil, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga, *J. Fluoresc.*, 9/1 (1999), 51.
42. J. González-Benito, A. Aznar, J. Baselga, *J. Fluoresc.*, 11/4 (2001), 307.

43. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (1996), 375.
44. J.L. Lenhart, J.H. Van Zanten, J.P. Dunkers, R.S. Parnas, *Langmuir*, 16 (2000), 8145.
45. J. Pozuelo, J. Baselga, *J. Mater. Proces. Technol.*, 143-144 (2003), 332.
46. J. González-Benito, D. Olmos, P.G. Sánchez, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Mater. Proces. Technol.*, 143-144 (2003), 153.
47. F. Mikes, J. González-benito, J. Baselga, *J. Macromol. Sci.-Physics*, B40 (2001), 405.
48. F. Mikes, J. González-benito, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, *Polymer*, 43 (2002), 4331.
49. S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito, *Polymer Testing.*, 24 (2005), 301.
50. J.R. Lackowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 1999 Kluwer Academic/Plenum Press, New York.
51. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *J. Lumin.*, 72-74 (1997), 451.
52. C.J. Ellison, K.E. Miller, J.M. Torkelson, *Polymer*, 45 (2004), 2623.
53. R. Albalá, D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *J. Colloid Interf. Sci.*, 277 (2004), 71.
54. D. Olmos, A.J. Aznar, J. González-Benito, *Polymer Testing*, 24/3 (2005), 275.
55. Vatanparast, R.; Li, S.; Hakala, K.; Lemmetyinen, H. *Macromolecules*, 33 (2000), 438.
56. Hakala, K.; Vatanparast, R.; Li, S.; Peinado, C.; Bosch, P.; Catalina, F.; Lemmetyinen, H. *Macromolecules*, 33 (2000), 5954.
57. Gonzalez-Benito, J.; Mikes, F.; Baselga, J.; Lemmetyinen, H. *J. Appli. Polym. Sci.*, 86 (2002), 2992.
58. J. González-Benito, I. Esteban, *Colloid Polym. Sci.*, 283/5 (2005), 559.
59. D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Mater. Proces. Technol.*, 143-144 (2003), 495.
60. E.M. Morozova, N.P. Sokolova, R.A. Bulgakova, I.V. Karpova, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 239 (2004), 81.
61. R. Park, J. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91/6 (2004), 3730.
62. J. González-Benito, *J. Colloid Interf. Sci.*, 267 (2003), 326.

63. K.E. Miller, R.H. Krueger, J.M. Torkelson, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 33 (1995), 2343.
64. J. González-Benito, J. Bravo, F. Mikes, J. Baselga, *Polymer*, 44 (2003), 653.
65. Song, J. C.; Neckers, D. C. *Polym. Eng. Sci.*, 36 (1996), 394.
66. Paczkowski, J.; Neckers, D. C. *Macromolecules*, 25 (1992), 548.
67. J. Kim, A. Hodzic, *J. Adhesion*, 79 (2003), 383.
68. M.R. Vanlandingham, S.H. McKnight, G.R. Palmesse, J.R. Ellings, X. Huang, T.A. Boggeti, R.F. Eduljee, J.W. Gillespie Jr., *J. Adhesion*, 64 (1997), 31.
69. MultiMode™ SPM Instruction Manual (versión 4.31ce), 1996 Digital Instruments Veeco Metrology Group.
70. N. Behary, A. Ghenaim, A. El Achari, C. Caze, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75 (2000), 1013.
71. R.L. Orefice, A. Brennan, *Mat. Research*, 1 (1998), 19.
72. R.L. Orefice, A. Brennan, *Mat. Research*, 2 (1999), 153.
73. E. Mäder, S.L. Gao, X.F. Zhou, S.R. Nutt, S. Zhandarov, *J. Adhesion*, 78 (2002), 547.
74. S. Zhandarov, E. Mäder, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 17/7 (2003), 967.
75. J. Lee, L.T. Drzal, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 25 (2005), 389.
76. L.T. Drzal, P. Herrera-Franco, *Engineered Materials handbook: Adhesives and Sealants Vol. 3*, ASM International, 1990.
77. V.V. Tsukruk, V.V. Gorbunov, N. Fuchigami, *Thermochim. Acta*, 395 (2003), 151.
78. W.K. Loh, A.D. Crocombe, M.M. Abdel Wahab, I.A. Ashcroft, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 25 (2005), 1.
79. P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarziani, P. Villano, *Polymer*, 41 (2000), 565.
80. Boinard, E.; Pethrick, R. A.; Dazel-Job, J.; Macfarlane, C. J. *J. Mater. Sci.*, 35 (2000), 1931.
81. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, 34 (2003), 1117.
82. Kishore, Ravi Kumar, N. L., Kulkarni, S.M. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 23 (2004), 1717.
83. Ray, B. C. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 24 (2005), 1051.

84. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2^a ed. Oxford: Oxford Science Publications.
85. J. Zhou, J.P. Lucas, *Polymer*, 40 (1999) , 5505.
86. J. Zhou, JP Lucas, *Compos. Sci. Technol.*, 53 (1995), 57.
87. S. Roy, WQ Xu, S.J. Park, K.M. Liechti, *Polym Polym Compos*, 8 (2000), 295.
88. Boinard, P.; Banks, W. M.; Pethrick, R. A. *Polymer*, 46 (2005), 2218.
89. Li, L. N.; Zhang, S. Y.; Chen, Y. H.; Liu, M. J.; Ding, Y. F.; Luo, X. W.; *Chem. Mater.*, 17 (2005), 839.
90. Li, L.; Liu, M. J.; Li, S. *Polymer*, 45 (2004), 2837.
91. Becker, O.; Varley, R. J.; Simon, G. P. *Eur. Polym. J.*, 40 (2004), 187.
92. Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 35 (1997), 2659.
93. Dewimille, B.; Bunsell, A. R. *Composites*, 14 (1983), 35.
94. Musto, P.; Ragosta, G.; Mascia, L. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1331.
95. Cotugno, S.; Larobina, D.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Ragosta, G. *Polymer* 2001, 42, 6431.
96. Camacho, W.; Hedenqvist, M.; Karlsson, S. *Polym. Int.* 2002, 51, 1366.
97. Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2002, 40, 922.
98. Olmos, D.; López-Morón, R.; González-Benito, J. *Compos. Sci. Tech.* 2006, 66, 2758.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales empleados

3.1.1. Polímeros termoplásticos Empleados como matriz.

Para preparar los materiales compuestos se han elegido dos polímeros de ingeniería como son la poli(bencil) éter sulfona (PSU) y el polimetilmetacrilato (PMMA), suministrados respectivamente por LATI IBÉRICA y ATOFINA. En el ANEXO I se detallan algunas especificaciones técnicas suministradas por el fabricante. Los polímeros fueron recibidos en forma de granza.

Análisis de los espectros en el infrarrojo (FTIR) de los polímeros matriz

Los espectros FTIR se obtuvieron por transmisión, depositando una gota de una disolución en THF con un 2% en peso del polímero en cuestión sobre una pastilla de KBr y posteriormente dejando evaporar el

disolvente. De esta manera se consigue generar una película fina del polímero sobre la que se realiza el correspondiente espectro infrarrojo.

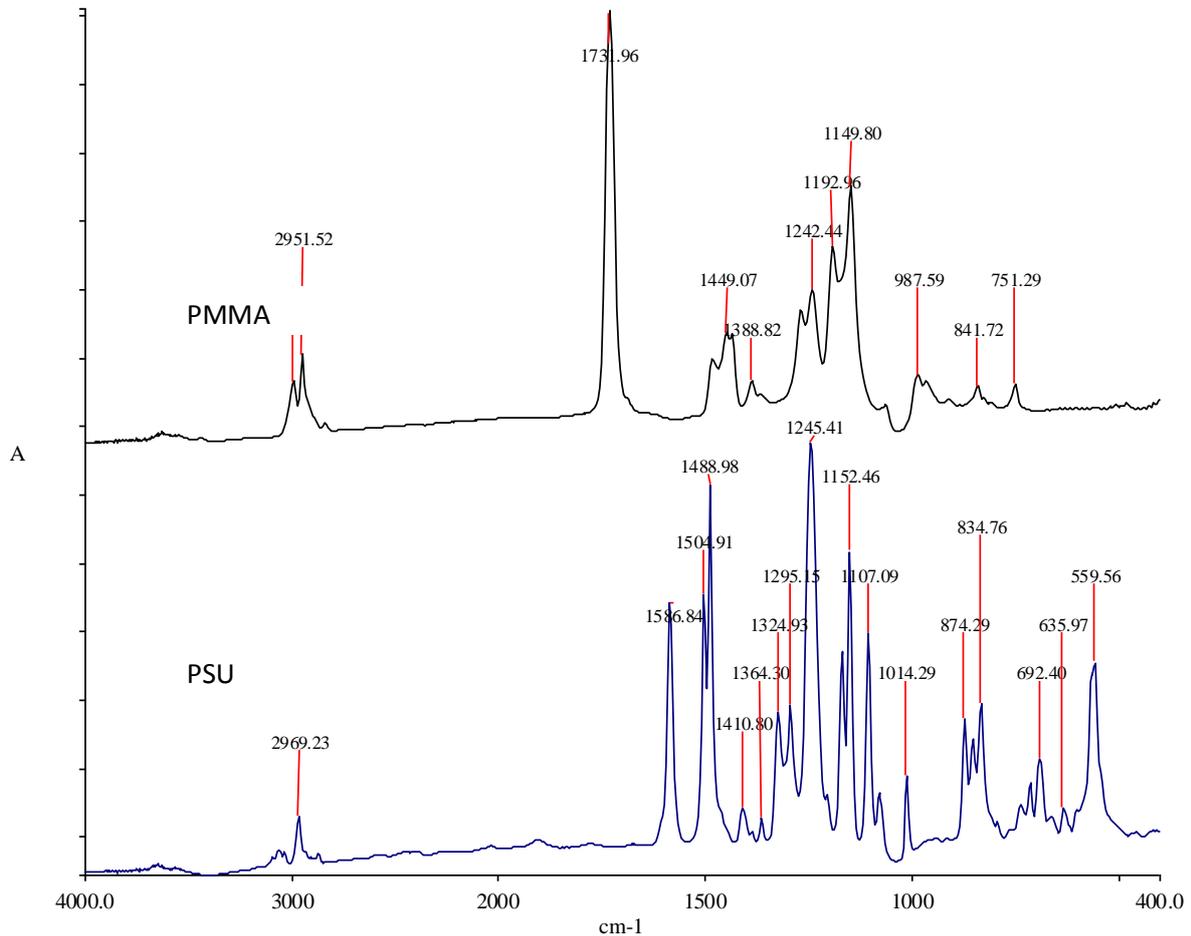


Figura 3.1.1.: Espectros en el infrarrojo medio de los polímeros empleados como matriz para la preparación de materiales compuestos.

Los espectros presentan las bandas típicas de los polímeros bajo estudio. Cada una de las bandas que aparecen en los espectros ha sido asignada a uno de los grupos funcionales que componen cada molécula.

No se observan señales no asignables que puedan denotar la presencia de impurezas ajenas al polímero, como podrían ser algunos aditivos empleados en la fabricación de dichos materiales para mejorar su procesabilidad o alguna de sus propiedades.

En la Tabla 3.1 se detalla la asignación de las bandas más importantes.

Tabla 3.1: Asignación de las bandas en el infrarrojo medio de los polímeros empleados como matriz.

PSU		PMMA	
ν (cm ⁻¹)	Asignación	ν (cm ⁻¹)	Asignación
3020	Tensiones C-H (aromáticos)	2995	Tensiones C-H (alifáticos)
2969	Tensiones C-H (alifáticos)	2951	Tensiones CO
1586	Tensiones C-C (aromáticos)	1731	Deformaciones en CH ₂ y CH ₃
1504	Tensiones C-C (aromáticos)	1449	Tensión CO-O asimétrica
1488		1242	
1410	Deformaciones C(CH ₃) ₂	1192	Tensión CO – O simétrica
1364	Deformaciones CH ₃	1149	Tensión CH ₃ – O
1324	Tensiones SO ₂ asimétrica	987	C – CH ₃ rocking
1295	Tensiones C-O asimétrica	841	Vibración de esqueleto en alcanos
1245		751	Torsión – CH ₂ –
1152	C(CH ₃) ₂ rocking		
1107	Tensiones C-O simétrica		
1014	Deformaciones Ar-H en el plano		
874			
834	Deformaciones Ar-H fuera del plano		
692			
559	Deformación SO ₂		

3.1.2. Fibras de vidrio

Se han empleado dos tipos de fibra de vidrio, fibra de tipo E y fibra de tipo AR, esta última tiene como peculiaridad que presenta una mayor resistencia a la degradación en medios básicos. Ambas fueron suministradas por VETROTEX España (Saint Gobain). Las fibras de tipo E se recibieron en forma de malla y fueron cortadas manualmente hasta obtener fibras cortas con una longitud aproximada de 2 cm. Las fibras de tipo AR se recibieron ya en forma de fibras cortas, con una longitud promedio de 1 cm. A continuación se detallan algunas especificaciones técnicas suministradas por el fabricante (Tabla 3.2), así como sus espectros en el infrarrojo medio (Figura 3.1.2).

Tabla 3.2: Especificaciones técnicas de los refuerzos empleados.

	Fibras AR	Fibras E
Diámetro	14 micras	14 micras
Densidad	2.7 g/cm ³	2.7 g/cm ³
Contenido de agua	< 0.6 %	< 0.3 %
Recubrimiento	1.8 % (sizing especial para cementos)	< 2 % (sizing especial para yesos)
Punto de fusión	-	1185 °C
Módulo de elasticidad	72 GPa	70 GPa

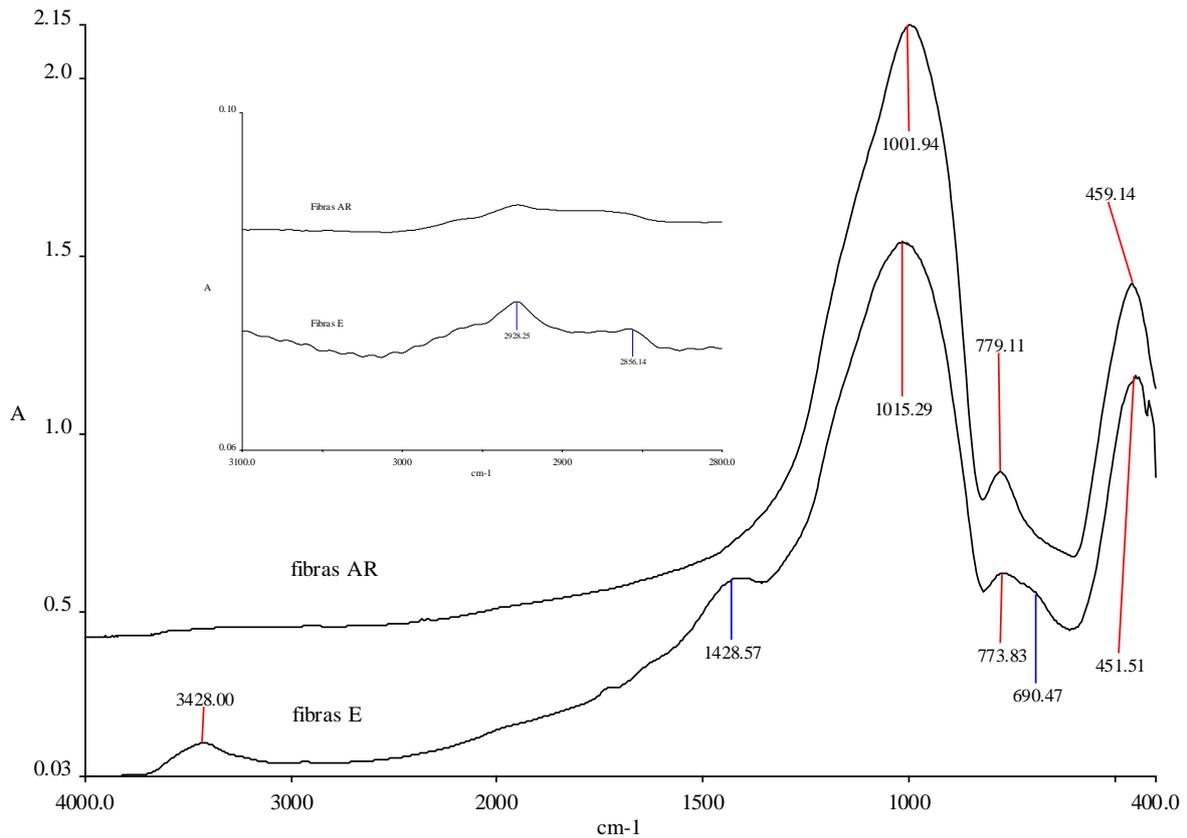


Figura 3.1.2: Espectros FTIR de las fibras de vidrio comerciales. Se muestra un detalle de la región de altas energías.

Los espectros en el infrarrojo medio muestran el perfil típico de sustratos silícicos. Se puede observar que las fibras AR son muy similares a las fibras E, aunque existen algunas diferencias. En primer lugar, las fibras E presentan una banda a 1428 cm^{-1} que puede ser asignada a la tensión $\nu(\text{Na-O})$, evidenciando la presencia de sodio en su composición, sin embargo las fibras AR no presentan dicha banda lo cual debe ser un

indicativo de ausencia de sodio o de un contenido muy bajo. Las fibras de tipo E presentan una banda a 773 cm^{-1} con un hombro a 690 cm^{-1} , ambas señales pueden ser asignadas respectivamente a las bandas de deformación $\delta(\text{Si-OH})$ y $\delta(\text{B-O})$. Las fibras de tipo AR no presentan el hombro a 690 cm^{-1} , por lo que podemos suponer que la presencia de boro en estas fibras no es significativa. Además, la presencia de agua y de materia orgánica parece ser menor en las fibras AR que en las fibras E (región comprendida entre 2800 cm^{-1} y 3700 cm^{-1}), aunque no es posible asegurarlo ya que los espectros no pueden ser normalizados debido a que no se ha encontrado ninguna banda invariable que pueda utilizarse como banda de referencia. La mayor presencia de materia orgánica y de agua en las fibras E podría ser debida a dos factores: i) a un recubrimiento comercial más abundante, en el que se pueden encontrar grupos polares y ii) a que presentan un mayor contenido de grupos silanol superficiales, lo que aumentaría la polaridad de la superficie de la fibra y por tanto aquellas partes que hayan quedado sin recubrimiento presentarán un comportamiento más hidrofílico que en el caso de las fibras AR.

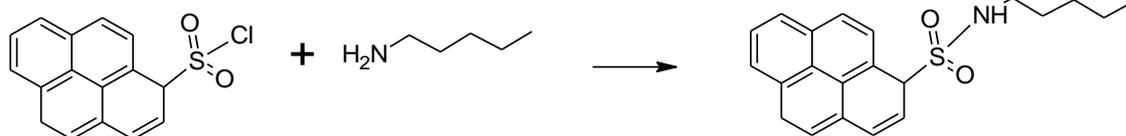
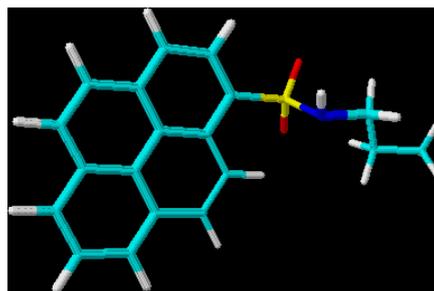
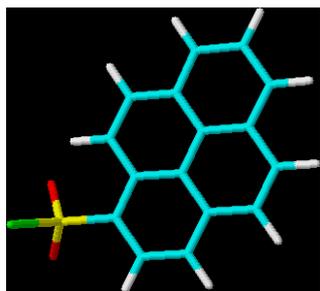
Estos resultados de caracterización FTIR se muestran con mayor claridad en el detalle presentado en la figura 3.1.2., donde se observa con claridad las bandas características en la región de altas energías.

3.1.3. Sondas y/o marcadores fluorescentes

Como marcador fluorescente se ha empleado en todos los casos cloruro de 1-pirensulfonilo (molecular probes, véase Esquema 3.1). La reacción de cloruro de 1-pirensulfonilo con aminas da lugar a la formación de 1-pirensulfonamida (Esquema 3.1), especie que es capaz de absorber radiación entre 250 nm y 380 nm y emitir luz fluorescente entre 380 nm y 450 nm en ausencia de aminas.

En presencia de aminas es posible la formación de exciplejos por transferencia de carga del grupo amino al anillo aromático. Este exciplejo presenta una banda de emisión fluorescente ancha cuya intensidad y desplazamiento dependen de las condiciones del entorno (Figura 3.1.3)^{1, 2}.

¹ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *J. Lumin.*, 72-74 (1997), 451-453



Cloruro de 1-pirensulfonilo + amina \rightarrow 1-pirensulfonamida

Esquema 3.1: Formación de la especie fluorescente 1-Pirensulfonamida

Los espectros de fluorescencia se han realizado a partir de disoluciones de PSC y PSA en acetonitrilo, con una concentración de $2 \cdot 10^{-5}$ M. La disolución de PSA se preparó por adición de propilamina en exceso sobre la disolución de PSC, de manera que, suponiendo que la reacción de formación de la sulfonamida es completa e instantánea, nos aseguramos de que las concentraciones de PSC y PSA son idénticas. Se puede observar que la emisión fluorescente por parte de la especie PSA es aproximadamente 20 veces mayor que la emisión de la especie PSC. No

² F. Mikes, J. González-benito, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, *Polymer*, 43 (2002), 4331-4339

obstante, en los dos casos los espectros de emisión muestran la resolución vibracional característica del grupo pireno, en el cual se pueden llegar a observar hasta cinco bandas distintas. Estas bandas se conocen como I_1 (380 nm), I_2 (390 nm), I_3 (399nm), I_4 (412 nm) e I_5 (420 nm). En nuestro caso, la banda I_2 no se aprecia con claridad.

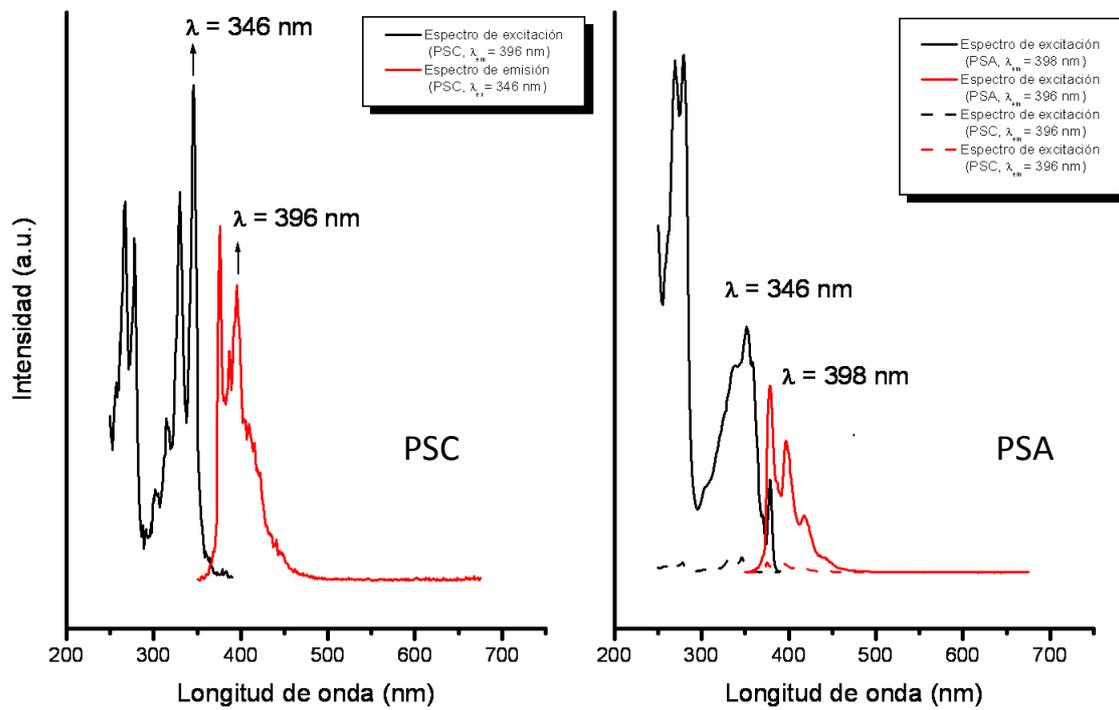


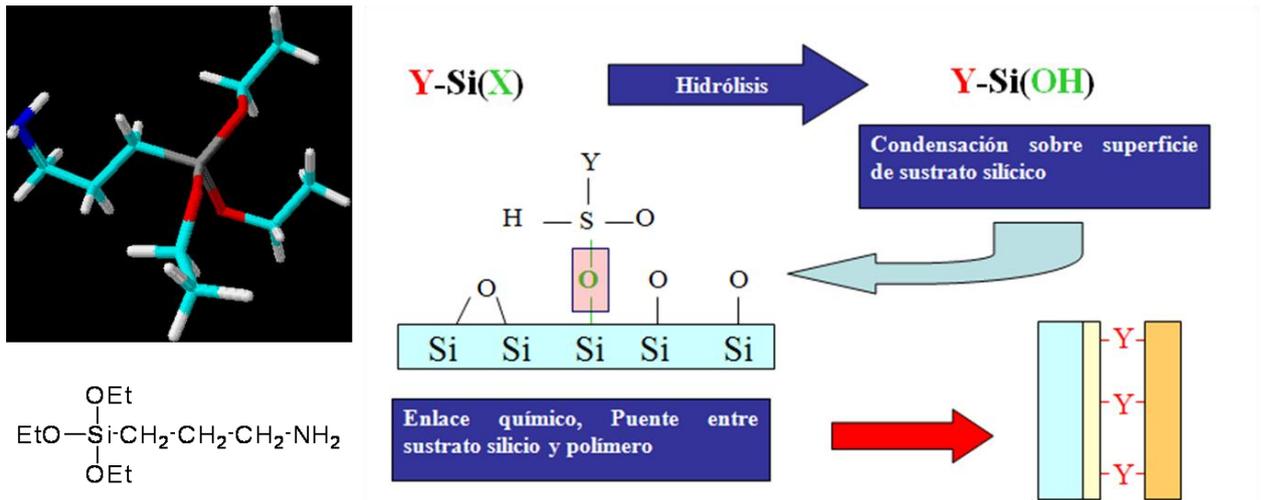
Figura 3.1.3: Espectros de emisión y excitación de PSC y PSA

3.1.4. Agentes de acoplamiento silano

Como agente de acoplamiento silano se ha empleado en todos los casos 3-aminopropiltrietoxisilano (Fluka), cuya estructura química se muestra en el Esquema 3.2. La presencia de varios grupos hidrolizables (grupos etoxi) hace posible que este compuesto sea capaz de polimerizar espontáneamente en disolución acuosa. Cuando el APTES es disuelto en agua, comienza un proceso de hidrólisis y condensación de sus grupos hidrolizables que hace variar la concentración y composición química de las especies siloxánicas en disolución³. En general, estas especies químicas se emplean como agentes de acoplamiento entre un sustrato inorgánico y un polímero. El proceso global de acoplamiento se puede representar según el Esquema 3.2.

El APTES fue marcado con cloruro de 1-pirensulfonilo según se indica en el apartado 3.3. La silanización se llevará a cabo en disolución acuosa al 2% en peso.

³ Pluddemann, B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Metha, Silanes and Other Coupling Agents, pp. 91-104, Ed. K. L. Mittal (1992)



Esquema 3.2.-Estructura química del APTES. Proceso de incorporación de un agente de acoplamiento silano: a) hidrólisis; b) condensación; c) acoplamiento sustrato inorgánico/matriz polimérica.

Caracterización de la disolución silanizadora

Se ha realizado una breve caracterización fotofísica del APTES-PSA en disolución acuosa. Para ello se han preparado dos disoluciones acuosas de APTES-PSA de concentraciones $2.34 \cdot 10^{-3}$ M y $4.50 \cdot 10^{-2}$ M, en las cuales la concentración de PSA es de $7.8 \cdot 10^{-7}$ M y $1.5 \cdot 10^{-5}$ M respectivamente, lo que corresponde a una proporción de 3000 grupos amino por cada grupo aromático (APTES-PSA en proporción 3000:1). Sobre estas muestras se han realizado espectros de excitación, recogiendo la emisión a distintas

longitudes de onda, y espectros de emisión excitando a distintas longitudes de onda, con el objetivo de estudiar la dependencia de la absorción y la emisión a ciertas longitudes de onda y así evaluar la posible formación de especies complejas tanto en estado fundamental como en estado excitado (exciplejos). El rango del barrido depende en cada caso de las longitudes de onda de excitación o emisión seleccionadas, estando siempre entre 250 nm y 420 nm para los espectros de excitación y entre 350 nm y 685 nm en el caso de los espectros de emisión. La apertura de rendijas se fijó en todos los casos para obtener una resolución espectral de 3.5 nm. En todos los casos se realizaron 2 barridos a una velocidad de 0.1 s por cada paso y con un tamaño de paso de 1 nm. En la figura 3.1.4 se muestran los espectros obtenidos.

Se puede observar que los espectros son prácticamente iguales a los obtenidos para la PSA (figura 3.1.3.). Sin embargo, es interesante destacar que cuando la concentración de cromóforo es alta el espectro de emisión muestra una banda ancha centrada en torno a 520 nm. En trabajos anteriores en los que se ha estudiado la emisión fluorescente de estos sistemas, la emisión obtenida a mayores longitudes de onda se asigna a

exciplejos procedentes de la formación de complejos pireno-amina en estado fundamental por transferencia de carga⁴.

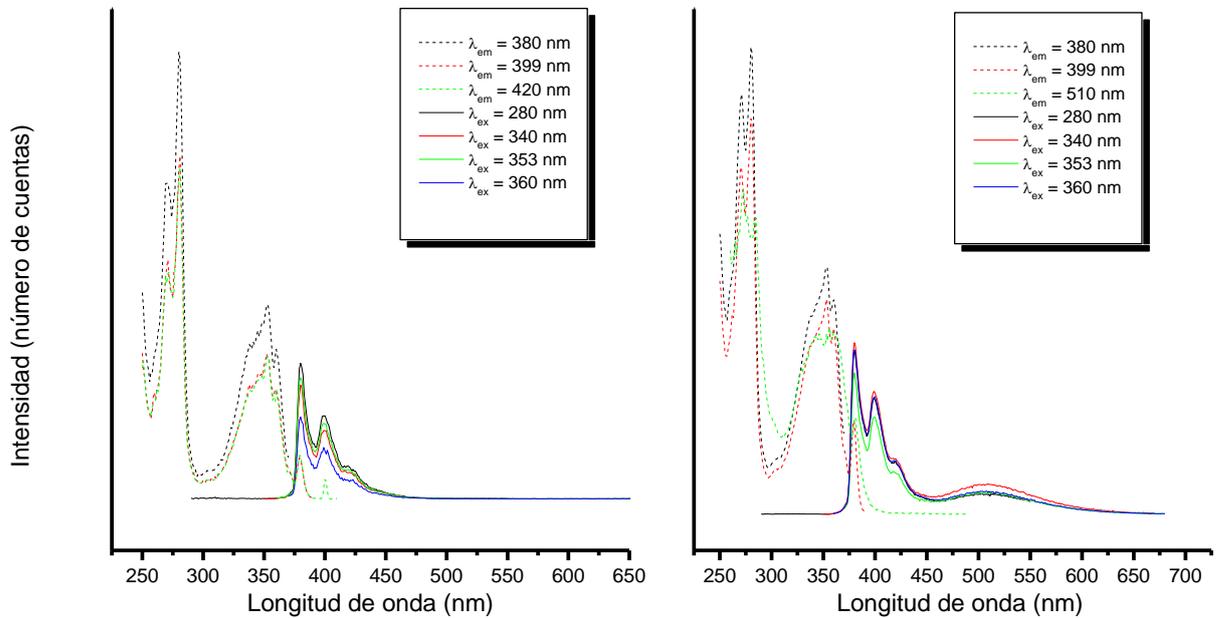


Figura 3.1.4: Espectros de excitación y emisión fluorescente de disoluciones acuosas de APTES-PSA $2.34 \cdot 10^{-3}$ M (izquierda) y $4.50 \cdot 10^{-2}$ M (derecha).

Cuando la concentración de aminas en el medio es baja el espectro de excitación es independiente, a distintas escalas de intensidad, de la longitud de onda de emisión seleccionada, mientras que a mayores

⁴ J. González-Benito, Modificación Superficial de Fibras de Vidrio. Microestructura, Propiedades y Degradación, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1999)

concentraciones la banda de excitación si parece verse influida por la longitud de onda de emisión seleccionada.

En concreto, cuando se selecciona la longitud de onda del máximo de emisión del exciplojo, las bandas de excitación que aparecen a 280 nm y 350 nm parecen disminuir de intensidad. Esto sugiere que en el monómero existe algún modo de excitación que no existe en el exciplojo. Para evitar variaciones en la intensidad de los espectros de emisión por cambios en la excitación de la sonda, se ha decidido emplear una longitud de onda de excitación que, además de estar en un máximo de intensidad de excitación, no coincida con el rango en el cual pueden encontrarse variaciones importantes en la excitación de la sonda en función de la formación preferente de exciplojo. En consecuencia, la longitud de onda de excitación elegida para la realización de los experimentos de fluorescencia fue 342 nm.

Se ha analizado la intensidad de la banda de exciplojo en función de la concentración de la disolución. Este estudio nos puede aportar información sobre la concentración de aminos necesaria para que la

formación de exciplojo sea viable. Para ello se han realizado diluciones a partir de una disolución de concentración $1.5 \cdot 10^{-5}$ M de PSA anclada sobre APTES, consiguiendo concentraciones de $0.3 \cdot 10^{-5}$ M, $0.6 \cdot 10^{-5}$ M, $0.9 \cdot 10^{-5}$ M, $1.2 \cdot 10^{-5}$ M y $1.5 \cdot 10^{-5}$ M (disolución madre). Sobre estas disoluciones se han realizado espectros de emisión en idénticas condiciones experimentales. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.1.5 (normalizados respecto a la emisión del monómero a 399 nm).

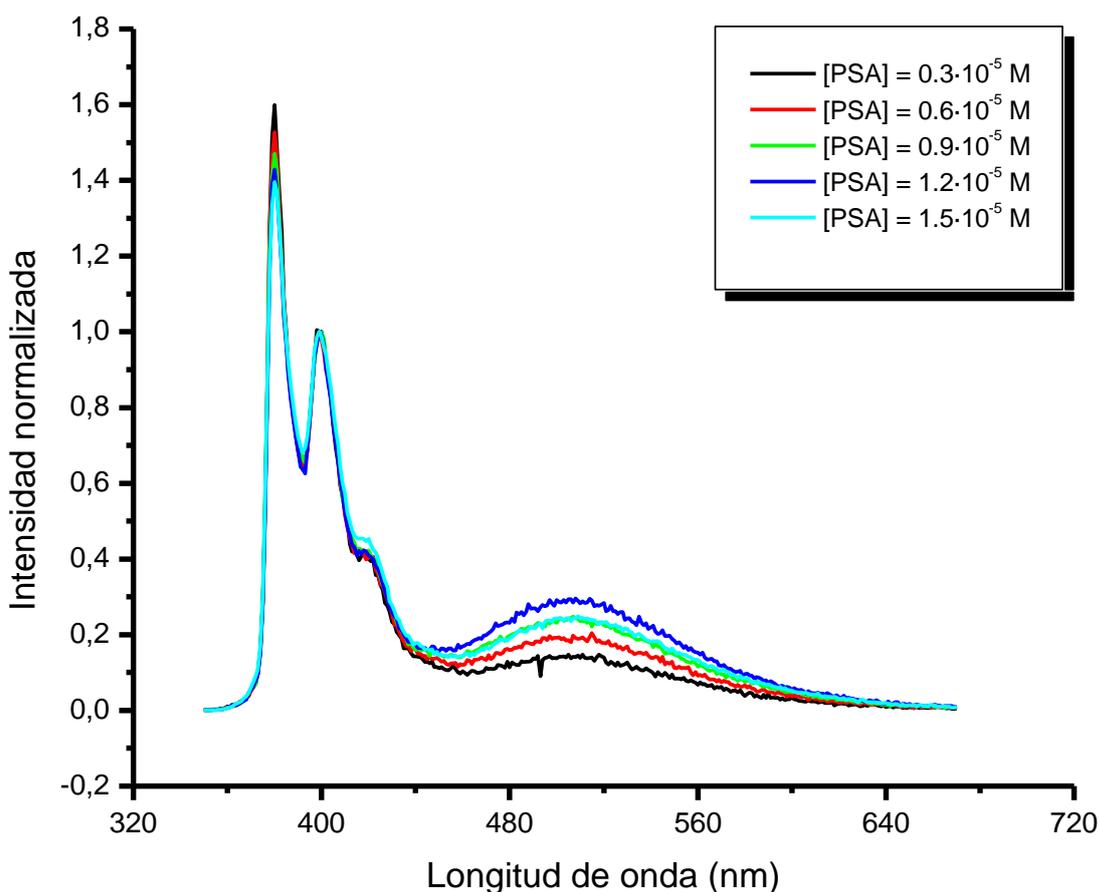


Figura 3.1.5: Espectros de emisión de disoluciones acuosas de PSA-APTES a distintas concentraciones

Como era de esperar, la formación de exciploje depende de la concentración de APTES-PSA en disolución. Si representamos la intensidad de la banda del exciploje en función de la concentración, calculada por integración de la banda del exciploje previa rectificación de la línea base, podemos observar que la dependencia no es lineal, sino que la intensidad relativa del exciploje tiende a ser constante a concentraciones elevadas (Figura 3.1.6).

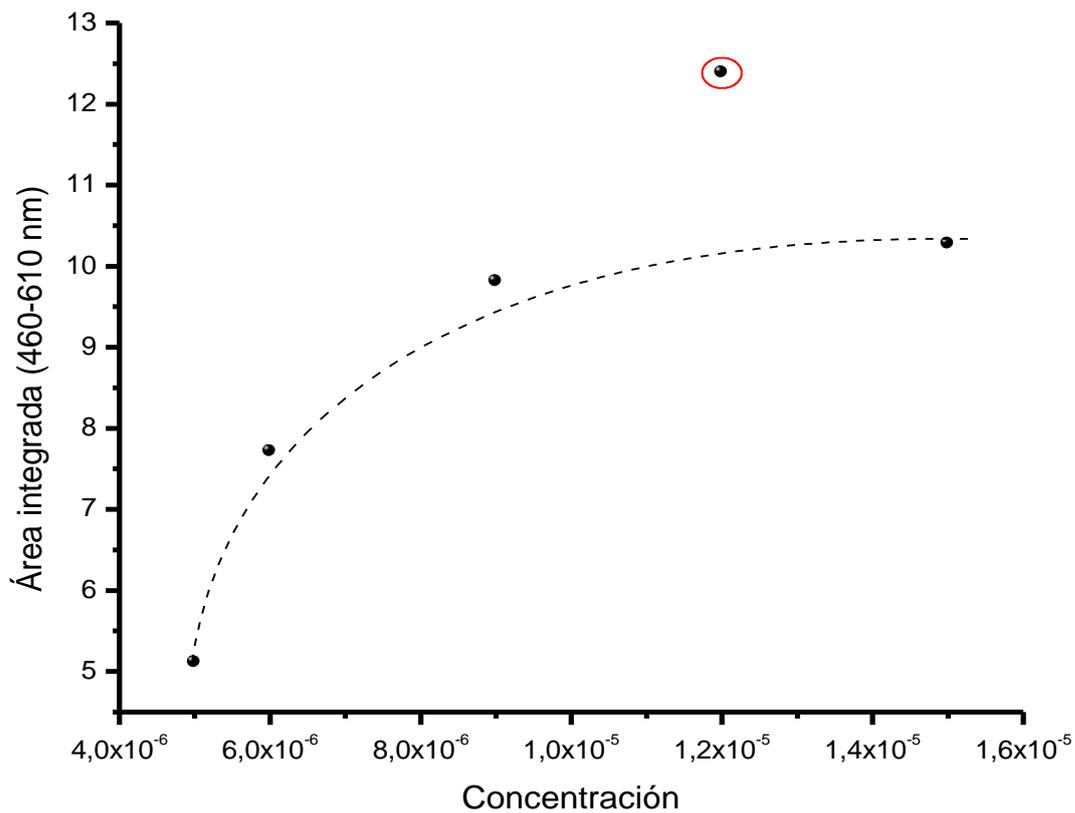


Figura 3.1.6: Representación de la intensidad integrada de la banda de emisión del exciploje frente a la concentración de la disolución.

El espectro realizado a concentración $1.2 \cdot 10^{-5}$ M muestra una emisión del exciplo mayor de lo que en un principio podría esperarse. Esto podría ser debido a que el tiempo que transcurre entre la preparación de la disolución y la realización del espectro fue menor que en otros casos, ya que como veremos a continuación las reacciones de hidrólisis y condensación del APTES en disolución acuosa pueden alterar el espectro de emisión fluorescente de la PSA.

Para estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación de las disoluciones acuosas de silano se han realizado sucesivos espectros de emisión en idénticas condiciones sobre una disolución acuosa de APTES marcado con PSA, de manera que se puede monitorizar la evolución del espectro de emisión en función del tiempo. Para este estudio se ha empleado una disolución acuosa de APTES-PSA al 2% en peso idéntica a la que se empleará en el proceso de silanización de fibras de vidrio en este trabajo.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en la figura 3.1.7., donde se representan los espectros obtenidos (izquierda) y el

primer momento de la banda de emisión fluorescente (derecha), ambos en función del tiempo.

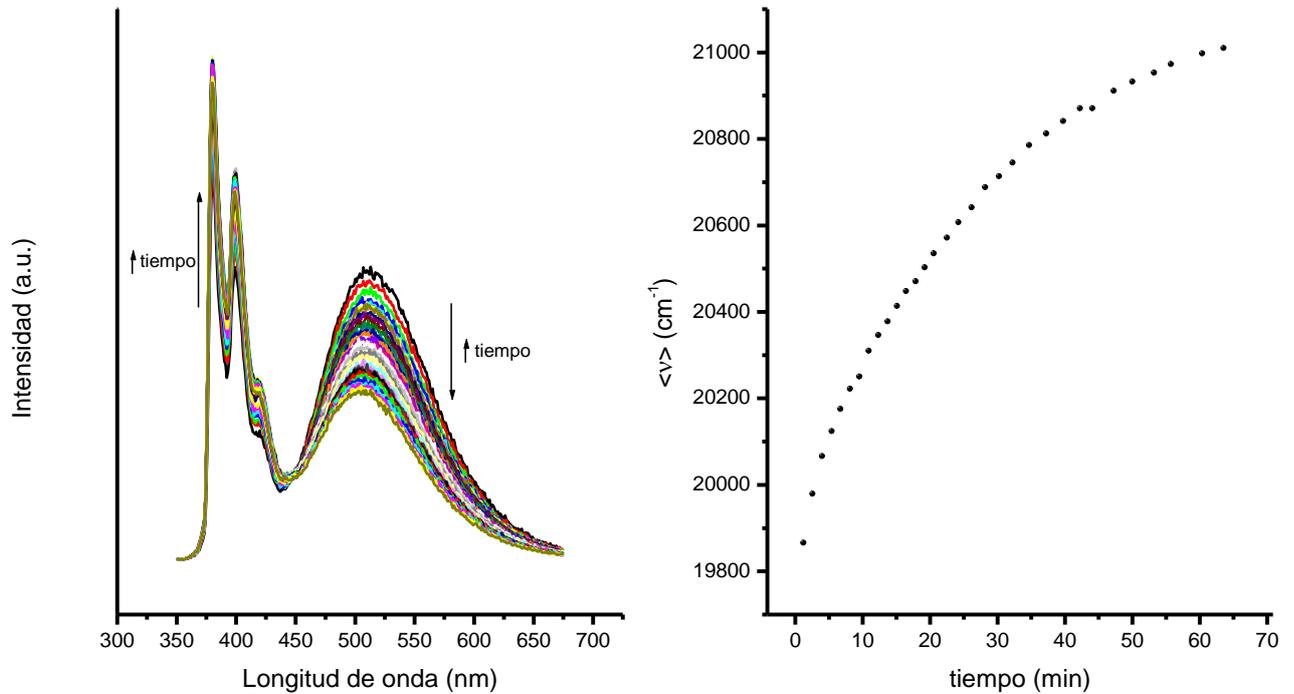


Figura 3.1.7: Evolución de la señal fluorescente debido a los fenómenos de hidrólisis y condensación en disoluciones acuosas de APTES-PSA.

Se puede observar que al aumentar el tiempo aumenta la intensidad de la emisión a alta energía y disminuye la emisión de baja energía (figura 3.1.7., izquierda), lo que se traduce en un desplazamiento neto de la señal al azul. La evolución del primer momento con el tiempo muestra este

efecto de manera evidente (figura 3.1.7., derecha). Al observar lo que ocurre sobre la intensidad del espectro (Figura 3.1.8.) se pone de manifiesto que éste no es un proceso sencillo, sino que parece depender de diversos factores, y además que las primeras etapas parecen ser cruciales.

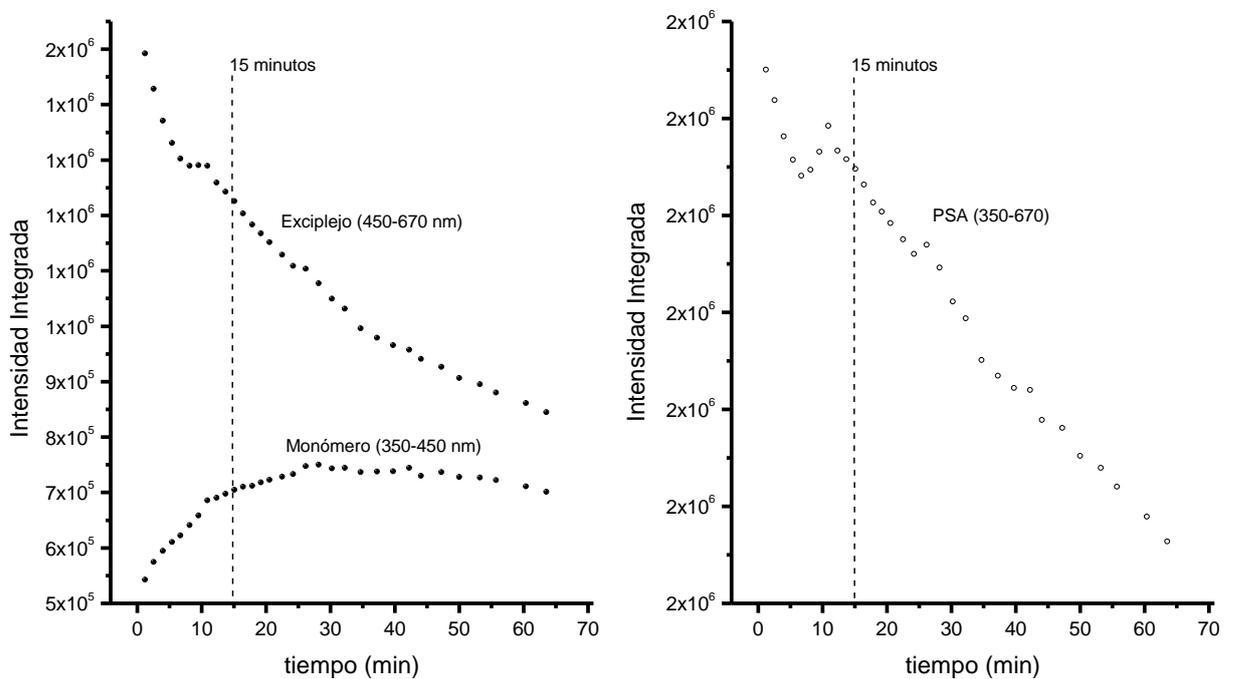


Figura 3.1.8: Evolución de la intensidad integrada de fluorescencia en función del tiempo en disoluciones acuosas de APTES-PSA. Se representa la intensidad integrada de monómero y exciplejo (izquierda) y la intensidad integrada total (derecha) frente al tiempo.

La intensidad de fluorescencia disminuye drásticamente a tiempos muy cortos, para volver a aumentar en el periodo comprendido entre 6 y 10 minutos. A partir de ese momento, la intensidad de fluorescencia disminuye constantemente a lo largo de todo el experimento. Los fenómenos que se observan al inicio podrían ser debidos a cambios en la polaridad del entorno provocados por los fenómenos de hidrólisis, en primer lugar, y la posterior condensación intermolecular de las moléculas de APTES. Si suponemos que las interacciones entre grupos amino y PSA de una misma molécula, formada por condensación de dos moléculas de APTES, están impedidas estéricamente y por tanto no pueden dar lugar a la formación de excíplejo, la condensación tendría como consecuencia la disminución de la concentración de grupos amino en disolución, accesibles a los cromóforos para formar excíplejos, y por tanto explicaría las tendencias observadas en las Figuras 3.1.7 y 3.1.8., es decir la disminución de la intensidad de fluorescencia del excíplejo y como consecuencia el aumento de la intensidad de fluorescencia del monómero.

3.2. Técnicas instrumentales empleadas

3.2.1. Técnicas Espectroscópicas

Espectroscopia de fluorescencia

Se han realizado experimentos de espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario. Para realizar estos experimentos se ha empleado un fluorímetro modular Edimburgh F900 de Analitical Instruments. La fuente de excitación empleada fue una lámpara de arco de Xenón Xe900 de 450 W de potencia. El equipo está provisto de monocromadores dobles de excitación y emisión M 300 (Analitical Instruments). En la Tabla 3.3. se resumen algunas de las especificaciones técnicas de los monocromadores.

Tabla 3.3.: Especificaciones de los monocromadores

Número de líneas	1800 líneas /mm
Rango de longitudes de onda	z.o. – 900
Dispersión	1.8 nm/mm
Resolución	0.05 nm
Paso mínimo	0.05 nm
Velocidad máxima	25 nm/s
Repitibilidad	± 0.05 nm
Precisión	± 0.2

La cámara de muestra empleada se puede equipar con distintos accesorios que permiten la recogida de espectros sobre muestras en distintos estados de agregación y condiciones.

Para realizar espectros en disolución se ha empleado un accesorio de líquidos capaz de alojar cubetas de cuarzo de dimensiones 10 mm x 10 mm x 40 mm.

Los espectros en estado sólido se han realizado con un accesorio de sólidos capaz de alojar muestras planas de hasta 1 cm de espesor. Este accesorio se puede colocar de manera que el ángulo de excitación sea uno concreto, pudiéndose por tanto seleccionar aquel ángulo para el cual los efectos de dispersión sean mínimos. En general, este ángulo se fija en 56° .

Se ha conseguido realizar medidas en función de la temperatura acoplando un accesorio de fibra óptica de 0.8 metros de longitud y 5 mm de diámetro. La fibra presenta una bifurcación de manera que por un camino se realiza la excitación y por otro se recoge la emisión. La muestra

se introduce en un horno SPECAC con control de temperatura, capaz de controlar la temperatura con una precisión de ± 0.5 °C entre 20 y 130 °C.

Las condiciones experimentales en las que se han realizado los experimentos, como la longitud de onda de excitación, rango de barrido, apertura de rendijas o el paso de los monocromadores, dependen en cada caso de las propiedades de la muestra, de modo que se describirán más adelante en cada experimento realizado. En general, la Tabla 3.4. resume los rangos en los que se ha trabajado para cada uno de los parámetros experimentales susceptible de ser variado.

Tabla 3.4: Parámetros de fluorescencia empleados

Barridos en excitación	250 – 500 nm
Barridos en emisión	350 – 700 nm
Velocidad de barrido	1 nm /s
Acumulaciones	1 – 5
Tamaño de paso	0.1 nm
Rendijas	1,75 – 9,00 nm

Como detector se ha empleado un tubo fotomultiplicador de 28 mm HARAMATSU R955 en modo “single photon counting” entre 200 y 870 nm.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Se ha empleado un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier Perkin-Elmer Spectrum GX trabajando con una lámpara de filamento incandescente. Se recogieron espectros en el rango del infrarrojo medio, entre 4000 y 400 cm^{-1} . La cámara de muestra, así como el soporte de la misma fue modificada en función del tipo de medida que se vaya a realizar en cada caso.

- Espectroscopia infrarroja por transmisión

Las muestras se prepararon por dispersión en polvo de KBr (Panreac Química S. A.) y posterior empastillado a alta presión. Los espectros se realizaron por transmisión empleando un portamuestras de 1 cm de diámetro, previa corrección de un blanco de KBr puro. El KBr empleado para la preparación de blancos y muestras se conservó en una estufa a 110 °C para evitar la presencia de agua en el mismo.

- Espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa (DRIFT)

Se ha empleado un accesorio colector de reflectancia difusa BARNES ANALYTICAL/SPECTRA-TECH, compuesto por 4 espejos reflectores planos, 2 espejos semielipsoidales y un espejo de alineamiento, que focaliza y condensa la energía hasta 6 veces la energía del haz incidente. Todos los espejos fueron alineados manualmente antes de la realización de los experimentos. El portamuestras empleado fue un plato plano de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor, donde se colocan las fibras de vidrio cortadas en tamaños inferiores al diámetro del portamuestras. Los espectros fueron representados en unidades Kubelka-Munk.

3.2.2. Otras técnicas instrumentales

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Para realizar los estudios por AFM se ha empleado un microscopio MultiMode Nanoscope IV suministrado por Digital Instruments, operando

en aire a temperatura ambiente en modo “tapping” o contacto intermitente. Se utilizó un scanner de tipo E con un rango de barrido máximo de $10 \times 10 \mu\text{m}$ en el plano de barrido y $2.5 \mu\text{m}$ en el plano perpendicular. Se han empleado puntas 11100 suministradas por Veeco con una constante de fuerza de 40 N/m .

Para la preparación de la muestra se depositó una sola fibra de vidrio sobre un portamuestras de acero inoxidable de 10 mm de diámetro con adhesivo de doble cara.

Se tomaron imágenes simultáneas de topografía y fase. En todos los casos el control de la retroalimentación se llevó a cabo a partir de la señal de amplitud. Con objeto de posibilitar el posterior análisis de las imágenes de topografía obtenidas, en algunos casos las imágenes se sometieron a tratamiento informático por medio del software propio del equipo. Este tratamiento consistió en un aplanado de la imagen de manera que la imagen tratada no presente la curvatura propia de un objeto cilíndrico.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se ha empleado un Calorímetro METTLER TOLEDO DSC822 con refrigeración por nitrógeno líquido. La escala de temperaturas se calibró a partir de la medida del punto de fusión (156.60 °C) de Indio metálico con una pureza de 99.999%. La respuesta en términos de potencia eléctrica y por tanto flujo de calor se calibró a partir de la entalpía de fusión del Indio metálico, 28.45 J/g. Todos los análisis de DSC se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

Las muestras se prepararon en cápsulas selladas de aluminio, con una masa mínima de muestra de 5 mg. La obtención de las temperaturas de transición vítrea se realizó con el programa informático del propio equipo, con el criterio del punto medio. Todas las muestras se sometieron a un proceso similar para garantizar una historia térmica similar en todos los casos. Dicho proceso consta de los siguientes pasos:

- Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 200 °C a 20 °C/min

- Enfriamiento desde 200 °C a 40 °C a 10 °C/min
- Calentamiento desde 40 °C a 200 °C a 10 °C/min

Gravimetría

Para las medidas gravimétricas se ha empleado una balanza analítica Mettler Toledo AG204 capaz de medir la masa de la muestra con una precisión de ± 0.5 mg.

Para pesar las sustancias y preparar las disoluciones se ha empleado, en los casos en que la precisión necesitada lo requiriese, un microbalanza Perkin Elmer AD-4 con una precisión de ± 0.005 mg. La balanza fue calibrada antes de cada medida con un patrón de platino de 100 mg.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis de Rayos-X

Las imágenes de SEM han sido obtenidas con un Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL 30. En cada caso las condiciones de

voltaje del haz se fijaron para obtener la mejor calidad de imagen posible, siendo en todos los casos de 10 kV. Para conseguir que las muestras fueran conductoras y evitar acumulación de carga, éstas se sometieron previamente a un tratamiento (2 minutos) de recubrimiento mediante el método denominado “sputtering”. Se utilizó como cátodo un electrodo de oro para recubrir las muestras no conductoras con una fina capa de este metal. El tiempo de exposición se eligió en todos los casos de tal manera que el recubrimiento fuera lo suficientemente grueso como para permitir la conducción eléctrica y lo suficientemente delgado para no ocultar detalles topográficos.

Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron con una máquina universal de ensayos Shimadzu AG-I, equipada con una célula de carga de 1 kN y dos videoextensómetros que permiten tener precisiones en la medida de alargamiento con ayuda de un tratamiento de imágenes patentado de hasta 1 μm . La medida de la longitud de la probeta se realizó in-situ a través de la medida de distancia entre marcas del videoextensómetro. La

anchura y la sección de cada probeta se determinaron mediante un tornillo micrométrico con una precisión de $\pm 5 \mu\text{m}$, comprobándose que la desviación típica de las medidas de las probetas satisfacen los requisitos de la norma seguida en estos ensayos⁵.

3.3. Preparación de muestras

3.3.1. Tratamiento previo de la superficie de fibras de vidrio comerciales

Las fibras de vidrio, tanto las de tipo AR como las de tipo E, fueron sometidas a un tratamiento superficial previo con objeto de eliminar el recubrimiento comercial (“ensimaje”). Este tratamiento consistió, en todos los casos, en un proceso de dos etapas: i) calcinación a alta temperatura y ii) activación en medio ácido.

⁵ Norma ISO 527-1:1993

La calcinación se llevó a cabo a 500 °C en atmósfera de aire durante una hora. Para el proceso de calcinación las fibras en cápsulas de porcelana se introducen en un horno mufla a la temperatura deseada. Las cantidades utilizadas no fueron superiores a 2 gramos de fibras de vidrio por cada cápsula para favorecer la calcinación de toda la materia orgánica en superficie. Al ser el vidrio un material con baja conductividad térmica la temperatura en algunas regiones podría ser inferior a la deseada si las fibras se hallasen demasiado compactas, es decir, estarían ejerciendo entre sí un efecto de aislante térmico que impedirían un proceso de calcinación homogéneo.

Aparte de lo anterior es importante tener en cuenta que el proceso de calcinación puede afectar, dependiendo de la temperatura y tiempo de tratamiento, a la cantidad de grupos silanol en la superficie de la fibra de vidrio⁴. En el caso que nos ocupa, la temperatura empleada es superior a la requerida para que se produzca deshidroxilación superficial, es decir dos grupos silanoles cercanos pueden condensar dando lugar a un enlace siloxano superficial con el desprendimiento de una molécula de agua (ver esquema de la Figura 3.3.1). Teniendo en cuenta que los grupos silano son los grupos reactivos empleados para lograr recubrimientos estables desde

un punto de vista químico, generalmente es necesario un proceso de activación de la superficie a través del cual se consiguen regenerarlos en superficie. De esta manera se aumenta la reactividad de la superficie de la fibra de vidrio con respecto al anclaje de especies químicas como pueden ser agentes de acoplamiento silano^{6, 7, 8}.

En el proceso de activación las fibras de vidrio calcinadas se sumergen sin agitación en una disolución acuosa de HCl al 10% (v/v) durante una hora, en una relación de 25 ml de disolución por cada gramo de fibra de vidrio calcinada. Transcurrido el tiempo estipulado, las fibras se lavan con agua destilada en abundancia para eliminar el ácido, hasta que las aguas de lavado no provoquen respuesta ácida en papel tornasol. Una vez terminado el proceso de lavado, las fibras se secan en una estufa a 100 °C durante una hora y se guardan en un desecador hasta posterior uso.

⁶ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo y J. Baselga, *J. App. Polym. Sci.*, 62, 375-384 (1996)

⁷ J. González-Benito, A.J. Aznar y J. Baselga. *J. Materials Process. Tech.*, 92-93, 129-134 (1999)

⁸ E.P. Plueddeman, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press (1991)

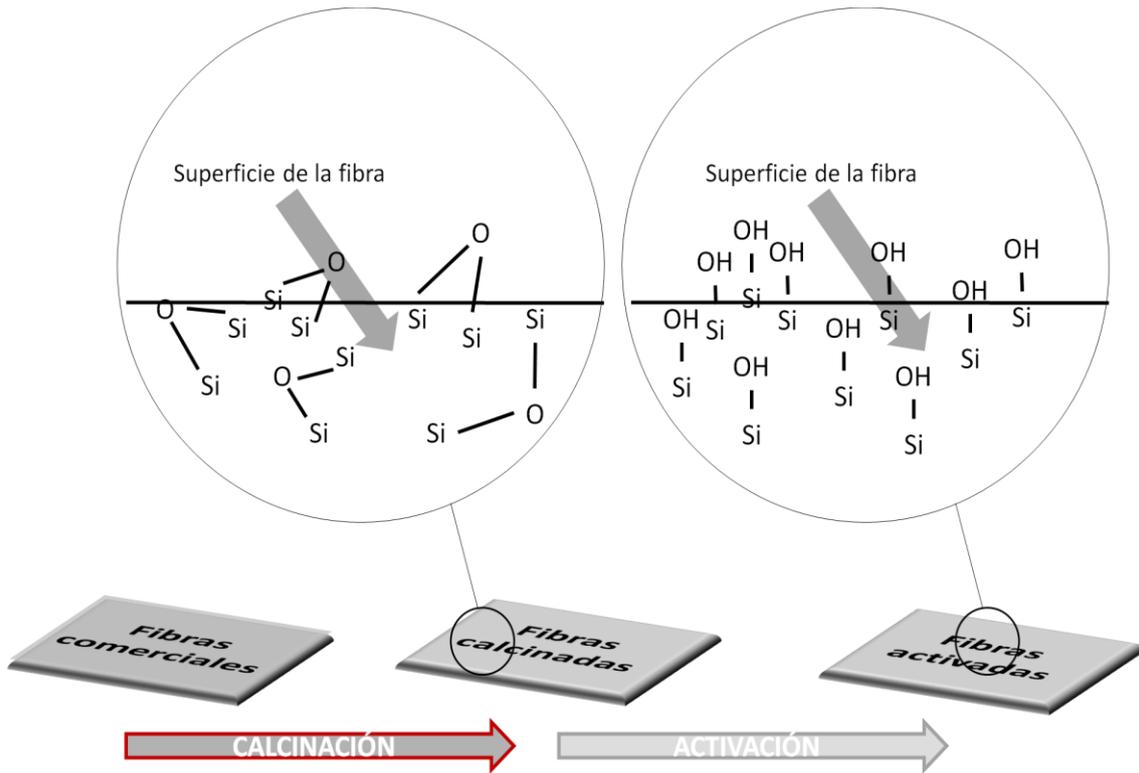
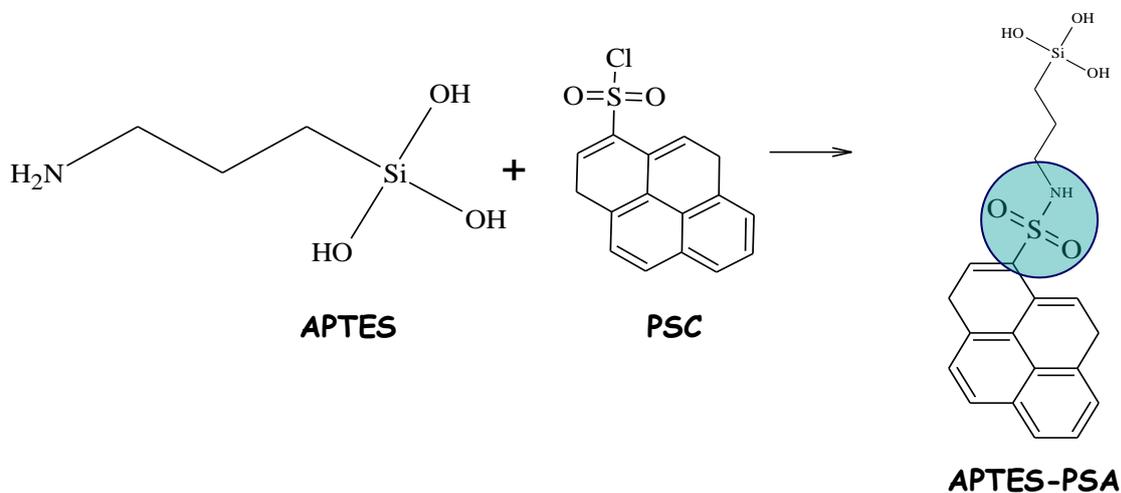


Figura 3.3.1: Esquema del proceso de calcinación y activación

3.3.2. Marcaje del agente de acoplamiento silano con grupo fluorescente.

La reacción de marcaje del APTES con PSC por formación de la correspondiente sulfonamida (APTES-PSA, véase esquema 3.3.) se realiza por agitación directa sin empleo de disolventes de PSC en la cantidad correspondiente de APTES. La concentración deseada es de una molécula de cromóforo por cada 3000 moléculas de silano para los recubrimientos

de fibras de tipo AR y de una molécula de cromóforo por cada 2000 moléculas de silano para los recubrimientos de fibras de tipo E.



Esquema 3.3. Reacción de anclaje del cromóforo PSC en el silano APTES a partir de la formación de un grupo sulfonamida

Para los recubrimientos de fibras de tipo AR se añaden 23.89 mg de PSC sobre 52.195 g de APTES en un recipiente de polipropileno provisto de cierre hermético. Para el recubrimiento de fibras de tipo E la cantidad necesaria de APTES fue de 100 g, que se hicieron reaccionar con 67.9 mg de PSC. En ambos casos el procedimiento experimental es el siguiente:

El vial que contiene la mezcla se cierra herméticamente y se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, y tras comprobar por cromatografía de capa fina que no queda marcador fluorescente libre, el APTES-PSA se conserva en el frigorífico hasta posterior empleo.

3.3.3. Silanización de fibras de vidrio. Modificación de la superficie del refuerzo

Se ha realizado la modificación superficial de las fibras de vidrio de tipo AR y de las de tipo E a partir de su inmersión, previamente calcinadas y activadas, en disoluciones acuosas del agente de acoplamiento marcado con una sonda fluorescente.

Las fibras de tipo AR se emplearon para el estudio de la influencia de la inmersión de fibras silanizadas en distintos disolventes. En un proceso posterior a la silanización, se estudió el efecto de disolventes en la morfología del silano sobre la superficie de las fibras de vidrio. Por otro lado, las de tipo E se emplearon para estudiar la influencia del pH del

medio en el que se produce la silanización sobre las propiedades finales del recubrimiento poliaminosiloxánico. A continuación se detalla el proceso experimental seguido para efectuar la silanización de las fibras de vidrio en cada uno de los casos.

Muestras para estudio de distintos disolventes en los recubrimientos de las fibras de vidrio

Se pretenden silanizar 60 gramos de fibra de vidrio de tipo AR previamente calcinadas y activadas. La silanización se lleva a cabo en procesos sucesivos por inmersión de 10 gramos de fibra de vidrio en 500 ml de una disolución acuosa de APTES-PSA al 2% en peso. Para preparar esta disolución se ha empleado agua destilada y desionizada. Las fibras se mantienen en inmersión durante 15 minutos a temperatura ambiente sin agitación. Posteriormente se sacan de la disolución acuosa y, sin eliminar los restos de disolución (mojadas), se introducen en una estufa a 110 ° C para favorecer la polimerización del APTES-PSA sobre la superficie de la fibra. Una vez que las fibras se sacan de la estufa, se procede al lavado de las fibras con objeto de eliminar el silano que haya quedado fisisorbido. El

objetivo de este proceso es asegurar que el silano que haya quedado depositado sobre la superficie de la fibra está químicamente ligado a ésta, es decir, que no sea posible en el proceso posterior de mezcla entre la matriz termoplástico y las fibras de vidrio que parte del silano difunda en la matriz termoplástica. A la temperatura de mezcla se favorecen los procesos de difusión de moléculas o especies químicas aisladas.

El lavado de las fibras silanizadas se realiza mediante extracción en Soxhlet con tolueno seco durante 4 horas. Las fibras lavadas se secan a 60 ° C a vacío durante 24 horas y se guardan en atmósfera libre de agua (desecador) hasta su posterior uso.

El tratamiento mediante disolventes de las fibras AR se realiza por inmersión de las fibras silanizadas en distintos disolventes durante 24 horas. Se han empleado 8 disolventes de distinta calidad termodinámica para estudiar el efecto que la adición del disolvente provoca en la morfología del recubrimiento polisiloxánico. Una vez estudiado ese efecto, de los ocho tipos de fibras tratadas con distintos disolventes se eligen cinco con objeto de preparar materiales compuestos de matriz PSU

reforzados con fibras de vidrio AR silanizadas, y estudiar el efecto de la morfología superficial en las propiedades finales.

Los disolventes elegidos para realizar el estudio previo fueron acetonitrilo, 1-butanol, ciclohexanona, dimetil formamida, dimetil sulfóxido, hexano, tetrahidrofurano y tolueno. Para cada uno de ellos, se tomaron 0.5 g de fibras de vidrio silanizadas y se sumergieron en 10 ml de disolvente. Tras 24 horas de inmersión, las fibras se sacaron y se secaron a 50 °C a vacío durante 24 horas. Las fibras así preparadas se guardaron en atmósfera libre de agua hasta su posterior análisis.

Para la preparación de los materiales compuestos los disolventes elegidos para la modificación de la morfología del recubrimiento polisiloxánico fueron ciclohexanona, dimetilsulfóxido, hexano, tetrahidrofurano y tolueno. El procedimiento a seguir fue cualitativamente idéntico, con la excepción de que la cantidad de fibras en este caso fue de 10 gramos en cada uno de los casos, cantidad necesaria para obtener suficiente material compuesto con un porcentaje de carga del 10 % en peso. En este caso se tomaron porciones de 10 gramos de fibra de vidrio y

se sumergieron en 100 ml del disolvente adecuado en cada caso durante 24 horas. Los procesos de secado y almacenaje de las fibras fueron idénticos a los anteriores.

Muestras para el estudio de la influencia del pH de la disolución silanizadora

Se pretende estudiar la influencia que tiene sobre las propiedades del recubrimiento polisiloxánico el pH de la disolución acuosa en la que se lleva a cabo el proceso de silanización. Para ello se fijan el resto de variables que pueden intervenir en el proceso, como la concentración de silano de la disolución, el tiempo de reacción, la temperatura o el tiempo y temperatura del proceso posterior de polimerización, y se varía de manera controlada el pH de la disolución silanizadora. Para ello se utiliza una disolución de ácido acético de concentración 4 mol/L que se añade sobre la disolución silanizadora de manera secuencial y a la vez se controla el pH mediante un electrodo medidor de pH. Los valores de pH que se han seleccionado para realizar este estudio son 3, 5, 7, 9 y el pH natural de una disolución de estas del silano empleado (11.15).

La silanización de las fibras de vidrio que se van a emplear para preparar los materiales compuestos se lleva a cabo siguiendo el mismo proceso para cada uno de los pH seleccionados. De no hacerse así, pequeños cambios en el pH de la disolución podrían dar lugar a diferencias en la calidad del recubrimiento de las fibras para un mismo tipo de material compuesto, con lo que el estudio se complicaría de manera considerable.

Se pretende preparar material compuesto con un porcentaje de carga del 40 % en peso. En este caso se propuso silanizar 40 gramos de fibras a cada uno de los pH seleccionados. Con objeto de que el procedimiento experimental en la silanización sea lo más parecido posible al llevado a cabo en el apartado anterior, la disolución silanizadora debe contener un volumen de 2 litros y una concentración del 2%. Para preparar esta disolución se añaden en un matraz de polipropileno 40 gramos de APTES-PSA sobre 1 litro de agua destilada y desionizada. Con agitación constante, se introduce un electrodo medidor de pH en el matraz y se añade en pequeñas alícuotas la disolución de ácido acético 4 molar hasta conseguir el pH deseado. A través de un estudio previo (Anexo III) se ha determinado la cantidad necesaria de disolución de ácido

acético para preparar cada una de las disoluciones que se desean preparar. En la Tabla 3.5 se recogen las cantidades añadidas de disolución de ácido acético para cada disolución silanizadora.

Tabla 3.5: Preparación de disoluciones silanizadoras de pH controlado

pH deseado	Volumen de AcOH necesario (ml)	Volumen de AcOH añadido (ml)	pH final
11.15	0	0	11.15 ± 0.01
9	43.8	40.2	9.15 ± 0.01
7	45.3	42.1	7.08 ± 0.01
5	73.4	65.8	5.01 ± 0.01
3	-	2000	3.68 ± 0.01

Se preparan secuencialmente 5 disoluciones acuosas de APTES al 2%, cada una de ellas a pH distinto, según lo reflejado en la tabla 3.5. Es importante que en todas las muestras el tiempo de preparación de la disolución silanizadora sea idéntico, ya que la hidrólisis del silano en disoluciones acuosas depende del tiempo, y por tanto la reactividad de la disolución es distinta a distintos tiempos. Para evitar diferencias en la reactividad de unas muestras a otras por un fenómeno no controlado como éste, cada disolución se deja reposar durante 15 minutos, medidos

desde que se produjo la adición de APTES sobre agua, momento en el cual comienza la hidrólisis. Durante ese periodo de tiempo se ajusta el pH de la disolución al deseado, por adición del volumen correspondiente de ácido acético.

Se prepara la disolución de pH 11.15, es decir, al pH natural de una disolución de APTES al 2%, y transcurridos 15 minutos, se introducen en ella 40 gramos de fibras de vidrio sometidas previamente al proceso de calcinación y activación. Las fibras se mantienen completamente inmersas sin agitación durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, se retiran de la disolución silanizadora y, sin aclarado previo, se introducen en una estufa a 110 °C durante una hora para favorecer la polimerización del APTES sobre la superficie de la fibra. Las fibras silanizadas de este modo se lavan con 1 litro de acetona para eliminar, en la medida de lo posible, todo aquel silano que no haya quedado químicamente ligado a la superficie de la fibra (silano fisisorbido), conservando una pequeña muestra de fibras silanizadas sin lavar para su posterior análisis.

El lavado se efectúa por inmersión de las fibras en el disolvente y agitación suave durante 20 minutos. Una vez lavadas, las fibras se secan en una estufa de vacío a 30 °C durante 24 horas. Este proceso se repite para el resto de las muestras a distinto pH.

Las fibras silanizadas se conservan en atmósfera seca hasta su posterior análisis o hasta su empleo para la preparación de los materiales compuestos.

Para el estudio por fluorescencia de la superficie de las fibras modificadas se han silanizado muestras de 1 gramo de fibras de vidrio por separado. Para ello se ha partido de 1 gramo de fibras comerciales para cada muestra, y se ha sometido a las fibras a un proceso idéntico de calcinación, activación, silanización, polimerización, lavado y secado, tratando de ajustar el pH lo máximo posible a los valores obtenidos anteriormente, lo que se consiguió con un error máximo de 0.05 unidades de pH. En el proceso de silanización, se ha variado el volumen de disolución silanizadora de manera proporcional a la variación de la cantidad de fibras a silanizar. En este caso el volumen de disolución

silanzadora empleado fue 50 ml. Para modificar el pH de esas disoluciones se empleó una disolución de ácido acético 0.4 M., más acorde con el volumen de estas muestras.

El resto de los parámetros de la silanización, así como las condiciones de almacenamiento de las fibras, no se han modificado.

3.3.4. Preparación de materiales compuestos.

Materiales compuestos de matriz poli(bencil éter) sulfona

Se pretende preparar materiales compuestos de una matriz de PSU y un refuerzo formado por fibras de vidrio de tipo AR, cuya superficie ha sido modificada por silanización y posterior inmersión en disolventes según el procedimiento experimental resumido en el apartado 3.3.3a. La cantidad de refuerzo a emplear se ha fijado en éste caso en un 10 % en peso.

El proceso de preparación del material compuesto se divide en dos etapas: i) mezcla de fibras de vidrio y polímero termoplástico y ii) termoconformado mediante aplicación de temperatura y presión. Estas etapas dan lugar a láminas de material compuesto que posteriormente se pueden cortar para obtener las correspondientes probetas para realizar ensayos de tracción y estudios de absorción de agua.

Para el proceso de mezcla se ha empleado una mezcladora Haake Rheomex operando a una temperatura de mezcla de 295 °C, según lo recomendado por el suministrador de PSU, a una velocidad de giro de los rotores de 40 r.p.m.

La cantidad de material compuesto a preparar depende del volumen hábil del molde con el que se prepararán las láminas, que en este caso es de 44.1 cm³. La mezcladora tiene un volumen máximo de mezcla de 33.11 cm³, por lo tanto será necesario realizar dos mezclas para la preparación de cada lámina. Por cada juego de fibras silanizadas y modificadas por inmersión en disolventes se preparó una lámina de material compuesto. Previamente a la preparación de los materiales compuestos se lavaron

escrupulosamente todos aquellos componentes de la mezcladora que pudieran estar en contacto con la muestra en el proceso de mezcla, y posteriormente se introdujeron cargas sucesivas de 40 gramos de PSU con objeto de eliminar completamente las impurezas. Este proceso se repite hasta que se observa homogeneidad en las muestras de PSU tras el mezclado.

Para cada proceso de mezcla se introducen 44.1 gramos de PSU en la mezcladora. Una vez que la muestra ha alcanzado la temperatura correcta, se añaden a través de la tolva 4.9 gramos de fibras de vidrio. El proceso de mezcla se prolonga durante 15 minutos, tiempo para el cual se programa la detención de los rotores. En ese momento se retira el material compuesto y se realiza la siguiente carga. Al ser necesario realizar dos cargas para cada muestra, no es necesario limpiar la mezcladora entre cargas de la misma muestra. Cuando la muestra de la carga no se corresponda con la muestra de la carga anterior, se realiza un protocolo de limpieza que consiste en introducir y retirar sucesivamente dos cargas del polímero matriz, con el objetivo de retirar las fibras de vidrio que hayan podido quedar sobre los componentes de la mezcladora.

El material compuesto obtenido de ésta manera se somete a un proceso de prensado para obtener láminas de espesor 1 mm. Para ello se utiliza una prensa de platos calientes adaptada a una Máquina universal de Ensayos Microtest, operando a una carga máxima de 1 KN a 295 °C. Se ha empleado un molde de aluminio de dimensiones interiores 210x210x1 mm y volumen 44.1 cm³.

Conociendo la densidad del material compuesto, a partir de las densidades de los materiales empleados y el porcentaje de carga, se calcula la cantidad de material compuesto necesario para completar el hueco del molde. En nuestro caso, la densidad de un material compuesto de matriz PSU ($\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$) y refuerzo de fibra de vidrio de tipo AR ($\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$) con un porcentaje de carga del 10% en peso, se puede estimar, a partir de la aplicación de la ecuación 3.3.1

Ecuación 3.3.1.
$$\frac{1}{\rho_{CM}} = \frac{W_1}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2}$$

en la que se supone aditividad de volúmenes o la regla de las mezclas. El resultado obtenido es por tanto una densidad para el material compuesto de $\rho=1.31 \text{ g/cm}^3$.

Antes de realizar el moldeo de los materiales, es necesario aplicar una capa de desmoldeante (Frekote©) sobre el molde. Para ello se extiende una fina capa de desmoldeante sobre el molde y se deja secar durante 10 minutos. Este proceso se repite 6 veces.

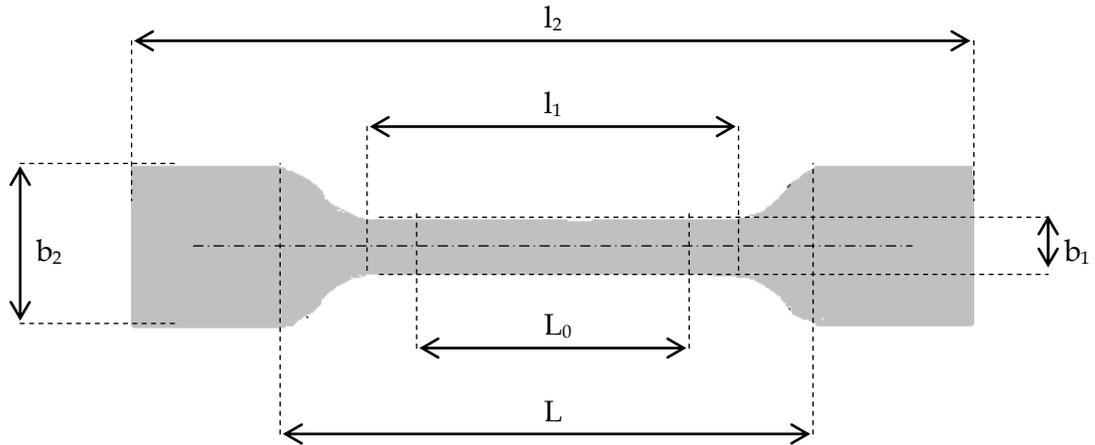
Se introducen 60.7g de material compuesto en el molde que ha sido calentado previamente a la temperatura de trabajo de los platos calientes, que en éste caso fue de 240 °C (temperatura máxima de trabajo). El material se coloca de tal manera que, en la medida de lo posible, no se produzcan fenómenos asociados a movimientos preferenciales en alguna de las direcciones que provoquen una ordenación de las fibras en ciertas direcciones. Se coloca la parte superior del molde y se ajusta el plato móvil hasta que quede en contacto con el molde sin presionar. En este momento se selecciona control por fuerza y se comprime a 100 N/s hasta

un fin de rampa de 80 kN. Esta presión se mantiene durante 5 minutos, tiempo en el cual se desactiva la calefacción de los platos.

Para evitar efectos de alabeo, el proceso de enfriamiento se realiza sin retirar la carga. Cuando la temperatura de los platos es inferior a 100 °C se retira la carga, se enfría el molde al aire y se abre para obtener la lámina de material compuesto. A partir de cada una de estas láminas se obtendrán por mecanizado en seco 12 probetas de tipo halterio cuyas dimensiones se especifican en la figura 3.3.2^o.

Materiales compuestos de matriz polimetilmetacrilato

El proceso de preparación de láminas de material compuesto de matriz PMMA y refuerzo fibra de vidrio de tipo E, silanizada en distintas condiciones de pH, es análogo a la preparación de materiales compuestos de PSU. A continuación se destacan algunas de las diferencias más importantes en cuanto a parámetros empleados en ambos procesos.



l_2	Longitud total	80 mm	L	Distancia entre mordazas	65 mm
b_2	Anchura en los extremos	15 mm	L_0	Distancia entre marcas	30 mm
l_1	Longitud de la zona central	35 mm	h	Espesor	1 mm
b_1	Anchura en la zona estrecha	5,3 mm			

Figura 3.3.2: Dimensiones de las probetas para ensayo de tracción

En este caso la temperatura de mezcla empleada fue 220 °C, atendiendo a la temperatura de mezcla óptima recomendada por el suministrador del PMMA. Otros parámetros como el tiempo de mezcla o la velocidad de giro de los rotores se mantuvieron invariables respecto a las mezclas con PSU.

En este caso el porcentaje de carga elegido fue del 40 % en peso, lo que hace variar sensiblemente las cantidades de refuerzo y matriz a

emplear así como la densidad del material compuesto. Para cada carga se emplean 27 gramos de PMMA y 18 gramos de fibra de vidrio, realizándose dos cargas para cada muestra. Tras la mezcla de las dos cargas correspondientes a cada muestra se realizan dos cargas de PMMA con el fin de eliminar los restos de fibra de vidrio, evitando así la contaminación de las muestras. La densidad final del material compuesto, obtenida según la ecuación 3.3.1. es de $\rho=1.53 \text{ g/cm}^3$.

La obtención de láminas a partir del material compuesto mezclado se realiza de manera análoga a como se hizo con PSU, con únicamente dos variaciones. Por un lado, la temperatura de prensado en este caso fue de $220 \text{ }^\circ\text{C}$, y por otro, la carga aplicada en este caso fue de 30 kN. La cantidad de material empleado en la preparación de cada lámina fue de 66.5 g., atendiendo a la densidad calculada para este material.

3.3.5. Resumen y nomenclatura de las muestras preparadas

En el anexo II se recogen los códigos de las muestras preparadas así como un resumen del proceso seguido para su preparación. En dicho

anexo se especifica el tipo de fibras empleado, el polímero matriz en los casos en los que se haya preparado material compuesto y un breve esquema del tratamiento al que se ha sometido a cada muestra.

3.4. Referencias

1. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *J. Lumin.*, 72-74 (1997), 451-453
2. F. Mikes, J. González-benito, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, *Polymer*, 43 (2002), 4331-4339
3. Plueddemann, B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Metha, Silanes and Other Coupling Agents, pp. 91-104, Ed. K. L. Mittal (1992)
4. J. González-Benito, Modificación Superficial de Fibras de Vidrio. Microestructura, Propiedades y Degradación, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1999)
5. Norma ISO 527-1:1993
6. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo y J. Baselga, *J. App. Polym. Sci.*, 62, 375-384 (1996)
7. J. González-Benito, A.J. Aznar y J. Baselga. *J. Materials Process. Tech.*, 92-93, 129-134 (1999)
8. E.P. Plueddeman, Silane Coupling Agents, Plenum Press (1991)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Silanización de fibras de vidrio. Estudio de superficie

4.1.1. Efecto de disolventes sobre superficies silanizadas de fibras de vidrio.

Entre otros factores, las propiedades de los materiales compuestos dependen del tipo de adhesión entre sus constituyentes^{1, 2, 3}, ya que son función de la efectividad con que se transmiten las tensiones desde la matriz al material utilizado como refuerzo⁴. En el caso de polímeros reforzados con fibras de vidrio el método más habitual para mejorar la adhesión entre la matriz polimérica y el material de refuerzo es utilizar agentes de acoplamiento silano que modifiquen la superficie del refuerzo². Esta modificación superficial suele mejorar la interacción refuerzo-matriz polimérica consiguiendo una unión más efectiva a través de la creación de una interfase más o menos compleja. No obstante, existen otros métodos menos explorados, tratamientos térmicos y ataque con ácidos y bases, así como tratamientos posteriores a la silanización como inmersión en disolventes que podrían proporcionar nuevos datos

¹ N. Suzuki, H. Ishida, *Macromol. Symp.*, 19 (1996), 108.

² E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 1982 Plenum Press, New York.

³ H. Hamada, N. Ikuta, N. Nishida, Z. Maekawa, *Composites*, 25 (1994), 512.

⁴ A.T. Dibenedetto, P.J. Lex, *Polym. Engi. Sci.*, 29 (1989), 543.

para conocer los mecanismos a través de los cuales se producen mejoras en la adhesión interfacial, además de aportar nuevas perspectivas de futuro en relación con la mejora de propiedades de los materiales compuestos.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos pueden cambiar considerablemente como consecuencia de las diferentes estructuras y morfologías generadas en las interfaces. Existen varias versiones que intentan explicar los mecanismos responsables de la mejora en las propiedades mecánicas^{2, 4}. Sin embargo, en la mayoría de los casos las “interfaces” no se conocen suficientemente bien, como es caso de sus características estructurales, morfológicas y propiedades intrínsecas.

En los últimos años se han realizado grandes esfuerzos dirigidos a entender las relaciones existentes entre la estructura interfacial y las propiedades de los materiales compuestos fibra/matriz. Aunque el problema fibra/matriz se ha tratado con detalle en muchos artículos, por el momento no se ha resuelto del todo, como así avalan los trabajos realizados por muchos autores^{1, 5, 6, 7, 8, 9, 10}. Una manera de abordar este

⁵ D. Wang and F.R. Jones, *Sur. Inter. Anal.*, 20/5 (1993), 457.

problema asociado a la resolución de la estructura interfacial en estos sistemas es estudiar la estructura y propiedades de los recubrimientos utilizados para modificar superficialmente los refuerzos y posteriormente relacionarla con las prestaciones, propiedades o comportamiento en servicio de los materiales compuestos bajo consideración. No obstante, hoy en día el grupo de materiales compuestos e interfases de la Universidad Carlos III de Madrid está abordando el problema mediante el estudio de la interfase a escala nanoscópica en el propio material compuesto haciendo uso de técnicas instrumentales como la fluorescencia y la microscopía de fuerza atómica^{11, 12}.

En este apartado nos centraremos en un aspecto que hasta el momento no se ha considerado, estudiar el efecto causado sobre la morfología y en su caso estructura de recubrimientos poliorganosiloxánicos sobre superficies de vidrio. Por lo que se sabe los recubrimientos generados sobre superficies de vidrio al realizar

⁶ D. Wang, F.R. Jones, P. Denison, *J. Mater. Sci.*, 27/1 (1992), 36.

⁷ H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Colloid Inter. Sci.*, 64/3 (1978), 555.

⁸ C. Chian, H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Colloid Inter. Sci.*, 74/2 (1980), 396.

⁹ J. González-Benito, J. Baselga, A.J. Aznar, *J. Mater. Pcess. Tech.*, 92-93 (1999), 129.

¹⁰ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, *J. Appl. Polymer Sci.*, 62/2 (1996), 375.

¹¹ D. Olmos, J. González-Benito, *Eur. Polym. J.*, 43 (2007), 1487.

¹² D. Olmos, R. López-Morón, J. González-Benito, *Compos. Sci. Tech.*, 66 (2006), 2758.

tratamientos de silanización suelen ser polímeros más o menos reticulados. Como ocurre con todos los polímeros éstos pueden ser más o menos afines a determinados disolventes consiguiendo, en el caso de polímeros reticulados, que estos se puedan hinchar en mayor o menor medida. Esta idea aplicada a recubrimientos polisiloxánicos podría dar lugar a la generación de diferentes morfologías sobre la superficie de las fibras de vidrio que a su vez podrían finalmente influir sobre la adhesión final al incorporar una matriz polimérica para crear el material compuesto final.

En este apartado se presenta información altamente novedosa acerca de los efectos provocados por la acción del disolvente sobre la estructura y morfología del APTES pues se obtuvo a partir de un estudio complementario mediante espectroscopía de fluorescencia de estado estacionario y AFM. Se buscó una correlación entre la información suministrada por cada una de las técnicas por separado. En concreto, el estudio por espectroscopía de fluorescencia se basó en el empleo de un marcador fluorescente (cloruro de piren-1-sulfonilo) para obtener información a escala local (molecular) sobre el recubrimiento polisiloxánico; mientras que la microscopía de fuerza atómica permite

obtener información a mayor escala nanoscópica y microscópica sobre la morfología superficial generada por el recubrimiento. Estas informaciones a diferentes escalas, en principio, deberían permitir llegar a realizar interpretaciones sobre qué tipo de interacciones o efectos entre el disolvente y el polisiloxano son los causantes de las morfologías finales obtenidas en las fibras de vidrio.

Para este estudio se silanizaron fibras de vidrio de tipo AR según el procedimiento descrito en el apartado 3.3. La silanización y el marcado fluorescente de todas las muestras se llevó a cabo en el mismo proceso, debido a la posible influencia de factores externos sobre el proceso de silanización. Una posible representación del tipo de recubrimiento esperado se muestra en el esquema 4.1.1. Una vez obtenida la cantidad necesaria de fibras silanizadas se tomaron 6 muestras distintas; cada una de ellas se puso en contacto con un disolvente siguiendo el método descrito en el apartado 3.3. Los disolventes seleccionados fueron tolueno, ciclohexanona, hexano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, acetonitrilo, 1-propanol y 1-butanol.

En la figura 4.1.1 se muestran, a modo de ejemplo, algunos de los espectros de fluorescencia de las fibras de vidrio silanizadas después de haberlas sometido al tratamiento con disolventes.

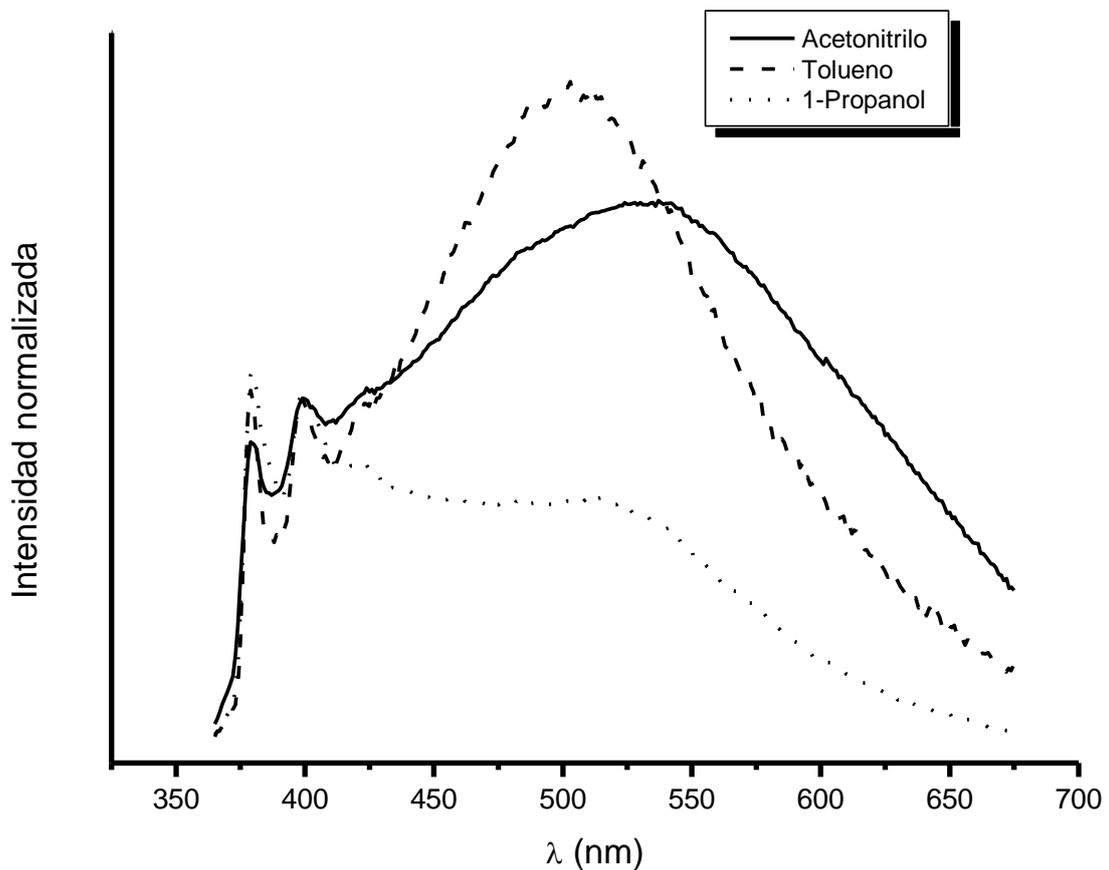


Figura 4.1.1: Espectros de fluorescencia de fibras silanizadas sumergidas en tolueno, acetoniitrilo y 1-propanol.

Todos los espectros muestran el perfil típico de los espectros de fluorescencia del grupo 1-pirensulfonamida anclado químicamente a

fibras de vidrio^{13, 14, 15, 16, 17, 18}. Se aprecian con claridad en todos los espectros dos regiones: i) de 365 a 440 nm se observa una emisión con estructura vibracional asociada a la emisión del monómero 1-pirensulfonamida debido a su similitud con la encontrada en los espectros de emisión monomérica de pireno y derivados¹⁹ y ii) de 440 a 650 nm se observa una banda ancha centrada en torno a 520 nm que se asigna a la emisión de un complejo de transferencia de carga intramolecular formado en estado fundamental, donde la amina primaria es el grupo electrodonor y el grupo aromático el electroceptor según la interpretación realizada por González-Benito²⁰.

Teniendo en cuenta que la emisión fluorescente se ve siempre afectada por el entorno más inmediato del fluoróforo, los resultados

¹³ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, M.R. Vigil, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga, *J. Fluoresc.*, 9/1 (1999), 51.

¹⁴ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *J. Lumin.*, 72-74 (1997), 451.

¹⁵ D. Olmos, J. González-Benito, *Polym. Test.* 24 (2005), 275.

¹⁶ D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *J. Materials Process. Tech.* 143-144 (2003), 82.

¹⁷ J. González-Benito, D. Olmos, P.G. Sánchez, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Materials Process. Tech.*, 143/144 (2003), 153.

¹⁸ J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Lima, F. Bahía, A.L. Maçanita, J. Baselga, *J. Fluorescence*, 10, (2000), 141.

¹⁹ K.D. Branham, G.S. Shafer, C.E. Hoyle, C.L. McCormik, *Macromolecules*, 28 (1995), 6175.

²⁰ J. González Benito, *Modificación superficial de fibras de vidrio. Microestructura, propiedades y degradación*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, (1999).

mostrados en la Figura 4.1.1 sugieren que los disolventes ejercen un importante cambio estructural en el recubrimiento poliaminosiloxánico. Suponiendo que los disolventes no degradan el recubrimiento, es decir, que no existe rotura de enlaces, los cambios observados sólo podrían ser debidos a diferentes disposiciones de las cadenas poliméricas en el recubrimiento.

Trabajos previos²⁰ parecen mostrar que la emisión fluorescente del exciplexo está condicionada por la concentración de grupos amino y grupos pireno. Aunque la concentración global de ambas especies debería ser aproximadamente la misma en todas las muestras, es necesario tener en cuenta que los procesos de modificación de la estructura del recubrimiento por el efecto de los disolventes pueden provocar la modificación de la concentración local de las entidades químicas puestas en juego, al modificar la disposición macromolecular. De este modo para las muestras en las cuales el silano esté distribuido de manera más homogénea sobre la fibra cabría esperar una menor emisión fluorescente por parte del exciplexo respecto a la emisión del monómero. En realidad más que homogénea deberíamos hablar de estructura más abierta donde los grupos amino no se encuentren agrupados (mayor concentración local)

en regiones donde se sitúe un grupo fluorescente. En principio, una situación de este tipo debería conducir a un esparcimiento (más amplio recubrimiento) del polisiloxano sobre la superficie de la fibra de vidrio que es precisamente lo que se ha querido decir con mayor homogeneidad en el recubrimiento. Por otro lado, un recubrimiento así debería mostrar una topografía superficial homogénea.

Por tanto, una manera de estudiar el efecto que tiene el tratamiento de la superficie con distintos disolventes sería a través del análisis de la relación de intensidades de emisión monómero/exciplejo. Una mayor emisión relativa por parte del exciplejo debería ser indicativa de mayor concentración local de aminas y por tanto mayor agrupamiento de las mismas por efecto del disolvente, mientras que una mayor emisión relativa por parte del monómero debería ser indicativo de lo contrario, mayor esparcimiento de los grupos amino por apertura de la estructura poliorganosiloxánica al interaccionar, probablemente, de manera más favorable con el disolvente.

Con objeto de facilitar la interpretación de los resultados, esa relación de intensidades ha sido obtenida como la intensidad de emisión a 520 nm que sería la asociada principalmente al exciplojo dividida por la intensidad de emisión a 399 nm que sería la asociada principalmente al monómero. La relación de intensidades para cada una de las muestras se recoge en la tabla 4.1 La interpretación de estos resultados se realizará conjuntamente con los datos que se obtengan más tarde mediante experimentos de AFM.

Experimentos de AFM

En primer lugar, se ha realizado la caracterización de la superficie de las fibras por AFM a lo largo del proceso de modificación de la superficie de las fibras. Se han tomado imágenes de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ de fibras calcinadas, activadas y silanizadas. En la figura 4.1.2 se muestran los resultados obtenidos.

La imagen correspondiente a fibras calcinadas (Figura 4.1.2a) muestra una topografía relativamente heterogénea, pudiéndose observar montículos de alturas y diámetros medios inferiores a 100 nm . En

principio, estas imágenes podrían hacer pensar que el proceso de calcinación no ha sido suficientemente energético como para eliminar la materia orgánica asociada al ensimaje comercial; sin embargo, diversos estudios realizados por termogravimetría (TGA), espectroscopía infrarroja (FTIR) y medidas de ángulo de contacto dinámico no evidencian la presencia de materia orgánica^{9, 20}, lo que induce a descartar la presencia de materia orgánica remanente asociada al ensimaje (recubrimiento) comercial.

Tabla 4.1: Valores de la relación de intensidades de fluorescencia I_{EXC}/I_M y del diámetro medio y altura media de los dominios de silano

Disolvente	I_{EXC}/I_M	Diámetro	Altura
Tolueno	1.85	88 ± 8	6.6 ± 1.0
1-Butanol	1.84	64 ± 8	8.0 ± 1.7
Acetonitrilo	1.55	49 ± 10	3.8 ± 1.1
DMSO	1.53	45 ± 8	4.4 ± 1.6
DMF	1.41	30 ± 7	3.5 ± 1.6
Ciclohexano	1.39	43 ± 9	2.8 ± 1.1
Hexano	1.10	31 ± 4	2.7 ± 0.6
1-Propanol	0.73	29 ± 6	3.4 ± 1.0

Por otro lado, la imagen de las fibras tras el tratamiento de activación revela la desaparición de esa topografía (Figura 4.1.2b). Una posible explicación de lo observado podría estar asociada a la consideración de que los montículos observados en la Figura 4.1.2a podrían estar asociados a protuberancias silícicas asociadas a la propia fibra de vidrio y generadas en un proceso típico de deshidroxilación a la temperatura de calcinación empleada (500 °C). Posteriormente, el tratamiento ácido podría causar un proceso típico de abrasión por simple hidrólisis de los enlaces siloxánicos de la sílice amorfa de las fibras de vidrio dando lugar a la superficie más lisa y homogénea observada en la Figura 4.1.2b. La imagen de fibras silanizadas (Figura 4.1.2c) revela la existencia de una superficie irregular con el silano distribuido homogéneamente sobre la superficie en dominios con un diámetro promedio inferior a los 100 nm y alturas menores de 25 nm. Esta observación es una evidencia clara de la deposición del silano sobre la superficie de las fibras de vidrio en forma de pequeñas “islas” es decir sin conseguir un recubrimiento total u homogéneo superficial. Estos resultados están totalmente de acuerdo con otros obtenidos por otros autores donde se muestra que la distribución del recubrimiento silánico no es homogénea, sino que se produce en forma de dichas “islas” distribuidas a lo largo de la superficie de la fibra^{21, 22}.

²¹ E.T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I.

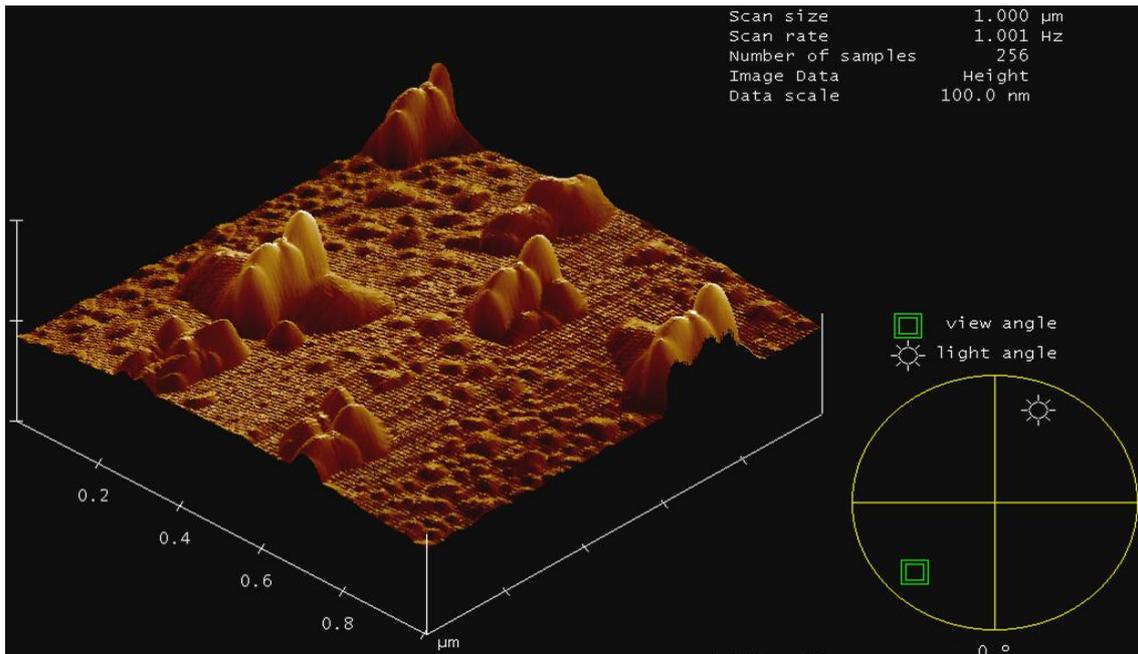


Figura 4.1.2.a.: Evolución de la topografía de las fibras de vidrio a lo largo del proceso de silanización observada por AFM (fibras comerciales).

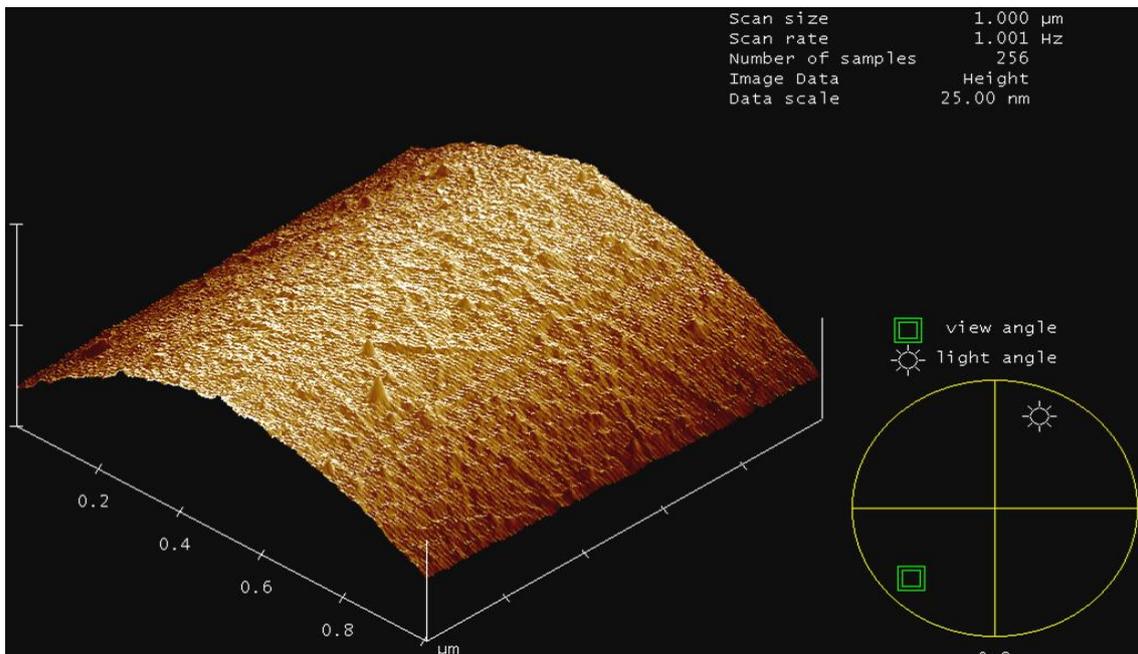


Figura 4.1.2.b.: Evolución de la topografía de las fibras de vidrio a lo largo del proceso de silanización observada por AFM (fibras calcinadas).

Lundström, J. *Colloid Interf. Sci.*, 147/1 (1991), 103.

²² A. El Achari, A. Ghenain, C. Caze, V. Wolf, E. Carrier, *Textile Res. J.*, 66/8 (1996), 483.

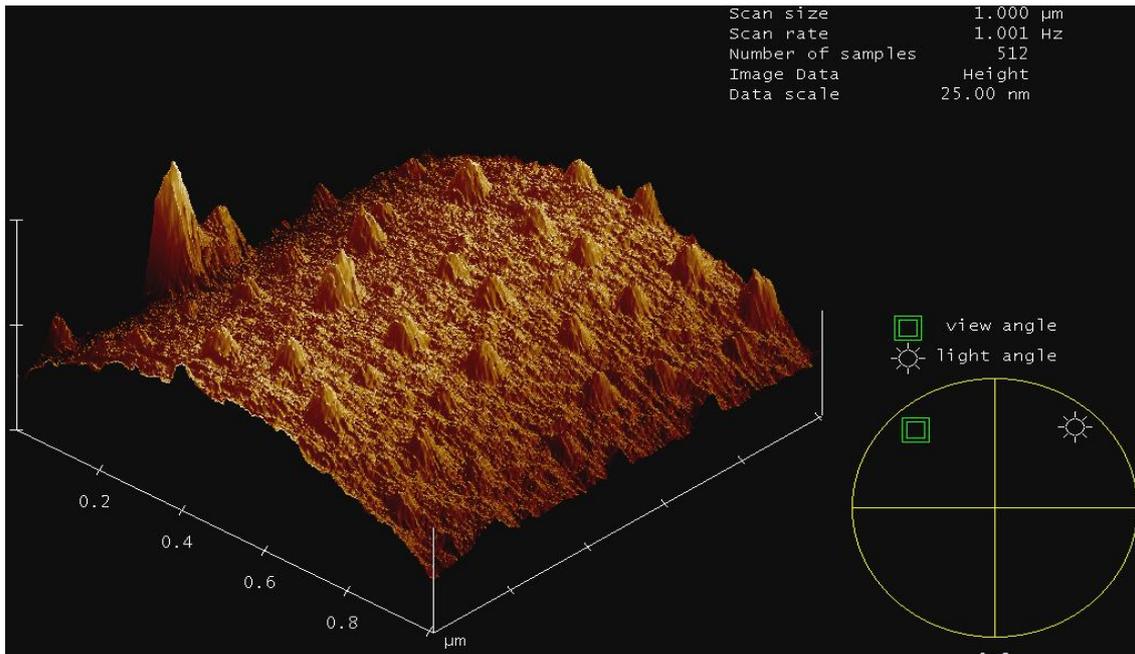


Figura 4.1.2.a.: Evolución de la topografía de las fibras de vidrio a lo largo del proceso de silanización observada por AFM (fibras silanizadas).

La figura 4.1.3 muestra las imágenes de topografía (en visión plana) obtenidas por AFM de las fibras de vidrio silanizadas después de haber sido sumergidas en distintos disolventes.

Se seleccionaron dos parámetros para realizar la correspondiente caracterización topográfica, es decir para obtener la información relativa a la distribución del recubrimiento sobre la fibra: i) el diámetro medio de los dominios de silano y ii) la altura media de los dominios de silano. Las medidas de diámetro y altura media se hicieron promediando el diámetro y la altura de al menos 15 dominios escogidos al azar y asignados al

recubrimiento siloxánico. La obtención de estos datos se realizó mediante la utilización de la opción “*section*” del software propio del equipo (Nanoscope 6.12 r1). Todos estos datos se recogen la Tabla 4.1 junto con la información obtenida a partir del análisis de los espectros de emisión fluorescente.

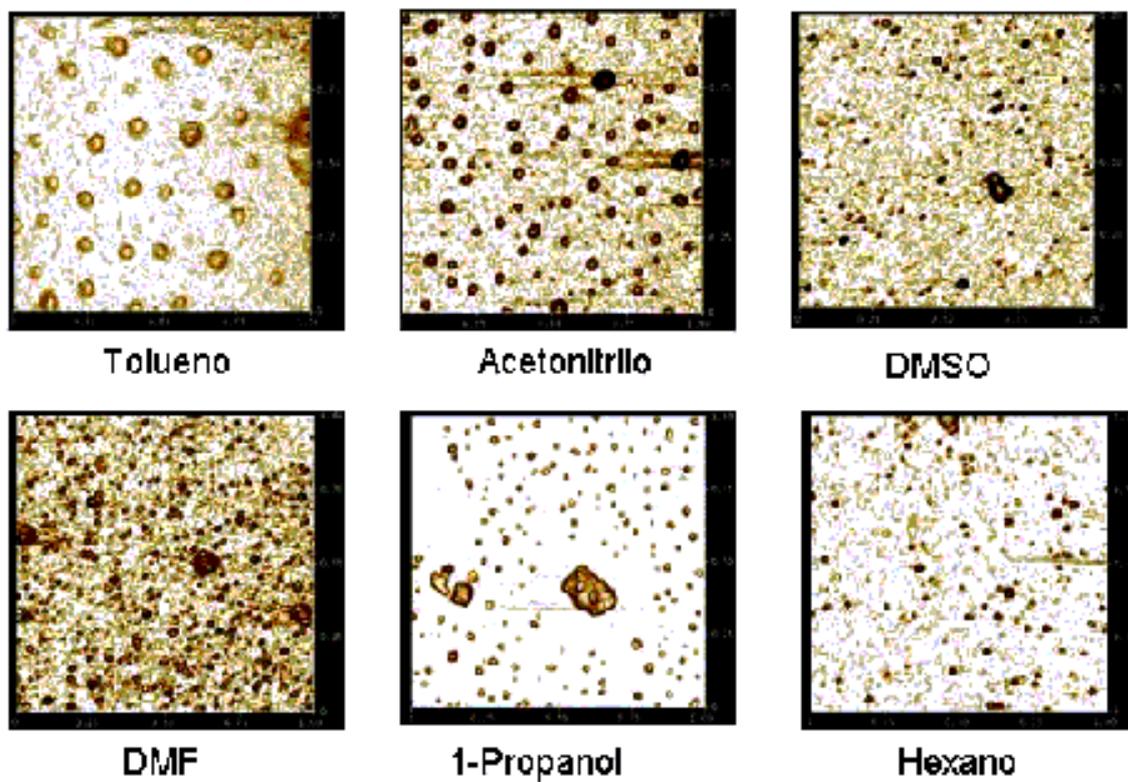


Figura 4.1.3: Imágenes de AFM de la superficie de fibras silanizadas sumergidas en distintos disolventes

Se puede apreciar que el tamaño de los dominios de silano depende en gran medida del disolvente empleado. Uno de los posibles orígenes de

las diferencias encontradas en la topografía del silano sobre la superficie de la fibra de vidrio podría ser la calidad termodinámica del disolvente empleado en cada caso. Si hay interacciones favorables entre el polisiloxano y el disolvente, es razonable esperar la existencia de un hinchamiento significativo del polímero que por otro lado debería dar lugar a un incremento de las dimensiones de los dominios siloxánicos. Además, es de esperar que estos cambios estructurales permanezcan después de la evaporación del disolvente, si suponemos que no existen efectos de tensión superficial durante el proceso de evaporación. Sin embargo, no ha sido posible establecer una correlación entre el tamaño de los dominios de silano y la calidad termodinámica del disolvente estimada a partir del parámetro de interacción, o considerando otras propiedades como el momento dipolar de las moléculas del disolvente, la constante dieléctrica o el parámetro de solubilidad.

Sin embargo, si fue posible establecer una correlación entre la respuesta fluorescente de las distintas fibras y el tamaño de los dominios de silano. En la figura 4.1.4 se representan la altura media y el diámetro medio de los dominios de silano para cada una de las muestras estudiadas en función de la relación de bandas de fluorescencia I_{EXC}/I_M .

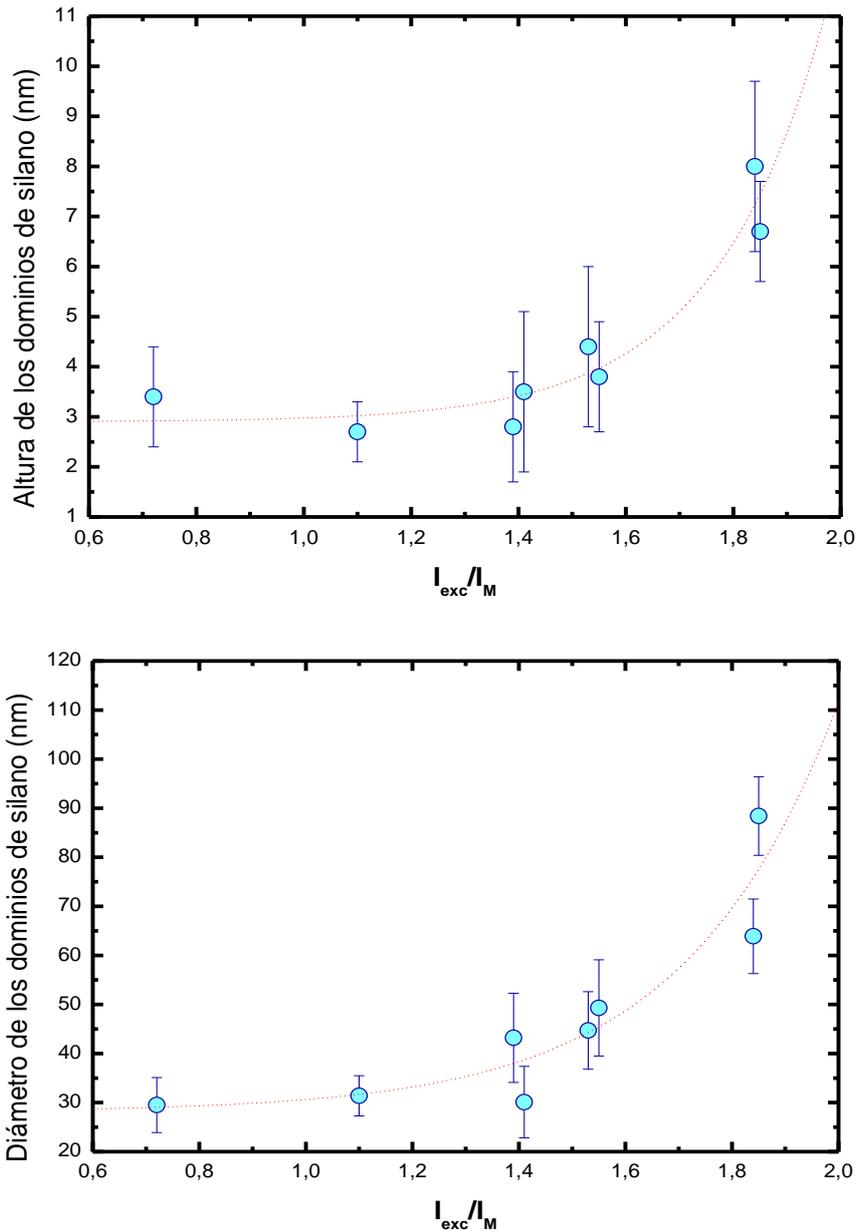


Figura 4.1.4: Correlación entre los parámetros relacionados con el tamaño de los dominios de silano medidos por AFM y la relación de intensidades de fluorescencia exciplexo-monómero

Se puede observar que existe una dependencia aproximadamente exponencial entre los parámetros relativos al tamaño de los dominios y la

relación de bandas entre la intensidad de exciplojo y la intensidad de monómero. En concreto las muestras con los dominios de silano sobre la fibra mayores son también aquellas para las que la intensidad relativa de la banda del exciplojo con respecto a la banda del monómero es mayor.

Una posible explicación de lo observado podría ser la siguiente: si suponemos que entre los dominios de silano en forma de islas existe una monocapa de silano^{23, 24}, los resultados obtenidos podrían estar relacionados con un reordenamiento de dicha capa siloxánica. Algunos disolventes, bajo cierta velocidad de evaporación, podrían dar lugar a una reordenación de las cadenas de polímero de la monocapa de agente de acoplamiento. Este reordenamiento, que atendería a algún tipo de efecto solvofóbico y cuya magnitud sería función de la calidad termodinámica del disolvente y de la velocidad de evaporación, podría causar la aparición de dominios mayores de silano en algunos casos, en los cuales la concentración local de 1-pirensulfonamida debería ser mayor. Según lo explicado anteriormente en relación al comportamiento fluorescente del pireno, el aumento de la relación de intensidades de emisión fluorescente

²³ B. Chabert, J. Chauchard, M. Escoubes, P. Jeanne, T.M. Lam, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1 (1986), 11.

²⁴ W.D. Basom, *Macromolecules*, 5 (1972), 792.

I_{EXC}/I_M debía ser debido a un aumento en la concentración local de marcador fluorescente y grupos amino en aquellas muestras que mayor efecto de reorganización han sufrido, es decir, donde el poliaminosiloxano se encuentra en dominios de mayor tamaño.

4.1.2. Estudio de las propiedades de superficie de fibras de virio silanizadas en distintas condiciones de pH.

Se ha estudiado la morfología y estructura del silano en los recubrimientos de fibra de vidrio en función del pH del medio de la silanización. Para ello se ha obtenido información a partir de diversas técnicas instrumentales con objeto de realizar un análisis conjunto que nos permita dilucidar la estructura del recubrimiento polisiloxánico y cuál es su relación con el pH de la disolución empleada para realizar el recubrimiento.

Existen varios trabajos en los que queda patente que la estructura de un recubrimiento siloxánico obtenido a partir del agente de acoplamiento silano APTES sobre la superficie de fibras de vidrio puede depender del pH

en el que se lleve a cabo la silanización, en gran parte debido a la actividad ácido-base del propio APTES^{2, 25}. Este silano contiene un grupo amino capaz de protonarse cuando el pH del medio es inferior al valor de su pK_a , que se ha estimado en 9.07 (Anexo III). La protonación de las aminas del APTES puede afectar a la condensación de APTES sobre la superficie del refuerzo atendiendo a cambios en la polaridad de la molécula y a la aparición de interacciones de tipo electrostático entre moléculas de APTES^{26, 27, 28}.

Este fenómeno puede afectar no solo a la estructura y homogeneidad del recubrimiento, sino también a la cantidad de silano anclado sobre la superficie del refuerzo²⁹, por tanto es más que razonable plantearse la necesidad de realizar un estudio exhaustivo que nos ayude a comprender de qué modo influye el pH del medio en el que se produce la silanización en las propiedades del recubrimiento pues, finalmente, esto va a influir enormemente en el tipo de adhesión con los polímeros utilizados como matrices para obtener un material compuesto.

²⁵ Tishchenko GA, Brus J, Dybal J, Pekarek M, Sedlakova Z, Bleha M, Bastl Z, *Langmuir*, 22/8 (2003), 3633.

²⁶ L. Tang, H. You, J. Wu, K. Yu, X. Tang, *Colloid. Surface. A*, 275 (2006), 177.

²⁷ B.V. Zhmud, J. Sonnefeld, *J. Non-Cryst. Solids*, 195 (1996), 16.

²⁸ M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, 59 (2003), 1173.

²⁹ S. Naviroj, S.R. Culler, J.L. Koenig, H. Ishida, *J. Colloid Interf. Sci.*, 97/2 (1984), 308.

Para estudiar este fenómeno se han empleado técnicas instrumentales que nos permitan obtener información tanto de manera cualitativa (espectroscopía de fluorescencia, AFM) como de manera cuantitativa (espectroscopía infrarroja).

A continuación se detallan los resultados más relevantes que se han obtenido.

4.1.2.1. Determinación por espectroscopía infrarroja de la cantidad de silano anclado y estudio de su estructura

La cantidad de silano anclado se ha analizado a través de la absorbancia integrada de la banda correspondiente a las vibraciones de tensión de enlace C-H en hidrocarburos alifáticos, que aparece en el espectro del infrarrojo medio en la región $3000-2800\text{ cm}^{-1}$.

La figura 4.1.5. muestra los espectros de las distintas muestras analizadas obtenidos por FTIR en pastillas de KBr al 2%.

Asignación de bandas³⁰

Región de altas energías (4000-2500 cm⁻¹):

- Banda a 3420 cm⁻¹: asignada a las tensiones $\nu(\text{O-H})_{\text{sim.}}$ y $\nu(\text{O-H})_{\text{asim.}}$, que indican la presencia de agua adsorbida sobre la superficie de la fibra de vidrio. A 3600 cm⁻¹ se observa una especie de hombro que se podría asignar a tensiones O-H de silanoles intraglobulares, mientras que otro hombro situado a 3300 cm⁻¹ también asociado a tensiones O-H podría indicar la presencia de agua débilmente adsorbida.

- Región 3000-2800 cm⁻¹: En esta región se sitúan bandas asociadas a tensiones C-H, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$ que se pueden deber a la presencia de APTES tras el proceso de silanización.

³⁰ E. Pretsch, T. Clero, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alambra 1980 (1ª edición).

Región de bajas energías (2000-400 cm⁻¹).

En esta región aparecen varias bandas que en muchos casos aparecen solapadas haciendo que su asignación sea altamente complicada. No obstante, después de un estudio exhaustivo haciendo uso de toda la bibliografía a nuestro alcance se realizó la siguiente asignación

- Banda a 1430 cm⁻¹ asignada a tensiones de enlace $\nu(\text{Na-O})$.

- Banda a 1020 cm⁻¹: se asigna a una combinación de tensiones de enlace $\nu(\text{Si-OSi})$, $\nu(\text{Al-OSi})$ y $\nu(\text{B-OSi})$.

- Banda centrada en torno a 740 cm⁻¹: señales correspondientes a los modos de deformación angular $\delta(\text{Si-OH})$ y $\delta(\text{B-O})$, que aparecen respectivamente a 767 y 713 cm⁻¹.

- Banda a 467 cm⁻¹: Banda de deformación del grupo silanol $\delta(\text{Si-O-H})$

En todos los casos es evidente la presencia de agua según indica la existencia de una banda ancha situada en torno a 3400 cm^{-1} (tensión O-H). Para la mayoría de las muestras, la presencia de agua es muy similar excepto en las fibras silanizadas a pH 11.15, donde parece observarse que el agua fuertemente adsorbida es significativamente menor.

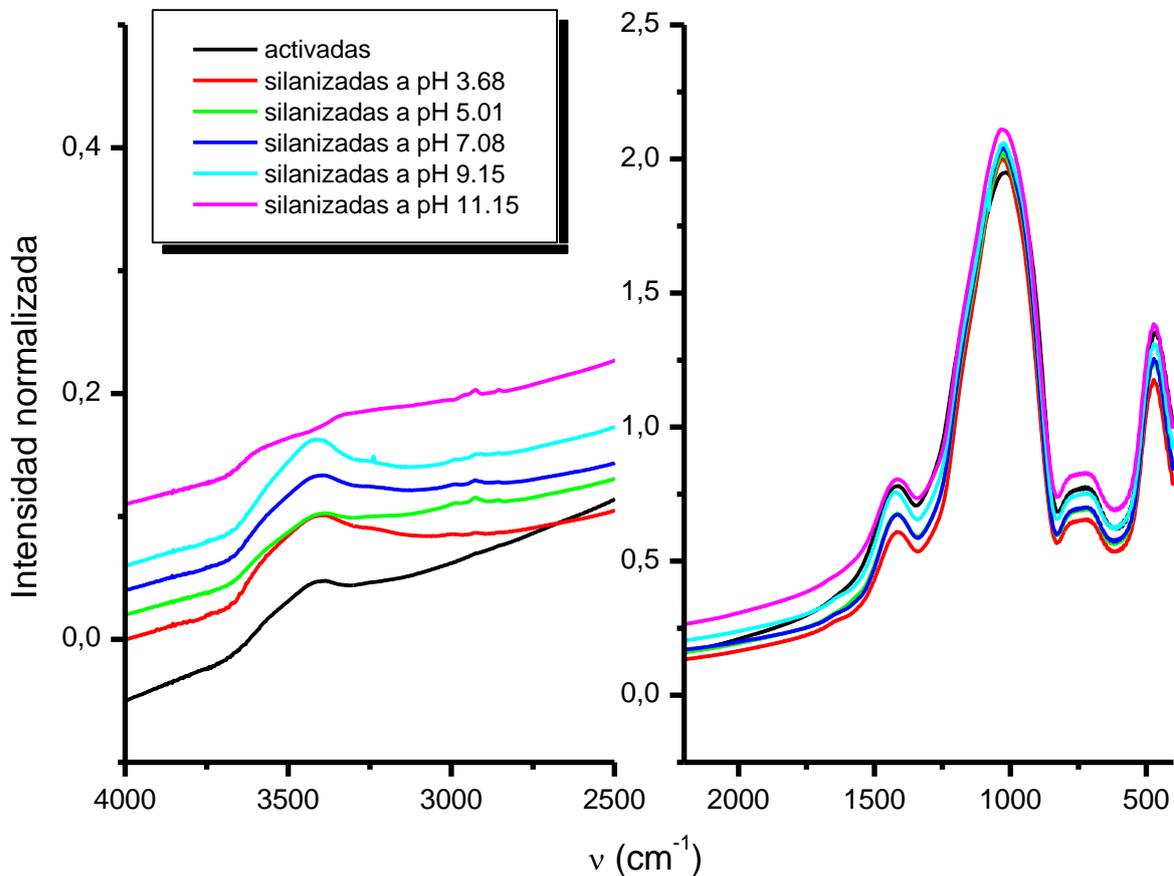


Figura 4.1.5: Espectros FTIR de fibras de vidrio con distintos tratamientos de superficie.

Una posible explicación de este resultado puede ser que la adsorción de agua está desfavorecida por una superficie de menor polaridad si el recubrimiento poliorganosiloxánico es importante y los grupos amino están situados hacia el interior del recubrimiento dejando hacia el exterior la parte más hidrofóbica del recubrimiento³¹. El espectro en la región de bajas energías no parece verse afectado por el recubrimiento pues no se observa ninguna diferencia significativa. Este resultado sugiere que al menos en términos de estructura molecular todos los recubrimientos son similares, pudiendo existir sólo diferencias en términos de mayor o menor reticulación o cantidad de recubrimiento.

Aunque se aprecian pequeñas bandas en la región 3000-2800 cm⁻¹ asignables a tensiones C-H e indicativas de presencia de materia orgánica, no es posible realizar un análisis cuantitativo mediante FTIR sobre la cantidad de silano en estas muestras. La relación silano/sílice es tan sumamente baja que la sensibilidad del equipo no es suficiente como para obtener mediciones fiables en relación al error asociado a la medida. Con motivo de realizar el análisis de la cantidad de silano anclado, se ha empleado la técnica DRIFT, más adecuada para el estudio de superficies.

³¹ J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Materials Process. Tech.* 92-93 (1999), 129.

Análisis de la cantidad de materia orgánica quimisorbida

En la figura 4.1.6 se representan los espectros DRIFT de las muestras estudiadas.

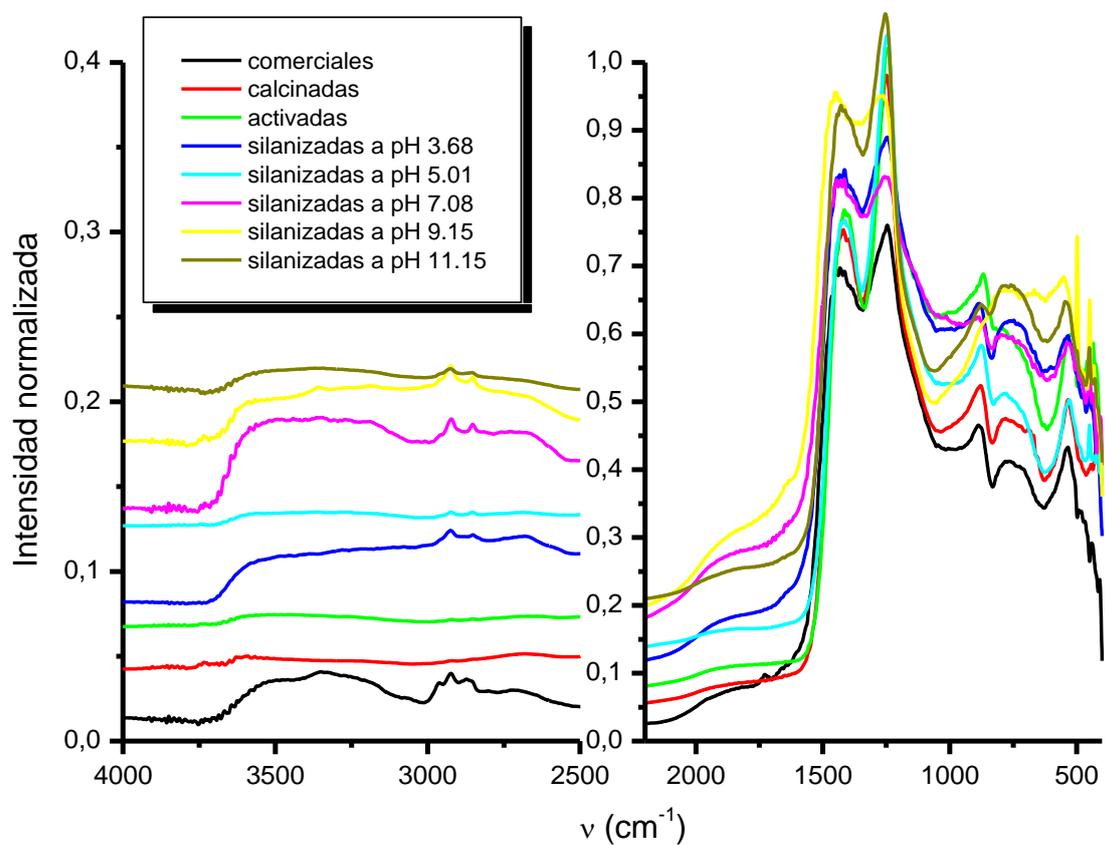


Figura 4.1.6: Espectros DRIFT de fibras comerciales (a), calcinadas (b), activadas (c), y silanizadas a pH = 11.15 (d), pH = 9.15 (e), pH = 7.08 (f), pH = 5.01 y pH = 3.68

Los espectros DRIFT difieren significativamente de los obtenidos por FTIR, no tanto en la posición de las bandas pero si en su intensidad. Las diferencias radican en la mayor sensibilidad de la técnica DRIFT para revelar pequeñas cantidades de material depositado sobre superficies. En la región de altas energías ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$) se aprecian con mayor intensidad las tensiones $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$ debidas a la presencia de silano. Además, en algunas muestras, probablemente las que poseen mayor cantidad de silano se puede observar una banda a 3370 cm^{-1} que se puede asignar a tensiones N-H, $\nu(\text{N-H})$, de los grupos amino. Además se puede observar una banda ancha aunque de intensidad baja en torno a $2750-2500\text{ cm}^{-1}$ que puede ser asignada tensiones $\nu(\text{N}^+-\text{H})$, que se suele asignar a la presencia de aminas protonadas³².

La banda asociada a las tensiones $\nu(\text{Si-O-Si})$, $\nu(\text{Al-O-Si})$ y $\nu(\text{B-O-Si})$ aparece desplazada a mayores frecuencias (1250 cm^{-1}) que la observada cuando los espectros se obtienen por transmisión. Esta diferencia parece ser debida a que los grupos que dan lugar a la aparición de esta banda se encuentran en la superficie de la fibra y no en el interior. La intensidad de la banda a 1430 cm^{-1} , que se asigna a tensiones de enlace $\nu(\text{Na-O})$, se ve

³² S.R. Culler, H. Ishida, J.L. Koenig, *Polym. Compos.*, 7/4 (1986), 231.

alterada por la aparición de nuevas señales que podrían interferir en esa región del espectro. Estas señales son las que proceden de las deformaciones $\delta(\text{CH}_2)$ y $\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$, que según lo encontrado en bibliografía³⁰ aparecen respectivamente en los intervalos 1475-1450 y 1600-1460 cm^{-1} . Estas señales podrían provocar el desplazamiento a mayores energías del máximo de la banda resultante de la suma de todas las contribuciones (figura 4.1.7.).

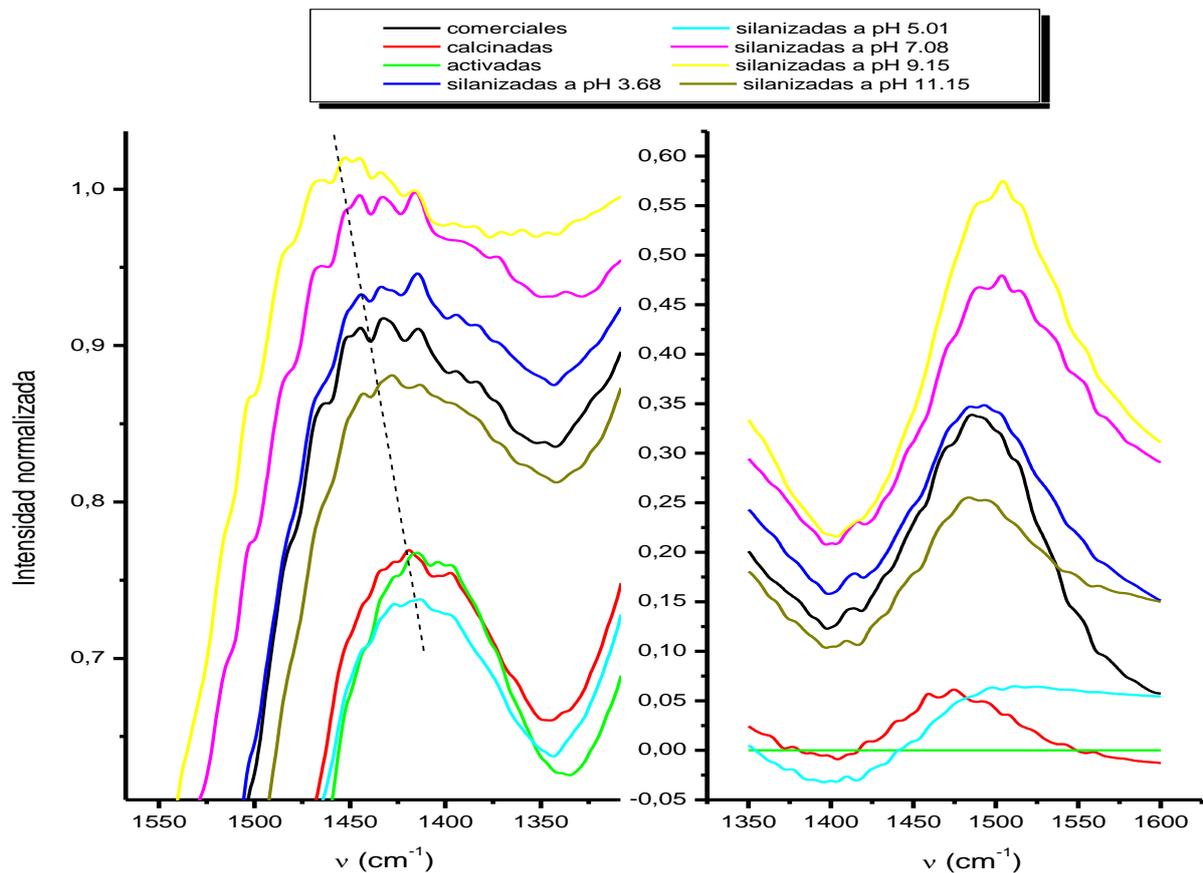


Figura 4.1.7.: Desplazamiento de la señal asignada a tensiones $\nu(\text{Na-O})$ (izquierda). Se ha representado el espectro resultante de restar a cada uno de ellos el espectro de fibras activadas (derecha).

Por otro lado, la intensidad de estas señales varía en función del tipo de recubrimiento, aunque son difíciles de cuantificar debido a que hay diversos factores que influyen sobre la intensidad de cada señal.

Las bandas de deformación $\delta(\text{Si-OH})$ y $\delta(\text{Si-O-H})$ aparecen también a mayores energías que en los espectros DRIFT (860 y 560 cm^{-1} respectivamente), debido igualmente a la mayor importancia que en esta técnica cobran las vibraciones de grupos localizados en la superficie del material a analizar.

Todos los espectros se han normalizado empleando la banda que aparece a 1250 cm^{-1} como banda de referencia. Por tanto, la cantidad de materia orgánica vendrá siempre referida a la cantidad de fibra de vidrio presente en la muestra, de manera que las integraciones se podrán comparar entre distintas muestras, sin depender de pequeñas fluctuaciones en la cantidad de muestra empleada.

La cantidad de materia orgánica se ha estimado mediante la integración de la región comprendida entre 3000 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} ,

realizando previamente una corrección de línea base en ese mismo intervalo, evitando en la medida de lo posible interferencias con la banda de tensiones $\nu(\text{N}^+\text{-H})$, ya que ésta no se relaciona únicamente con la cantidad de silano anclado, sino también con las propiedades químicas del silano. Se ha representado la intensidad integrada en esa región para cada una de las muestras (figura 4.1.8.).

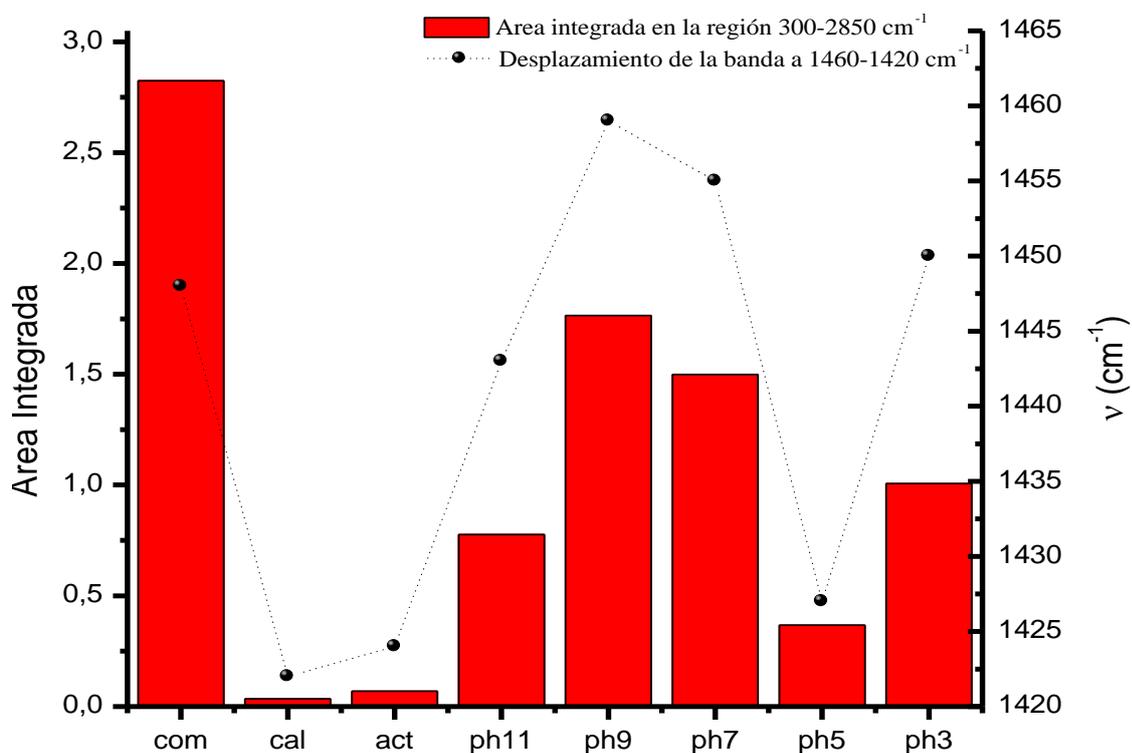


Figura 4.1.8.: Integración de las señales en la región 3000-2850 cm^{-1} y desplazamiento de la banda de tensiones $\nu(\text{Na-O})$ en función de la cantidad de materia orgánica.

Se puede observar que la cantidad de materia orgánica presente en las fibras comerciales es siempre mayor que la existente en las fibras silanizadas en este trabajo con independencia del pH del medio en el que se produce la silanización. Además, se observa que el proceso de calcinación es capaz de eliminar esa materia orgánica en un 99% (se puede considerar que se cumplen los objetivos de realizar este proceso, eliminar la materia orgánica asociada al ensimaje).

Las fibras silanizadas en función del pH del medio presentan un máximo en la cantidad de materia orgánica cuando el pH de la disolución empleada para silanizar se encuentra en torno a 9. Por otro lado, las fibras silanizadas a pH más bajo son las que presentan menor cantidad de silano. Estos resultados no concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía²⁹. La razón de esta aparente discrepancia puede ser debida a que la concentración inicial de silano en la disolución silanizadora no es la misma en ambos trabajos, factor que influye en el recubrimiento final obtenido.

El desplazamiento de la señal correspondiente a las tensiones $\nu(\text{Na-O})$ presenta una correlación sencilla con la cantidad de materia orgánica presente en cada muestra. Este resultado sugiere por tanto que las bandas que hacen modificar esa señal están relacionadas con la presencia de mayor o menor cantidad de APTES sobre la superficie de la fibra. Se puede apreciar (figura 4.1.9.) que la relación entre la cantidad de materia orgánica y el desplazamiento de la señal es lineal para las muestras silanizadas en función del pH. Además, este resultado parece indicar que las bandas asociadas a deformaciones $\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$ no son las que influyen en el desplazamiento de la señal $\nu(\text{Na-O})$, ya que la cantidad de aminas protonadas aumenta no solo con la cantidad de materia orgánica, sino también con el pH en el que se haya realizado la silanización. No obstante, en fibras comerciales se observa una desviación respecto a esta tendencia. Para estas fibras no se conoce de manera exacta el tipo de recubrimiento pero, lo que sí se sabe es que no es un recubrimiento obtenido exclusivamente a partir del empleo único de APTES; por tanto la desviación encontrada puede explicarse si se tiene en cuenta la diferente naturaleza del recubrimiento.

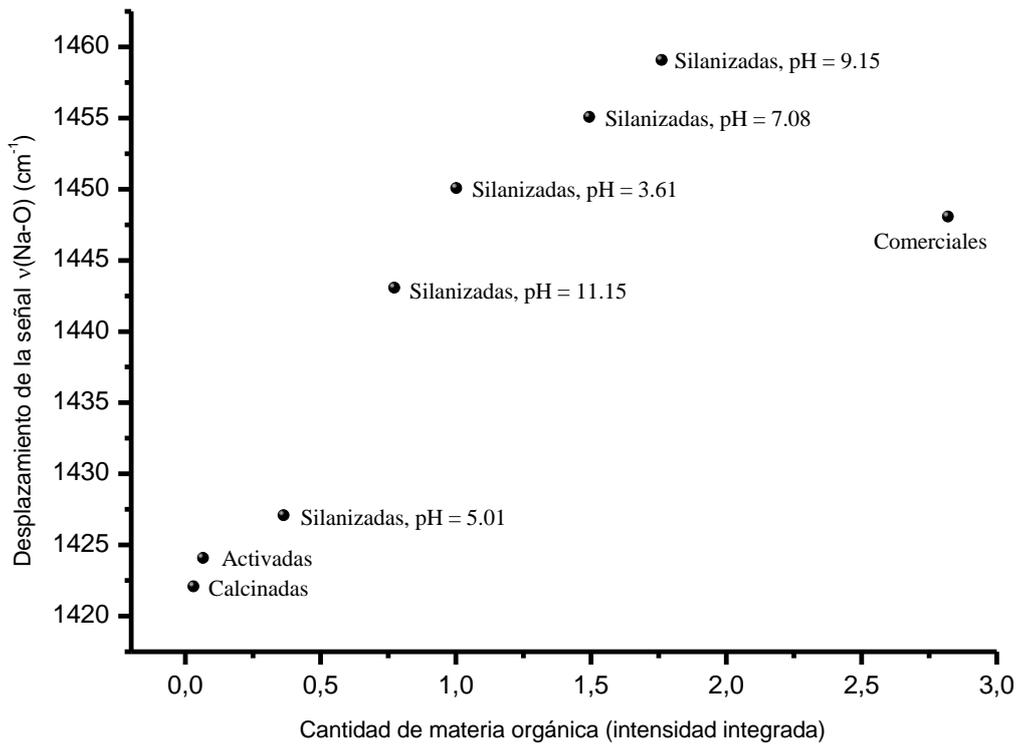


Figura 4.1.9.: Relación cantidad de materia orgánica/desplazamiento de la señal a 1430 cm^{-1} .

Análisis del silano fisisorbido

Las muestras que han sido analizadas hasta el momento fueron sometidas a un proceso de lavado posterior a la polimerización, y por tanto la presencia de materia orgánica sobre la superficie del vidrio se puede atribuir a APTES polimerizado y ligado químicamente a la superficie

del vidrio, es decir, APTES quimisorbido, bien directamente o bien a través de otras moléculas de APTES.

Sin embargo, en la mayor parte de los procesos industriales de modificación superficial de fibras de vidrio no se realiza el proceso de lavado. En estos casos, es razonable pensar que gran parte, si es el caso, del silano empleado en disolución puede quedar depositado sobre la superficie tras la polimerización sin llegar a formar enlace químico con ésta, lo que se conoce como agente de acoplamiento fisorbido.

En el caso que nos ocupa se trataría del APTES fisorbido que puede dar lugar a confusión en el estudio que en este trabajo se realiza. En el proceso de mezcla de las fibras silanizadas con el termoplástico para la obtención final del material compuesto, el APTES fisorbido podría difundir en la matriz termoplástica y repercutir de manera no controlada sobre los estudios realizados por fluorescencia. Sin embargo, se han estudiado por FTIR muestras de fibras de vidrio silanizadas en las que se ha obviado el proceso de lavado, ya que, al ser mayor la cantidad de silano que deben presentar, pueden aportar información importante sobre la

dependencia del proceso de silanización y de la estructura del recubrimiento en función del pH del medio de silanización.

En la figura 4.1.10. se muestran los espectros FTIR de fibras de vidrio silanizadas en distintas condiciones de pH en las que no se ha realizado el proceso de lavado.

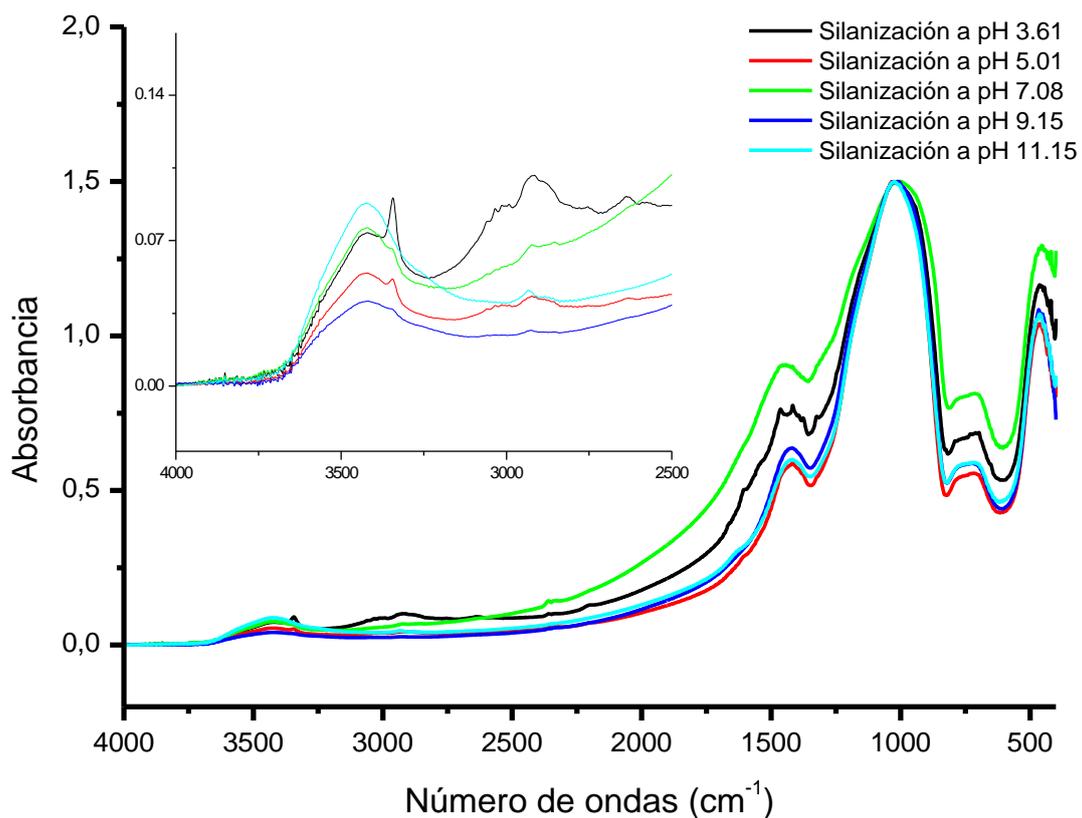


Figura 4.1.10.: Espectros FTIR de fibras silanizadas a distinto pH sin lavar tras la polimerización.

Los espectros obtenidos para estas muestras son cualitativamente muy parecidos a los de las fibras que fueron sometidas a lavado, ya que en ambos casos el componente mayoritario de la muestra es la propia sílice amorfa. Sin embargo, se puede apreciar que la cantidad de materia orgánica presente en estas muestras es mucho mayor que la existente en las fibras silanizadas y lavadas tras el proceso de silanización. La cantidad de materia orgánica presente se puede estimar mediante la integración de la señal asignada a las tensiones $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$.

Además, se puede apreciar la presencia de una banda más estrecha a 3343 cm^{-1} , cuya intensidad varía en función del tipo de muestra, y que podemos asignar a las tensiones de enlace $\nu(\text{N-H})$ presentes en especies con aminas protonadas. Esta banda indica que el APTES fisisorbido presenta en algunos casos aminas protonadas como consecuencia del bajo pH de la disolución silanizadora.

Se ha obtenido la absorbancia integrada tanto de las bandas asignadas a tensiones $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$ como de las bandas asignadas a tensiones $\nu(\text{N-H})$. Los espectros se han normalizado empleando la banda asignada a

la tensión $\nu(\text{Si-O})$ como banda de referencia. El intervalo elegido para la integración fue $3200\text{-}2540\text{ cm}^{-1}$ para las bandas $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$ y $3370\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ para las bandas $\nu(\text{N-H})$. En la Figura 4.1.11 se representan los valores de absorbancia integrada obtenidos en cada caso frente al pH del medio de silanización así como la correlación entre las absorbancias de ambas bandas.

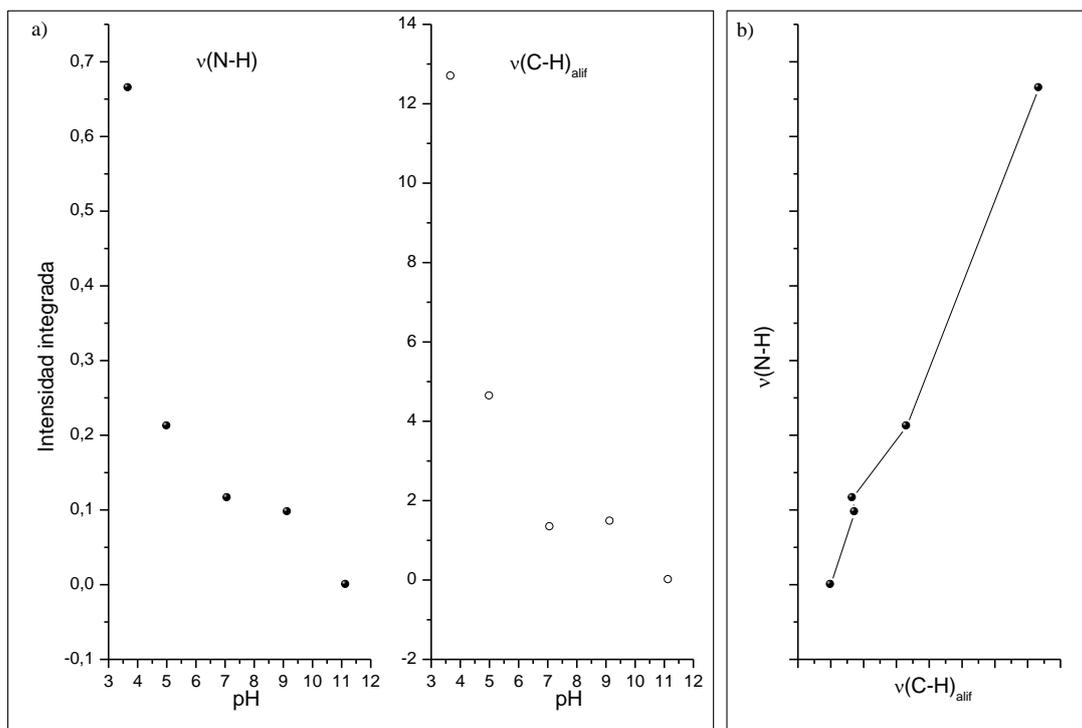


Figura 4.1.11.: Representación de la intensidad integrada en función del pH para las bandas atribuibles a la presencia de silano (a). Relación de intensidades de las bandas debidas a la presencia de silano (b).

Se observa que la cantidad de silano depositado es mayor cuando la silanización se efectúa a pH ácido, lo que puede ser consecuencia de una mayor estabilidad en agua de las especies hidrolizadas gracias a la presencia de dipolos permanentes³³. Además, se observa una correlación aproximadamente lineal entre las absorbancias de las bandas seleccionadas, lo que nos sugiere la no contribución de especies ajenas y corrobora que ambas son debidas a la presencia de APTES.

Estos resultados, teniendo en cuenta lo observado en los experimentos por DRIFT en fibras lavadas, en los cuales se observa que la cantidad de silano anclado es máxima si se silaniza a pH 9.15, parecen indicar que la reactividad del agente de acoplamiento con los grupos silanol en la superficie de la fibra de vidrio disminuye a medida que disminuye el pH. En contraposición, la cantidad de silano en disolución y el grado de hidrólisis de éste parece ser mayor cuando el pH de la disolución es menor. Este hecho parece ser el causante de que la reacción de silanización (condensación entre moléculas de silano) se dé en mayor grado a menor pH. Los resultados obtenidos nos sugieren por tanto que las condiciones para que la reacción tenga un mayor rendimiento en

³³ L. Tang, H. You, J. Wu, K. Yu, X. Tang, *Colloid. Surface. A*, 275 (2006), 177.

términos de anclaje a la fibra y cantidad de silano quimisorbido sobre la misma pasan por una situación de compromiso entre ambos efectos.

Los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja, además de la dependencia de la cantidad de silano anclado con el pH del medio, muestran una variación en la estructura del silano depositado. No obstante, la interpretación de los resultados se hace muy difícil debido a problemas de sensibilidad (intensidad de señales) y especificidad (solapamiento de bandas) de la técnica FTIR. Por este motivo, parece evidente la necesidad de emplear otras técnicas y métodos de análisis que nos permitan revelar aspectos más puntuales sobre la estructura química del APTES quimisorbido sobre superficies silícicas como puede ser la espectroscopía de fluorescencia de estado estacionario (información a escala molecular) y la microscopía de fuerza atómica (información a escala micro y nanoscópica).

4.1.2.2. Estudio estructural de los recubrimientos silanos a partir del análisis por espectroscopía de fluorescencia.

La respuesta fluorescente del grupo pirensulfonamida anclado sobre los grupos amino del APTES (Esquema 4.1.1) es una información que puede resultar de gran ayuda en el estudio estructural de los distintos recubrimientos obtenidos al variar el pH de la disolución silanizadora pues nos informa sobre propiedades físico-químicas a escala local en los alrededores donde se encuentra anclado el marcador. En concreto variaciones tales como: i) cantidad de silano depositado; ii) rigidez del recubrimiento poliaminosiloxánico y iii) presencia de especies con propiedades fisicoquímicas distintas, pueden alterar la emisión fluorescente de la PSA. Por este motivo es razonable intentar buscar correlaciones entre parámetros fotofísicos obtenibles de los espectros de fluorescencia y propiedades del recubrimiento. Existen numerosos artículos en los que se han realizado estudios similares utilizando diversas especies fluorescentes. En ellos se suele emplear como parámetro fotofísico la intensidad de fluorescencia o la posición de las bandas de emisión^{34, 35, 36, 37}.

³⁴ J. Kollar, P. Hrdlovic, S. Chmela, M. Sarakha, G. Guyot, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 171/1 (2005), 27.

El estudio de la estructura superficial del recubrimiento en función del pH de la disolución silanizadora se ha realizado en muestras de 0.5 gramos de fibras silanizadas a distinto pH según el procedimiento descrito en el apartado 3.3. Los resultados obtenidos en este estudio se han aplicado a las fibras empleadas para preparar los materiales compuestos.

Análisis de la respuesta fluorescente de fibras de vidrio silanizadas en función del pH del medio de reacción

Se han realizado espectros de emisión fluorescente en estado estacionario sobre fibras de vidrio marcadas silanizadas en distintas condiciones de pH según el procedimiento descrito en el apartado 3.3. Los espectros se realizaron por excitación frontal, con un ángulo de excitación de 56° . Se realizó un solo barrido en el rango 355-670 nm excitando a 342 nm, con un paso de 1 nm y a velocidad de 0.1 segundos por paso. La aperturas de rendija tanto de excitación como de emisión se fijaron en 2.5 mm en todos los casos, lo que proporciona un paso de banda de 1.4 nm.

³⁵ P.R. Crippa, J.A. Fornes, A.S. Ito, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, 35 (2004), 137.

³⁶ M. Basu Roy, S. Ghosh, P. Bandyopadhyay, P.K. Bharadwaj, *J. Lumin.*, 92 (2001), 115.

³⁷ C. Gao, H. Quian, S. Wang, D. Yan, W. Chen, G. Yu, *Polymer*, 44 (2003), 1547.

En la figura 4.1.12 se muestran los espectros de emisión obtenidos para las fibras de vidrio silanizadas en disoluciones de distinto pH (procedimiento descrito en el apartado 3.3).

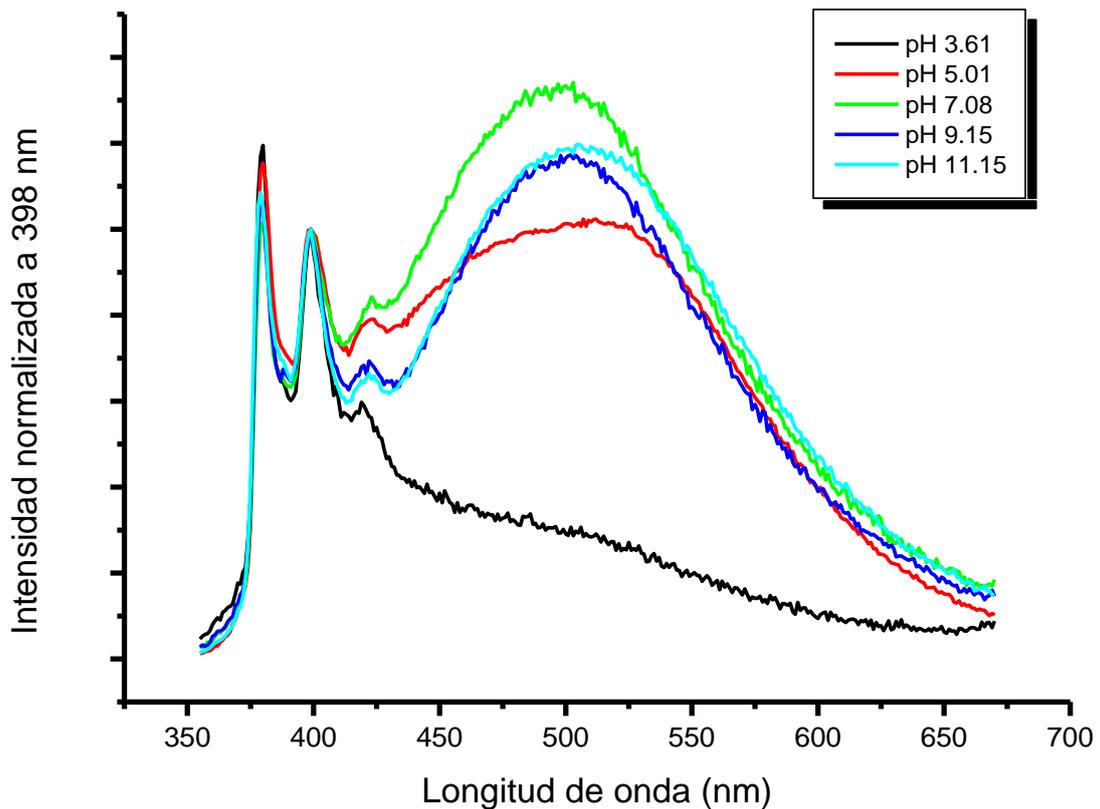


Figura 4.1.12: Espectros de fluorescencia de PSA anclada a fibras de vidrio silanizadas con disoluciones acuosas de APTES en distintas condiciones de pH.

En todos los espectros se observa la emisión típica de la piresulfonamida anclada a fibras de vidrio silanizadas con APTES. Existen

dos regiones la correspondiente a emisión monomérica; la región entre 350 nm y 420 nm, donde aparece una banda con resolución vibracional correspondiente a la emisión del monómero, y la banda centrada en torno a 520 nm que fue asignada a emisión de complejo de transferencia de carga, PSA-N³⁸.

En estos espectros se pone de manifiesto que cuando la silanización se lleva a cabo en medio neutro o básico existe una gran contribución a la emisión total por parte de la especie PSA-N. Este fenómeno probablemente genera que la estructura vibracional típica en los espectros de emisión monomérica de la especie PSA (en disoluciones de concentración no muy elevada)³⁹ no se muestre claramente resuelta, sino que presenta máximos parciales dentro de la banda de emisión de la especie PSA-N. Según Gonzalez-Benito^{20, 40} la relación de intensidades de emisión entre ambas especies está relacionada con la concentración local de las especies que intervienen en la formación del complejo de transferencia de carga, ya que ésta se ve favorecida por la proximidad entre los grupos PSA y amino.

³⁸ J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Lima, F. Bahía, A.L. Maçanita, J. Baselga., *J. Fluorescence*, 10 (2000), 141.

³⁹ J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo y J. Baselga, *J. Luminiscence* 72-74 (1997), 451.

⁴⁰ S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito, *Polymer Testing.*, 24 (2005), 301.

Además, se observa que el máximo de emisión del complejo se desplaza en función del pH del medio de silanización. Este efecto puede ser debido a la formación de complejos distorsionados, es decir, con distintas orientaciones a la hora de producirse la interacción, en los cuales se da un estado excitado de mayor energía que tiene como consecuencia una posterior emisión también de mayor energía es decir, dando lugar a un desplazamiento al azul de la banda de emisión del complejo⁴¹. Cuando los fluoróforos se encuentran anclados sobre un medio rígido, la movilidad de éstos puede no ser suficiente como para formar complejos cuyas especies generadoras tengan orientación y proximidad adecuada, en estos casos los complejos deberían dar lugar a estados excitados de mayor energía. Por tanto, estos resultados sugieren que el desplazamiento al azul de la emisión fluorescente por parte del complejo puede estar directamente relacionado con un aumento en la rigidez del sistema.

En el caso de las fibras silanizadas a pH 5.01 se puede observar que la banda del complejo presenta una forma singular, en la cual se puede apreciar la existencia de un hombro a una longitud de onda aproximada de 515 nm. Este efecto podría ser debido a la presencia de silano

⁴¹ L. Gao, Y. Fang, F. Lü, M. Cao, L. Ding, *App. Surf. Sci.*, 252 (2006), 3884.

fisisorbido, atendiendo a ciertas consideraciones sobre la formación del complejo que se harán posteriormente.

Para poder cuantificar los efectos observados, se ha representado el primer momento de la banda de fluorescencia (parámetro $\langle \nu \rangle$) frente al pH empleado en la silanización para cada una de las muestras (figura 4.1.13). Este parámetro facilita información a cerca de la energía promedio asociada a la emisión fluorescente considerada y por tanto es sensible tanto a variaciones relativas de intensidades como a desplazamientos de bandas, por ejemplo, los de la banda del complejo respecto a las bandas de emisión del monómero.

En la Figura 4.1.13., donde se ha añadido una línea de tendencia punteada para enfatizar el comportamiento fluorescente de las muestras, se puede observar la disminución del valor del primer momento con la basicidad de la disolución silanizadora, es decir, existe, en promedio, un desplazamiento hacia el rojo de la emisión fluorescente a medida que aumenta el pH de la disolución silanizadora cuando este es menor que el pK_a del APTES, si bien este efecto es leve excepto para valores muy bajos de pH. Si suponemos presencia de silano fisisorbido en las fibras

silanizadas a pH 5.01, éste puede provocar que el primer momento observado sea ligeramente menor que el que debería observarse, ya que desplaza hacia el rojo el promedio de la banda al corresponder a una estructura menos rígida al no estar anclada a la fibra. Es posible que el desplazamiento al rojo de la banda de fluorescencia a medida que aumenta el pH del medio de silanización sea debida a dos efectos paralelos relacionados con la banda asociada a la formación de complejo: el aumento de intensidad y el desplazamiento a mayores longitudes de onda de dicha banda⁴⁰.

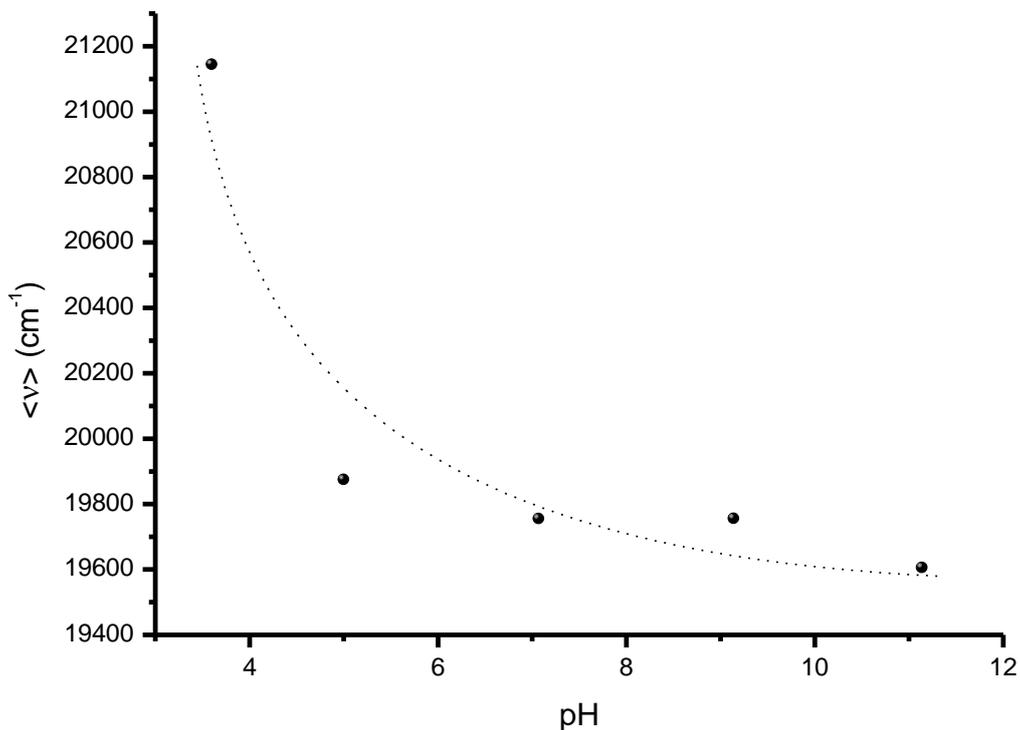


Figura 4.1.13: Representación de $\langle \nu \rangle$ frente al pH de la disolución silanizadora.

La intensidad de la banda del complejo está directamente relacionada con la probabilidad de formación del mismo que, a su vez, depende de la concentración local, tanto de grupos amino como de cromóforo. De este modo, cuando la concentración local de aminos es elevada, la distancia entre el cromóforo y los grupos amino es menor, y por tanto debería favorecerse la formación de complejo, provocando un aumento en la intensidad de emisión de la banda correspondiente respecto a la del monómero. A la vista de los espectros obtenidos y los valores de intensidad de complejo (Figura 4.1.14), parece ser que la concentración local de las especies que forman el complejo es máxima cuando el pH del medio es neutro, siendo también alta cuando los pH de la disolución silanizadora empleada son básicos. Una posible explicación de este hecho podría ser la presencia de aminos protonados, que debería aumentar a medida que disminuye el pH del medio. De hecho la Figura 4.1.11 nos muestra como la absorbancia relativa debida a la banda de tensión N-H de aminos sin protonar aumenta al aumentar el pH. Si fuera el caso, la presencia de aminos protonados debería dar lugar a una disminución de la emisión de complejo de transferencia de carga puesto que este se forma a partir de aminos con electrones libres susceptibles de ser cedidos al cromóforo. No obstante, la evolución del parámetro $\langle \nu \rangle$ en

función del pH debe estar relacionada con otros fenómenos que ocurran simultáneamente, ya que la intensidad de la banda de emisión del exciplo es máxima a pH 7.08, mientras que el parámetro $\langle v \rangle$ decrece constantemente a medida que aumenta el pH de la disolución silanizadora, como se puede observar en la Figura 4.1.13.

La energía del estado excitado del exciplo está directamente relacionada con la posición final de la banda de emisión fluorescente, en general, el máximo de una banda de emisión aparece a mayores longitudes de onda cuanto más baja sea la energía del correspondiente estado excitado. En el caso que nos ocupa el complejo se forma por transferencia de carga desde un grupo amino del APTES, que posee un par de electrones libres, hacia el grupo aromático del cromóforo¹⁸. Para que esto ocurra es necesario que se den unas condiciones de geometría y proximidad óptimas, lo cual está favorecido cuando la movilidad del cromóforo no está restringida. En medios rígidos esta condición puede verse alterada, de manera que no sea viable la formación del complejo, por tanto se podría decir que su formación está de alguna manera condicionada por la rigidez del medio.

En recubrimientos poliaminosiloxánicos, el medio es lo suficientemente rígido como para tener cierta influencia sobre la formación del complejo. En la Figura 4.1.14 se muestra el valor de la longitud de onda del máximo de la banda de emisión del complejo frente al pH del medio de silanización. Dicho valor ha sido calculado mediante el ajuste de la banda asociada al complejo a una función gaussiana, tomándose como valor del máximo el valor medio del ajuste. En el caso de las fibras silanizadas a pH 5.01 se ha procedido a hacer el ajuste mediante dos curvas gaussianas, suponiendo que la fluorescencia procede de complejos situados en dos regiones distintas, la correspondiente a silano quimisorbido y la correspondiente a silano fisisorbido. Las fibras silanizadas a pH 3.61 apenas presentan emisión de complejo y por tanto se ha obviado este estudio.

En la Figura 4.1.14 (derecha) se puede apreciar una tendencia similar en el desplazamiento de la banda del complejo y en el desplazamiento global de la emisión fluorescente (figura 4.1.13), lo que podría indicar que es precisamente el desplazamiento de la emisión del complejo el que da lugar mayoritariamente al desplazamiento de la emisión fluorescente de la especie PSA-N. Es decir, este efecto parece ser el predominante en el

comportamiento del parámetro $\langle \nu \rangle$ en función del pH del medio de silanización. Por lo tanto parece que el desplazamiento al azul de la banda de emisión del complejo al disminuir el pH es el causante del aumento en el valor del parámetro $\langle \nu \rangle$, como así se observa en la Figura 4.1.13.

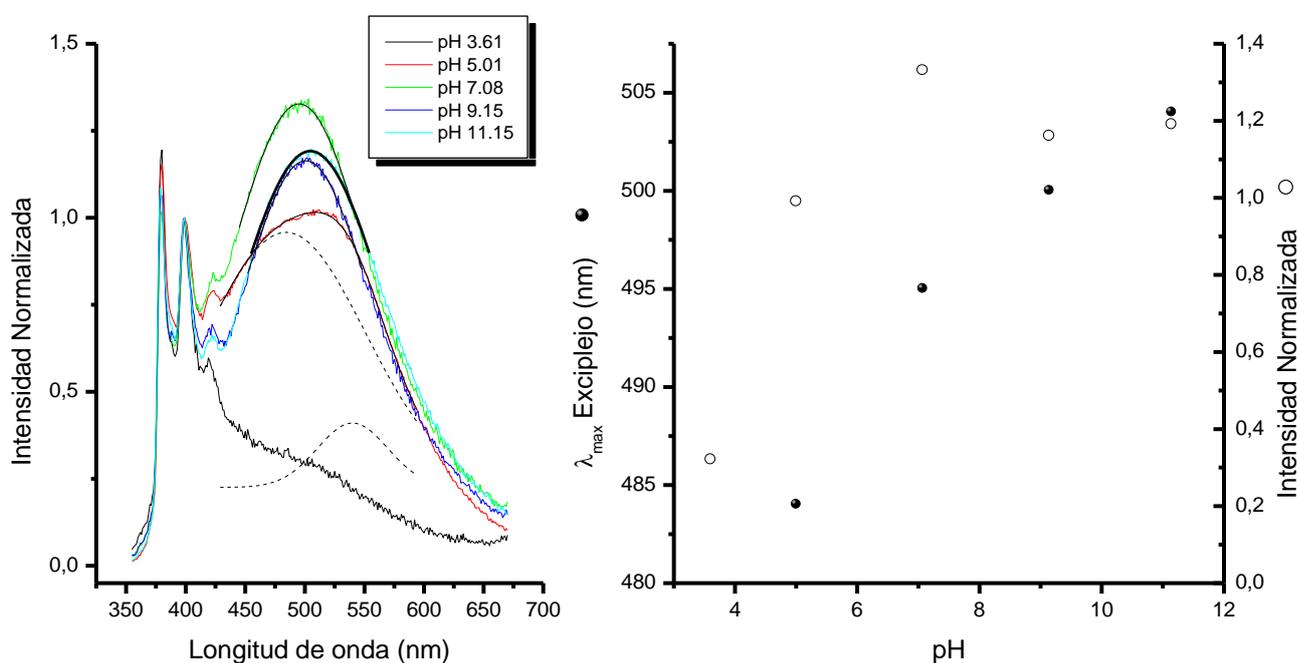


Figura 4.1.14: Representación del máximo de emisión y la intensidad de la banda del excíplejo frente al pH.

La banda de emisión fluorescente del complejo se desplaza hacia el azul al disminuir el pH en el que se lleva a cabo la silanización, existiendo una correlación aproximadamente lineal entre la longitud de onda del

máximo de emisión y el pH, al menos para valores de pH superiores a 7. Suponiendo que este hecho está inducido por un incremento de la rigidez del sistema, siendo a su vez la causante de pérdidas de simetría y proximidad entre las especies que dan lugar al complejo, se podría concluir que la disminución del pH en el medio de silanización provoca un aumento de la rigidez en el recubrimiento poliaminosiloxánico obtenido. Si tenemos en cuenta los resultados obtenidos por espectroscopía FTIR (Figura 4.1.11a) parece ser que la cantidad de materia orgánica es mayor a medida que disminuye el pH por lo que se podría concluir que al aumentar el pH es posible que se forme una estructura más abierta y por tanto más flexible pues es lo único que justificaría una menor cantidad de silano depositado sobre la superficie de las fibras.

Análisis de la respuesta fluorescente de fibras de vidrio no lavadas tras la silanización. Efecto del pH del medio de reacción,

Se ha estudiado la respuesta fluorescente de fibras silanizadas en distintas condiciones de pH para las que se prescindió del posterior proceso de lavado. El proceso de lavado permite eliminar el silano que pudiera quedar fisisorbido sobre la superficie de las fibras. Sin embargo, al

igual que en los estudios por espectroscopía IR, la respuesta fluorescente de las fibras sin lavar puede ser interesante en el sentido de que puede aportar información sobre posibles cambios en la estructura del silano fisisorbido que, a su vez, se podrían relacionar con la estructura del recubrimiento final.

La figura 4.1.15 muestra los espectros de emisión fluorescente de fibras de vidrio silanizadas en distintas condiciones de pH que no han sido lavadas tras el proceso de silanización. En estos espectros se observa que la emisión fluorescente por parte del complejo no es tan importante como en las fibras lavadas, de manera que en este caso se puede observar la estructura vibracional típica de la emisión de la PSA. Esto hace que el comportamiento que exhibe el parámetro $\langle \nu \rangle$ en función del pH del medio (Figura 4.1.16) de silanización sea, aunque presentando la misma tendencia, diferente a lo observado en el caso de las fibras lavadas (Figura 4.1.13). Al igual que en fibras lavadas, la señal fluorescente se desplaza al rojo a medida que aumenta el pH del medio de silanización, aunque en este caso el efecto es mucho más acusado a valores altos de pH. La explicación a este fenómeno podría atribuirse a la proporción de silano fisisorbido frente al silano quimisorbido.

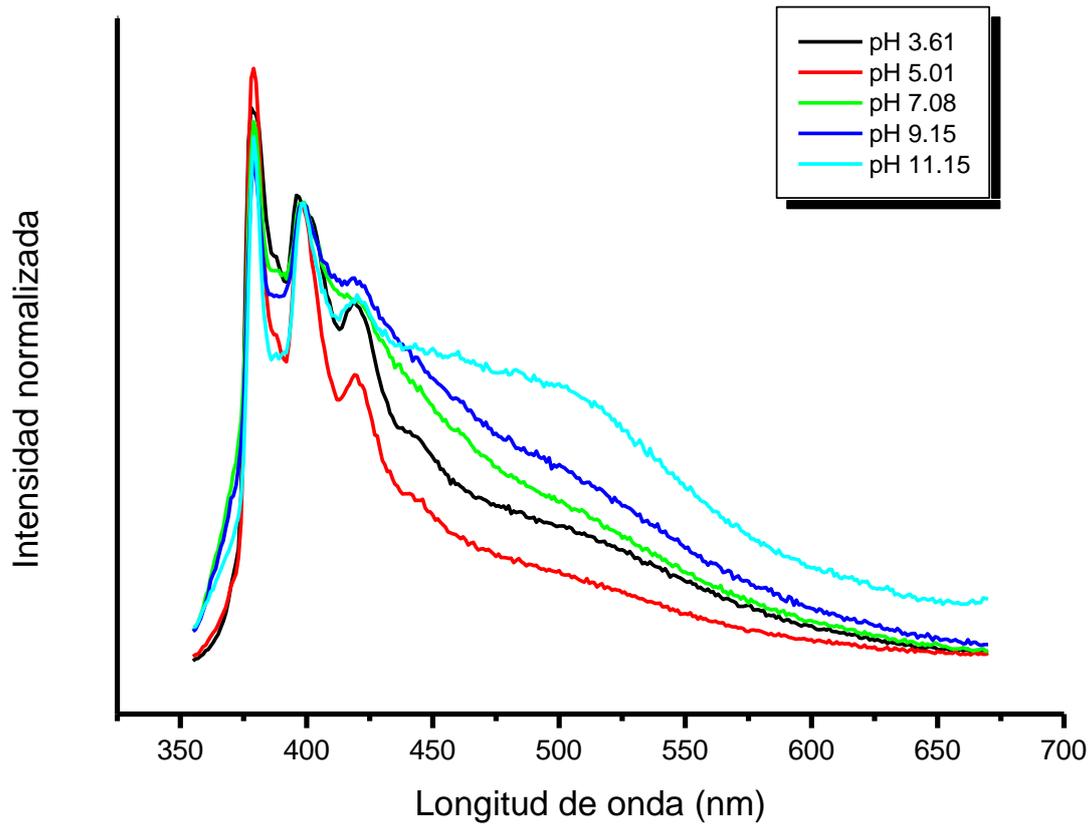


Figura 4.1.15: espectros normalizados de fibras de vidrio silanizadas en distintas condiciones de pH que no han sido lavadas tras el proceso de silanización.

El recubrimiento formado por moléculas de silano fisisorbido debe presentar una estructura mucho más abierta y flexible debido a que las interacciones con la superficie o con otras moléculas de silano son meramente físicas y por tanto de menor intensidad que las debidas a enlaces químicos. Una posible explicación podría ser la baja probabilidad de formación de complejo en el silano fisisorbido. Las fibras de vidrio que

no han sido lavadas presentan una gran cantidad de silano fisisorbido, y por tanto la formación de exciplejos entre el cromóforo y los grupos amino del silano podría ser poco probable, debido precisamente a que la estructura es mucho más abierta dando lugar por tanto a una la concentración local baja de las especies que dan lugar a la formación del complejo. Si esto fuera así, la contribución a la energía del espectro en términos del parámetro $\langle \nu \rangle$ por parte de la banda del complejo no sería proporcional a la cantidad de silano anclado, sino solamente proporcional a aquel silano que está quimisorbido, donde el exciplejo se forma con mayor probabilidad.

Al aumentar la proporción de silano fisisorbido respecto al quimisorbido, la formación de exciplejo deja de tener importancia en cuanto a la energía del espectro en términos de $\langle \nu \rangle$. Por tanto, el efecto que se observa en la figura 4.1.15 parece ser debido, fundamentalmente, a que las muestras silanizadas a menor pH presentan mayor cantidad de silano adsorbido sobre la superficie, aunque gran parte de él no esté químicamente ligado a ella.

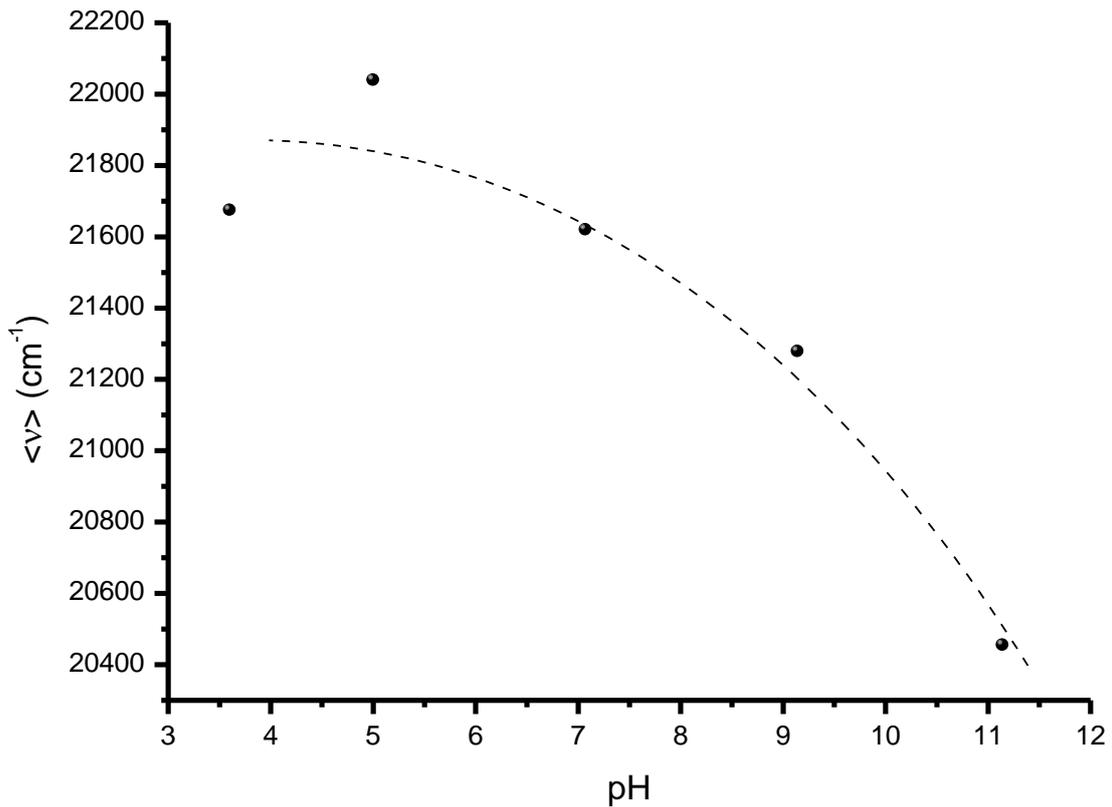


Figura 4.1.16: Representación del parámetro $\langle \nu \rangle$ frente al pH para fibras de vidrio silanizadas en distintas condiciones de pH que no han sido lavadas tras el proceso de silanización.

Análisis de la emisión fluorescente de materiales compuestos.

La emisión fluorescente del marcador anclado en la superficie del refuerzo puede variar en el material compuesto respecto a lo observado en fibras de vidrio solas debido a las interacciones que pueden darse entre

las cadenas poliméricas de la matriz y la red polisiloxánica anclada a la superficie del refuerzo.

Las cadenas poliméricas de la matriz pueden interactuar con el recubrimiento polisiloxánico en la superficie del refuerzo dando lugar a una red polimérica interpenetrada^{2, 42}. Las características del recubrimiento son determinantes en este proceso, de manera que las propiedades finales de la interfase, y por tanto del material, variarán en función de las características estructurales del recubrimiento polisiloxánico sobre el refuerzo.

Si el PMMA es capaz de interpenetrar la red generada por el silano será a su vez capaz de encontrarse en las proximidades de los cromóforos anclados al recubrimiento. Este hecho debería cambiar el entorno en el que se encuentra el marcador fluorescente, y por tanto la emisión fluorescente asociada a él.

Se ha estudiado la emisión fluorescente de los materiales compuestos en las mismas condiciones experimentales que en el caso de

⁴² G.A. Holmes, E. Feresenbet, D. Raghavan, *Compos. Interface.*, 10/6 (2003), 515.

las fibras de vidrio. En la Figura 4.1.17 se muestran los espectros obtenidos para cada material compuesto.

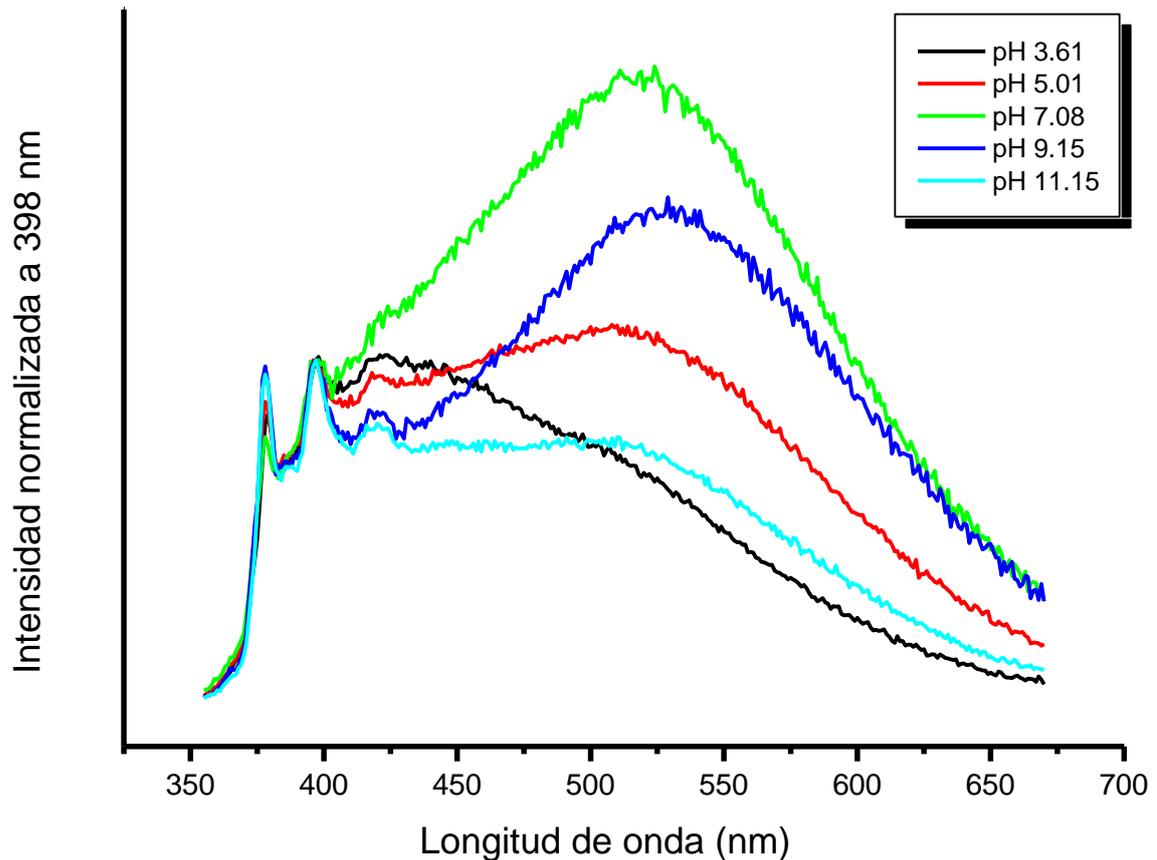


Figura 4.1.17: Emisión fluorescente de materiales compuestos de matriz PMMA reforzados con fibras de vidrio marcadas con PSA.

La evolución de la respuesta fluorescente en función del pH de la disolución silanizadora es similar a lo observado en fibras de vidrio. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las fibras empleadas en la

preparación de los materiales compuestos son distintas de las estudiadas en el apartado anterior, por lo que puede haber pequeñas diferencias en el recubrimiento debido a factores experimentales, como ya se explicó en el apartado 3.3. En concreto, podemos apreciar como la muestra cuyas fibras fueron silanizadas a pH 11.15 presentan una emisión por parte del complejo mucho menor de lo esperado. No obstante, una razón de este resultado podría atribuirse a la posibilidad de una mayor interpenetración del PMMA en la red del recubrimiento. Es preciso recordar que cabe la posibilidad de que al aumentar el pH de silanización la estructura poliorganosiloxánica se haga más abierta y flexible, favoreciéndose el proceso de interpenetración. Una mayor interpenetración debería dar lugar a disminución de la concentración local de las especies que dan lugar al complejo de transferencia de carga y por tanto de la emisión del exciplexo a bajas energías.

Para poder apreciar en qué medida influye la presencia de PMMA en la emisión fluorescente del cromóforo, se ha representado el primer momento de la banda de fluorescencia antes y después de la preparación del material compuesto (Figura 4.1.18).

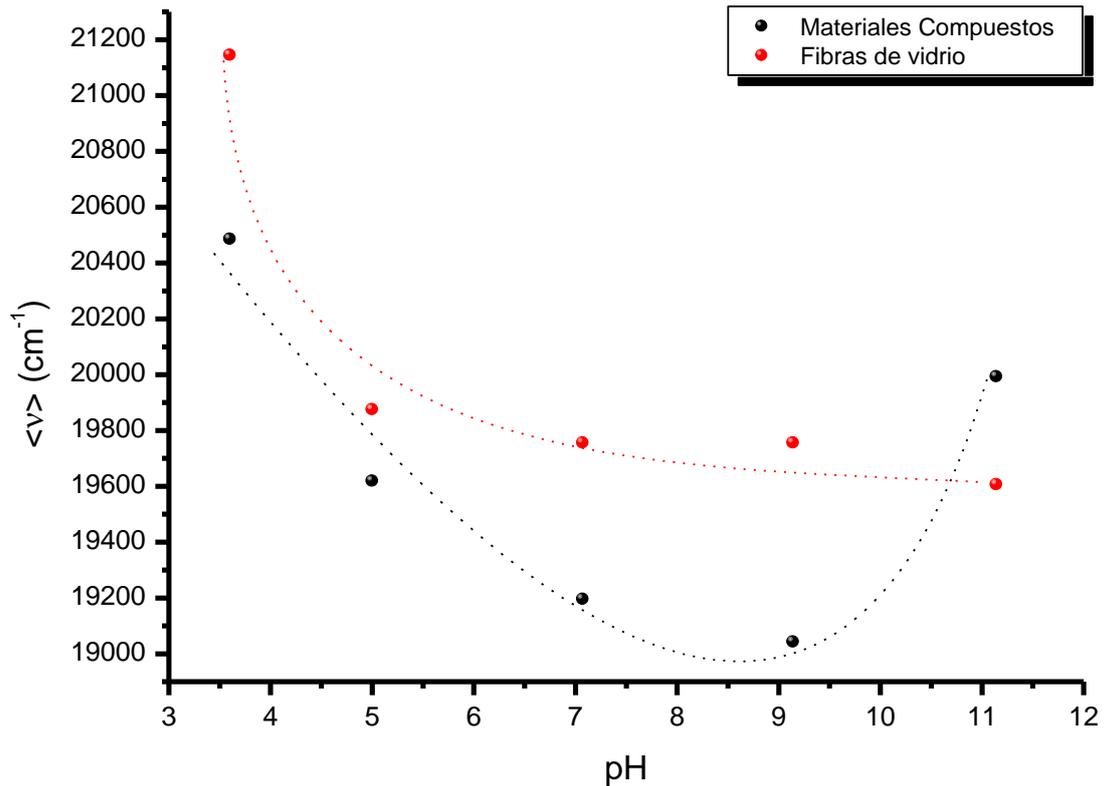


Figura 4.1.18: Representación del primer momento de la banda de fluorescencia en función del pH para materiales compuestos y fibras de vidrio

En todos los casos, excepto para el material compuesto con fibras silanizadas a pH 11.15, la energía media de la banda de emisión fluorescente disminuye cuando las fibras se dispersan en la matriz. Este efecto puede estar relacionado con: i) el aumento de la intensidad relativa de emisión de la banda del excíplejo respecto a la banda del monómero en materiales compuestos, ii) el desplazamiento del máximo de emisión

de la banda del exciplojo a mayores longitudes de onda y iii) la disminución de la intensidad de la banda de emisión I_1 del monómero.

En la tabla 4.2 se observa que la longitud de onda para la cual se encuentra el máximo de emisión del exciplojo es mayor en el caso de los materiales compuestos que en el caso de las fibras.

Tabla 4.2: Evolución de la emisión fluorescente al proceder al mezclado de las fibras en la matriz (intensidades normalizadas a 398 nm)

Muestra	Fibras de Vidrio			Materiales Compuestos		
	I_{380}	$I_{E, \max}$	$\lambda_{E, \max}$	$I_1 (380 \text{ nm})$	$I_{E, \max}$	$\lambda_{E, \max}$
pH 3.61	1.194	0.29	-	0.846	0.69	-
pH 5.01	1.154	1.01	484	0.882	1.09	511
pH 7.08	1.081	1.32	495	0.781	1.81	516
pH 9.15	1.076	1.16	500	0.983	1.42	530
pH 11.15	1.085	1.19	504	0.960	0.78	510

El desplazamiento del máximo de la banda de emisión del complejo es un claro indicativo de que la estructura del recubrimiento ha cambiado y de que el entorno del cromóforo es diferente. Las diferencias encontradas al pasar de fibras solas a fibras en el material compuesto en función del pH son 6 a pH 11.15, 30 a pH 9.15, 21 a pH 7.08 y 27 a pH 5.01.

Por tanto se observa que existe un claro cambio en la posición de la banda del complejo a pH's iguales o por debajo del pKa del silano (9.1). Sin embargo a pH's muy básicos (pH= 11.15) el cambio no ha sido grande. Una posible explicación de lo observado podría ser la eliminación del agua existente en el recubrimiento durante el proceso de mezcla realizado a temperaturas superiores a los 200 °C. Este fenómeno podría dar lugar a constricción del recubrimiento con el consiguiente aumento en la probabilidad de formación de complejos de transferencia de carga con una geometría tal que diera lugar a estados excitados de menor energía. Además, la intensidad de emisión de dicha banda es mayor cuando las fibras se hallan en el seno de la matriz de PMMA, lo que estaría de acuerdo con la explicación anterior de mayor probabilidad de formación de complejo. Finalmente cuando el pH de la disolución silanizadora es de 11.15 parece encontrarse un resultado opuesto al esperado pues la intensidad de emisión del complejo disminuye cuando las fibras se encuentran inmersas en la matriz de PMMA. En este caso se podría pensar que, independientemente de la eliminación de agua, en estas condiciones de pH la estructura siloxánica es lo suficientemente abierta como para permitir la interpenetración de las cadenas de PMMA reduciendo la probabilidad de formación de complejos.

La evolución de la señal correspondiente a la transición vibracional 0-0 (I_1 , 378 nm) es indicativa de diferencias en la polaridad del entorno del cromóforo. En general, los entornos apolares hacen que la intensidad relativa de ésta banda disminuya respecto a la transición vibracional I_3 (398nm)⁴³. Sin embargo, en este caso hay que tomar esta observación con cautela, ya que la disminución de la intensidad relativa de esta banda podría estar relacionada con el desplazamiento y la variación de intensidad de la banda del complejo, que es lo suficientemente intensa como para dar lugar a una emisión de fondo a 378 nm variable en función de la intensidad de la banda del exciplexo, y por tanto hacer variar las intensidades relativas de las transiciones vibracionales I_1 e I_3 . No obstante en la Tabla 4.2 se observa que la banda asociada a la transición 0-0 disminuye a los pH's 3.61, 5.01, 7.08 y 9.15; mientras que permanece aproximadamente constante a pH = 11.15. La razón puede estar asociada de nuevo a la eliminación de moléculas polares de agua. Si hay menos agua es de esperar menor polaridad en el entorno del la PSA y por tanto menor intensidad relativa de la emisión debida a la transición 0-0. En el caso de las muestras preparadas a partir de fibras silanizadas en disolución de pH = 11.15 es posible que la llegada de los grupos carbonilo polares del

⁴³ Roy, Chakraborty, Moulik, *J. Colloid Inter.. Sci.*, 294 (2006), 248.

las cadenas de PMMA compense en parte la pérdida de polaridad debida a la ausencia de agua.

4.1.3 Estudio de la topografía de la superficie de fibras de vidrio.

Microscopía de fuerza atómica

La silanización de superficies silícicas por inmersión del sustrato silícico en disoluciones acuosas de silano da lugar a estructuras de gran heterogeneidad, más aún si la superficie a silanizar no es de geometría plana, como es el caso de las fibras de vidrio o partículas de sílice^{44, 45, 46}. Además, las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso de silanización pueden influir sobre la estructura y morfología final del recubrimiento tanto cualitativa como cuantitativamente, de manera que es posible obtener superficies de distinta rugosidad, debido a diferencias en la rigidez, densidad o la polaridad del recubrimiento polisiloxánico. Estas diferencias pueden ser finalmente las causantes de las propiedades especiales en las interfases generadas (matriz-refuerzo) y por tanto en las propiedades finales del material compuesto.

⁴⁴ K. Mai, E. Mäder, M. Mühle, *Composites: Part A*, 29 (1998), 1111.

⁴⁵ A.E.E. Norström, H.M. Fagerholm, J. Rosenholm, *J. Adhesión Sci. Technol.*, 15/6 (2001), 665.

⁴⁶ S. Gao, E. Mäder, *Composites: Part A*, 33 (2002), 559.

Para evaluar la topografía de la superficie del refuerzo en función del tipo de recubrimiento se han realizado estudios por AFM en modo “tapping”, mediante la obtención de imágenes de alturas e imágenes de fase. De esta manera, se ha conseguido obtener información complementaria a la obtenida por FTIR y fluorescencia sobre la estructura del recubrimiento depositado en la superficie. En concreto, en este apartado se muestran los resultados correspondientes al estudio de la morfología de los recubrimientos obtenidos sobre las fibras de vidrio en función del pH de la disolución silanizadora. Para ello, se realizó un análisis exhaustivo de las imágenes de topografía obtenidas por AFM en modo “tapping”. Para este estudio se han empleado las fibras silanizadas que se emplearon posteriormente en la preparación de los materiales compuestos de matriz PMMA y cuya superficie fue modificada según lo descrito en el apartado 3.3, lo que permitiría posteriormente establecer correlaciones que ayuden a interpretar y entender el comportamiento final de los materiales compuestos en función del tipo de recubrimiento.

Para obtener las imágenes, se depositó una sola fibra sobre un portamuestras de AFM dotado de una cinta adhesiva de doble cara. Este montaje permite mantener la fibra inmóvil a lo largo de todo el

experimento. La fibra se aseguró al portamuestras ejerciendo una ligera presión en sus extremos, de manera que no exista riesgo de dañar mecánicamente la superficie a analizar a la vez que impedimos que la fibra pueda deslizarse por el papel adhesivo, lo cual podría ser una causa de contaminación de la superficie.

En primer lugar se realizó un estudio de las variaciones topográficas en fibras de vidrio como consecuencia del tratamiento de calcinación/activación. En la figura 4.1.19 se muestran las imágenes de topografía y de fase para fibras comerciales, calcinadas y activadas. Para cada una de las muestras la información topográfica y de fase fueron recogidas simultáneamente empleando el sentido directo del barrido de la punta para la imagen de topografía y el sentido inverso en el barrido de la punta para la imagen de fase. La escala vertical es de 50 nm en las imágenes de topografía y 20° en las imágenes de fase.

Como se puede observar, al igual que en las fibras de tipo AR empleadas en los estudios descritos en el apartado 4.1.1., el tratamiento de calcinación es capaz de eliminar mayoritariamente la materia orgánica presente en la superficie de las fibras comerciales.

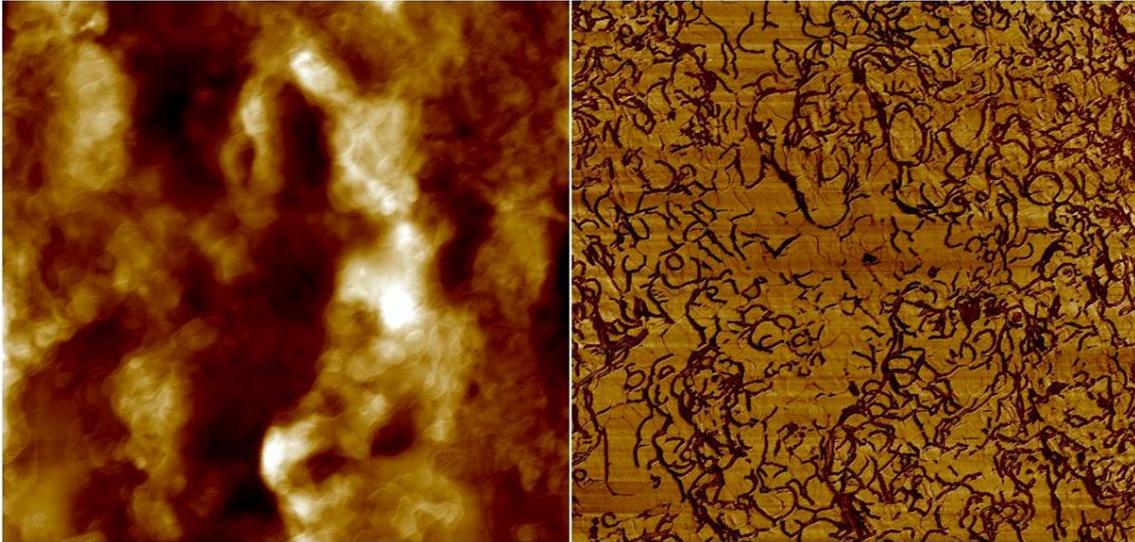


Figura 4.1.19. a.: Imágenes 4x4 μm de topografía (izquierda) y fase (derecha) para fibras comerciales.

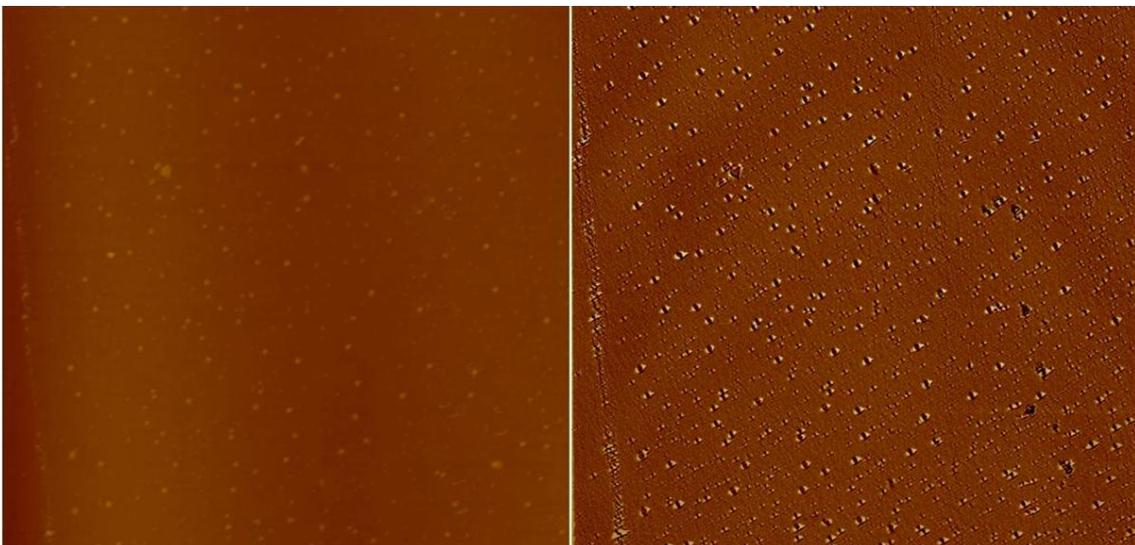


Figura 4.1.19. b.: Imágenes 4x4 μm de topografía (izquierda) y fase (derecha) para fibras calcinadas.

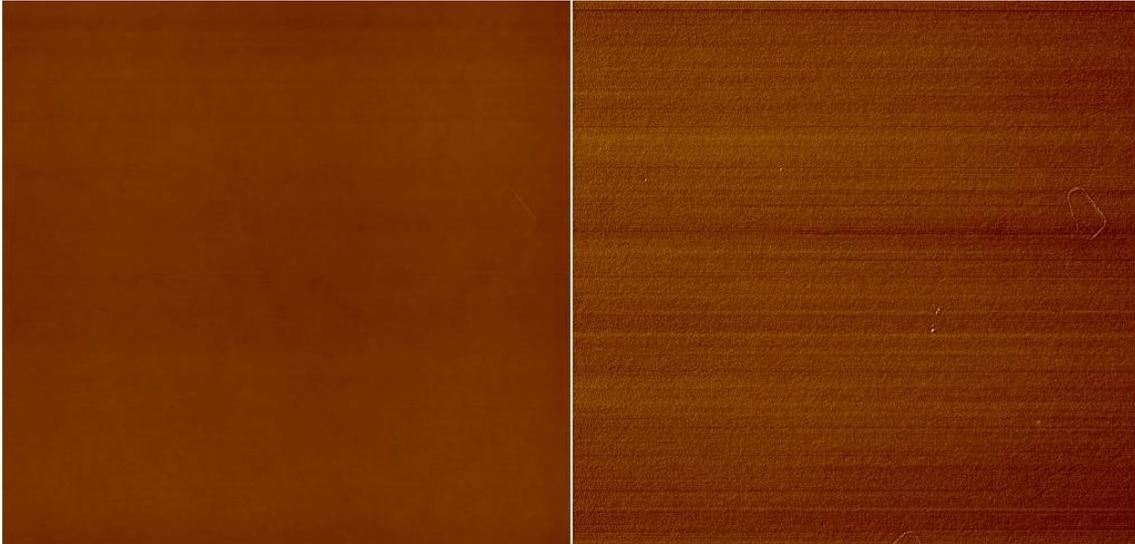
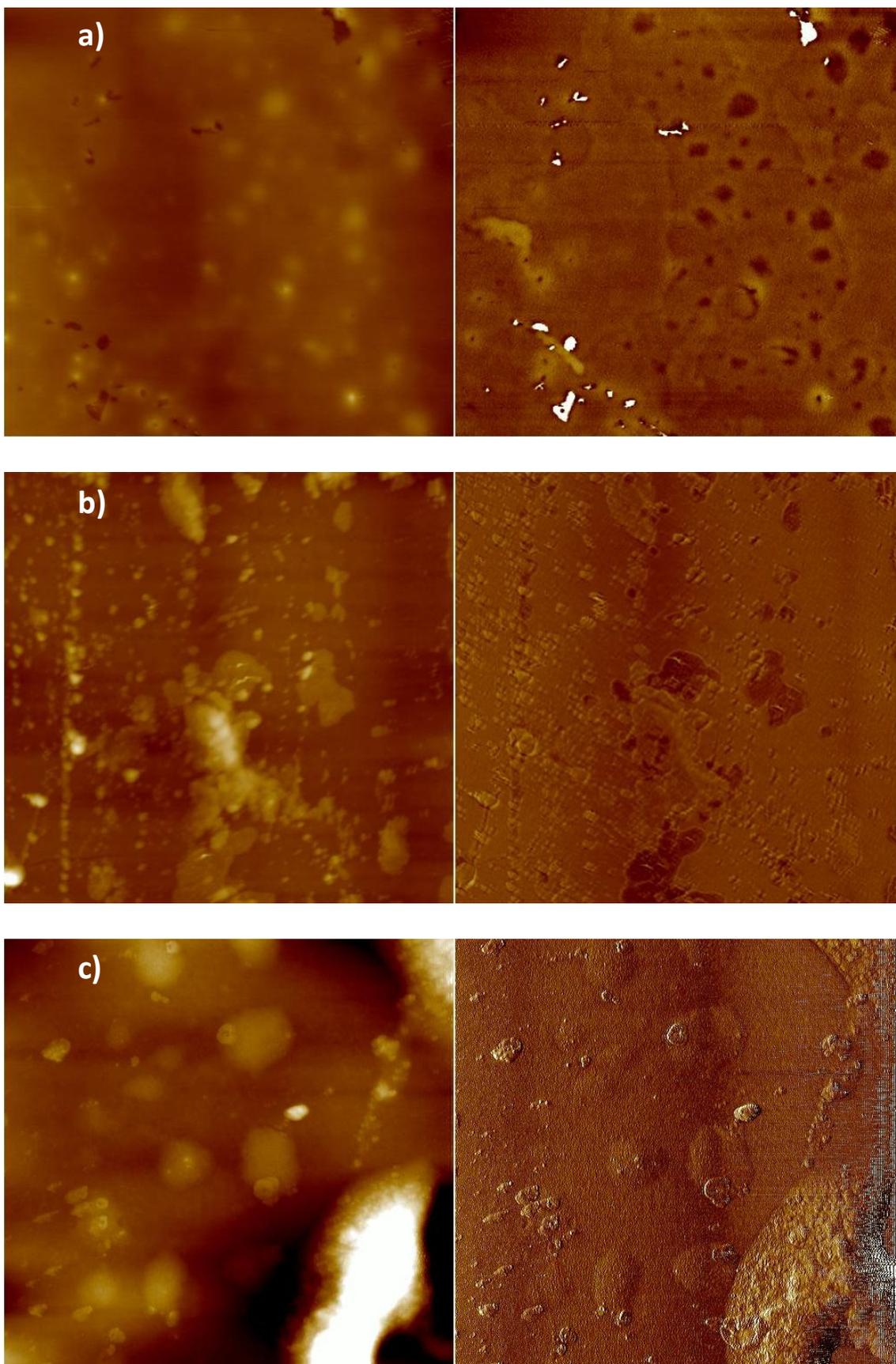


Figura 4.1.19. c.: Imágenes 4x4 μm de topografía (izquierda) y fase (derecha) para fibras silanizadas.

El proceso de calcinación genera una topografía superficial típica en fibras calcinadas⁴⁰, que es destruida en el proceso posterior de activación, ya que el ácido clorhídrico es capaz de hidrolizar los enlaces siloxano presentes en la superficie del sustrato silícico, regenerando parte de los grupos silanol y, además, generando una topografía de muy baja rugosidad.

Una vez realizado el estudio sobre las fibras en su estado previo a la silanización, se han realizado imágenes de topografía y fase siguiendo el procedimiento anterior sobre las fibras silanizadas a distintos valores de pH. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 4.1.20.



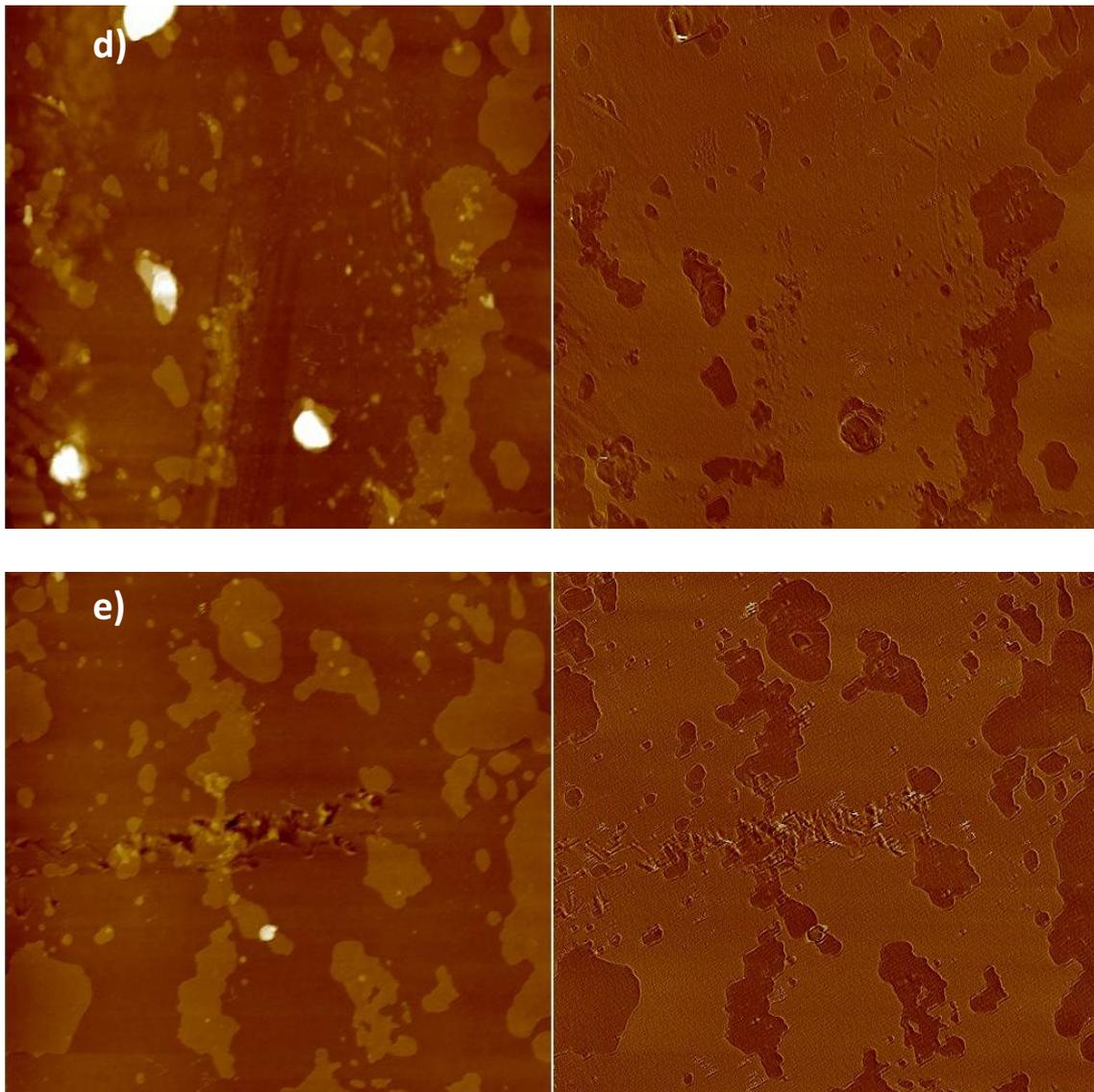


Figura 4.1.20.: Imágenes de topografía (izquierda) y fase (derecha) para fibras silanizadas a distintos pH; a) pH = 11.15, b) pH = 9.15, c) pH = 7.08, d) pH = 5.01 y e) pH = 3.68.

En todos los casos el área de la muestra fue 4x4 μm . La escala vertical es en todos los casos de 50 nm en las imágenes de topografía y 20° en las imágenes de fase.

La topografía observada en las imágenes obtenidas presenta una clara dependencia del pH del medio de silanización. En el análisis de las imágenes de topografía obtenidas debe tenerse en cuenta la información que puede obtenerse de las imágenes de fase, obtenidas de manera simultánea. El contraste de fase observado puede suministrar información cualitativa acerca de la composición química de los distintos dominios observados, aunque debe tomarse con sumo cuidado debido a que pueden aparecer contrastes de fase debidos a otros fenómenos experimentales, como son los contrastes de fase inducidos por la propia topografía de la muestra⁴⁷. La interacción de la sonda de AFM con la muestra es distinta dependiendo de la composición química de la muestra, debido a cambios en la rigidez de la muestra.

Recordemos que cuando se trabaja en modo “tapping” la sonda de AFM describe un movimiento sinusoidal en el eje perpendicular a la muestra, cuya frecuencia es conocida. Cuando la sonda barre regiones con diferencias en la composición química, pequeñas variaciones en las fuerzas de interacción sonda-superficie provocan ligeros desfases en la onda que describe la sonda al realizar el barrido. Estos desfases pueden

⁴⁷ MultiMode™ SPM Instruction Manual (versión 4.31ce), 1996 Digital Instruments Veeco Metrology Group

monitorizarse para obtener información cualitativa sobre la composición química de la muestra.

Se puede observar que, mientras que para muestras silanizadas a pH neutro o básico las muestras presentan superficies rugosas, las muestras silanizadas a pH ácido presentan dominios de silano poco rugosos, apareciendo como islas de altura homogénea sobre la superficie de la fibra. Las imágenes de fase de estas muestras revelan claramente la existencia de dominios de distinta composición, atribuibles a un recubrimiento discontinuo de silano. Como se puede observar en la figura 4.1.21. la altura de estos dominios es de aproximadamente 8 nm. En las muestras silanizadas a pH neutro o básico la imagen de fase es concluyente, ya que sólo se observa contraste de fase en algunos casos, como consecuencia de la mayor rugosidad que presentan estas muestras. El tamaño de los dominios de silano parece aumentar a medida que se disminuye el pH del medio de silanización. Este efecto es difícil de cuantificar debido a la dificultad que existe en algunos casos para delimitar con exactitud los dominios de silano, además de la heterogeneidad que las muestras estudiadas presentan.

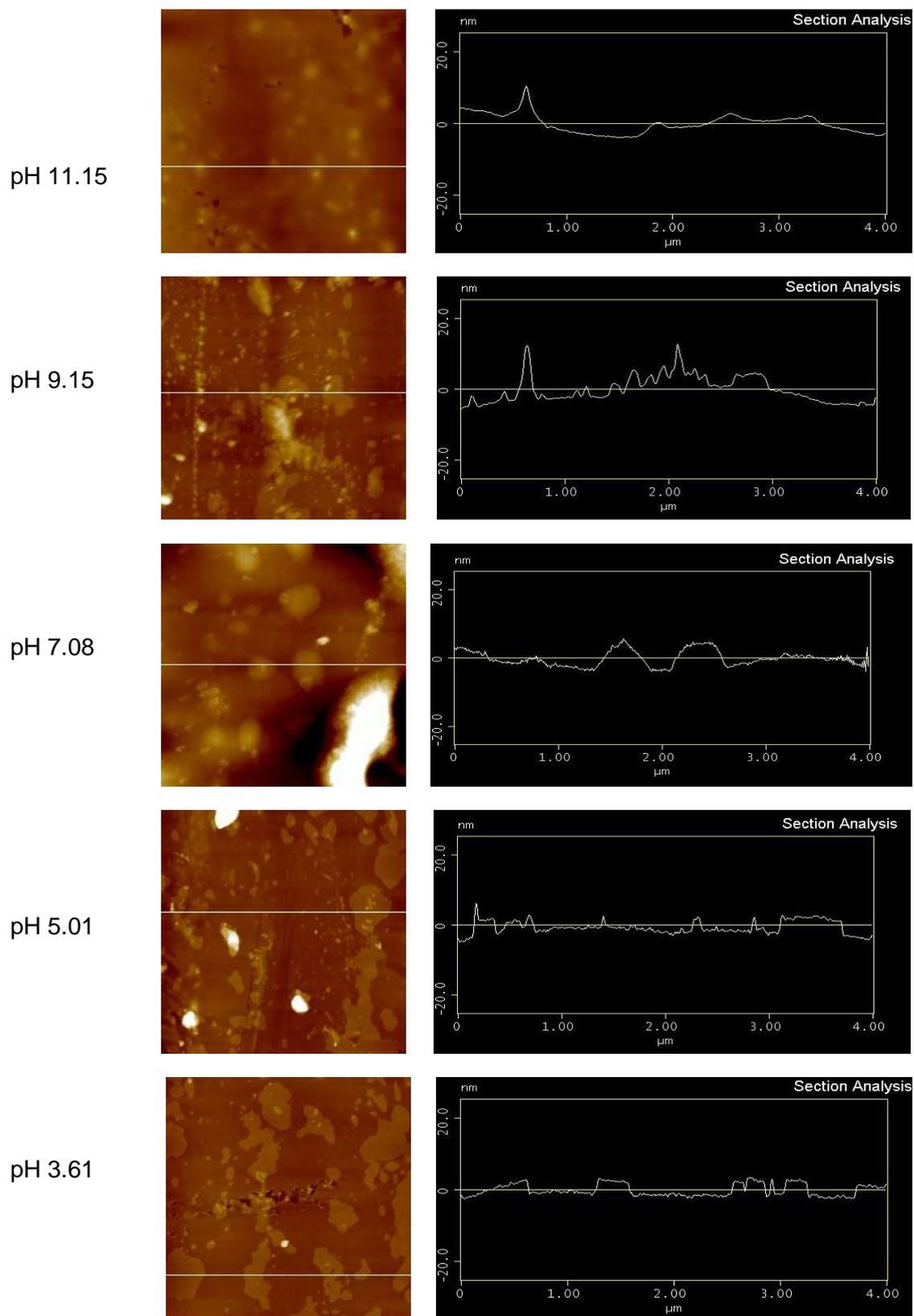


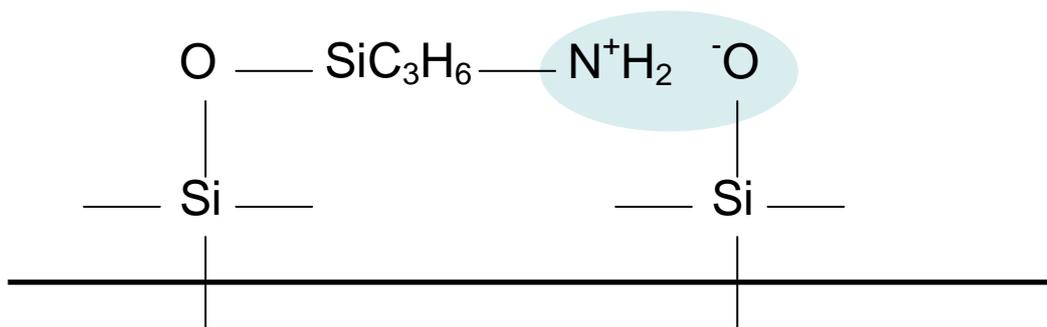
Figura 4.1.21: Análisis de la sección de las muestras estudiadas.

Estos experimentos revelan las diferencias en estructura, morfología y composición que se derivan de las distintas condiciones de pH en las que se ha llevado a cabo el proceso de silanización. La silanización a pH ácido parece dar lugar a dominios planos (figuras 4.1.20 y 4.1.21), lo cual podría tener relación con la aparición de especies cargadas sobre la superficie tras la condensación de una primera capa de APTES. En estas condiciones podrían darse ciertas interacciones de carácter electrostático que impidiesen la condensación de nuevas moléculas de agente de acoplamiento sobre las moléculas de éste previamente ancladas sobre la superficie. Las interacciones que podrían dar lugar a éste tipo de recubrimientos son fundamentalmente de dos tipos:

- Interacciones electrostáticas: Los grupos amino protonados de aquellas moléculas de APTES que condensan sobre la superficie de la fibra pueden ejercer una repulsión electrostática sobre las especies APTES en disolución, desfavoreciendo la condensación de nuevas moléculas de APTES.

- Formación de especies “zwitterion”: Los grupos amino protonados presentes en las moléculas de APTES pueden

interaccionar con los grupos silanol presentes en la superficie de la fibra de vidrio por formación de especies de tipo zwitterion (véase esquema 4.1)²⁸, de manera que la reactividad de los grupos hidrolizables presentes en las moléculas de APTES condensadas sobre la fibra de vidrio disminuya por impedimentos estéricos, impidiendo la condensación de nuevas moléculas de silano sobre las ya condensadas sobre la superficie de la fibra.



Esquema 4.1: Formación de especies de tipo "zwitterion" sobre la superficie de la fibra de vidrio.

La formación de estas especies de tipo zwitterion depende del pH al cual se lleve a cabo el proceso, ya que la formación tanto de especies protonadas del grupo amino como de especies desprotonadas del grupo

silanol dependen del pH del medio en el que se encuentren^{27, 48}. Aunque las especies de tipo zwitterion pueden formarse en un amplio rango de pH, los resultados obtenidos parecen indicar que el efecto que provocan sobre la polimerización del APTES en superficie es mayor a medida que disminuye el pH del medio. Este efecto podría estar relacionado con el aumento de aminas protonadas a medida que disminuye el pH.

Cuando el pH de la disolución silanizadora es superior a 7, los dominios de silano presentan una estructura tridimensional que varía en función del pH, observándose dominios de menor tamaño a medida que el pH es mayor (figura 4.1.21). Esto podría estar relacionado con la aparición de especies cargadas que, sin llegar a tener un efecto negativo sobre la reacción de polimerización, puedan condicionar la estructura de la superficie por aparición de interacciones de tipo electrostático. Por lo tanto, aquellas muestras que presenten más concentración de cargas, polimerizarán bajo un entorno de mayor repulsión dando lugar a una topografía gruesa que minimiza las repulsiones en el recubrimiento. De este modo, las muestras cuyo recubrimiento se encuentre en un estado más relajado, es decir, con menos tensiones debidas a cargas electrostáticas, presentarán dominios de silano de menor tamaño.

⁴⁸ A. Golub, A. Zubenko, B. V. Zhmud, *J. Colloid Surface Sci.*, 179/2 (1996), 482.

4.1.4. Consideraciones finales sobre la estructura del recubrimiento polisiloxánico

Mediante los estudios realizados sobre la superficie de fibras de vidrio silanizadas en función del pH del medio de silanización hemos podido extraer ciertas conclusiones acerca de las características de los recubrimientos obtenidos en cada caso. Se ha revelado que la cantidad de recubrimiento varía según el pH de la disolución silanizadora. Aunque no se observa una relación lineal, parece que el recubrimiento es mayor cuanto más próximo es el pH del medio al pK_a de los grupos amino presentes en el APTES. Este hecho podría explicarse atendiendo a diversos aspectos de importancia a lo largo del proceso de silanización y polimerización del agente de acoplamiento sobre la superficie del silano. En concreto, la cantidad de silano adsorbido sobre la superficie podría depender de la cantidad y la calidad de APTES en disolución, ya que, aunque su solubilidad en agua es suficientemente alta como para considerar que, bajo las concentraciones empleadas, el APTES se encuentra completamente disuelto, el pH del medio puede afectar al estado de hidrólisis del mismo, de manera que esto podría influir en la reactividad del APTES con los grupos silanol presentes en la superficie de

la fibra de vidrio^{28, 49, 50}. Como consecuencia de la diferencia en la estabilidad en disolución del APTES en función del pH, se han observado distintos comportamientos en cuanto a la cantidad de materia orgánica depositada cuando se analiza exclusivamente el silano quimisorbido, es decir, en fibras lavadas tras la silanización, o cuando se analiza todo el silano depositado, ligado químicamente o no.

Las propiedades fisicoquímicas del APTES y de los grupos silanol en la superficie del refuerzo pueden determinar la estructura final del recubrimiento polisiloxánico. Se ha observado que la presencia de especies cargadas puede influir sobre la polimerización del APTES, dando lugar a recubrimientos de mayor rigidez y heterogeneidad, como se ha observado a través del análisis de la emisión fluorescente de los grupos PSA. A medida que el pH del medio disminuye, la banda de emisión del complejo de transferencia de carga se desplaza a menores longitudes de onda, debido precisamente a que el aumento de rigidez del sistema impide que se produzca una orientación y proximidad adecuada entre las especies que dan lugar al complejo dando lugar por tanto a que la emisión

⁴⁹ S.A. Torrry, A. Campbell, A.V. Cunliffe, D.A. Tod, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 26/1-2 (2006), 40.

⁵⁰ G.E. Kozerski, R.H. Gallavan, M.J. Ziemelis, *Anal. Chim. Acta.*, 489/1 (2003), 103.

se produzca desde un estado más energético⁴¹. El aumento de la rigidez del recubrimiento debería provocar un aumento en la intensidad de emisión de fluorescencia de la banda correspondiente al complejo, lo cual se ve reflejado en los espectros obtenidos, siendo esta banda de intensidad máxima para las fibras silanizadas a pH 7.08. Este resultado concuerda con las imágenes obtenidas por AFM, donde se observa que la topografía de las muestras que mayor intensidad de emisión del complejo presentan es también más heterogénea, revelando un proceso de polimerización influido por la presencia de cargas electrostáticas que provocan grandes repulsiones y por tanto que el silano condense en dominios de mayor tamaño.

Cuando la silanización se lleva a cabo a pH ácido el resultado son recubrimientos menos cuantiosos con estructuras planas en forma de dominios de silano sobre la superficie próximos a la monocapa. En estos casos, la emisión por parte del complejo disminuye drásticamente, debido a que aumenta la distancia entre las especies implicadas en el proceso de formación de dicho complejo y a que las aminos se encuentran impedidas por: i) encontrarse en estado protonado, ii) repulsiones electrostáticas entre grupos amino y iii) repulsiones estéricas por formación de

estructuras de tipo zwitterion con los grupos silanol en la superficie de la fibra.

En realidad, la formación de estas especies zwitteriónicas se produce no solo a pH ácido, sino en un amplio rango de pH^{27, 28, 48}. Sin embargo, la suma de todos los efectos que ocurren cuando la silanización se lleva a cabo a pH ácido hacen que se desfavorezca la polimerización del APTES sobre la superficie de la fibra, dando como resultado las morfologías y estructuras que en este trabajo se han mostrado.

4.2. Estudio de la dinámica interfacial en materiales compuestos

4.2.1. Influencia del tipo de recubrimiento del refuerzo en la temperatura de transición vítrea interfacial en materiales compuestos

Uno de los aspectos más importantes a la hora de entender el comportamiento de la interfase en materiales compuestos en relación a la mejor o peor capacidad para transferir tensiones desde la matriz al refuerzo es el conocimiento de la estructura y dinámica interfacial. En concreto, el estudio a escala molecular en la interfase del comportamiento de los materiales compuestos preparados en función de la temperatura puede ser determinante en la comprensión de la estructura de la interfase, por ejemplo de la mayor o menor capacidad de la superficie del refuerzo de formar redes interpenetradas con las cadenas poliméricas de la matriz^{2, 51}. La formación de estas redes de interpenetración será más o menos viable dependiendo de las propiedades físicas del agente de acoplamiento empleado, ya que la difusión de las cadenas poliméricas de la matriz a través del recubrimiento

⁵¹ A.T. DiBenedetto, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 302/1 (2001), 74.

polisiloxánico estará influida por propiedades de éste como la rigidez, la densidad, la polaridad, etcétera.

Como se ha visto en el apartado 4.1., el pH del medio en el que se realiza la silanización del refuerzo es determinante en las propiedades del recubrimiento y, por tanto, es razonable pensar que la interfase que se genere en cada uno de los casos tenga distintas propiedades.

A lo largo de los últimos años se han dedicado grandes esfuerzos al estudio de estos fenómenos^{52, 53, 54}. La dificultad más usual en este tipo de estudios es debida a que, en materiales con refuerzos de tamaño superior a micrómetros, la proporción de interfase es demasiado pequeña como para poder estudiar la región interfacial por métodos calorimétricos convencionales. Por este motivo se ha recurrido a la incorporación de moléculas que respondan a un estímulo físico de tal manera que dicha respuesta varíe en función de la movilidad del entorno a nivel molecular. Las sondas fluorescentes son sensibles, entre otros factores, a variaciones en la rigidez del medio. Por tanto, el seguimiento de la respuesta

⁵² E. Mäder, S. Gao, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 15/9 (2001), 1015.

⁵³ S. Mallarino, J.F. Chailan, J.L. Vernet, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 44/1 (2006), 205.

⁵⁴ S. Zhandarov, E. Mäder, *Compos. Sci. Technol.*, 65 (2005), 149.

fluorescente de estas moléculas localizadas en la interfase en función de la temperatura debería informarnos de cambios en la rigidez o movilidad de las macromoléculas presentes en su entorno. Entre otros estudios, la inclusión de una especie fluorescente en el seno de un polímero^{55, 56} o del recubrimiento polisiloxánico permite estudiar a escala molecular los fenómenos de relajación que tienen lugar en la interfase, gracias a las variaciones que se pueden observar en la respuesta fluorescente del cromóforo en función de las condiciones de su entorno⁵⁷.

En este estudio se han preparado materiales compuestos de matriz PMMA reforzados con fibras de vidrio. La superficie de dichas fibras de vidrio ha sido modificada por incorporación de un agente de acoplamiento en distintas condiciones de pH. Las características de la superficie de los refuerzos empleados en este estudio han sido descritas en el apartado 4.1.2., por lo que se intentará a partir de dicha información explicar la dinámica interfacial de los materiales compuestos.

⁵⁵ S.G. Turrión, D. Olmos, N. Ekizoglou, J. González-Benito, *Polymer*, 46 (2005), 4023.

⁵⁶ Connie B. Roth, Katie L. McNerny, Wolter F. Jager, John M. Torkelson, *Macromolecules* 40/7 (2007), 2568.

⁵⁷ R. Albalá, D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *J. Colloid Interf. Sci.*, 277/1 (2004), 71.

Para los materiales compuestos estudiados se ha realizado, en función de la temperatura, un seguimiento de la intensidad y energía media (longitud de onda, frecuencia o número de ondas promedio) de la emisión fluorescente de la especie fluorescente anclada sobre la superficie del refuerzo.

En las figuras 4.2.1 y 4.2.2 se muestran respectivamente la intensidad integrada de fluorescencia y el primer momento de la banda de emisión, $\langle \nu \rangle$, en función de la temperatura.

La intensidad de fluorescencia, proporcional al rendimiento cuántico de fluorescencia, puede expresarse como la fracción de especies que dan lugar a fluorescencia, que generalmente se escribe como el cociente entre la constante cinética asociada al proceso de fluorescencia, k_F , y la suma de las constantes cinéticas de todos los procesos posibles a través de los cuales la especie excitada puede perder su energía de excitación, $k_F + k_{nr}$ (ecuación 4.2.1.), donde k_{nr} hace referencia a la constante cinética asociada a la desexcitación del cromóforo a través de cualquier proceso

no-radiativo, despreciando el efecto de procesos de desactivación por “quenching”.

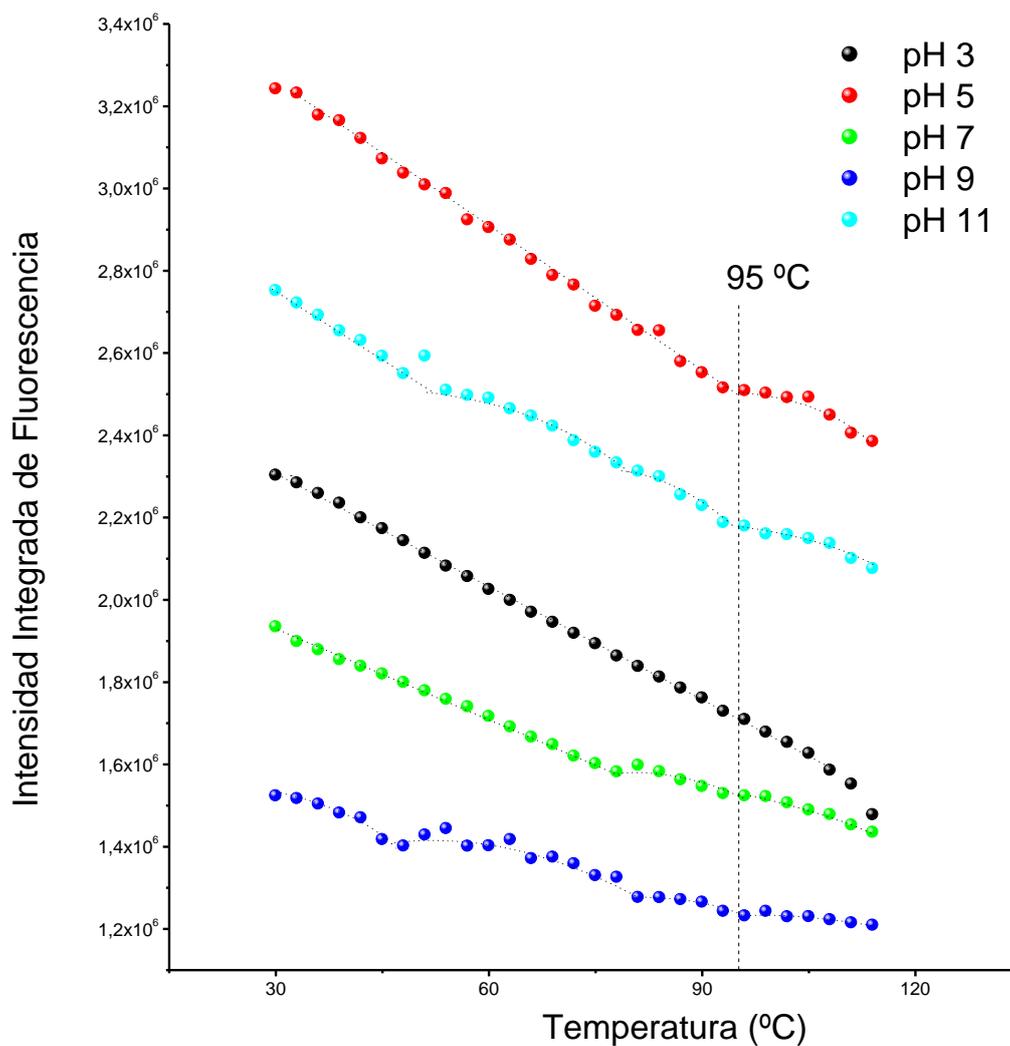


Figura 4.2.1: Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura en materiales compuestos.

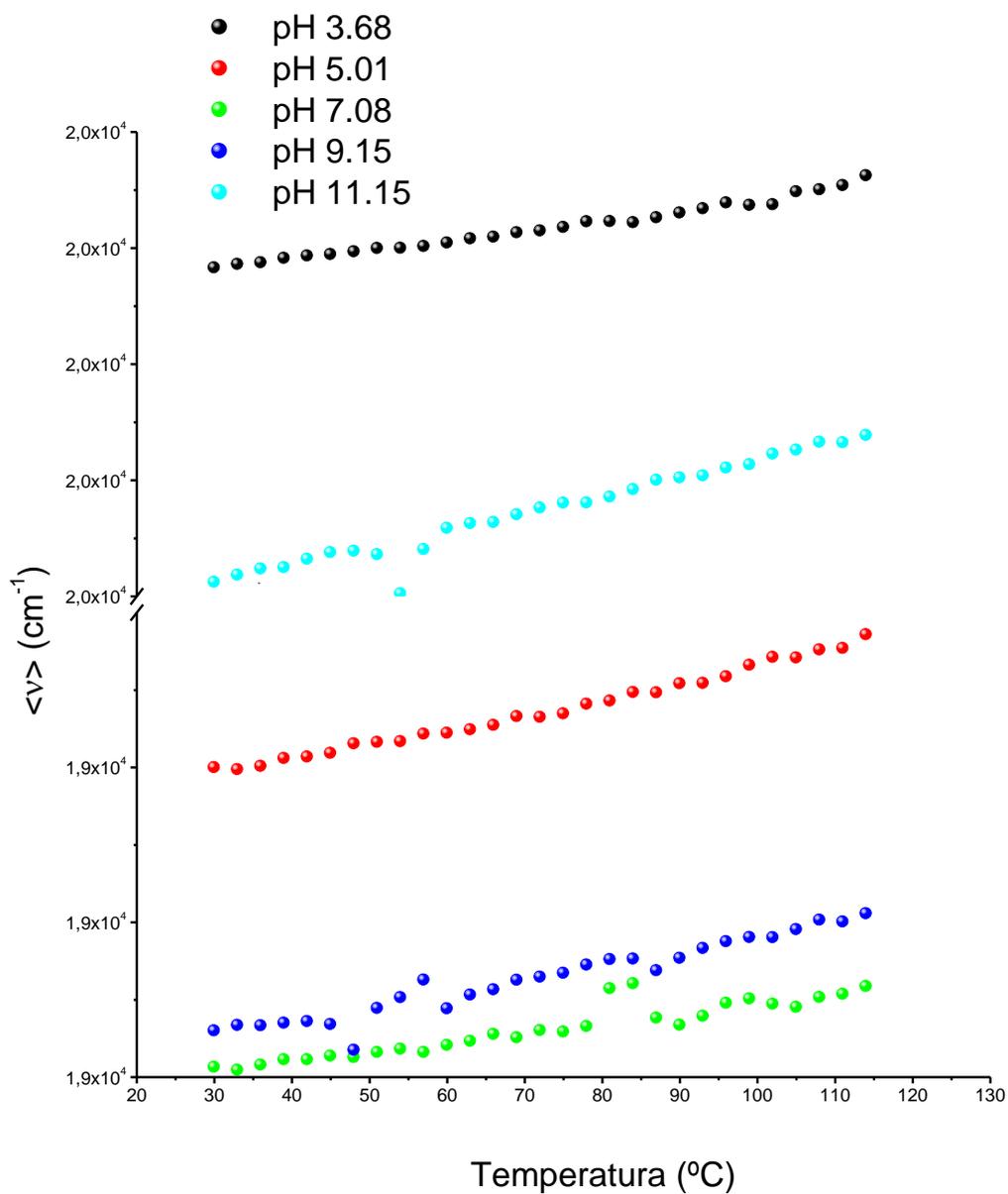


Figura 4.2.2: Variación del primer momento de la banda de fluorescencia con la temperatura

Ecuación 4.2.1.
$$\phi = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} = \frac{k_F^0 n_r^2}{k_F^0 n_r^2 + k_{nr}} \propto I_F$$

Esta ecuación nos permite relacionar los cambios bruscos o discontinuidades que se producen en intensidad de fluorescencia a determinados valores de temperatura con cambios importantes en el índice de refracción de la muestra, que podrían ser debidos, entre otras causas, a la aparición de una transición térmica como por ejemplo la transición vítrea identificada por la temperatura a la cual se produce dicha transición, T_g^{20} .

En la figura 4.2.1 observamos que la intensidad de fluorescencia tiende a disminuir al aumentar la temperatura, lo que puede ser debido a que se favorece la desactivación del estado excitado por procesos no radiativos (aumenta K_{nr}). Sin embargo, esa disminución no es monótona, sino que parece atenuarse a ciertos valores de temperatura, que no coinciden para todas las muestras. Si asociamos dichas discontinuidades en la variación de la intensidad integrada con la temperatura a cambios bruscos en el índice de refracción de las muestras, dichas temperaturas de cambio podrían asociarse a transiciones térmicas sufridas por el material.

Teniendo en cuenta que la información se obtiene de regiones muy concretas de los materiales compuestos como son las interfaces podríamos concluir que dichas transiciones deben corresponder a transiciones térmicas en la interfase. Todos los valores de temperatura a los cuales se ha encontrado un cambio brusco o discontinuidad en la variación de la intensidad integrada de fluorescencia con la temperatura se han recogido en la tabla 4.3.

Estos resultados parecen indicar que existen tres transiciones que podrían apuntar a la existencia de tres tipos de interacción matriz-refuerzo, que no se dan o no se observan en todos los casos.

En todas las muestras, excepto en la silanizada a pH más ácido, aparece un cambio en la tendencia que sigue la intensidad de fluorescencia en función de la temperatura a 95 °C. Este valor se aproxima mucho a la temperatura de transición vítrea del PMMA, para el cual se obtuvo por DSC un valor de 117 °C. Las diferencias observadas en este sentido podrían ser debidas a varias causas como por ejemplo: i) que el estudio por fluorescencia se realizó en un proceso de enfriamiento, donde suelen obtenerse valores de Tg inferiores (ver tabla 4.4.), ii) que el tiempo

de respuesta fluorescente analizada es diferente al de la señal que se detecta por DSC y iii) que el estudio por fluorescencia se realiza temperatura a temperatura previa estabilización de la misma y que la Tg que se observa en este último caso corresponde a un polímero en una interfase y no al polímero en volumen (“bulk”). Todos estos factores podrían causar que la Tg observada fuese menor que la obtenida por DSC⁵². Por estos motivos podríamos atribuir el cambio observado a 95 °C a la transición vítrea de la matriz de PMMA en aquellas zonas lo suficientemente próximas a la superficie de las fibras como para influir en el comportamiento dinámico macromolecular.

Tabla 4.3: Temperaturas a las que se observa un cambio en la tendencia de la variación de la intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura.

Muestra	Temperatura 1 (°C)	Temperatura 2 (°C)	Temperatura 3 (°C)
pH 11.15	52	79	95
pH 9.15	48	80	95
pH 7.08	-	78	95
pH 5.01	-	-	95
pH 3.68	-	-	-

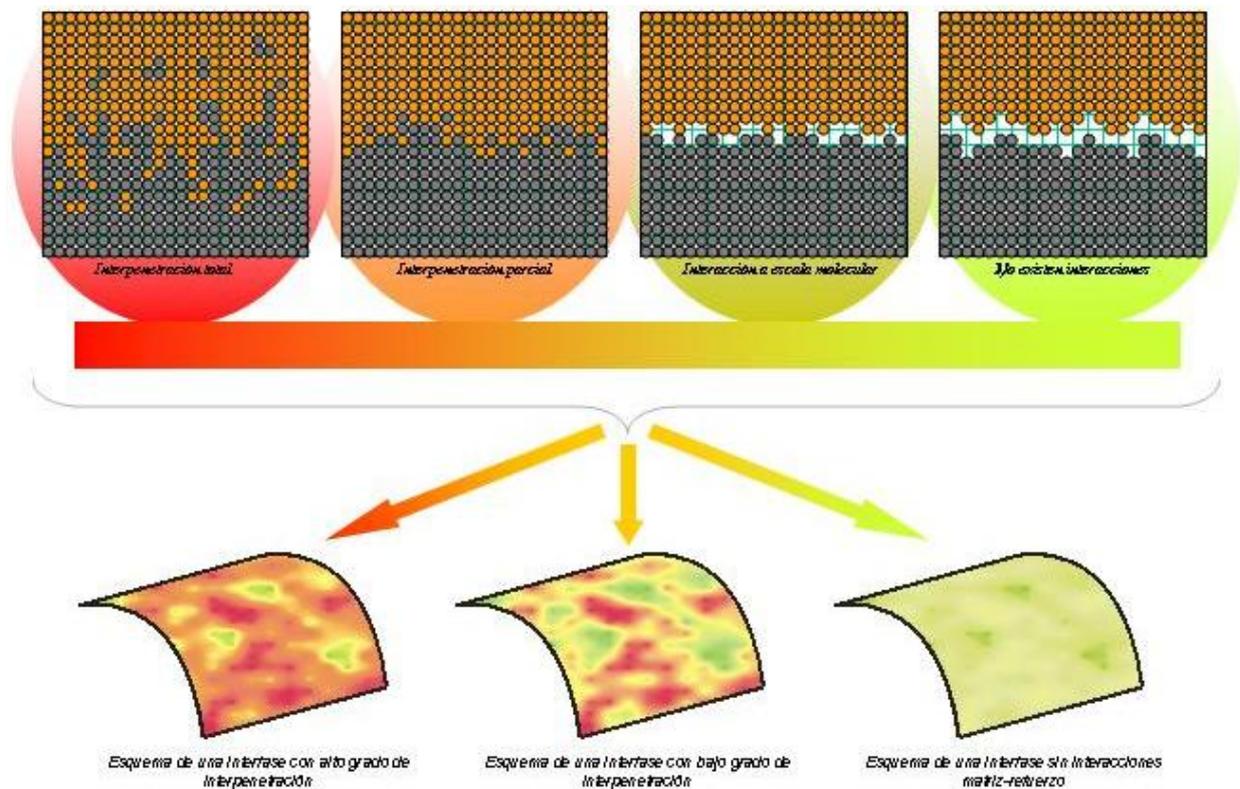
A temperaturas más bajas, en muestras silanizadas a pH neutro o básico, también se pueden apreciar cambios en la tendencia de la variación de la intensidad de fluorescencia con la temperatura (tabla 4.3). Las distintas temperaturas a las que aparecen dichos cambios podrían indicar que existe una interacción entre las cadenas poliméricas de la matriz y la red polimérica tridimensional de la superficie del refuerzo que se da en distinto grado en función de las propiedades fisicoquímicas de la superficie del refuerzo.

En muestras silanizadas a pH básico se observan dos cambios en la tendencia que sigue la intensidad de fluorescencia en función de la temperatura, el primero en torno a 50 °C y el segundo en torno a 80 °C. En la muestra de pH = 7.08 únicamente se observa el segundo. Este comportamiento podría ser debido a la heterogeneidad de la superficie del recubrimiento, indicando que las interacciones matriz refuerzo no son uniformes, sino que existen distintos tipos de interacciones, dependiendo de las propiedades de la superficie del refuerzo. De hecho, la muestra con pH = 9.15 exhibe un comportamiento que parece indicar que no podemos identificar una sola temperatura de transición vítrea en la interfase, sino que, debido a la heterogeneidad de la superficie del refuerzo, las

interacciones matriz-refuerzo se producen en distinto grado, desde una situación en la cual las cadenas poliméricas se hallan próximas al recubrimiento polisiloxánico pero sin llegar a interpenetrarse en la red polimérica de éste, hasta la completa interpenetración de las cadenas de PMMA en la red polimérica del recubrimiento. Este modelo de interacción explicaría las tendencias observadas en la figura 4.2.1, de manera que los distintos grados de interacción matriz-refuerzo darían lugar a interfaces con distinto grado de movilidad de las cadenas poliméricas de la matriz, dando lugar a la aparición de un gradiente en la temperatura de transición vítrea en la interfase en cada muestra. De este modo, basándonos en el modelo de interpenetración para interfaces de este tipo⁵⁸, podríamos sugerir la formación de una interfase matriz-refuerzo de naturaleza variable en función de las propiedades locales del refuerzo (esquema 4.2), dando lugar a distintos grados de interpenetración incluso dentro de una misma muestra. Todos estos resultados apuntan la necesidad de hacer este tipo de estudios en otros sistemas para los que el refuerzo ha sufrido otro tipo de modificaciones superficiales y para los que la matriz tiene otras propiedades, buscando por supuesto otras moléculas o especies fluorescentes más sensibles a los cambios térmicos que pudieran ocurrir.

⁵⁸ E.P. Plueddemann, in: K.L. Mittal (Ed.), *Silanes and Other Coupling Agents*, VSP, The Netherlands, 1992, pp. 3-19.

La razón de todo esto es que las propiedades del material compuesto deben depender de la relación de interpenetración de cadenas en la interfase respecto a la cantidad total de interfase, que es precisamente la información que parece extraerse de los resultados obtenidos a través de los estudios realizados por fluorescencia.



Esquema 4.2: Esquema de interacciones matriz-refuerzo en la interfase.

El esquema 4.2 intenta ilustrar la influencia de las propiedades de la superficie del refuerzo en las características de las interfases generadas en

el proceso de mezcla matriz-refuerzo. En este esquema se representan distintos grados de interpenetración según el modelo sugerido por Plueddeman². Según este esquema, cuando se realiza la mezcla matriz-refuerzo, habiendo modificado previamente la superficie del refuerzo para lograr una interacción adecuada, se produce la interpenetración de las cadenas poliméricas de la matriz en la red polisiloxánica existente sobre la superficie del refuerzo. Sin embargo, este fenómeno no ocurre sobre toda la superficie del refuerzo, sino sólo en aquellas regiones en las cuales las propiedades del recubrimiento polisiloxánico son óptimas. Atendiendo a las características topográficas que se revelaron en el estudio superficial de fibras de vidrio por AFM, parece razonable pensar que las cadenas poliméricas de la matriz interpenetrarán con mayor facilidad en aquellas regiones que presenten cotas topográficas más elevadas en la superficie del refuerzo, mientras que las interacciones serán menores en los valles o cotas topográficas bajas, siempre a expensas de que las características físicas del recubrimiento sean apropiadas para que las cadenas poliméricas de la matriz puedan interpenetrar.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en el apartado 4.1.2., según los cuales se produce un aumento de la rigidez del

recubrimiento a medida que disminuye el pH del medio en el que se produce la silanización. Esto explicaría el comportamiento de las muestras y que de manera esquemática se ha intentado plasmar en los dibujos presentados en el esquema 4.2. Según este esquema al disminuir el pH de la silanización, desfavorecemos las interacciones matriz-refuerzo y por tanto la temperatura de transición vítrea en la interfase aumenta pues se supone un menor grado de interpenetración en la interfase a medida que disminuye el pH del medio de silanización. Sin embargo, aunque los datos experimentales no permiten realizar una interpretación cuantitativa, la cantidad de superficie del refuerzo que es susceptible de interpenetrar con las cadenas poliméricas de la matriz parece maximizarse cuando la silanización se lleva a cabo a pH 9.15, pues se ha observado que las variaciones de intensidad que aparecen en la figura 4.2.1 son sensiblemente mayores. Este hecho podría estar ligado a la mayor presencia de silano sobre la superficie del refuerzo, como se determinó por espectroscopía infrarroja (figura 4.1.5., apartado 4.1.2.1.)

En la figura 4.2.2 se representa la variación del primer momento de la banda de fluorescencia en función de la temperatura. Las variaciones que se observan en esta figura son consecuencia de diversos factores que

pueden ser descritos comparando los espectros obtenidos. En la figura 4.2.3, a modo de ejemplo, se muestran algunos de los espectros obtenidos a partir de los cuales se puede interpretar el comportamiento de la energía promediada de la banda de fluorescencia en función de la temperatura.

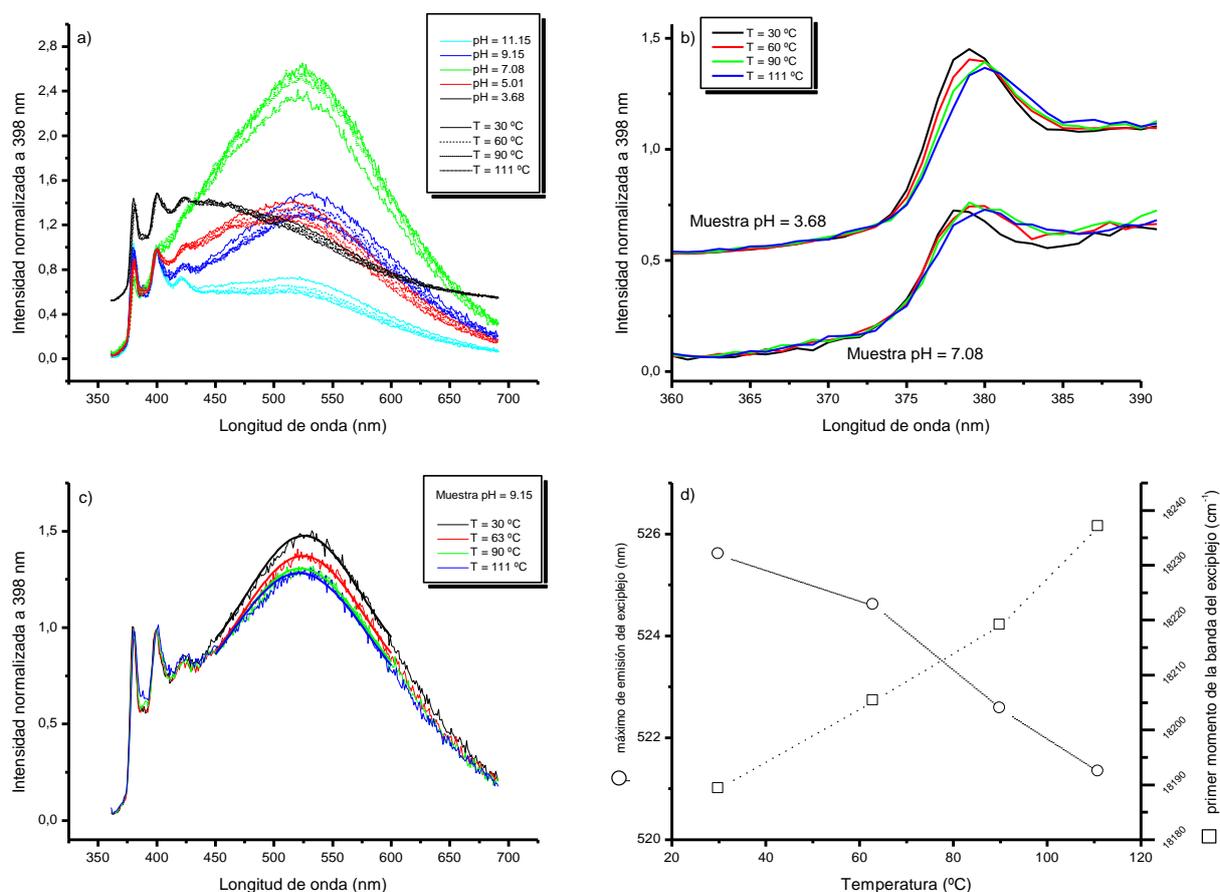


Figura 4.2.3: Espectros de emisión a distintas temperaturas de las muestras estudiadas (a). Ampliaciones de las regiones del espectro 360 – 390 nm (b) y 450 – 675 (c). Representación del máximo de emisión de la banda del excíplejo y su energía promedio en función de la temperatura (d)

El aumento de la temperatura provoca: i) un ligero desplazamiento al rojo de la banda I_1 (378-380 nm), lo cual favorece el desplazamiento global al rojo de la señal de fluorescencia en su conjunto, ii) un desplazamiento al azul de la banda de emisión del excíplejo, que favorece, por contra, el desplazamiento de la señal en su conjunto al azul y iii) una disminución relativa de la intensidad de la banda de emisión del excíplejo respecto de la emisión del monómero, contribuyendo de nuevo al desplazamiento global del espectro de emisión al azul. Todos los efectos observados podrían estar relacionados, ya que la banda de emisión del excíplejo solapa parcialmente con la banda de emisión del monómero y por tanto la disminución de intensidad relativa de alguna de las bandas podría dar lugar a un desplazamiento aparente de las otras.

En la figura 4.2.3.b se muestra la evolución de la banda de emisión I_1 en función de la temperatura para las muestras pH 3.68 y pH 7.08, para las cuales la diferencia de intensidad de emisión por parte del excíplejo es máxima. Se puede apreciar que el comportamiento en ambos casos es el mismo, lo que apunta a que el desplazamiento al rojo de la banda I_1 no está relacionado con la disminución de intensidad de la banda del excíplejo producida como consecuencia del aumento de la temperatura.

Este efecto termocrómico podría estar relacionado con un aumento “aparente” de la polaridad del medio al aumentar la temperatura⁶⁶. En realidad lo que se pretende decir con lo anterior es que al aumentar la temperatura, el tiempo de relajación del disolvente (los grupos que rodean al cromóforo) debe disminuir, aumentando por tanto la probabilidad de acoplamiento dipolar con la consecuente disminución de la energía del estado excitado⁶⁶.

La figura 4.2.3.c muestra la evolución de la banda del excíplejo con el aumento de la temperatura para la muestra pH 9.15. Se observa, además de una disminución de la intensidad, un desplazamiento al azul. Teniendo en cuenta que se trata de espectros normalizados respecto a la emisión monomérica, podríamos pensar que la disminución de la intensidad de la banda de emisión del excíplejo no solo está relacionada con el aumento de la constante de velocidad de los procesos de desactivación por vía no radiativa, sino además con variaciones en la probabilidad de formación del excíplejo. El desplazamiento del máximo de emisión del excíplejo se ha estimado de dos maneras distintas: i) estimando el valor del máximo de emisión por medio del ajuste de la región del espectro comprendida entre 450 y 600 nm a una curva gaussiana, y ii) obteniendo el valor del primer

momento de la banda de fluorescencia entre 450 y 675 nm. Se han representado ambas variables frente a la temperatura (figura 4.2.3.d) para la muestra pH 9.15, observándose que están correlacionadas.

Según lo observado a partir de la figura 4.2.3, podríamos concluir que el desplazamiento de la emisión fluorescente al azul que se observa en la figura 4.2.2 puede ser atribuido al desplazamiento y caída de intensidad que sufre la banda de emisión del excíplejo como consecuencia del aumento de temperatura.

Sin embargo, el desplazamiento al azul observado no es constante, sino que se observan caídas bruscas a ciertas temperaturas, que coinciden con los cambios observados en el comportamiento de la intensidad de fluorescencia frente a la temperatura, por lo que podrían estar relacionados con transiciones α locales en el entorno del marcador fluorescente. Al ocurrir una transición α en las cadenas poliméricas de la matriz próximas al marcador, debería producirse una relajación del entorno que permita una mayor eficiencia en la formación del excíplejo, produciéndose un desplazamiento efectivo de la $\langle \nu \rangle$ al rojo. Este efecto

no sería permanente debido a que tras la transición térmica debe producirse un reordenamiento de la estructura polisiloxánica hacia un sistema más compacto.

En el siguiente capítulo los resultados obtenidos hasta el momento se han comparado con estudios mediante calorimetría diferencial de barrido, técnica ampliamente empleada en este tipo de estudios.

4.2.2. Estudios por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se han realizado barridos de DSC entre 20 y 150 °C a velocidad de calentamiento constante sobre los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio con superficies modificadas en distintas condiciones de pH. Los experimentos fueron realizados tanto en un ciclo de enfriamiento como en un ciclo de calentamiento. El criterio elegido para obtener la temperatura de transición vítrea fue el del punto de inflexión en todos los casos. En la figura 4.2.4 se muestran los termogramas obtenidos. Los valores obtenidos para la temperatura de transición vítrea en cada caso se reflejan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Valores de Tg obtenidos a partir de los termogramas.

Muestra	Temperatura de transición vítrea (°C)	
	Calentamiento	Enfriamiento
PMMA	116.79	109.28
pH = 3.61	116.54	-
pH = 5.01	116.65	109.04
pH = 7.08	116.63	-
pH = 9.15	116.60	109.52
pH = 11.15	117.16	-

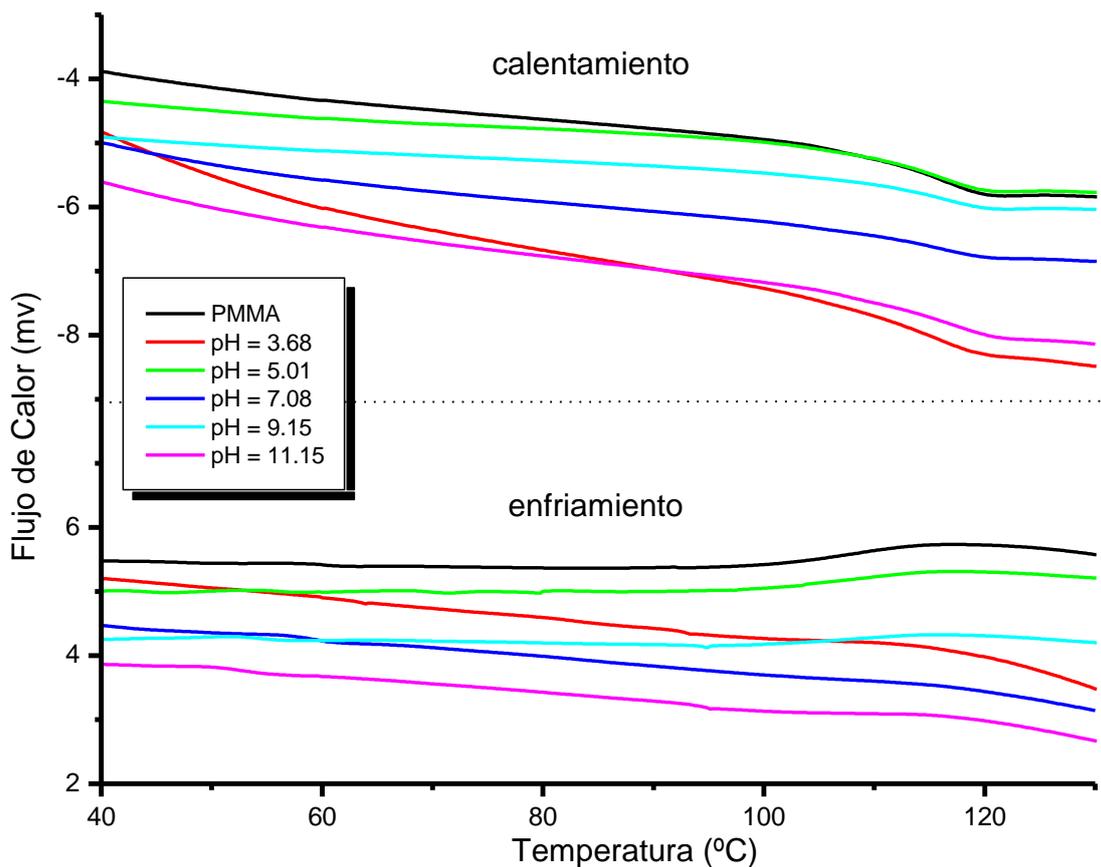


Figura 4.2.4: Termogramas obtenidos por DSC en ciclos de enfriamiento (abajo) y calentamiento (arriba)

Como se puede observar, los valores de Tg obtenidos por DSC concuerdan con los obtenidos por fluorescencia, aunque cabe destacar que éstos son siempre ligeramente inferiores a los obtenidos mediante DSC. Esto puede ser debido a que la información obtenida por fluorescencia es de carácter local, lo que podría determinar que la observación de la transición vítrea se dé a temperaturas más bajas^{54, 57}. Además, se observa que los valores de Tg obtenidos a partir del enfriamiento son aproximadamente 7 °C menores que los obtenidos a partir del calentamiento, lo que concuerda con lo descrito anteriormente.

Los termogramas realizados en un ciclo de enfriamiento presentan señales débiles por debajo de 80 °C. Estas señales podrían ser debidas a transiciones vítreas en la interfase, que son difícilmente apreciables ya que la cantidad de materia que da lugar a estas señales debe ser baja. Aunque estas señales se aprecian con mayor claridad en muestras silanizadas a pH neutro o básico, el termograma de la muestra pH = 5.01 e incluso el de la muestra PMMA, que carece de refuerzo, presentan de igual manera este tipo de señales, de manera que no es posible diferenciar con claridad si son señales debidas a una transición vítrea o son meras oscilaciones de la línea base.

4.3. Estudios de absorción de agua

Se ha estudiado el proceso de absorción en materiales compuestos formados por un de refuerzo de fibras de vidrio y una matriz de PMMA por inmersión de probetas planas en agua destilada a 50 °C. Para ello se prepararon probetas de espesores de 1mm con una masa entre 2.5 y 3 gramos. El proceso de absorción de agua se ha estudiado por: i) gravimetría, tomando el valor de su masa a distintos tiempos de inmersión y ii) fluorescencia, siguiendo a los mismos tiempos de inmersión la evolución del espectro de emisión de la PSA situada en la interfase matriz/refuerzo.

Como la medida de masa corresponde a la probeta preparada, el estudio por gravimetría nos debe informar sobre los cambios sufridos por el material a escala macroscópica debido fundamentalmente a la absorción de agua, mientras que el estudio por fluorescencia nos debe proporcionar información con carácter local, es decir, exclusivamente la asociada a fenómenos que ocurran en la interfase (región de acoplamiento).

Otra técnica de gran utilidad en el estudio de absorción de agua en materiales poliméricos o materiales compuestos de matriz polimérica es la espectroscopía infrarroja en el rango del cercano¹². Con esta técnica se pueden obtener espectros por transmisión y seguir la evolución de la banda centrada en 5210 cm^{-1} , asignada a una combinación de las bandas de tensión, $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$, y flexión, $\delta(\text{HOH})$, que aparecen respectivamente a 3755 y 1595 cm^{-1} ^{12, 59, 60}. Esta técnica es más fiable que la gravimetría para este tipo de ensayos debido a que presenta mayor sensibilidad. Sin embargo, en el caso del sistema bajo estudio no fue posible realizar un seguimiento del proceso de absorción de agua por espectroscopía infrarroja. El alto porcentaje de fibras dispersas en la matriz provoca una gran dispersión del haz incidente, de manera que el haz transmitido no es lo suficientemente intenso como para ser detectado. Debido a esto, el proceso de absorción de agua no se ha seguido por FTIR.

⁵⁹ P. Musto, L. Mascia, G. Ragosa, G. Scarzini, P. Villano, *Polymer*, 41/2 (2000), 565.

⁶⁰ W. Camacho, M. Hedenqvist, S. Karlsson, *Polym. Int.*, 51/12 (2002), 1366.

4.3.1. Estudio de la ganancia de masa en función del tiempo de inmersión en agua.

A continuación se detallan los resultados más relevantes obtenidos en estos estudios.

La absorción de agua se ha seguido a temperatura constante expresándose en términos relativos frente a la masa inicial de la probeta según la ecuación 4.3.1.,

Ecuación 4.3.1.
$$\Delta m_{rel} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100$$

donde Δm_{rel} es el incremento de masa o ganancia de masa relativa a un tiempo t , m_t es la masa de la probeta medida a un tiempo de inmersión t y m_0 es la masa inicial de la probeta. Para el análisis de los datos obtenidos se ha partido de la hipótesis de que la absorción de agua por parte del material compuesto es un proceso controlado por la difusión de las moléculas de agua a través de la matriz y se ha supuesto que dicho

proceso se ajusta al comportamiento descrito por la segunda ley de Fick, según la cual la ganancia de masa relativa a un tiempo t puede expresarse en función del tiempo según la siguiente expresión

$$\text{Ecuación 4.3.2.} \quad \Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right) \right]$$

donde Δm_{eq} es el incremento de masa a tiempo infinito, D es el coeficiente de difusión y h es el espesor de la muestra.

En la figura 4.3.1 se representa la ganancia de masa relativa en función del tiempo para cada una de las muestras ensayadas.

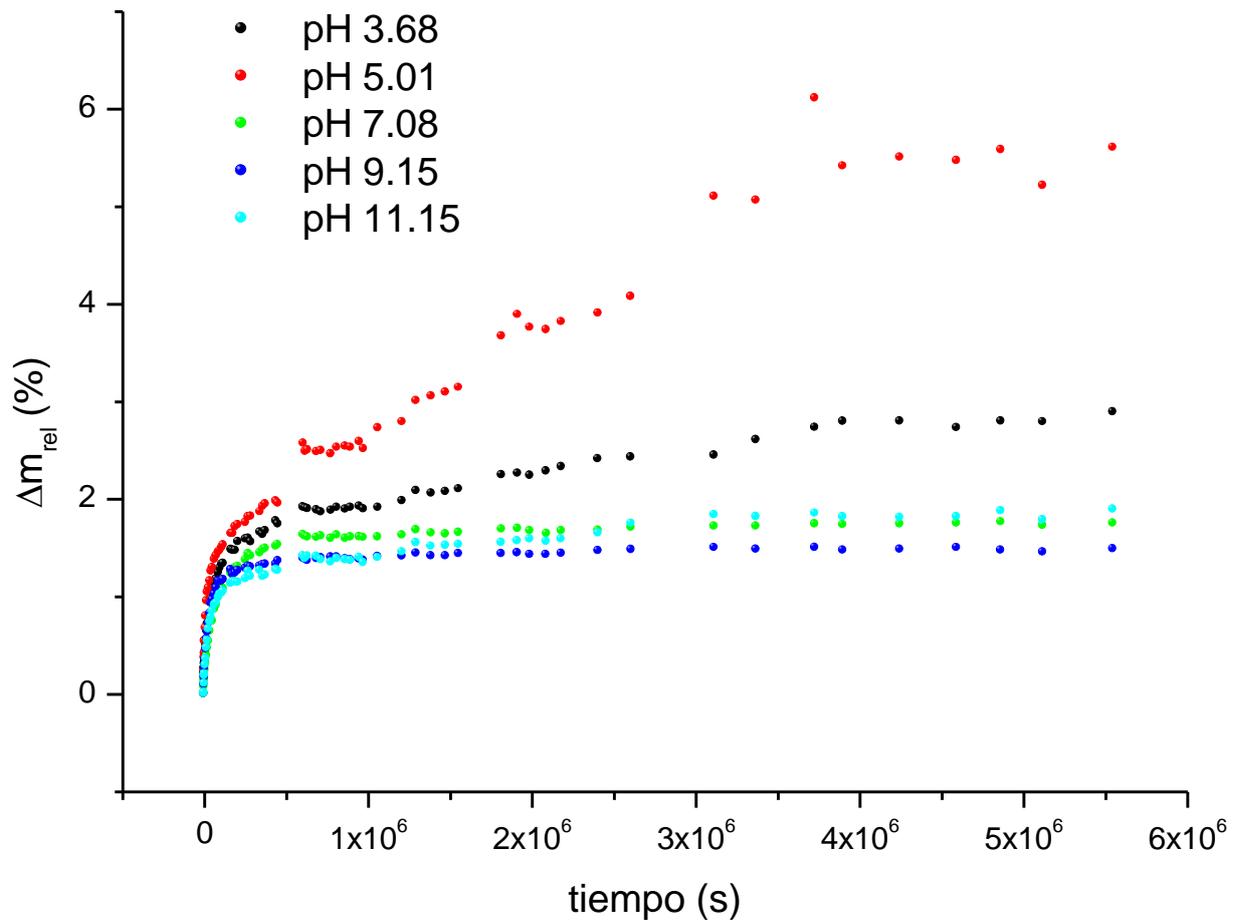


Figura 4.3.1: Ganancia de masa relativa frente al tiempo para muestras de materiales compuestos de matriz PMMA reforzados con fibras de vidrio silanizadas en distintas condiciones de pH.

En todos los casos se observa un tramo inicial donde la absorción de agua es muy rápida para posteriormente pasar a una región en la que existe una estabilización paulatina de la masa de la probeta a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Para la mayoría de los sistemas la

ganancia de masa a tiempos cortos se puede expresar, de manera aproximada, en función de $t^{1/2}$, siguiendo una dependencia lineal, como se puede deducir a partir de la segunda ley de Fick ⁶¹. La ecuación 4.3.3. muestra la dependencia de la ganancia de masa con el tiempo.

Ecuación 4.3.3. Para $t \leq \frac{0.05h^2}{D}$, $\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$

Si representamos la ganancia de masa frente a $t^{1/2}$ podemos obtener un valor aproximado del coeficiente de difusión a través del valor de la pendiente del ajuste en el tramo inicial. Una vez que se conoce un valor aproximado del coeficiente de difusión, se puede realizar un ajuste no lineal por mínimos cuadrados de las curvas representadas en la figura 4.3.1, a partir del cual se podrían estimar el resto de parámetros que caracterizan al proceso de absorción de agua en estos materiales. En la figura 4.3.2 se muestran las curvas de ganancia de masa frente a $t^{1/2}$, así como las rectas de ajuste en la zona lineal.

⁶¹ J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2ª ed. Oxford: Oxford Science Publications.

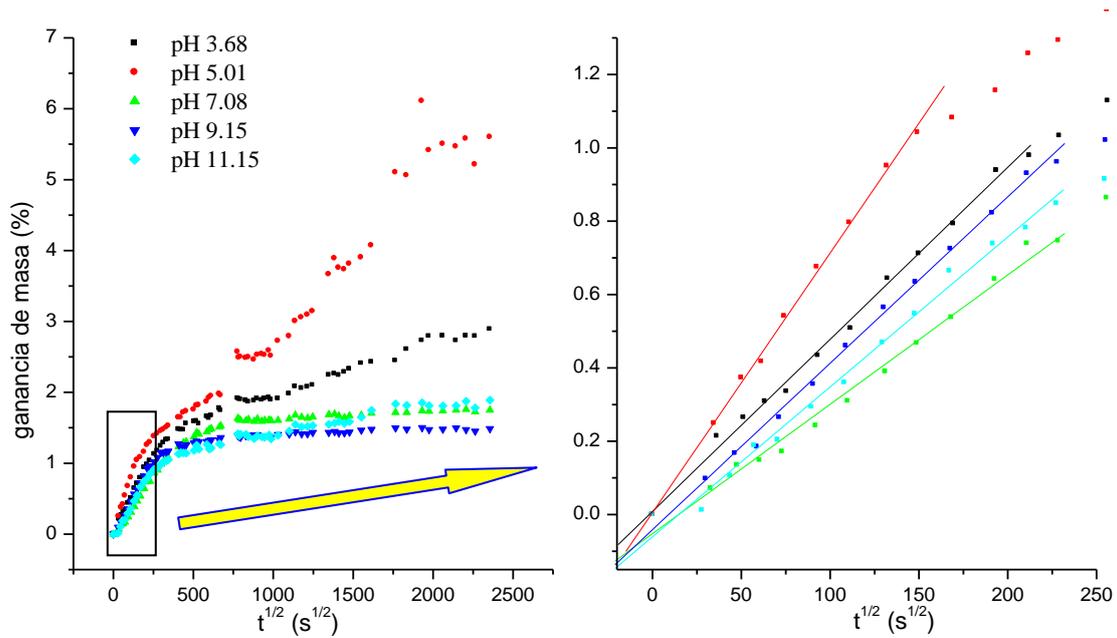


Figura 4.3.2: Representación de la ganancia de masa relativa frente a $t^{1/2}$ y su ajuste lineal a tiempos de inmersión cortos ($t < 50\,000$ s).

A partir de la pendiente de los ajustes realizados se puede realizar una estimación de los correspondientes coeficientes de difusión. Estos datos se reflejan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Coeficientes de difusión obtenidos por ajuste lineal.

Muestra	h (m) · 10^3	Δm_{eq} (%)	Pendiente ($s^{-1/2}$) · 10^3	D (m^2/s) · 10^{12}
pH = 3.61	1.21	2.05	4.7 ± 0.1	1.512 ± 0.001
pH = 5.01	1.24	2.07	7.1 ± 0.1	3.552 ± 0.001
pH = 7.08	1.33	1.65	3.5 ± 0.1	1.563 ± 0.001
pH = 9.15	0.86	1.41	4.5 ± 0.1	1.479 ± 0.001
pH = 11.15	1.24	1.57	4.1 ± 0.1	2.059 ± 0.001

Estos resultados, en líneas generales, se asemejan a los obtenidos por otros autores en condiciones similares¹², en los que se ha reportado un aumento monótono de la masa total del material en función del tiempo dividido en dos etapas, una etapa inicial en la que el aumento en el peso del material es rápido y una estabilización paulatina de la masa a tiempos largos. Las escalas de tiempos y coeficientes de difusión también son coherentes con lo reportado en bibliografía. Algunas muestras, en especial la muestra pH 5.01, parecen mostrar un comportamiento distinto, ya que no se observa la estabilización de la ganancia de masa. Este comportamiento es típico de materiales microporosos. En este tipo de materiales, debido a la acumulación de agua en los microhuecos, el comportamiento exhibido en la curva ganancia de masa respecto al tiempo se desvía del comportamiento que predice la segunda ley de Fick.

Una posible explicación de las desviaciones observadas puede venir dada por la consideración la absorción de agua en el material puede ocurrir de manera localizada en torno a grupos polares, interaccionando con ellos, o por acumulación en microhuecos como agua libre^{12, 62, 63, 64}, de

⁶² J.L. Thomason, *Composites*, 26/7 (1995), 467.

⁶³ B.D. Harper, G.H.E. Staab, R.S. Chen, *J. Compos. Mater.*, 21/3 (1987), 280.

manera que la cantidad de agua absorbida depende de la cantidad de volumen correspondiente a los microhuecos que existan en el material, aspecto éste que no está contemplado en la segunda ley de Fick.

El valor de la ganancia de masa en el equilibrio, necesario para calcular en valor del coeficiente de difusión, ha sido estimado a través de un ajuste no lineal de las curvas de ganancia de masa respecto al tiempo. Para explicar el método empleado para calcular este valor debemos apoyarnos en la figura 4.3.3., donde se representan las curvas de ganancia de masa respecto al tiempo y los distintos ajustes realizados sobre ellas (línea negra continua).

Para comenzar el ajuste no lineal de las curvas es necesario partir de un valor inicial del coeficiente de difusión, que fue de $1 \cdot 10^{-12}$ m²/s en todos los casos. Una vez obtenido un valor aproximado de ganancia de masa en el equilibrio, se realizó el ajuste lineal de las curvas de ganancia de masa frente a $t^{1/2}$ a tiempos de inmersión cortos, lo que nos proporciona los valores de coeficiente de difusión que se reflejan en la

⁶⁴ M.L. Costa, M.C. Rezende, S.F.M. de Almeida, *Polym-Plast. Technol.*, 45/10 (2006), 1109.

tabla 4.3. El error de estos valores contempla sólo aquél cometido en la regresión lineal, sin tener en cuenta otros factores experimentales como el error cometido en la pesada.

Una vez obtenido el valor del coeficiente de difusión por el método de tiempos cortos, se repite el ajuste no lineal de las curvas de ganancia de masa frente al tiempo. Este ajuste nos proporcionará unos valores más reales del coeficiente de difusión y de la ganancia de masa en el equilibrio, ya que éste ajuste se realiza a partir de datos experimentales más completos.

En la figura 4.3.3 se representa la ganancia de masa frente al tiempo y la curva de ajuste no lineal de las mismas. La línea negra continua representa la curva de ajuste obtenida.

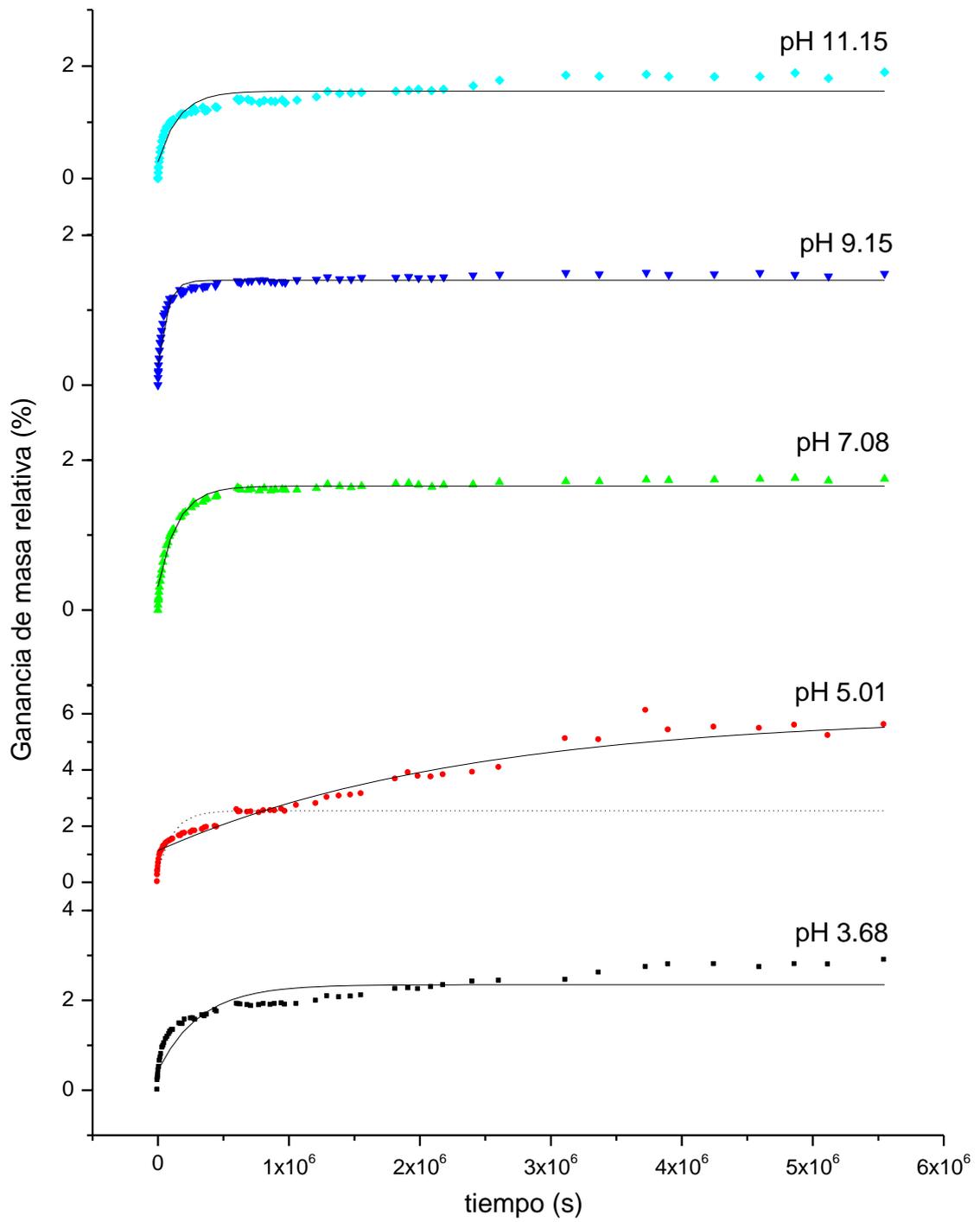


Figura 4.3.3: Ganancia de masa relativa en función del tiempo, con sus respectivos ajustes según la segunda ley de Fick.

Para realizar el ajuste no lineal de las curvas se ha empleado la ecuación asociada a la segunda ley de Fick⁶⁵ (ecuación 4.3.2.)

Se han tomado los valores de D y Δm_{eq} como parámetros de ajuste, mientras que el valor de h se ha dejado como parámetro invariable, siendo en cada caso el espesor de la muestra ensayada. Se ha realizado el ajuste con distintos valores de n , desde $n = 0$ hasta $n = 5$. El ajuste con $n = 0$ es el que menos se desvía de los datos experimentales, por lo que los valores que se proponen para D y Δm_{eq} son los obtenidos de los ajustes con $n = 0$. En este caso, donde sólo se tiene en cuenta el primer término del sumatorio de la ecuación 4.3.2., la expresión que rige el proceso de difusión se transforma en la ecuación 4.3.4.

Ecuación 4.3.4.
$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2\right) \right]$$

En la figura 4.3.3 se puede apreciar que el ajuste por este método es razonablemente bueno para las muestras con fibras silanizadas a pH 9.15

⁶⁵ W.P. Liu, S.V. Hoa, M. Pugh, *Compos. Sci. Technol.*, 68/9 (2008), 2066.

y pH 7.08, mientras que para las otras muestras existen desviaciones considerables a tiempos de inmersión altos. Estas desviaciones podrían ser consecuencia de la acumulación de agua en microhuecos existentes en el material. Tratándose de materiales compuestos en los que la matriz termoplástica es la misma, es razonable pensar en la existencia de huecos y zonas de volumen libre ocurre en mayor medida precisamente en la interfase fibra-matriz, que tendrá una alta dependencia de la superficie del refuerzo.

La muestra pH 5.01, como ya se ha comentado, muestra un comportamiento atípico. Dicho comportamiento se ha atribuido a la posible presencia de microhuecos en el material. Como se puede observar en la figura 4.3.3. el mejor ajuste no sigue la misma tendencia que el resto de las muestras. Si esto fuese debido a la presencia de microhuecos, deberíamos observar un comportamiento inicial conforme a la ley de Fick que empezaría a desviarse de la curva teórica en el momento que se empiecen a llenar los microhuecos.

Si suponemos que el comportamiento atípico de esta muestra es debido a los microhuecos, podríamos realizar un ajuste empleando como datos experimentales los obtenidos a tiempos cortos (línea negra discontinua).

Sin embargo, ante el riesgo de cometer un error demasiado alto, se han omitido los valores de D y Δm_{eq} que se obtienen de este ajuste.

En la tabla 4.4 se muestran los valores calculados por este método para D y Δm_{eq} .

Tabla 4.4: Valores de D y Δm_{eq} para las muestras ensayadas.

Muestra	$\Delta m_{eq,i}$ (%)	Δm_{eq} (%)	D_i (m^2/s) $\cdot 10^{12}$	D (m^2/s) $\cdot 10^{12}$
pH = 3.61	2.05	2.35 ± 0.06	1.512 ± 0.001	0.45 ± 0.05
pH = 5.01	2.07	-	3.552 ± 0.001	-
pH = 7.08	1.65	1.65 ± 0.01	1.563 ± 0.001	1.20 ± 0.07
pH = 9.15	1.41	1.40 ± 0.01	1.479 ± 0.001	1.18 ± 0.07
pH = 11.15	1.57	1.55 ± 0.03	2.059 ± 0.001	1.0 ± 0.1

Las variaciones encontradas en el valor de ganancia de masa relativa en el equilibrio en función del tipo de muestra no parecen seguir una tendencia clara con el pH de la disolución utilizada para silanizar las fibras. Es posible que el valor obtenido para el material con fibras silanizadas a pH 3.68 esté altamente influenciado por un comportamiento atípico del material debido a la existencia de una interfase con huecos. Cuando los pH's de las disoluciones silanizadoras estuvieron por encima de 7 la absorción de agua en el equilibrio de los materiales compuestos preparados se sitúa en torno al 1.5%.

Del mismo modo, el valor del coeficiente de difusión no parece variar en función del pH de la disolución silanizadora. Los valores obtenidos por el método de tiempos largos son comparables a los obtenidos por el método de tiempos cortos para aquellas muestras cuyo comportamiento se ajusta a un modelo de difusión acorde con las leyes de Fick, pero varía en un orden de magnitud en aquellas muestras en las que parece que se produce absorción de agua en huecos de la estructura.

La absorción de agua libre, posiblemente acumulada en microhuecos de la estructura, es un aspecto de gran importancia en este tipo de materiales. Es razonable pensar que los microhuecos se concentran en torno a la interfase refuerzo/matriz, ya que esta es la zona del material donde es posible encontrar el mayor número de defectos.

En resumen, se ha observado que las muestras con refuerzos silanizados a pH ácido presentan una mayor absorción de agua en el equilibrio, lo que podría ser debido a: i) que la interfase que presentan son menos compactas, es decir, que la interpenetración de cadenas de la matriz en la estructura molecular del recubrimiento del refuerzo es menos notable que en muestras silanizadas a pH neutro o básico, y ii) la presencia de microhuecos en la interfase.

Según se observó en la caracterización de las superficies de los refuerzos empleados (apartado 4.1.), las muestras silanizadas a pH ácido presentan menor cantidad de silano sobre la superficie del refuerzo. Además, la topografía de estas muestras es relativamente homogénea comparada con las muestras silanizadas a pH neutro o básico. Este hecho

podría estar relacionado con lo observado en los estudios de absorción de agua. La interpretación conjunta de ambos resultados indica que en el proceso de generación de la interfase se obtendría una interpenetración de cadenas de la matriz en la estructura molecular de la superficie del refuerzo, que se da en mayor medida cuanto más cuantioso y menos rígido es éste.

Para ampliar el conocimiento del proceso de absorción de agua en estos materiales se ha realizado el estudio del proceso mediante su seguimiento en la propia interfase, observando las variaciones que se producen en la respuesta fluorescente de la PSA inducidas por la llegada de agua a la interfase.

4.3.2. Estudio de la evolución de la respuesta fluorescente en función del tiempo de inmersión en agua.

Los estudios realizados por fluorescencia pueden aportar información sobre la llegada de agua a la interfase, ya que el agua afecta a la respuesta fluorescente del cromóforo, que se encuentra ligado químicamente al

agente de acoplamiento que recubre la superficie del refuerzo, es decir en una región muy concreta.

A continuación se detallan los resultados de los estudios de absorción de agua por seguimiento de la evolución de la respuesta fluorescente de los materiales.

En la figura 4.3.4 se puede observar la evolución de los espectros de emisión fluorescente en función del tiempo de inmersión, como consecuencia de la llegada de moléculas de agua a la interfase. Se observa que la intensidad global de los espectros sufre pequeñas oscilaciones con el tiempo de inmersión. Teniendo en cuenta que el experimento no se realiza “in-situ”, sino que las muestras se sacan del agua a cada tiempo seleccionado para obtener el espectro, es muy probable que la región de excitación nunca sea la misma lo que puede provocar pequeñas variaciones de intensidad, a parte de las producidas por la presencia de agua. Estos resultados son típicos en muestras similares que difieren entre otros factores en la geometría de excitación y el espesor de probeta. No obstante, en general parece observarse un aumento de intensidad a

medida que el agua accede a la interfase. Este comportamiento es consecuente con trabajos reportados en la bibliografía⁶⁶.

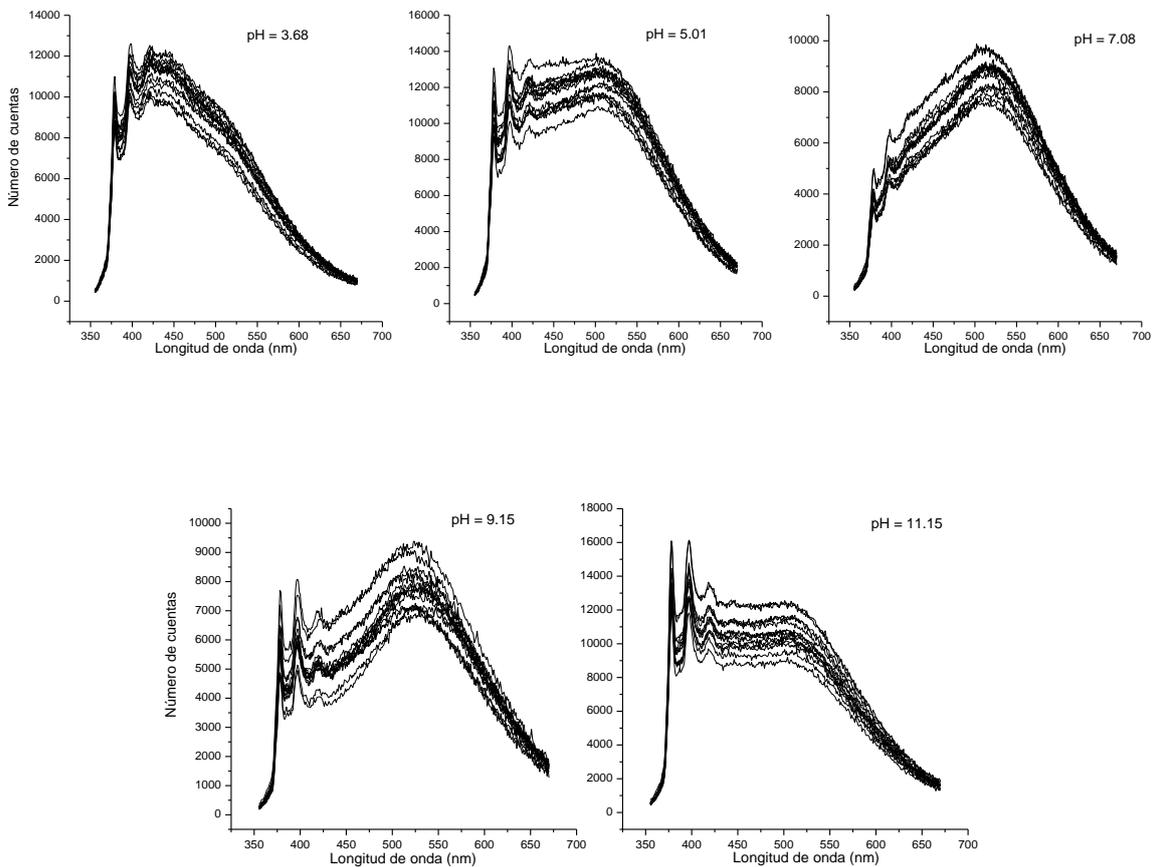


Figura 4.3.4: Espectros de emisión de materiales compuestos en función del tiempo de inmersión en agua

⁶⁶ J. González-Benito, *Leading-Edge Composite Material Research*, Nova Publisher (2008), New York.

Para interpretar las variaciones que se producen en la intensidad de los espectros se ha representado la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de inmersión en agua (figura 4.3.5). Aún presentando las fluctuaciones comentadas anteriormente, se pueden apreciar tres regiones:

- i) Desde el inicio hasta tiempos relativamente cortos (en torno a $2.5 \cdot 10^5$ segundos) la intensidad de fluorescencia aumenta rápidamente.

- ii) En una segunda etapa, desde $2.5 \cdot 10^5$ hasta aproximadamente $2 \cdot 10^6$ segundos, la intensidad parece descender ligeramente o permanecer constante (casos en los que las fibras fueron silanizadas a pH = 9.15 y pH = 7.08 respectivamente).

- iii) En la tercera región a tiempos largos, la intensidad de fluorescencia aumenta continuamente en el tiempo, al menos durante el tiempo de medida estudiado.

La llegada de agua a la interfase podría afectar a la respuesta fluorescente del cromóforo provocando una disminución de la intensidad por efecto quenching de disolvente polar. Aunque no existe una explicación general de este efecto, podría estar relacionado con variaciones en la relación entre la desactivación radiativa y no radiativa^{59, 67}. La solvatación por un disolvente polar, como en este caso es el agua, hace disminuir la energía del estado excitado, de manera que la transición no radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ se hace más rápida, a la vez que las transiciones radiativas que dependen de ν^3 se ralentizan. Esto se produce sólo si el estado excitado S_1 es más polar que el estado fundamental, como en este caso ocurre. Sin embargo, el comportamiento más usual en este tipo de sistemas es que se produzca un incremento de la fluorescencia a medida que el agua accede a la interfase⁶⁸. Esto podría estar relacionado con un aumento de la probabilidad de cruce entre sistemas $n-\pi$, que favorece la transición fluorescente $\pi \rightarrow \pi^*$ en detrimento de la no fluorescente $n \rightarrow \pi^*$ ⁶⁷.

⁶⁷ P. Suppan, N. Ghoneim, Solvatochromism, The Royal Society of Chemistry (1997).

⁶⁸ J.R. Lackowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 1999 Kluwer Academic/Plenum Press, New York.

El agua, además de ser un disolvente polar, es capaz de ceder protones (disolvente prótico), y por lo tanto debemos considerar la posibilidad de que pueda afectar a la señal fluorescente debido a la existencia de lo que convencionalmente se denominan interacciones ácido-base⁶⁸. En presencia de disolventes próticos, el estado excitado puede protonarse dando lugar a especies que se desactivan por vía no radiativa, lo que daría lugar a una disminución de la fluorescencia.

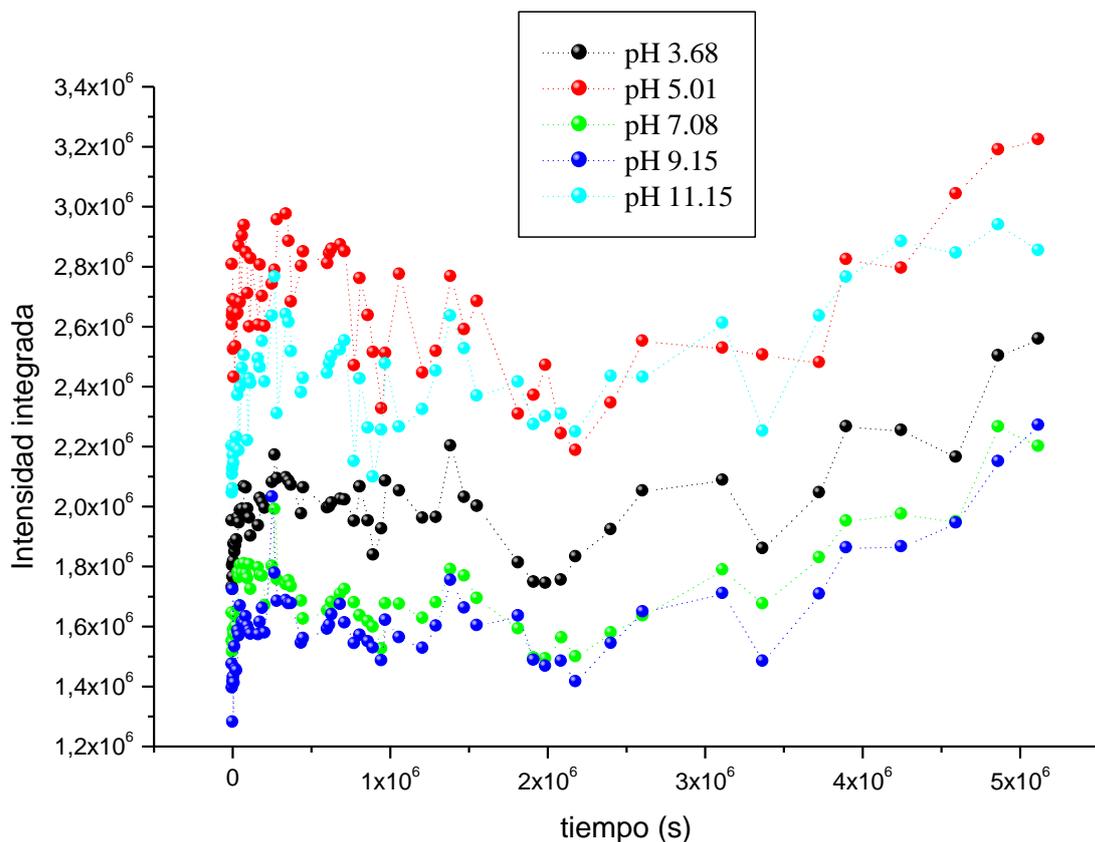


Figura 4.3.5: Representación de la intensidad integrada de fluorescencia frente al tiempo de inmersión en agua para materiales compuestos con refuerzo silanizado a distinto pH.

Además de las propiedades químicas o más bien químico-físicas, la presencia de agua puede hacer variar las propiedades físicas del entorno, lo cual suele influir en la emisión fluorescente. La presencia de agua en una matriz polimérica suele provocar un efecto plastificante que da lugar a un aumento en la movilidad del cromóforo^{12, 69, 70, 71}. Sin embargo, existen algunos trabajos en los que se ha encontrado un efecto opuesto, es decir, la presencia de agua en el interior de un polímero puede provocar un efecto antiplastificante^{72, 73}, ahora bien, siempre que la cantidad de agua absorbida no supere el 1% en peso. El efecto que tiene el aumento de la movilidad del cromóforo sobre el rendimiento cuántico de fluorescencia depende del tipo de cromóforo. En general, si la movilidad del cromóforo aumenta, así como la de su entorno, la desactivación del estado excitado por vía no radiativa está favorecida, y por tanto disminuye el rendimiento cuántico de fluorescencia⁶⁷.

La solvatación del fluoróforo por la presencia de agua en su entorno puede producir no sólo cambios en la intensidad de fluorescencia, sino

⁶⁹ K.E. Miller, R.H. Krueger, J.M. Torkelson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 33/17 (1995), 2343.

⁷⁰ P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80/1 (2001), 71.

⁷¹ S. Cotugno, G. Mensitieri, P. Musto, L. Sanguigno, *Macromolecules*, 38/3 (2005), 801.

⁷² J. Shen, C.C. Chen, J.A. Sauer, *Polymer*, 26/4 (1985), 511.

⁷³ J.P. Goodelle, R.A. Pearson, M.M. Santote, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86/10 (2002), 2463.

también en la energía de la transición entre estados electrónicos que da lugar a la emisión fluorescente (energía de la banda de emisión)⁶⁹. Tanto por ser una molécula con un momento dipolar elevado, como por el efecto plastificante que puede tener en su entorno, es de esperar que el acceso de moléculas de agua al entorno del cromóforo provoque la estabilización del estado excitado por acoplamiento dipolar. La estabilización que ocurre sobre el estado fundamental es menor debido a que es menos polar, de manera que la diferencia de energías entre el estado fundamental y el excitado disminuye, disminuyendo la energía asociada al tránsito y por tanto produciéndose un desplazamiento efectivo de la señal fluorescente al rojo.

En la figura 4.3.6 se representa la relación de intensidades entre la emisión por parte del exciplexo ($\lambda \approx 500$ nm) y la emisión por parte del monómero ($\lambda = 398$ nm) frente al tiempo de inmersión. Se puede observar que la variación en la intensidad de fluorescencia no se produce en igual medida en ambas longitudes de onda, ya que esa relación disminuye drásticamente a tiempos de inmersión cortos. En las muestras pH 9.15 y pH 7.08 este efecto es mucho más acusado, ya que en estas muestras la emisión por parte del exciplexo es mayor, y por tanto la sensibilidad a

estos efectos aumenta. A tiempos largos de inmersión, la relación de intensidades de ambas bandas permanece prácticamente constante.

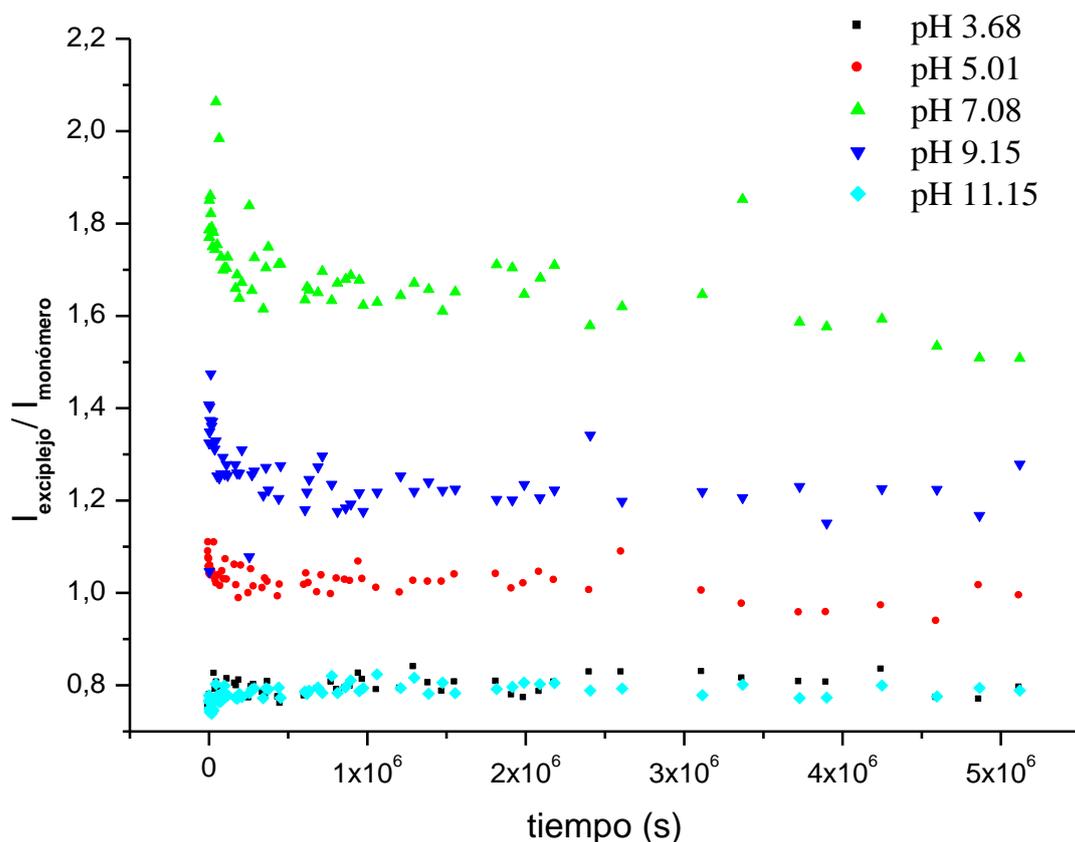


Figura 4.3.6: Representación de la relación de intensidades entre las bandas de emisión del exciplexo y el monómero frente al tiempo de inmersión en agua.

El comportamiento fluorescente que exhibe la PSA anclada sobre la superficie del refuerzo, en función del tiempo de inmersión puede apuntar hacia un modelo de absorción de agua según el cual este proceso se produciría en tres pasos: i) difusión de las moléculas de agua a través de la matriz de PMMA, ii) difusión de las moléculas de agua a través de la interfase y iii) reordenamiento de la interfase debido al efecto plastificante del agua.

En la primera etapa, las moléculas de agua acceden a la interfase por difusión a través de la matriz de PMMA. Al llegar a la interfase, donde se encuentra localizado el marcador fluorescente, las interacciones agua-PSA provocan que i) aumente la intensidad de fluorescencia (figura 4.3.5) y ii) disminuya la relación de intensidades $I_{\text{exciplexo}}/I_{\text{monómero}}$ (figura 4.3.6). Ambos efectos podrían estar relacionados con la disminución del volumen libre del sistema, bien por un efecto inicial de antiplastificación de la interfase o bien por una disminución del volumen libre de la interfase debido al propio volumen ocupado por el agua⁷². Esta explicación también es consecuente con lo observado en la figura 4.3.6, donde se observa que la caída de la relación de intensidades $I_{\text{exciplexo}}/I_{\text{monómero}}$ no es de igual importancia en todas las muestras, sino que es más acusada en las

muestras pH = 9.15 y pH = 7.08, ya que en estas muestras, según lo observado en la gravimetría, es en las que se espera encontrar una interfase más compacta, y por tanto la disminución de volumen libre debe ser más acusada debido a que el volumen disponible para alojar a las moléculas de agua es menor.

Una vez que el agua ha accedido a la interfase, lo que ocurre en un tiempo de inmersión aproximado de $2 \cdot 10^5$ segundos (2 días y 7 horas), comienza a difundir a través de ésta. El volumen de interfase es relativamente pequeño comparado con el volumen total de material, por lo que la absorción de agua por parte de la interfase no debería de tener consecuencias importantes sobre la masa total de la probeta. Si comparamos las curvas de ganancia de masa relativa y de variación de intensidad de fluorescencia con respecto al tiempo (figura 4.3.7), podemos observar que, mientras que la segunda presenta cambios importantes a tiempos largos, la ganancia de masa permanece constante o aumenta ligeramente, como se ha comentado en el apartado 4.3.1.

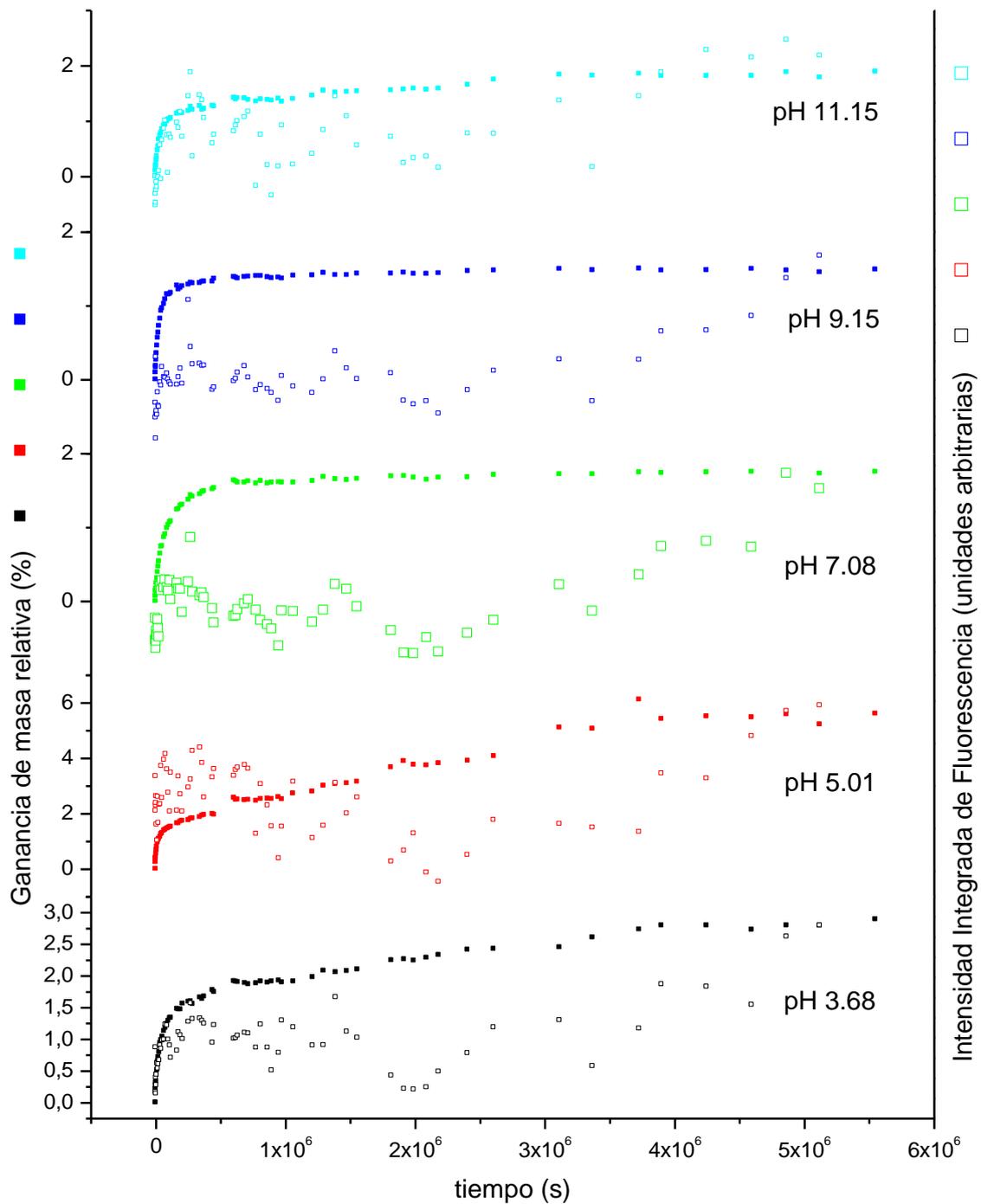


Figura 4.3.7: Estudio comparativo de la absorción de agua en materiales compuestos por gravimetría y fluorescencia, atendiendo a la variación de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo.

La difusión de agua a través de la interfase ocurre a tiempos más largos, debido a que al tratarse de un medio más hidrofóbico el proceso de difusión a través de la interfase es más lento que a través de la matriz.

La emisión fluorescente por parte de la PSA en términos de intensidad de fluorescencia experimenta variaciones a medida que el agua accede a la interfase, aunque esas variaciones son dependientes de las propiedades de la interfase. En general, se aprecia que la intensidad de fluorescencia disminuye a medida que el agua difunde a través de la interfase, siendo este efecto más acusado cuanto menor es el pH empleado en la silanización del refuerzo. La disminución de la intensidad de fluorescencia podría estar relacionada con un posible efecto de quenching del agua, bien por acción del aumento de la polaridad del medio o bien por las propiedades ácido-base del agua. Por otro lado, el acceso de agua a la interfase podría provocar la plastificación de esta, dando lugar a una disminución de la intensidad de fluorescencia provocada por la mayor movilidad que presenta el cromóforo en medios más flexibles. Si tenemos en cuenta que, como se ha explicado en el capítulo 4.1, al disminuir el pH de la disolución silanizadora aumenta la rigidez del recubrimiento polisiloxánico, podríamos pensar que la

plastificación por efecto de absorción de agua es más importante en los sistemas más rígidos, de manera que la caída de la intensidad de fluorescencia sería más importante en los materiales con fibras silanizadas a pH ácido, como de hecho se observa. También debemos tener en cuenta que la posible existencia de especies protonadas residuales en los recubrimientos polisiloxánicos depositados a pH ácido podría favorecer el quenching por disolvente prótico, lo cual también está de acuerdo con la tendencia observada^{67,68}.

Por último, se puede observar que, alcanzado un tiempo de inmersión de aproximadamente $2 \cdot 10^6$ segundos, lo que equivale a unos 23 días, se invierte la tendencia de la intensidad integrada de fluorescencia (figura 4.3.5) observándose un aumento general de ésta. Aunque la ganancia de masa relativa continúa aumentando en algunas muestras, es presumible que no guarde ninguna relación con la evolución de la señal fluorescente, ya que el agua se acumula en huecos próximos a la interfase, pero no lo suficiente como para afectar al entorno del fluoróforo. El incremento en la intensidad de fluorescencia podría ser debido a una reorganización de la interfase, que es posible gracias al efecto de plastificación que se produce tras la llegada del agua. Este efecto hace

posible que la interfase refuerzo matriz pueda relajarse por cambios conformacionales de la red tridimensional polisiloxánica. Además de reducir las tensiones propias de la red polisiloxánica, la relajación de la red polisiloxánica podría dar lugar a un reordenamiento de la interfase. En este proceso las cadenas poliméricas de PMMA que se encuentren en el entorno de la red polisiloxánica podrían reordenarse, relajando las tensiones acumuladas en el proceso de formación de la interfase⁵¹. Estos cambios en la estructura tienen como consecuencia la disminución del volumen libre del entorno en el que se encuentra inmerso el cromóforo, lo que debe dar lugar, según las consideraciones que ya se han planteado, a un incremento de la intensidad de emisión por parte del mismo. Como se puede observar en la figura 4.3.5, el incremento de intensidad de fluorescencia es del mismo orden para todas las muestras, lo que podría significar que la magnitud de este reordenamiento es similar en todos los casos, independientemente del pH al cual se haya realizado la silanización del refuerzo.

La presencia de agua en el entorno del cromóforo puede provocar desplazamientos espectrales por efecto solvatocrómico de una o varias de las bandas de fluorescencia^{67, 68}. Si estos desplazamientos se producen

debe influir sobre el primer momento de la banda de fluorescencia, lo que se puede cuantificar a través del parámetro $\langle \nu \rangle$ como hemos visto en el apartado 4.1. La PSA es una especie fluorescente no solvatocrómica, es decir, muestra unos desplazamientos espectrales por efecto solvatocrómico prácticamente nulos, debido a que los momentos dipolares del estado excitado y el fundamental son similares. Sin embargo, la emisión por parte del excíplejo PSA-NH₂ puede sufrir efectos solvatocrómicos importantes, ya que se forma por transferencia de carga de la amina al grupo aromático dando lugar a un estado excitado de polaridad elevada. De este modo, es presumible que aquellas muestras que presenten una mayor contribución del excíplejo a la emisión fluorescente serán más sensibles a los cambios en el primer momento de la banda de fluorescencia según el agua acceda al entorno del cromóforo.

En la figura 4.3.8 se representa el parámetro $\langle \nu \rangle$ frente al tiempo de inmersión en agua. Las muestras pH 7.08 y pH 9.15 presentan un desplazamiento al azul de la banda de fluorescencia a tiempos de inmersión cortos, probablemente provocado por la disminución que sufre la intensidad de la banda del excíplejo respecto a la del monómero al acceder el agua al entorno de la interfase en la primera etapa. El

desplazamiento neto de la banda de fluorescencia es de 400 cm^{-1} , que es suficiente para ser medido con precisión. En el resto de las muestras el parámetro $\langle \nu \rangle$ permanece prácticamente constante a lo largo de todo el experimento, evidenciando que, al ser la banda del excíplejo poco intensa, la sensibilidad del método no es suficiente para observar el acceso de las moléculas de agua a la interfase.

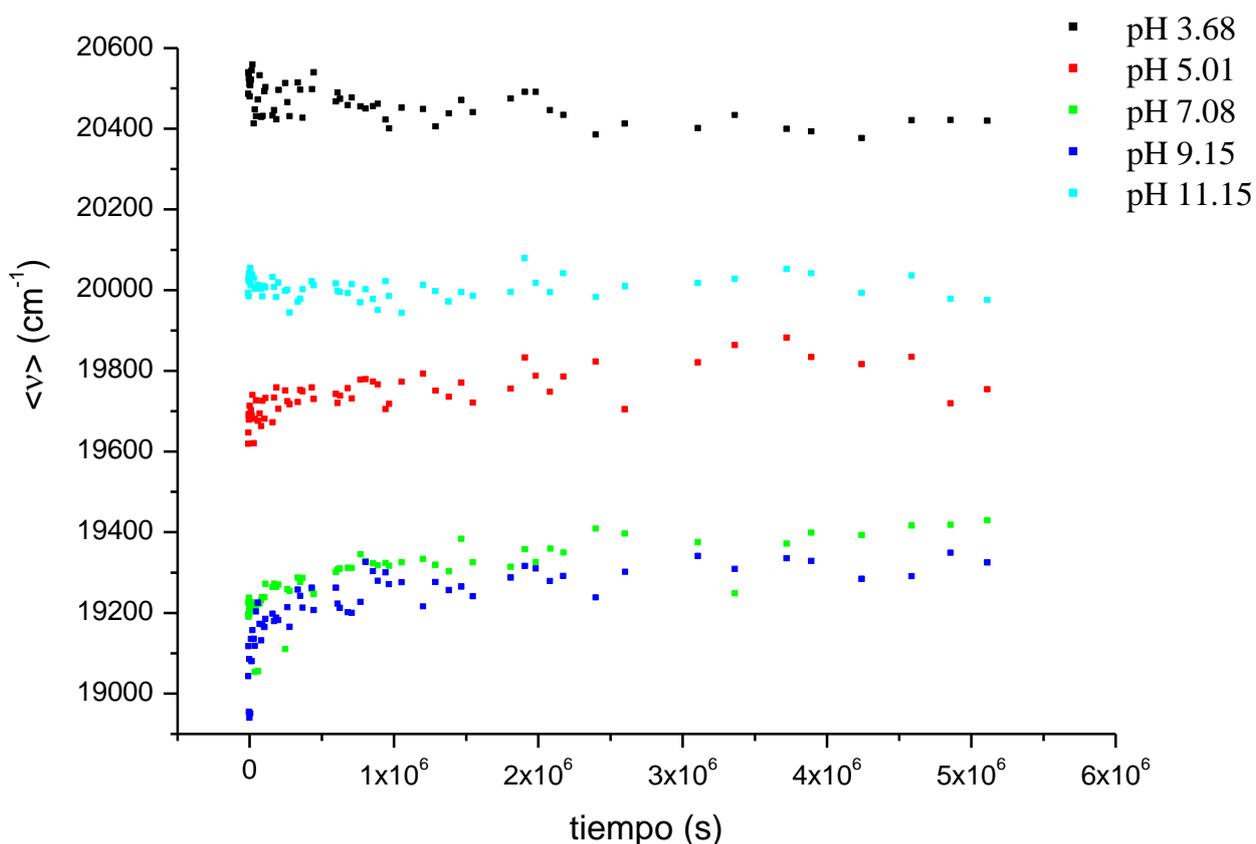


Figura 4.3.8: Representación del parámetro $\langle \nu \rangle$ frente al tiempo de inmersión.

A juzgar por los resultados que se muestran en la figura 4.3.8 la llegada de agua a la interfase se produce a tiempos cortos, sin observarse ningún otro efecto a lo largo del experimento. Esto estaría en contraposición con el mecanismo de absorción de agua y estabilización del sistema que se ha propuesto anteriormente. Sin embargo, si atendemos a las variaciones del parámetro $\langle v \rangle$ en función de la ganancia de masa (figura 4.3.9), podemos apreciar que para valores bajos de ganancia de masa el primer momento de la banda de fluorescencia a penas se ve alterado con la llegada de agua a la interfase. En las muestras pH 3.68, pH 5.01 y pH 11.15 esto puede ser debido simplemente a que la sensibilidad del método es baja. Sin embargo, si prestamos atención a las muestras pH 7.08 y pH 9.15, se puede observar que cuando el material alcanza valores altos de ganancia de masa, la señal fluorescente sufre un desplazamiento drástico al azul. Esto puede ser debido a un desplazamiento al azul de la emisión por parte del excíplejo, que ocurre cuando la ganancia de masa supera el 93 % y 90 % respectivamente, lo que ocurre a un tiempo de inmersión de $5 \cdot 10^5$ segundos en la muestra pH 7.08 y $2.5 \cdot 10^5$ segundos en la muestra pH 9.15. En la figura 4.3.9., donde se representa el primer momento de la emisión fluorescente frente al tiempo de inmersión (izquierda) y frente a la ganancia de masa relativa (derecha), se puede

apreciar con claridad que la banda de emisión fluorescente se desplaza al azul a valores altos de ganancia de masa, es decir, cuando el agua comienza a difundir a través de la interfase y no cuando llega a ésta. Este hecho está relacionado con un desplazamiento del máximo de emisión de la banda asociada al exciplexo, como se corrobora en la figura 4.3.10., donde se representa el máximo de emisión de la banda del exciplexo en función de la ganancia de masa relativa. El cálculo del máximo de la banda de emisión del exciplexo se ha realizado por ajuste del espectro en el intervalo 450-570 nm a una curva gaussiana. El coeficiente de regresión fue en todos los casos superior a 0,97. Se tomó el valor del centro de la curva ajustada como la longitud de onda del máximo.

El tiempo al que ocurre este desplazamiento coincide con el tiempo en el cual empezaría la segunda etapa en la absorción de agua, según el mecanismo que se ha propuesto anteriormente. El desplazamiento al azul de la banda del exciplexo estaría relacionado, por tanto, con la llegada de agua al entorno del cromóforo cuando ésta comienza a difundir a través de la interfase.

En principio sería de esperar que el acceso de agua al entorno del cromóforo provocase un desplazamiento al rojo del máximo de emisión del excíplejo, ya que la polaridad del medio aumentaría y por tanto la relajación dipolar sería más efectiva. Sin embargo, lo que se observa es lo contrario. Una posible explicación podría ser la consideración de un aumento de la energía del estado excitado del excíplejo, que provocaría una mayor diferencia en energías entre el estado excitado y el fundamental, de manera que la radiación emitida sería más energética. Como se vio en el apartado 4.1, estos efectos están relacionados con la formación de excíplejos distorsionados de mayor energía como consecuencia de un mayor impedimento estérico por parte del entorno⁴¹. De este modo, podríamos suponer que el aumento en la velocidad de estabilización del estado excitado como consecuencia de la llegada de agua a la interfase, debido al incremento en la polaridad del entorno, es un efecto minoritario comparado con la desestabilización del estado excitado del excíplejo por impedimentos estéricos. Estos impedimentos estéricos podrían tener su origen en la reordenación que sufre la interfase tras la llegada de un agente plastificante, que en este caso son las propias moléculas de agua^{69, 70}.

Podemos observar que las muestras pH 7.08 y pH 9.15, que son las que mayor sensibilidad a estos efectos presentan, son también las que más se ajustan a un comportamiento Fickiano y por tanto es presumible que sean las que presenten las interfases más compactas o con menor número de defectos. La presencia de huecos en la interfase en los que pueda acumularse el agua absorbida puede ser debida a varias razones, entre otras, la retención de aire en el proceso de mezclado, o la presencia de compuestos volátiles en la superficie del refuerzo.

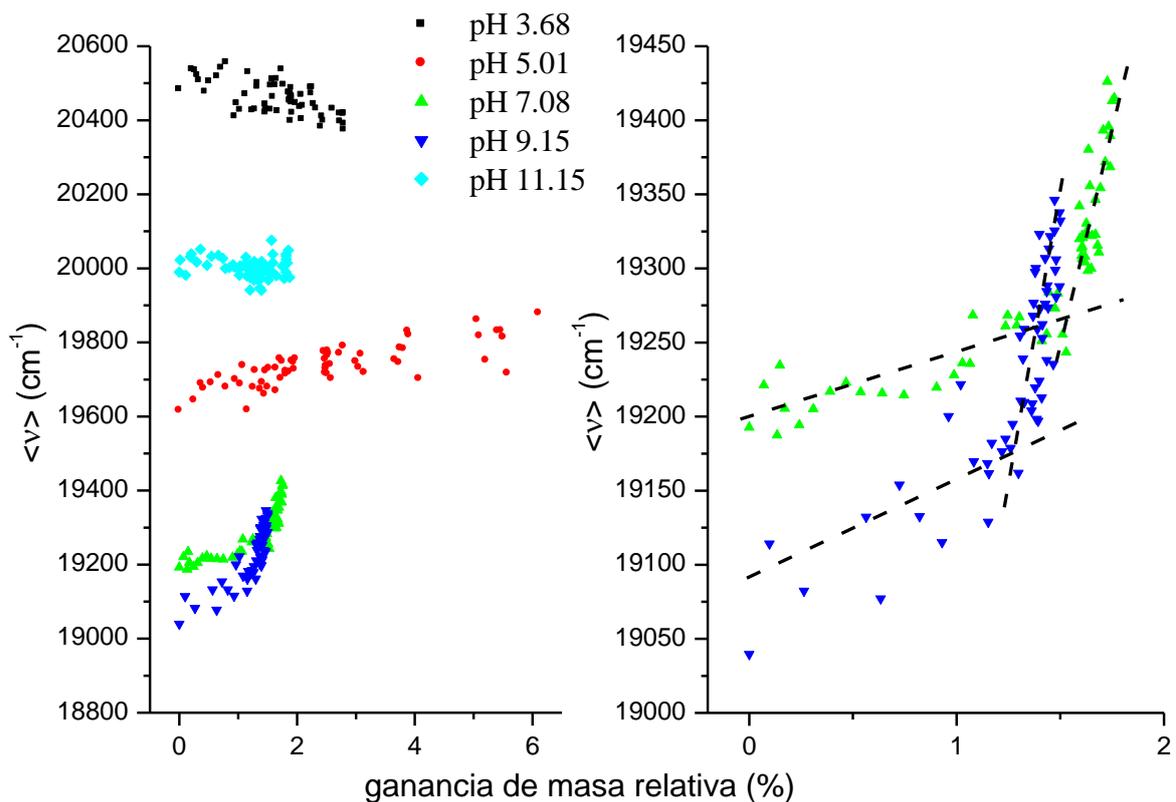


Figura 4.3.9: Representación del primer momento de la banda de fluorescencia frente a la ganancia de masa relativa.

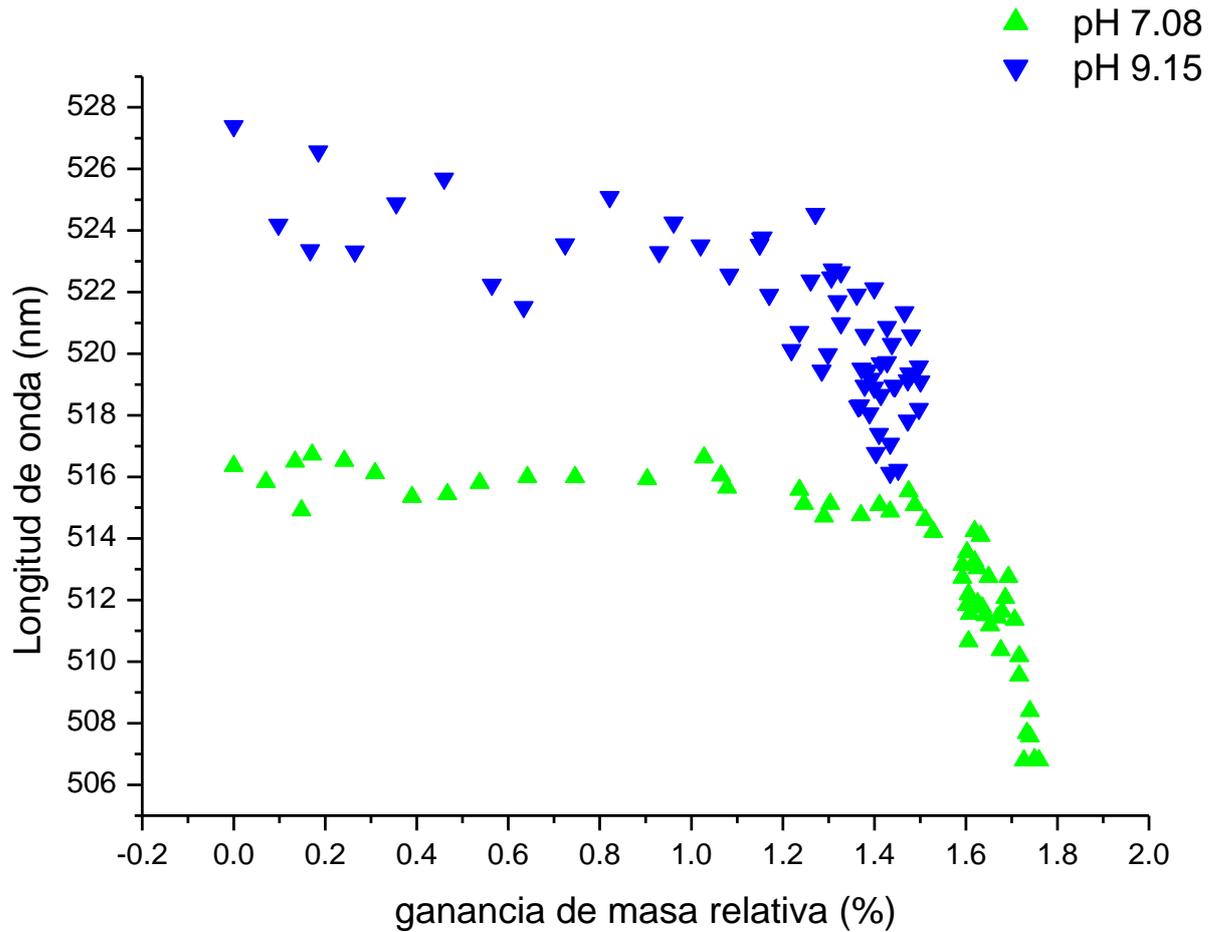


Figura 4.3.10: Longitud de onda del máximo de emisión de la banda del exciplexo en función de la ganancia de masa relativa.

Según Costa et. Al.⁶⁴ los huecos cerrados dentro del material propician el almacenamiento de agua en mucha mayor concentración que en el seno de la matriz, haciendo aumentar el nivel de absorción de agua máximo del material, y sugieren el estudio de un parámetro que denominan “factor de sensibilidad a la absorción en huecos”, a partir de la

relación existente entre la masa total de agua absorbida en la probeta, la masa de agua en la matriz y la fracción en volumen de los huecos según se expresa en las ecuaciones 4.3.5. y 4.3.6.

Ecuación 4.3.5.
$$W = W_m + KC \frac{V_v}{1 - V_v},$$

Ecuación 4.3.6.
$$C = \frac{\rho_w}{\rho_m} + \frac{w_f \rho_w}{w_m \rho_f}$$

donde W es la fracción en peso de agua en el conjunto del material, W_m es la fracción en peso de agua en la matriz e interfase, es decir sin tener en cuenta la que queda retenida en los huecos, V_v es la fracción en volumen de huecos, K es el factor de sensibilidad a la absorción en huecos y C es una constante adimensional que depende del porcentaje de carga del material compuesto y de las densidades del agua, la matriz y el refuerzo. Conociendo la fracción en volumen que ocupan los huecos en el material compuesto, lo que no es factible en nuestro caso, podríamos obtener un parámetro que nos sería de gran utilidad en el estudio de las propiedades de estos materiales en cuanto su capacidad de absorción de agua.

Los resultados obtenidos por fluorescencia nos han permitido, apoyándonos en los estudios de absorción de agua realizados por gravimetría, sugerir un mecanismo de absorción de agua en tres etapas. A modo de resumen, esas etapas serían las siguientes: i) difusión a través de la matriz, ii) difusión a través de la interfase y iii) reordenamiento de la interfase. Este mecanismo es dependiente de las propiedades de la interfase, ya que sólo se observa en aquellas muestras en las que, por las condiciones del recubrimiento, las cadenas del polímero matriz se encuentran interpenetradas en la estructura molecular de la superficie del refuerzo.

Según los resultados obtenidos en este capítulo, cabría esperar que las propiedades finales de los materiales compuestos preparados en este trabajo puedan ser función de las características del recubrimiento del refuerzo. La generación de interfases de distintas propiedades debe dar lugar a un comportamiento distinto del material compuesto. Para evaluar este efecto se han estudiado las propiedades mecánicas del material.

4.4. Estudio de las propiedades mecánicas

Es bien conocido que, en general, la introducción de un material de alto módulo y resistencia mecánica en forma de partículas o fibras (refuerzo) en otro material (que actuará como matriz) mejora las prestaciones mecánicas de este segundo material. En realidad, al mezclar ambos materiales se está generando uno nuevo al que, en términos generales, se le denomina material compuesto. No es el momento de definir y clasificar a los materiales compuestos pues ya se hizo en el apartado de fundamentos pero, lo que sí es importante recordar es que las propiedades del material compuesto final serán una especie de “mezcla de propiedades”. En realidad al preparar un material compuesto se busca una sinergia entre los constituyentes del material, es decir, que al final, y para una aplicación concreta, el material compuesto posea unas propiedades mejoradas respecto a las propiedades que tendrían sus constituyentes por separado. Sin embargo, al introducir un agente externo en el material matriz se están creando una serie de defectos en el material que pueden provocar la pérdida de prestaciones. Al fin y al cabo, la región que separa los constituyentes del material compuesto, la interfase, no es otra cosa que un gran defecto si éste se considera aquella región del

material que no presenta continuidad en términos de estructura y por tanto de propiedades químico-físicas. En este sentido una buena interacción entre la matriz y el refuerzo, es decir en la interfase, es crítica para finalmente alcanzar una mejora de las propiedades mecánicas del material, entre otras cosas porque se necesita que exista una buena transmisión de tensiones de la matriz al refuerzo a través de la interfase para que este actúe como tal.

Una manera de buscar interfases a medida que cumplan con los requerimientos necesarios es conseguir gradientes específicos de propiedades en la región interfacial. Para ello, lo que se plantea es modificar de manera controlada la superficie del refuerzo pues en función de sus características químico-físicas así serán las propiedades de la interfase al inducirse cambios en la matriz cerca del refuerzo mediante mecanismos diversos (adsorción preferencial, interacciones específicas). En el caso que nos ocupa se ha tratado de conseguir un gradiente de propiedades en la interfase del material compuesto modificando la superficie del refuerzo en distintas condiciones experimentales. En particular, se han estudiado distintas condiciones de silanización.

Mediante los estudios que se han expuesto hasta el momento en el capítulo IV se ha podido comprobar cómo un cambio en las propiedades fisicoquímicas de la superficie del refuerzo puede repercutir en las propiedades del material. En el capítulo 4.2 se ha puesto de manifiesto un cambio en la Tg interfacial del material compuesto en función del tipo de recubrimiento utilizado. Del mismo modo, en el capítulo 4.3 se han puesto de manifiesto ciertas diferencias en el mecanismo de absorción de agua del material en función de la modificación superficial del refuerzo. En ambos estudios los resultados obtenidos apuntaban a la existencia de interfases más compactas cuando la silanización se lleva a cabo a valores de pH cercanos a 7.

Estos estudios aportan una información de gran utilidad a la hora de comprender el comportamiento del material a nivel interfacial. Sin embargo, los resultados obtenidos en los capítulos 4.3 y 4.4 no permiten obtener información sobre la influencia del tratamiento superficial al que se han sometido las fibras sobre el comportamiento del material compuesto a escala macroscópica. Por tanto, es evidente la necesidad de evaluar la influencia de las propiedades interfaciales en las prestaciones mecánicas del material. Por este motivo, este capítulo pretende contestar

este punto mediante el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos finales.

Uno de los métodos más empleados para la determinación de las propiedades mecánicas de un material a escala macroscópica es el ensayo de tracción. En este ensayo, se somete al material a una carga dirigida sobre uno de sus ejes y se realiza un seguimiento de la deformación que sufre el material en ese mismo eje. El estudio de los parámetros que se obtienen típicamente de este ensayo, como son la carga máxima que el material es capaz de soportar (resistencia mecánica), el módulo de Young (rigidez), la deformación total que sufre el material (ductilidad) y la energía que es capaz de absorber el material antes de romperse (tenacidad) nos proporcionarán los datos necesarios para poder realizar una comparación a escala macroscópica entre los distintos materiales preparados.

Para realizar los ensayos de tracción se han preparado probetas de todos los materiales sometidos al estudio según el protocolo descrito en el

capítulo III. El tratamiento de los datos obtenidos se ha realizado conforme a la norma ISO 527-1:1993.

El comportamiento mecánico de un material compuesto depende, entre otros factores, de la geometría y la disposición del refuerzo⁷⁴. En materiales compuestos reforzados con fibras la longitud, orientación y distribución de las fibras en la matriz pueden ser dos factores determinantes en las propiedades mecánicas del material. Respecto a la orientación y distribución de las fibras en el material, se ha comprobado que el método empleado para la preparación del material da lugar a una distribución uniforme del refuerzo en la matriz polimérica. Las fibras quedan orientadas aleatoriamente en el plano ortogonal a la dirección de prensado como se puede observar en la imagen de la Figura 4.4.1.

El tamaño final del refuerzo, en concreto la longitud de las fibras en el material compuesto final, debe ser caracterizado. Se ha comprobado que las tensiones de cizalla que se producen en el proceso de mezcla hacen que las fibras se rompan, de manera que la longitud de las fibras en

⁷⁴ P.K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design*, Third Edition (2007), CRC Press, USA.

el material compuesto será menor que la longitud inicial de las mismas, que era de 1 cm en el caso de las fibras de tipo AR y 2 cm para las fibras de tipo E.

4.4.1. Caracterización del tamaño del refuerzo en el material compuesto.

La caracterización del tamaño del refuerzo en el material compuesto se ha realizado por microscopía óptica con software de calibración. Para preparar las muestras se ha empleado el siguiente procedimiento:

Se introduce un gramo de material compuesto en un vaso de precipitados. Se añaden 20 ml de cloroformo. Se agita durante 24 horas para disolver la matriz, obteniéndose una suspensión de fibras de vidrio. Se eliminan 15 ml de disolución, tomando las precauciones adecuadas para mantener las fibras en el vaso de precipitados. Se deja evaporar el disolvente restante, quedando las fibras soportadas sobre un film del polímero matriz que nos servirá como soporte de las muestras.

Con la ayuda de un microscopio óptico con objetivo calibrado tomamos 5 imágenes distintas de cada una de las muestras. La figura 4.4.1 muestra un ejemplo de este tipo de imágenes.



Figura 4.4.1.: Fibras de tipo E silanizadas a pH 3,68 observadas al microscopio (x100)

De cada una de estas imágenes se seleccionan 15 fibras al azar. La selección de las fibras que se van a tomar como muestra se realiza teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Ambos extremos de la fibra son perfectamente visibles y se encuentran enfocados.

- La fibra no es la más larga ni la más corta (inspección visual).

La figura 4.4.2. muestra la distribución de tamaños encontrada en las muestras analizadas.

Como se puede observar existe una dependencia clara entre el tamaño medio y la distribución de tamaños y el tratamiento superficial al que se someten las fibras y del proceso de mezcla. En las muestras THF y CHXCO la matriz empleada fue PSU, realizándose el proceso de mezcla a una temperatura de 295 °C y una velocidad de giro de rotores de 40 r.p.m. En las muestras pH 3.68, pH 5.01, pH 7.08, pH 9.15 y pH 11.15 la matriz empleada fue PMMA y la temperatura de mezcla 220 °C, manteniéndose una velocidad de giro de rotores de 40 r.p.m. Se puede observar claramente que i) el tamaño medio de las fibras es mayor en los materiales compuestos de matriz PSU y ii) la distribución de tamaños es menos homogénea en los materiales compuestos de matriz PSU. Estas variaciones pueden ser debidas a las diferencias en el proceso de mezcla, o bien a las diferencias en el tipo de fibra empleada, ya que en los

materiales de matriz PSU se emplearon fibras de tipo AR mientras que en los materiales de matriz PMMA se emplearon fibras de tipo E. Esta segunda explicación parece la más plausible si tenemos en cuenta que las propiedades de las fibras vidrio AR son distintas a las de las fibras de vidrio E.

Las variaciones en el tamaño y distribución de tamaños de las fibras pueden mostrarse con mayor claridad representando la media y la desviación estándar obtenidas en este análisis (figura 4.4.3).

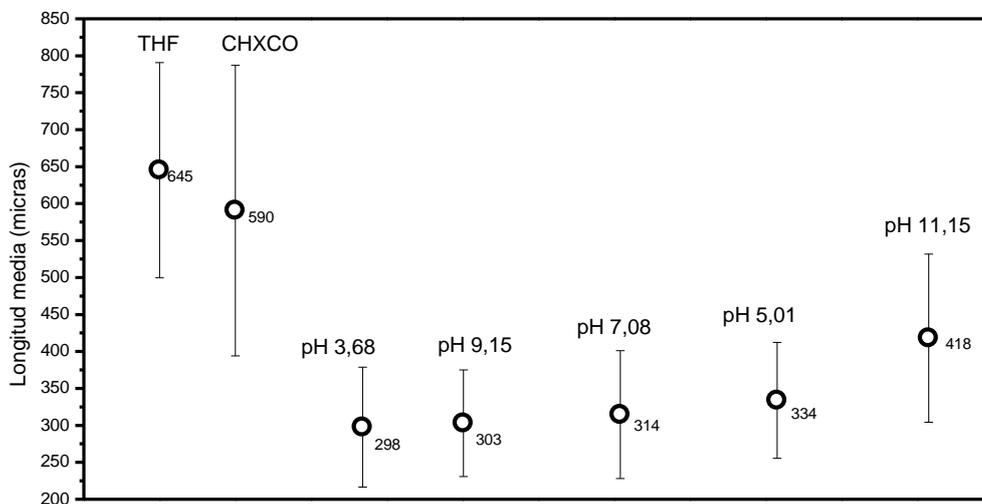


Figura 4.4.3.: Media y desviación estándar de las distribuciones de tamaños encontradas.

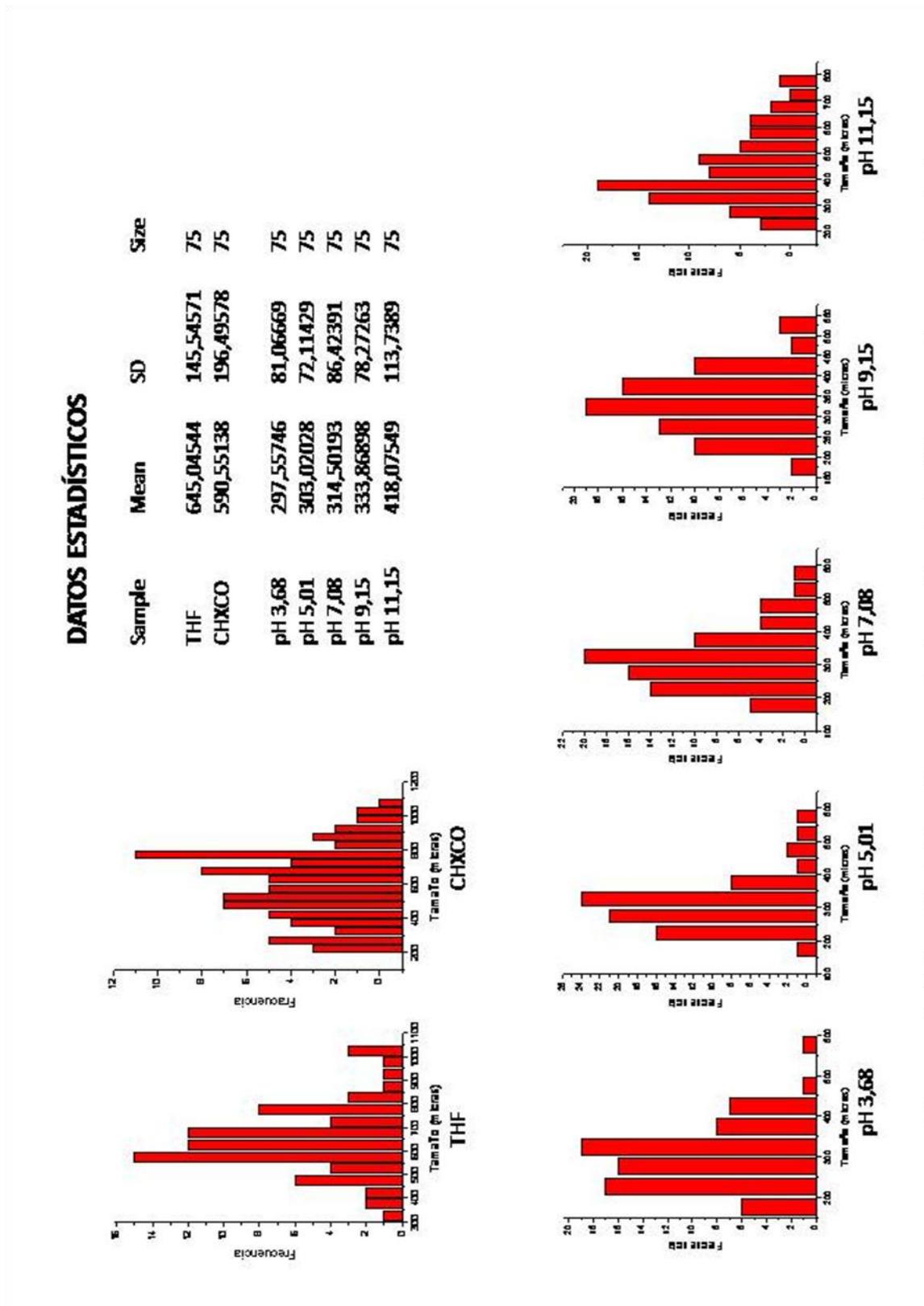


Figura 4.4.2.: Distribuciones de longitud de fibra en los materiales compuestos preparados en función del tipo de tratamiento de la fibra.

Además de lo que ya se ha comentado, se puede observar que, en el caso de las fibras silanizadas a distinto pH la media de tamaños sigue una ligera tendencia ascendente a medida que aumenta el pH de la disolución silanizadora. Este hecho podría estar relacionado con la degradación que se produce en la sílice cuando ésta se encuentra inmersa en un medio ácido⁷⁵. El medio ácido puede dar lugar a la extracción de determinados cationes, Na^+ , Ca^{2+} que pueden dar lugar a modificaciones estructurales del vidrio que induzcan posteriormente a mayor fragilidad del material.

Los resultados obtenidos del estudio de tamaños realizado sobre las fibras que componen el refuerzo en los materiales compuestos preparados deberán ser tenidos en cuenta a la hora de analizar los resultados que se obtengan de los ensayos de tracción. Existe una longitud crítica de la fibra que compone el refuerzo que maximiza la resistencia a tracción del material compuesto. Esta longitud puede calcularse en función del diámetro de la fibra, la resistencia a tracción (σ_f) y de la resistencia de la unión fibra-matriz (τ_c) según la ecuación 4.4.1.

⁷⁵ J. Gonzalez-Benito, J. Baselga, A.J. Aznar, *J. Mater. Process. Technol.*, 93 (1999), 129.

Ecuación 4.4.1.

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{\tau_c}$$

Para conocer la longitud crítica en un material debemos conocer por tanto la resistencia a tracción del material, el diámetro de las fibras y la resistencia de la unión fibra matriz. El primer parámetro puede obtenerse de los ensayos de tracción, mientras que el segundo es un dato suministrado por el fabricante. El valor de la resistencia de la interfase debe ser medido en cada caso por técnicas como el test de tracción sobre una sola fibra^{52, 54}. Éste parámetro varía en función del tipo de matriz y la calidad de la superficie del refuerzo, de manera que es de esperar que la magnitud l_c no sea un valor constante en nuestras muestras, siempre que se demuestre que las interacciones matriz-refuerzo sean de distinta magnitud según el tratamiento superficial del refuerzo.

Para materiales de matriz polimérica y fibra de vidrio se estima que la longitud crítica de las fibras es del orden de 20 a 150 veces el diámetro de la fibra. Conociendo el diámetro de las fibras empleadas en este trabajo (14 μm), podemos estimar que la longitud crítica de nuestras fibras sería de 280 – 2100 μm . La longitud de las fibras empleadas es del orden de

300-400 μm en los materiales de matriz PMMA y en torno a 600 μm en los materiales de matriz PSU. Estos resultados apuntan por tanto, que la longitud de las fibras en los materiales compuestos estudiados se encuentran precisamente en valores cercanos a los de la longitud crítica. Hay que tener en cuenta que, según la ecuación 4.4.1., la longitud crítica es inversamente proporcional a la resistencia de la interfase, por tanto será menor cuanto mayor sea ésta. Cuando la longitud de las fibras es inferior a $l_c/2$ puede considerarse que la geometría del refuerzo corresponde a partículas, es decir, en el caso que nos ocupa las fibras se pueden considerar como partículas en el interior de una matriz polimérica. Por tanto, para los sistemas bajo estudio se podrían realizar estimaciones en las que se considere la aplicación de la regla de las mezclas según las ecuaciones (4.4.4 y 4.4.5).

4.4.2. Estudio de propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción.

El procedimiento seguido para realizar los ensayos de tracción, detallado en el capítulo 3, ha sido elaborado de acuerdo con la norma UNE

53-023-94, equivalente a la norma ISO 527-1:1993 en lo que respecta a fabricación de las probetas, establecimiento de las condiciones de medida y análisis estadístico de los resultados obtenidos.

La fabricación de las probetas debe realizarse de tal manera que se asegure la homogeneidad física de las probetas sometidas al ensayo. Es especialmente importante que los perfiles sean homogéneos y no presenten aristas ni muescas. Las condiciones de medida como la velocidad de aplicación de la carga o el tipo de mordaza empleado deben optimizarse en función de las propiedades físicas y mecánicas del material a analizar. El análisis de los resultados debe basarse en criterios objetivos, de manera que sea posible evitar que repercuta sobre los resultados.

La figura 4.4.4. muestra un ejemplo de las curvas tensión-deformación obtenidas en estos estudios.

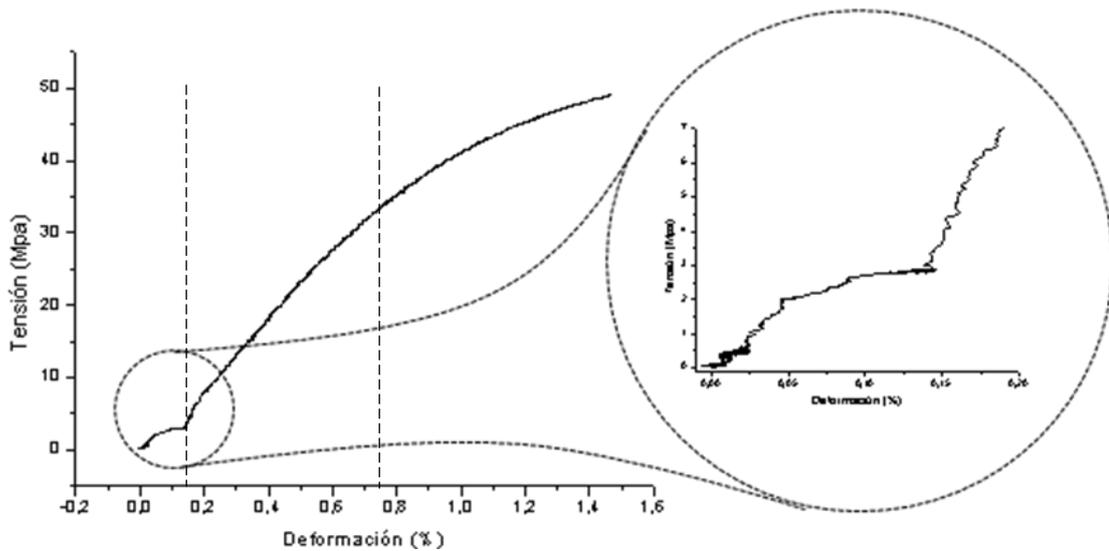


Figura 4.4.4.: Ejemplo de curva tensión-deformación. Muestra pH ACT, probeta número 2.

La curva muestra tres regiones claramente diferenciadas. En la primera región, que abarca desde el inicio del ensayo a valores de deformación entre 0,1% y 0,2% dependiendo aleatoriamente de la probeta ensayada, se observan fluctuaciones en la curva tensión-deformación. Estas fluctuaciones son debidas al amarre de las mordazas. Al inicio del ensayo la probeta no se haya tensionada, de manera que al empezar a aplicar la carga ésta influye en la posición de los marcadores notándose en la deformación observada. Éste comportamiento no depende del material ensayado por lo que no se debe tener en cuenta en el análisis de los resultados.

La segunda región abarca la zona de deformación elástica del material, y se caracteriza por tener un comportamiento aproximadamente lineal. De esta región se puede obtener el valor del módulo de Young del material. Esto puede realizarse calculando la relación entre la diferencia de tensiones a dos deformaciones ε_2 y ε_1 según la ecuación 4.4.2., donde ε_2 y ε_1 toman ciertos valores establecidos por la norma, o bien a través de la pendiente de la recta procedente de un ajuste realizado (por mínimos cuadrados) en el tramo lineal.

Ecuación 4.4.2.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

La tercera región de la curva tensión-deformación abarca desde el final de la zona elástica hasta la rotura de la probeta.

Las curvas de los materiales de matriz PSU presentan, en la mayoría de los casos, un máximo correspondiente a la resistencia a tracción. El esfuerzo a rotura es por norma general menor que la resistencia a tracción, de manera que se puede observar la deformación plástica del

material. Los valores de tensión máxima oscilan entre 65MPa y 75MPa, mientras que la deformación en el punto de rotura es típicamente inferior al 5%.

En las curvas correspondientes a los materiales de matriz PMMA se puede observar un incremento monótono del esfuerzo hasta el punto de rotura. En la mayoría de las muestras analizadas la deformación plástica es mínima. La deformación en el punto de rotura toma valores entre 0,8% y 2,0%, soportando un esfuerzo máximo de aproximadamente unos 70 MPa.

Ambos materiales pueden ser considerados frágiles, ya que la deformación a rotura no supera el 5%.

El ensayo de tracción nos permite obtener información sobre las propiedades mecánicas del material ensayado mediante el análisis de ciertos parámetros que se pueden extraer de la curva tensión-deformación. Estos parámetros, relacionados con el esfuerzo soportado por la probeta, la deformación sufrida por la misma y la relación entre ambos parámetros monitorizados en distintos momentos del ensayo, han

sido definidos en el capítulo 1. Teniendo en cuenta las características de las curvas tensión-deformación que se han obtenido en este estudio, los parámetros elegidos para realizar el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales ensayados y la influencia de las propiedades de la superficie del refuerzo sobre éstas han sido: i) la resistencia a tracción (σ_M , MPa), que coincide con el esfuerzo a rotura; ii) la deformación a rotura (ε_B , %) y iii) el módulo elástico (E, MPa), definidos todos ellos según norma ISO 527-1:1993.

Se han realizado ensayos de tracción sobre los materiales compuestos con matriz PSU y refuerzo fibra de vidrio de tipo E y sobre los materiales compuestos de matriz PMMA y refuerzo fibra de vidrio de tipo E. El análisis de resultados se realizará de manera independiente para cada una de las matrices.

Ensayos de tracción sobre materiales compuestos de matriz PSU

Los resultados obtenidos se representan en la tabla 4.4.1. y en la figura 4.4.5.

Tabla 4.4.1.: Valores de resistencia a tracción, deformación a rotura y módulo elástico para los materiales compuestos de matriz PSU

Muestra	σ_M		ϵ_B		E	
	σ_M , MPa	$\pm sd.$	ϵ_B , %	$\pm sd.$	E, MPa	$\pm sd$
CHXCO	73,2	4,0	3,3	0,4	3,17	0,26
DMSO	69,8	4,1	2,9	0,6	3,07	0,27
HEX	68,1	2,2	3,3	0,6	2,90	0,28
THF	69,2	3,8	3,0	0,4	3,62	0,21
TOL	69,8	5,4	3,5	0,5	3,28	0,40

Los resultados obtenidos no muestran una dependencia de las propiedades mecánicas en función de las modificaciones realizadas sobre la estructura de los recubrimientos polisiloxánicos de las fibras de vidrio. En todos los casos se observan unos valores de resistencia a tracción, deformación a rotura y módulo elástico que difieren de unas muestras a otras tan solo en cantidades que se encuentran dentro del propio error de los valores obtenidos.

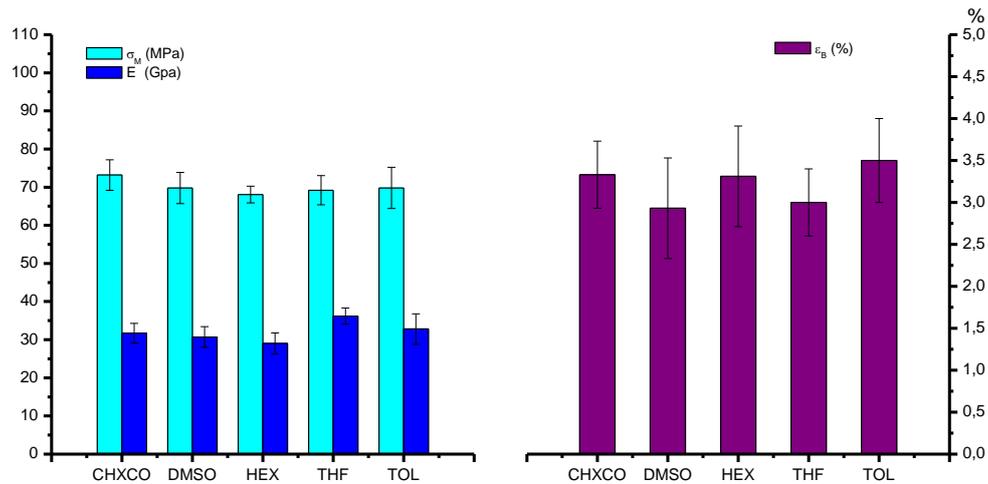


Figura 4.4.5.: Representación de las propiedades mecánicas en materiales compuestos de matriz PSU

El resultado obtenido puede aportar cierta información sobre las interacciones matriz refuerzo en la interfase. En este estudio se han realizado modificaciones físicas de superficie, variando la distribución, apertura de red y/o rigidez del polisiloxano por inmersión de las fibras en disolventes de distintas características fisicoquímicas. Debido a que con estos tratamientos no se consiguen diferencias en la estructura química de los recubrimientos polisiloxánicos, el tipo de interacciones existentes entre estos con la matriz no deberían presentar diferencias. Las únicas diferencias deberían asociarse a distinta capacidad de las cadenas del

polímero matriz para penetrar la red polisiloxánica. En el caso de que estas interacciones fuesen favorables, las interfases generadas deberían estar formadas por una red más o menos interpenetrada dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de la matriz y la estructura más o menos abierta del recubrimiento, influyendo esto a su vez con toda seguridad en las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, los sistemas bajo estudio no muestran dicho efecto, no se observan variaciones apreciables en las propiedades mecánicas. Por tanto, estos resultados sugieren que las interacciones entre la matriz y la superficie del refuerzo son nulas o incluso desfavorables lo que daría lugar a interfases poco cohesionadas donde el grado de interpenetración de cadenas es pequeño independientemente del recubrimiento considerado, es decir, del disolvente empleado para modificar la estructura del recubrimiento polisiloxánico.

Una de las posibilidades para mejorar la adhesión en materiales compuestos con matrices del tipo de la polisulfona y refuerzo fibra de vidrio es modificar químicamente la superficie del refuerzo tras la inclusión del agente de acoplamiento, aprovechando los grupos funcionales que éste presenta. Se ha descrito en la literatura científica la

posibilidad de enlazar químicamente polisulfonas funcionalizadas sobre la superficie del refuerzo. Esta estrategia podría mejorar la adhesión en la interfase y posiblemente las prestaciones de este tipo de materiales compuestos.

Sin embargo, existen otros factores que podrían afectar al resultado obtenido, como son la degradación observada en el proceso de mezcla, debido a que la temperatura de mezcla es superior a la temperatura de degradación de la sonda empleada y cercana a la temperatura de degradación del polisiloxano, o la relación de masas matriz/refuerzo empleada en la preparación de los materiales.

Ensayos de tracción sobre materiales compuestos de matriz PMMA

Los resultados obtenidos de los ensayos de tracción en materiales compuestos de matriz PMMA se representan en la tabla 4.4.2. y en la figura 4.4.6.

Tabla 4.4.2.: Valores de resistencia a tracción, deformación a rotura y módulo elástico para los materiales compuestos de matriz PMMA

Muestra	σ_M		ϵ_B		E	
	σ_M , MPa	$\pm sd.$	ϵ_B , %	$\pm sd.$	E, GPa	$\pm sd$
COM	50,0	6	1,2	0,2	5,56	1,9
CAL	27,7	5	1,2	0,4	3,02	5,0
ACT	46,4	3	1,3	0,2	5,10	2,0
pH = 11.15	38,5	10	0,84	0,2	5,13	9,0
pH = 9.15	60,7	11	1,00	0,2	7,58	7,0
pH = 7.08	66,5	9	1,0	0,3	8,72	1,4
pH = 5.01	32,3	4	0,77	0,1	4,73	4,0
pH = 3.61	40,9	10	0,74	0,2	5,93	1,4

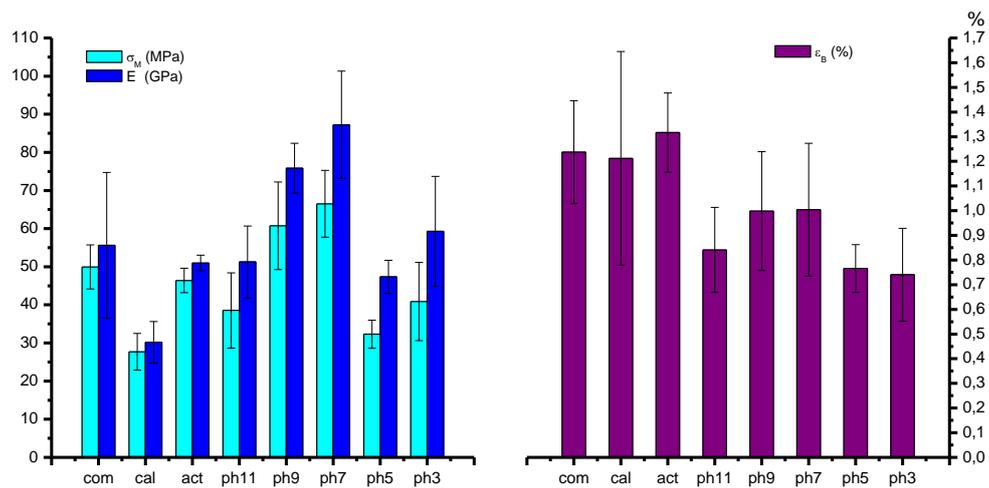


Figura 4.4.6.: Representación de las propiedades mecánicas en materiales compuestos de matriz PMMA

La primera consideración que debe hacerse sobre los datos obtenidos es la asociada a la reproducibilidad de los ensayos. La desviación estándar en los datos de resistencia a tracción y módulo elástico oscilan en torno al 15%, llegando en algunos casos al 25%, mientras que en los datos de deformación a rotura la desviación estándar oscila en torno al 20%. Estos datos nos impiden realizar un análisis que nos aporte resultados con un 100% de confianza sobre el comportamiento mecánico de los materiales ensayados, aunque si es posible observar ciertas tendencias en la variación de los mismos en función de los tratamientos superficiales considerados.

Debido a las modificaciones realizadas sobre la superficie de la fibra previas a la silanización, proponemos tomar el material compuesto constituido con fibras activadas como material de referencia para el posterior estudio de la influencia del proceso de silanización en las propiedades mecánicas del material, ya que las condiciones del refuerzo en este caso son las que más se podrían asemejar a las del refuerzo en los materiales preparados con fibras silanizadas. De este modo podemos observar que, bajo ciertas condiciones de silanización, la resistencia a tracción es mayor en los materiales compuestos reforzados con fibras

silanizadas. En concreto, la resistencia a tracción parece maximizarse cuando el proceso de silanización del refuerzo se realiza a pH aproximadamente 7. Cuando la silanización se lleva a cabo a pH inferior a 7 los resultados de resistencia a tracción y módulo elástico se asemejan a los obtenidos en fibras activadas. Este resultado concuerda con el estudio por AFM realizado en el capítulo 4.1. sobre la topografía superficial de las fibras de vidrio. En dicho estudio se observó que el recubrimiento polisiloxánico depositado sobre la superficie de la fibra cambia cuando la silanización se realiza a pH inferior a 7.

Otro de los factores que podría estar relacionado con los resultados obtenidos del ensayo de tracción es la cantidad de silano depositado. Los resultados obtenidos al respecto, expuestos en el apartado 4.1, indican que la silanización es más efectiva cuando el pH es neutro o ligeramente básico. Los datos obtenidos del ensayo de tracción nos muestran que el material presenta valores más elevados en las propiedades estudiadas a pH neutro. Debido a la elevada desviación estándar de los datos obtenidos en el ensayo de tracción, no es posible hacer una evaluación precisa de los resultados obtenidos con las muestras pH 9.15 y pH 7.01. Sin embargo, parece observarse un ligero aumento del módulo de elasticidad y la

resistencia a tracción a pH 7.08. que se muestra con más nitidez en el módulo de elasticidad. Otro aspecto a destacar es que los valores de los parámetros obtenidos por ensayo de tracción sobre los materiales fabricados con fibras comerciales, que mostraban una cantidad de silano mucho mayor que cualquiera de las silanizadas en el laboratorio, son del mismo orden, y en algunos casos menores, que los obtenidos con los materiales fabricados con fibras silanizadas en el laboratorio. Este hecho pone de manifiesto que las propiedades mecánicas del material no dependen tanto de la cantidad de agente de acoplamiento sobre la superficie del refuerzo como de la naturaleza de éste.

Además, si comparamos estos resultados con los obtenidos en los materiales de matriz PSU, podemos observar que mientras que en el caso de los materiales de matriz polisulfona las propiedades mecánicas del material compuesto apenas varían respecto a las propiedades mecánicas de la matriz, según los datos suministrados por el fabricante (anexo I), en el caso de los materiales de matriz PMMA las diferencias en propiedades mecánicas son apreciables, particularmente si ponemos nuestra atención en el módulo elástico. Este hecho puede sugerir que, como se ha planteado en diferentes ocasiones en este manuscrito a la vista de los

resultados obtenidos, algunos de los recubrimientos empleados en la fabricación de las muestras de matriz PMMA sean apropiados para interactuar con las cadenas del polímero matriz, dando lugar a interfases más compactas.

En el estudio de las propiedades mecánicas de un material compuesto se puede estimar el valor del módulo elástico a partir de la regla de las mezclas, mediante la cual se predice que el valor del módulo elástico del material compuesto estará comprendido entre un valor máximo y un valor mínimo que pueden calcularse mediante las ecuaciones 4.4.3. y 4.4.4. respectivamente. Esta regla es aplicable a refuerzos con geometría de partícula.

Ecuación 4.4.3.

$$E_{cmax} = E_m V_m + E_p V_p$$

Ecuación 4.4.4.

$$E_{cmin} = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m}$$

Para materiales reforzados con fibra discontinua orientada al azar existe una expresión similar a la regla de las mezclas (ecuación 4.4.5.)

Ecuación 4.4.5.

$$E_{cf} = E_m V_m + K \cdot E_f V_f$$

El parámetro K, que modifica la contribución del refuerzo al módulo elástico del material, depende de V_f y de la relación V_f/V_m y toma valores típicamente entre 0.1 y 0.6. De este modo los valores estimados de módulo de Young a partir del modelo de fibras cortas orientadas al azar serían menores que los estimados mediante el modelo de partículas. En la figura 4.4.7. se muestra el resultado de la simulación realizada teniendo en cuenta las expresiones 4.4.3 y 4.4.4. para predecir los valores máximo y mínimo que puede tomar el módulo elástico de un material conociendo los módulos del polímero matriz y el refuerzo, según el modelo de partículas.

La figura 4.4.8. muestra las curvas teóricas que predicen los valores máximo y mínimo según el modelo de partículas (línea sólida). La línea punteada representa la predicción para el módulo máximo según el modelo de fibras cortas, tomando la constante K el valor mínimo posible. Para ello se ha empleado el valor de módulo elástico de la matriz suministrado por el fabricante, que es de 2,5 GPa para la PSU y 2 GPa para

el PMMA. En esta figura se han representado, además, los valores de módulo elástico que se han obtenido en este estudio.

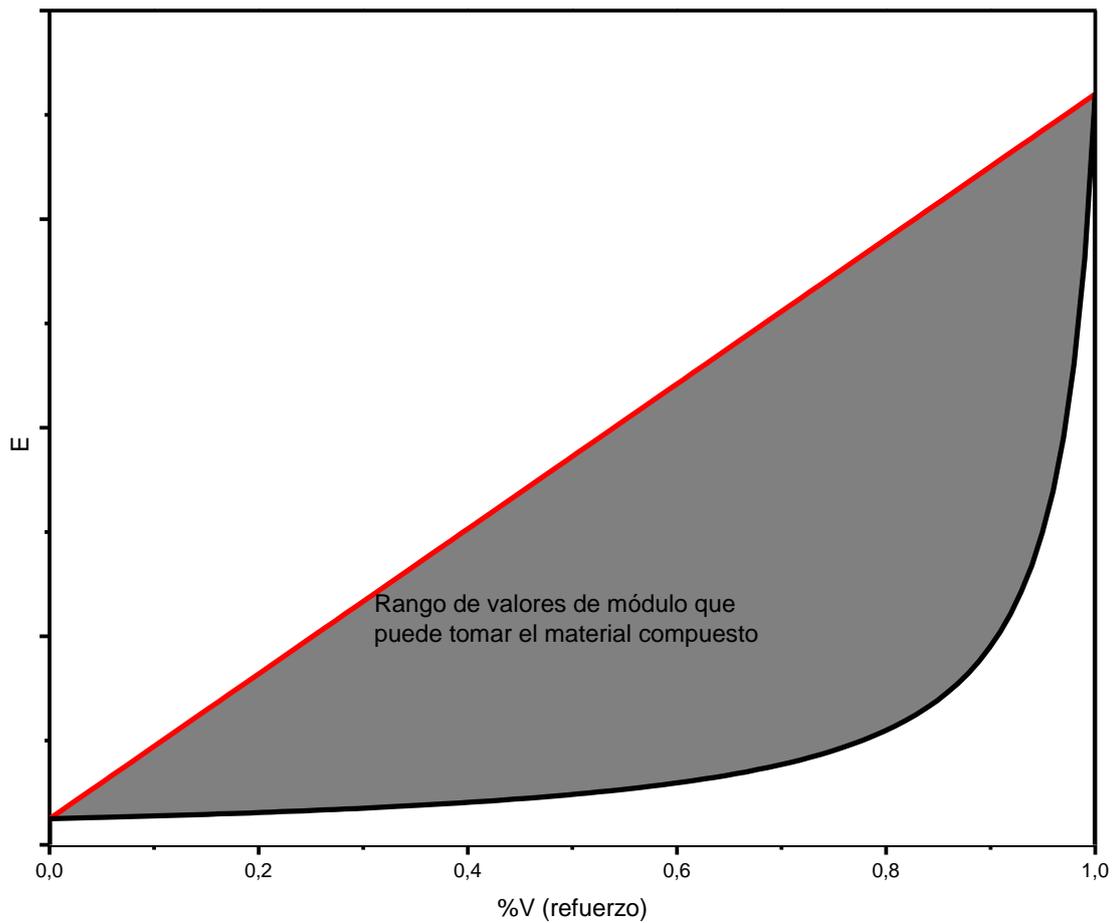


Figura 4.4.7.: Predicción del módulo de Young en materiales compuestos según el modelo de partículas.

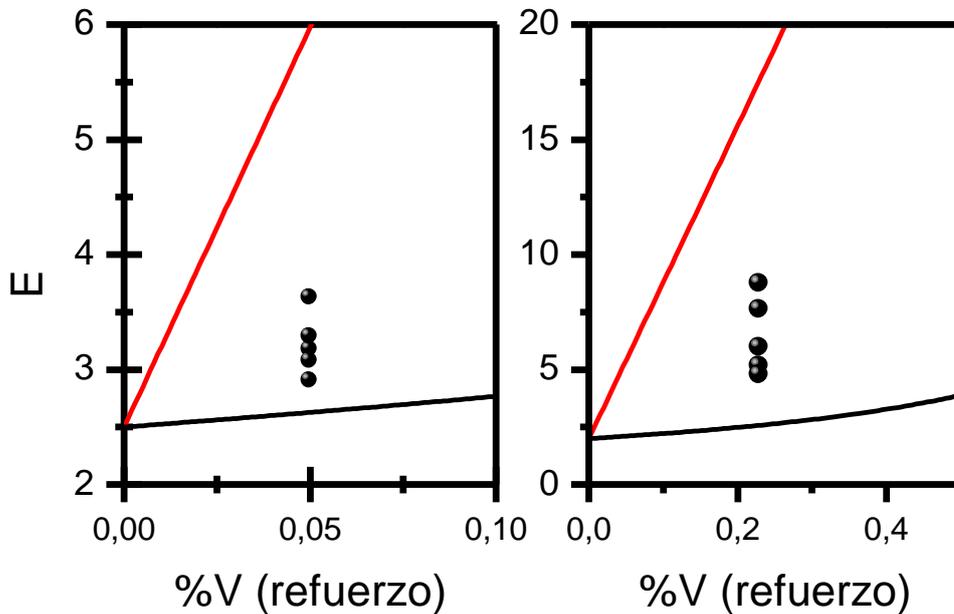


Figura 4.4.8.: Representación de los modelos teóricos según la regla de las mezclas para materiales compuestos de matrices PSU (izquierda) y PMMA (derecha) reforzados con partículas de sílice.

Ambos modelos son capaces de predecir los resultados de nuestro estudio, tanto para las muestras de matriz PSU como las de matriz PMMA y esto es razonable si tenemos en cuenta que el promedio obtenido para la longitud de las fibras en los sistemas estudiados precisamente se encuentran dentro de los límites establecidos para el valor de longitud de fibra crítico.

4.4.3. Estudio fractográfico

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tracción realizados sobre los materiales compuestos preparados en este trabajo pueden ser completados mediante el estudio de la superficie de fractura. Mediante un estudio fractográfico podemos obtener información sobre i) el tipo de fractura que se ha producido, ii) el tipo de fallo que ha provocado la fractura y iii) la calidad de la adhesión en la interfase. De esta manera se debería poder establecer de manera más fidedigna una correlación entre el tipo de superficie generada en las fibras de vidrio y las propiedades mecánicas obtenidas en el material final.

En la figura 4.4.9. se muestran las imágenes obtenidas por SEM de las superficies de fractura de los materiales compuestos de matriz PSU.

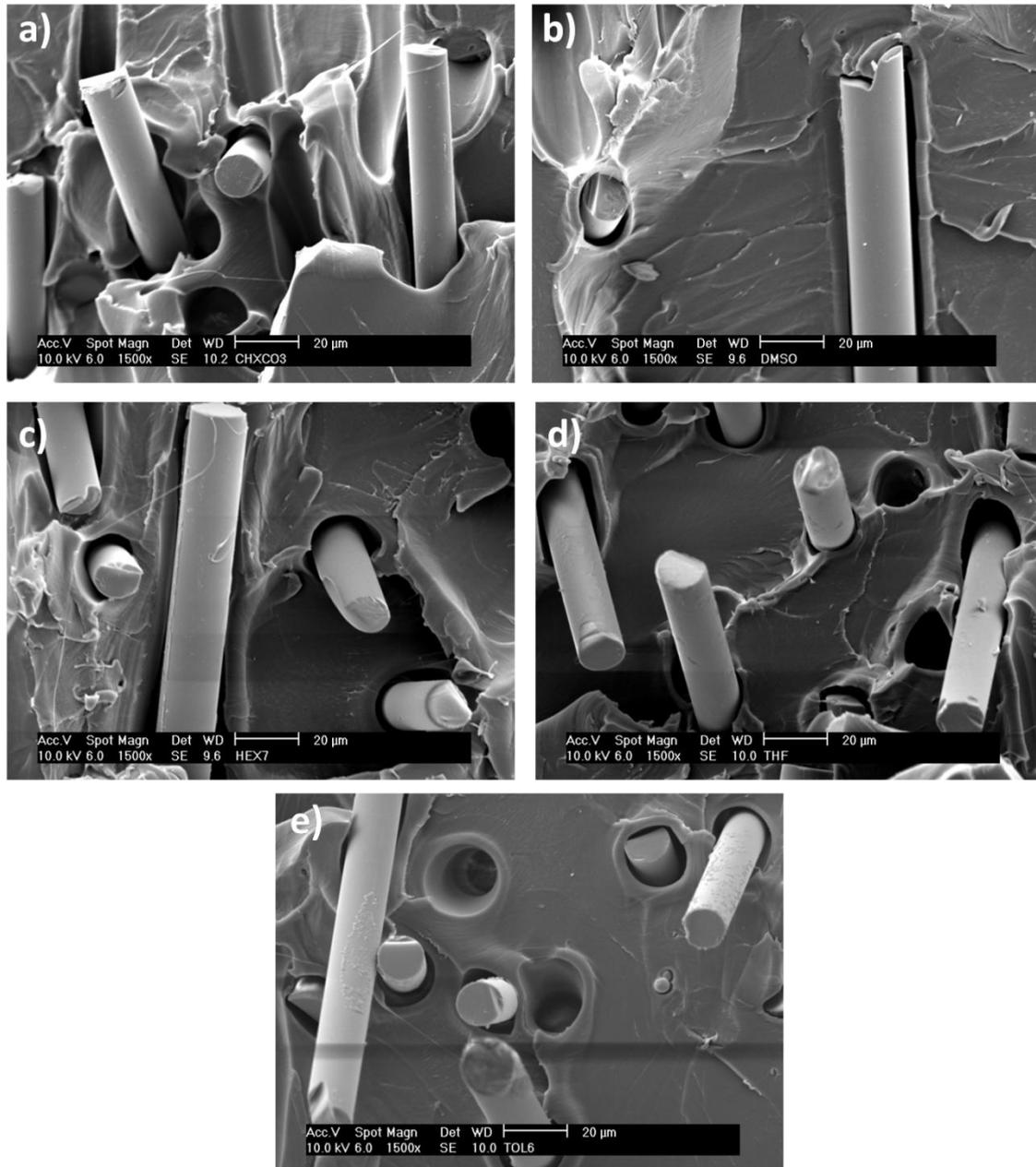


Figura 4.4.9.: Imágenes obtenidas por SEM (1500x) de las superficies de fractura de las muestras a) CHXCO, b) DMSO, c) HEX, d) THF y e) TOL.

El perfil observado en la superficie de la matriz confirma, como se podía prever por las características del material, que la fractura es frágil.

No obstante, la característica principal que puede apreciarse en estas imágenes son unos anillos oscuros entorno a las fibras de vidrio⁷⁶. Esta topografía se debe, según ha sido descrito en la bibliografía, a la deformación plástica localizada que se produce en la matriz en torno a las fibras tras la rotura⁷⁷. Además, las imágenes muestran que la superficie de las fibras es lisa, sin presentar imperfecciones ni restos de matriz adherida. Ambos factores indican que las interacciones matriz-refuerzo no son suficientemente efectivas y por tanto la fractura se produce debido a un fallo de de tipo adhesivo.

Estas imágenes pueden ayudar a comprender el comportamiento mecánico de este tipo de materiales, justificando la ausencia de variaciones en las propiedades mecánicas en función de la topografía del recubrimiento empleado. Parece confirmarse por tanto las interacciones entre la matriz PSU y la superficie de las fibras de vidrio AR silanizadas son nulas o incluso desfavorables lo que daría lugar a interfases poco cohesionadas donde el grado de interpenetración de cadenas es pequeño independientemente del recubrimiento considerado, es decir, del

⁷⁶ G. Ozkoc, E. Bayramli, *Polymer*, 45 (2004), 8957.

⁷⁷ Y.S. Fu, B. Lauke, *Compos. Sci. Technol.*, 56 (1996), 1179.

disolvente empleado para modificar la estructura del recubrimiento polisiloxánico.

La figura 4.4.10. muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas del mismo modo para las muestras de matriz PMMA reforzadas con fibras de vidrio silanizadas en distintas condiciones de pH.

En este caso las fotografías revelan la presencia de matriz sobre las fibras que han quedado claramente adheridas tras la rotura, como puede apreciarse por la topografía rugosa de estas. Este resultado es la evidencia clara de que en estos sistemas formados por fibras de vidrio E silanizadas en distintas condiciones de pH y una matriz de PMMA el fallo tras el ensayo de tracción es de tipo cohesivo en la matriz debido a la buena adhesión existente entre el refuerzo y el polímero matriz. Además, no se observa separación ni deformación de la matriz en torno a las fibras como ocurría en los materiales de matriz PSU. Por otro lado, la topografía observada en la superficie de fractura de la matriz, que indica de igual manera que en el caso anterior una fractura de tipo frágil, puede ser observada también, en algunos casos, sobre la superficie de las fibras.

Además, se pueden apreciar ligeras diferencias en función del pH del medio de silanización.

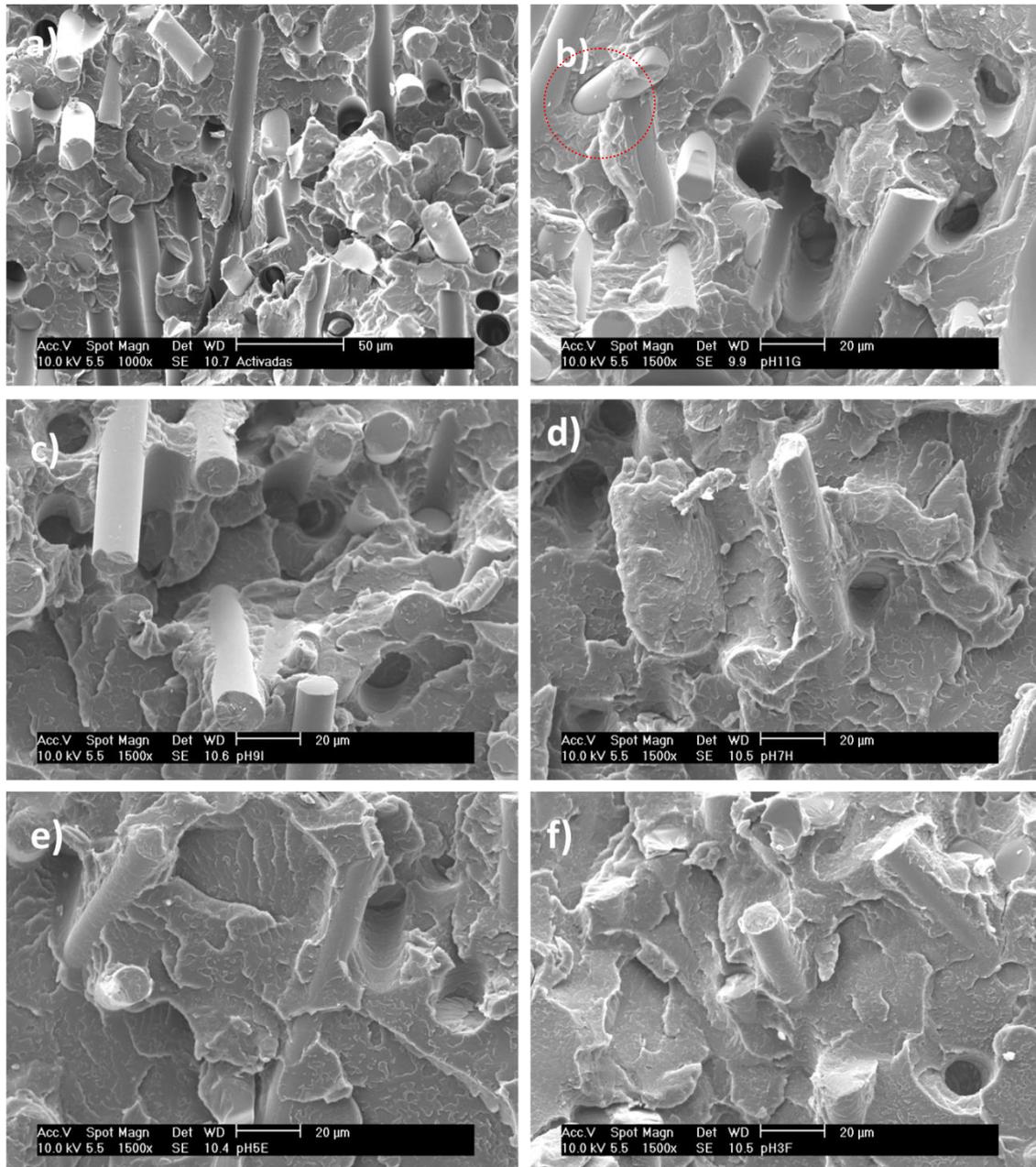


Figura 4.4.10.: Imágenes obtenidas por SEM (1500x) de las superficies de fractura de las muestras a) ACT, b) pH 11.15, c) pH 9.15, d) pH 7.08, e) pH 5.01 y f) pH 3.68

En efecto, la muestra pH 7.08 presenta más residuo de la matriz sobre la superficie de las fibras que el resto de las muestras. La muestra 9.15 presenta un aspecto intermedio en este aspecto entre la muestra pH 7.08 y la muestra pH 11.15, donde se aprecia de manera más definida el borde entre la fibra y la matriz, e incluso en algunos casos (círculo rojo punteado) un pequeño borde oscuro entorno a la fibra. Estos resultados parecen estar de acuerdo con los valores de las propiedades mecánicas obtenidos. Parece claro por tanto que una mejor adhesión refuerzo-matriz implica mayores valores de propiedades mecánicas.

Los resultados del estudio fractográfico realizado son coherentes con las propiedades mecánicas observadas en los materiales sometidos al estudio. En primer lugar, podemos explicar los valores de módulo elástico obtenidos en las muestras de matriz PSU, donde se encontraron unos valores relativamente bajos comparados con las muestras de matriz PMMA y con los valores de módulo elástico suministrados por el fabricante. Comparando las imágenes mostradas en las figuras 4.4.9. y 4.4.10. podemos deducir que en los materiales de matriz PSU la interfase no es lo suficientemente resistente, de manera que el fallo mecánico se produce entre el refuerzo y la matriz (fallo adhesivo). Este

comportamiento hace que la transferencia de propiedades del refuerzo a la matriz no sea demasiado efectiva, de manera que el material compuesto presenta unas propiedades similares a la matriz.

Sin embargo, en los materiales en los que se ha conseguido generar una interfase lo suficientemente compacta para soportar la transferencia de esfuerzos de la matriz al refuerzo en el ensayo de tracción, el fallo mecánico se produce en el seno de la matriz (fallo cohesivo), observándose que las propiedades mecánicas del material compuesto difieren sensiblemente de las de la matriz.

Estos resultados sugieren que sería posible de modificar el comportamiento del material en lo que respecta a sus propiedades mecánicas simplemente modificando las propiedades de la superficie del refuerzo. Modificando el pH del medio de silanización se ha conseguido variar las propiedades de la superficie del refuerzo de manera que la interfase generada presente las propiedades convenientes en cada caso dentro de los límites marcados por las propiedades de la matriz y el

refuerzo, obteniéndose materiales que muestran mayor rigidez o mayor plasticidad en función del tipo de recubrimiento del refuerzo.

4.5. Referencias

1. N. Suzuki, H. Ishida, *Macromol. Symp.*, 19 (1996), 108.
2. E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 1982 Plenum Press, New York.
3. H. Hamada, N. Ikuta, N. Nishida, Z. Maekawa, *Composites*, 25 (1994), 512.
4. A.T. Dibenedetto, P.J. Lex, *Polym. Engi. Sci.*, 29 (1989), 543.
5. D. Wang and F.R. Jones, *Sur. Inter. Anal.*, 20/5 (1993), 457.
6. D. Wang, F.R. Jones, P. Denison, *J. Mater. Sci.*, 27/1 (1992), 36.
7. H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Colloid Inter. Sci.*, 64/3 (1978), 555.
8. C. Chian, H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Colloid inter. Sci.*, 74/2 (1980), 396.
9. J. González-Benito, J. Baselga, A.J. Aznar, *J. Mater. Pocess. Tech.*, 92-93 (1999), 129.
10. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, *J. Appl. Polymer Sci.*, 62/2 (1996), 375.
11. D. Olmos, J. González-Benito, *Eur. Polym. J.*, 43 (2007), 1487.
12. D. Olmos, R. López-Morón, J. González-Benito, *Compos. Sci. Tech.*, 66 (2006), 2758.
13. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, M.R. Vigil, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga, *J. Fluoresc.*, 9/1 (1999), 51.
14. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *J. Lumin.*, 72-74 (1997), 451.
15. D. Olmos, J. González-Benito, *Polym. Test.* 24 (2005), 275.
16. D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *J. Materials Process. Tech.* 143-144 (2003), 82.
17. J. González-Benito, D. Olmos, P.G. Sánchez, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Materials Process. Tech.*, 143/144 (2003), 153.
18. J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Lima, F. Bahía, A.L. Maçanita, J. Baselga, *J. Fluorescence*, 10, (2000), 141.
19. K.D. Branham, G.S. Shafer, C.E. Hoyle, C.L. McCormik, *Macromolecules*, 28 (1995), 6175.

20. J. González Benito, *Modificación superficial de fibras de vidrio. Microestructura, propiedades y degradación*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, (1999).
21. E.T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, *J. Colloid Interf. Sci.*, 147/1 (1991), 103.
22. A. El Achari, A. Ghenain, C. Caze, V. Wolf, E. Carlier, *Textile Res. J.*, 66/8 (1996), 483.
23. B. Chabert, J. Chauchard, M. Escoubes, P. Jeanne, T.M. Lam, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1 (1986), 11.
24. W.D. Basom, *Macromolecules*, 5 (1972), 792.
25. Tishchenko GA, Brus J, Dybal J, Pekarek M, Sedlakova Z, Bleha M, Bastl Z, *Langmuir*, 22/8 (2003), 3633.
26. L. Tang, H. You, J. Wu, K. Yu, X. Tang, *Colloid. Surface. A*, 275 (2006), 177.
27. B.V. Zhmud, J. Sonnefeld, *J. Non-Cryst. Solids*, 195 (1996), 16.
28. M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, 59 (2003), 1173.
29. S. Naviroj, S.R. Culler, J.L. Koenig, H. Ishida, *J. Colloid Interf. Sci.*, 97/2 (1984), 308.
30. E. Pretsch, T. Clero, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alambra 1980 (1ª edición).
31. J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Baselga, *J. Materials Process. Tech.* 92-93 (1999), 129.
32. S.R. Culler, H. Ishida, J.L. Koenig, *Polym. Compos.*, 7/4 (1986), 231.
33. L. Tang, H. You, J. Wu, K. Yu, X. Tang, *Colloid. Surface. A*, 275 (2006), 177.
34. J. Kollar, P. Hrdlovic, S. Chmela, M. Sarakha, G. Guyot, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 171/1 (2005), 27.
35. P.R. Crippa, J.A. Fornes, A.S. Ito, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, 35 (2004), 137.
36. M. Basu Roy, S. Ghosh, P. Bandyopadhyay, P.K. Bharadwaj, *J. Lumin.*, 92 (2001), 115.
37. C. Gao, H. Quian, S. Wang, D. Yan, W. Chen, G. Yu, *Polymer*, 44 (2003), 1547.
38. J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Lima, F. Bahía, A.L. Maçanita, J. Baselga., *J. Fluorescence*, 10 (2000), 141.

39. J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo y J. Baselga, *J. Luminiscence* 72-74 (1997), 451.
40. S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito, *Polymer Testing.*, 24 (2005), 301.
41. L. Gao, Y. Fang, F. Lü, M. Cao, L. Ding, *App. Surf. Sci.*, 252 (2006), 3884.
42. G.A. Holmes, E. Feresenbet, D. Raghavan, *Compos. Interface.*, 10/6 (2003), 515.
43. Roy, Chakraborty, Moulik, *J. Colloid Inter.. Sci.*, 294 (2006), 248.
44. K. Mai, E. Mäder, M. Mühle, *Composites: Part A*, 29 (1998), 1111.
45. A.E.E. Norström, H.M. Fagerholm, J. Rosenholm, *J. Adhesión Sci. Technol.*, 15/6 (2001), 665.
46. S. Gao, E. Mäder, *Composites: Part A*, 33 (2002), 559.
47. MultiMode™ SPM Instruction Manual (versión 4.31ce), 1996 Digital Instruments Veeco Metrology Group
48. A. Golub, A. Zubenko, B. V. Zhmud, *J. Colloid Surface Sci.*, 179/2 (1996), 482.
49. S.A. Torrry, A. Campbell, A.V. Cunliffe, D.A. Tod, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 26/1-2 (2006), 40.
50. G.E. Kozerski, R.H. Gallavan, M.J. Ziemelis, *Anal. Chim. Acta.*, 489/1 (2003), 103.
51. A.T. DiBenedetto, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 302/1 (2001), 74.
52. E. Mäder, S. Gao, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 15/9 (2001), 1015.
53. S. Mallarino, J.F. Chailan, J.L. Vernet, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 44/1 (2006), 205.
54. S. Zhandarov, E. Mäder, *Compos. Sci. Technol.*, 65 (2005), 149.
55. S.G. Turrión, D. Olmos, N. Ekizoglou, J. González-Benito, *Polymer*, 46 (2005), 4023.
56. Connie B. Roth, Katie L. McNerny, Wolter F. Jager, John M. Torkelson, *Macromolecules* 40/7 (2007), 2568.
57. R. Albalá, D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *J. Colloid Interf. Sci.*, 277/1 (2004), 71.
58. E.P. Plueddemann, in: K.L. Mittal (Ed.), *Silanes and Other Coupling Agents*, VSP, The Netherlands, 1992, pp. 3-19.
59. P. Musto, L. Mascia, G. Ragosa, G. Scarzini, P. Villano, *Polymer*, 41/2 (2000), 565.
60. W. Camacho, M. Hedenqvist, S. Karlsson, *Polym. Int.*, 51/12 (2002), 1366.

61. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2^a ed. Oxford: Oxford Science Publications.
62. J.L. Thomason, *Composites*, 26/7 (1995), 467.
63. B.D. Harper, G.H.E. Staab, R.S. Chen, *J. Compos. Mater.*, 21/3 (1987), 280.
64. M.L. Costa, M.C. Rezende, S.F.M. de Almeida, *Polym-Plast. Technol.*, 45/10 (2006), 1109.
65. W.P. Liu, S.V. Hoa, M. Pugh, *Compos. Sci. Technol.*, 68/9 (2008), 2066.
66. J. González-Benito, *Leading-Edge Composite Material Research*, Nova Publisher (2008), New York.
67. P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry (1997).
68. J.R. Lackowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 1999 Kluwer Academic/Plenum Press, New York.
69. K.E. Miller, R.H. Krueger, J.M. Torkelson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 33/17 (1995), 2343.
70. P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80/1 (2001), 71.
71. S. Cotugno, G. Mensitieri, P. Musto, L. Sanguigno, *Macromolecules*, 38/3 (2005), 801.
72. J. Shen, C.C. Chen, J.A. Sauer, *Polymer*, 26/4 (1985), 511.
73. J.P. Goodelle, R.A. Pearson, M.M. Santote, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86/10 (2002), 2463.
74. P.K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design*, Third Edition (2007), CRC Press, USA.
75. J. Gonzalez-Benito, J. Baselga, A.J. Aznar, *J. Mater. Process. Technol.*, 93 (1999), 129.
76. G. Ozkoc, E. Bayramli, *Polymer*, 45 (2004), 8957.
77. Y.S. Fu, B. Lauke, *Compos. Sci. Technol.*, 56 (1996), 1179.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En el presente trabajo hemos conseguido preparar distintos materiales compuestos que difieren entre sí en las propiedades interfaciales, dando lugar comportamientos distintos frente a los diferentes ensayos que se han realizado a lo largo de este trabajo. Para conseguirlo, se han diseñado dos procesos de modificación controlada de las propiedades de la superficie del refuerzo: i) inmersión de las fibras de vidrio en distintos disolventes una vez estas han sido silanizadas, y ii) modificación del pH del medio de silanización.

Con objeto de ser capaces de comprender en la medida de lo posible a qué es debido el comportamiento de los distintos materiales frente a los distintos ensayos que en este trabajo se proponen, se realizó una caracterización superficial de los refuerzos. En esta caracterización se llegaron a las siguientes conclusiones:

- i) El agente de acoplamiento silano forma en todos los casos una capa heterogénea sobre la superficie del refuerzo.

- ii) La capa formada por el agente de acoplamiento es susceptible de sufrir cambios en su estructura en función del medio en el que se encuentre, interaccionando otras especies químicas que accedan a su entorno.

- iii) El pH del medio en el que se produce la condensación del agente de acoplamiento sobre la superficie de la fibra es determinante en las características finales de la capa de agente de acoplamiento.

Una vez realizada la caracterización de las superficies de los refuerzos se prepararon los materiales compuestos correspondientes y se sometieron a distintos estudios, elegidos con el fin de obtener la máxima información posible acerca de las propiedades de las interfases generadas en la formación del material compuesto. Estos estudios nos han permitido obtener conclusiones relevantes tras interpretar las variaciones observadas en la emisión fluorescente de una sonda anclada en la interfase. En todos los casos hemos sido capaces de correlacionar la información obtenida por fluorescencia con la obtenida por otras técnicas

instrumentales, como el D.S.C. o el ensayo de tracción, conociendo las características de la superficie del refuerzo empleado en cada caso. De ese modo, a lo largo de los estudios realizados, que se han descrito con más detalle en el capítulo 4, hemos llegado a las siguientes conclusiones:

- i) La heterogeneidad de la superficie del refuerzo da lugar a distintas regiones dentro de una misma muestra, en las cuales las interacciones matriz/refuerzo se producen en mayor o menor medida. Debido a esto, el material muestra hasta tres temperaturas de transición vítrea distintas en la interfase, lo que se ha asociado a diferencias en el grado de interpenetración de cadenas de la matriz en la estructura de la superficie del refuerzo.

- ii) Se ha propuesto un mecanismo de absorción en tres pasos, según el cual las moléculas de agua difunden primero a través de la matriz hasta acceder a la interfase, después difunden a través de la propia interfase y finalmente se produce un reordenamiento de ésta debido al efecto plastificante del agua.

- iii) La reordenación de la interfase debida a la presencia de agua se produce en mayor medida cuanto más interpenetración de cadenas de la matriz en la red polisiloxánica presente la muestra.

- iv) Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos preparados resultaron ser dependientes de la estructura de la superficie del recubrimiento empleado.

- v) Las muestras con mayor interpenetración de cadenas de matriz en la red polisiloxánica presentan módulos de elasticidad más elevados, poniendo de manifiesto un aumento de la rigidez del sistema.

- vi) Las propiedades de la superficie del refuerzo son determinantes a la hora de generar la interfase, hasta tal punto que una mala elección en el método de preparación de dichas

superficies puede provocar que el material muestre fallos de adhesión en su comportamiento mecánico.

Para finalizar, debemos intentar hacer una reflexión general sobre el tema de estudio, prestando atención al conjunto de los resultados obtenidos. El objetivo principal planteado en este trabajo fue el de evaluar la posibilidad de obtener materiales con propiedades elegidas. Esto posibilitaría que, partiendo de una material con unas propiedades dadas, podamos obtener variantes del mismo material que presenten, por ejemplo, distintas características de rigidez o plasticidad. En general, como se ha visto en este trabajo, esto sería posible modificando de manera controlada la superficie del recubrimiento, lo que daría lugar a diferencias en la interacción matriz/refuerzo y por tanto en los procesos de transferencia de la matriz al refuerzo. Sin embargo, los grandes esfuerzos realizados en este trabajo no son suficientes para ofrecer al cliente la amplia gama de propiedades que necesita, de manera que sería necesario evaluar la influencia de otros factores que pudiesen afectar a la estructura de la superficie del refuerzo, como podrían ser el tiempo de silanización o la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso. Si se pudiesen obtener datos similares a los obtenidos en este estudio para otras variables como las que se acaban de nombrar, estaríamos en condiciones de obtener de

manera controlada un material con propiedades selectas variando a priori una serie de condiciones experimentales en el método de preparación del material compuesto.

En un último esfuerzo por comprender los fenómenos que determinan el comportamiento de los materiales compuestos a nivel interfacial, y alejándome notablemente de los razonamientos científicos que nos han llevado a obtener las conclusiones que se han descrito, creo oportuno realizar la siguiente reflexión final:

“La interfase es el colorido arco iris que une el mundo de los materiales compuestos con el universo de sus propiedades”.

ANEXOS

ANEXO I:

Especificaciones técnicas de los polímeros empleados como matriz.

	Test method		Units	PSU	PMMA
	PSU	PMMA			
General					
Density	ISO 1183	ISO 1183	g/cm ³	1.24	1.19
Water absorption	-	ISO 62			
Shrinkage	LATI	ASMT D955	%	0.70	0.2-0.6
Melt Flow index	-	ISO 1133	%g/10 mm	-	2.8
Mechanical Properties					
Tensile strength at yield	ISO 527	ISO 527	Mpa	70	70
Elongation at break	ISO 527	ISO 527	%	75	6
Flexural strength at yield	ISO 178	ISO 178	Mpa	103	103
Flexural modulus	ISO 178	ISO 178	Mpa	2600	3300
Rockwell Hardness	-	ASTM D785	-	-	M-97
Unnotched Charpy	-	ISO 179-2D	KJ/m ²	-	11
Notched Charpy	-	ISO 179-2C	KJ/m ²	-	2
Notched Izod	ASTM D256	ISO 180/1A	J/m – KJ/m ²	75	1.8
Electrical Properties					
Dielectric strength	ASTM D149	-	Kv/mm	17	-
Comparative tracking index	IEC 112	-	V	150	-
Thermal Properties					
HDT at 1.82 MPa	ISO 75	ISO 75-2	°C	170	100
Continuous use temperature	UL746B	-	°C	150	-
Vicat softening temperature	-	ISO 306	°C	-	108
Coefficient of linear expansion	-	ASTM D696	10 ⁻⁶ K	-	65
Optical Properties					
Refractive index B	-	ISO R489		-	1.49
Light Transmittance	-	ASTM D1003	%	-	92
Haze	-	ASTM D1003	%	-	0.5
Flammability					
Rating @ 1.5 mm thickness	UL-94			V-1	HB

ANEXO II

Resumen de muestras preparadas y nomenclatura de las mismas

MUESTRA	FIBRAS	MATRIZ	DISOLVENTE	pH	TRATAMIENTO
dCom	AR	-	-	-	Sin tratamiento
dCal	AR	-	-	-	C
dAct	AR	-	-	-	C/A
dAcN	AR	-	Acetonitrilo	-	C/A/S+dv
dBuOH	AR	-	1-Butanol	-	C/A/S+dv
dChxCO	AR	PSU	Ciclohexanona	-	C/A/S+dv
dDMF	AR	-	N,N-Dimetilformamida	-	C/A/S+dv
dDMSO	AR	PSU	Dimetilsulfóxido	-	C/A/S+dv
dHex	AR	PSU	Hexano	-	C/A/S+dv
dTHF	AR	PSU	Tetrahidrofurano	-	C/A/S+dv
dTol	AR	PSU	Tolueno	-	C/A/S+dv
<hr/>					
pH Com	E	PMMA	-	-	Sin tratamiento
pH Cal	E	PMMA	-	-	C
pH Act	E	PMMA	-	-	C/A
pH 3.68	E	PMMA	-	3.68	C/A/S _{pH}
pH 5.01	E	PMMA	-	5.01	C/A/S _{pH}
pH 7.01	E	PMMA	-	7.08	C/A/S _{pH}
pH 9.15	E	PMMA	-	9.15	C/A/S _{pH}
pH 11.15	E	PMMA	-	11.15	C/A/S _{pH}

Tratamiento de las fibras

C: Calcinadas (500 °C, 1 hora).

C/A: Calcinadas y activadas (HCl 10% v/v, temperatura ambiente, 1 hora).

C/A/S+dv: Calcinadas, activadas y silanizadas. Sumergidas en disolvente (temperatura ambiente, 24 horas).

C/A/S_{pH}: Calcinadas, activadas y silanizadas en distintas condiciones de pH.

ANEXO III

Cálculo de la constante de basicidad del APTES.

AIII.1. INTRODUCCIÓN:

Se propone el siguiente modelo teórico para el cálculo de la constante de basicidad:

Según el equilibrio ácido-base de una amina primaria genérica (R-NH₂), las concentraciones en el equilibrio pueden calcularse, en función de la constante de equilibrio, de la siguiente forma:

	R-NH ₂	→	R-NH ₃ ⁺	OH ⁻
Inicialmente	C _i		0	0
En el equilibrio	C _i (1-b)		C _i ·b	C _i ·b

Ecuación AIII.1

$$K_b = \frac{(C_i \cdot b)^2}{C_i(1-b)}$$

donde C_i es la concentración inicial de base, K_b la constante de basicidad y b el grado de disociación. Suponiendo un grado de protonación despreciable frente a 1, podemos expresar la ecuación de la siguiente forma:

Ecuación AIII.2.
$$C_i \cdot K_b = (C_i \cdot b)^2$$

Ahora bien, el producto $C_i \cdot a$ se puede expresar en función del pH, ya que refleja la concentración de iones hidroxilo en el equilibrio:

Ecuación AIII.3.
$$(C_i \cdot b) = 10^{2(pH-14)}$$

Sustituyendo en la ecuación AIII.2. y despejando el pH en función de $\log(C_i)$, obtenemos la siguiente ecuación:

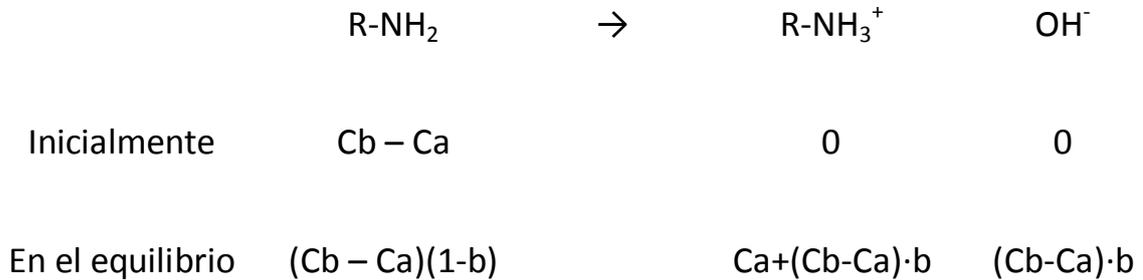
Ecuación AIII.4.
$$\frac{\log K_b}{2} + 14 + \frac{1}{2} \log C_i = \text{pH}$$

La representación de los datos experimentales de pH tomados en función del logaritmo decimal de la concentración inicial de base añadida se deben ajustar a una línea recta de pendiente 0.5. A través de la ordenada en el origen de dicho ajuste lineal seremos capaces de obtener la constante de basicidad de la base débil sometida a estudio.

Una vez conocida esa constante de basicidad, se puede estimar la cantidad de un ácido débil, de constante de acidez conocida, que es necesario añadir a una disolución de base débil de concentración conocida para obtener una disolución de un pH dado.

En un proceso de neutralización ácido débil/base débil, el pH del medio vendrá dado por el equilibrio de disociación del electrolito mayoritario. De ese modo, el pH a lo largo del proceso de neutralización podrá calcularse teniendo en cuenta el correspondiente equilibrio de disociación:

a) Cuando $C_a < C_b$:



La influencia de la base conjugada del ácido añadido en la neutralización (HA) sobre el pH final es despreciable, ya que al tratarse de una neutralización, la especie A^- apenas revierte para formar de nuevo HA, sino que permanece inerte en el medio. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que en el total de equivalentes de la especie $R-NH_3^+$ en el equilibrio, una parte proviene de la neutralización del ácido y otra de la disociación de la base restante, y por tanto su concentración en el equilibrio se calcula como $C_a + (C_b - C_a) \cdot b$.

Según esas consideraciones, la ecuación de la constante de basicidad en función de las concentraciones en el equilibrio sería la siguiente:

Ecuación AIII.5.
$$K_b = \frac{(C_a + [OH]) \cdot [OH]}{C_b - C_a}$$

Despejando [OH] en la ecuación AIII.5 podríamos obtener fácilmente el pH según la expresión AIII.7.

Ecuación AIII.6.
$$[OH] = \frac{-C_a + \sqrt{C_a^2 + 4(C_b - C_a)K_b}}{2}$$

Ecuación AIII.7.
$$pH = 14 + \log[OH]$$

b) Cuando $C_a > C_b$:

Según el mismo tratamiento matemático, considerando ahora el equilibrio de disociación del ácido débil, la concentración de protones, y por tanto el pH, vendría dada por la ecuación 1.8:

Ecuación A.8.
$$[H] = \frac{-C_b + \sqrt{C_b^2 + 4(C_a - C_b)K_a}}{2}$$

Para una concentración de base conocida, la representación del pH teórico del medio frente a la concentración de ácido añadida vendría dada por la figura AIII.1.

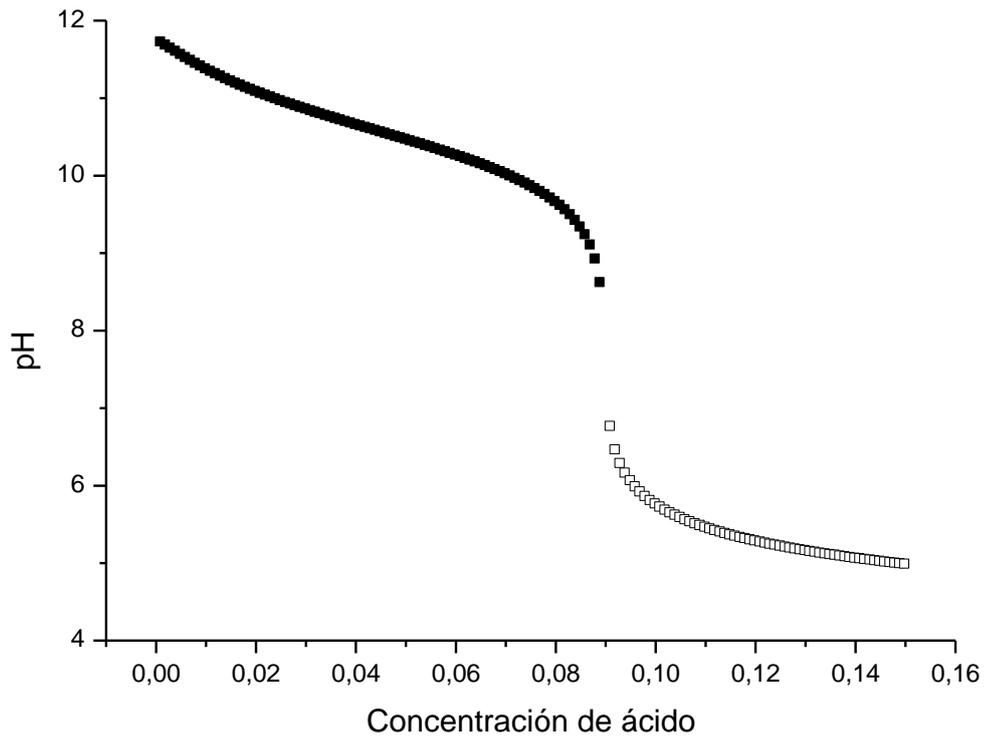


Figura AIII.1: Curva teórica de pH frente a concentración de ácido añadida, tomando como valores iniciales la concentración de amina de una disolución de APTES al 2% en peso (0,09 mol/l) y la constante de basicidad de la propilamina ($10^{-3.44}$ mol/l)

AIII.2. OBJETIVOS:

El objetivo de este experimento es conocer y controlar la cantidad de ácido acético que es necesario añadir a una disolución acuosa de APTES para conseguir disoluciones de pH controlado.

La razón fundamental de realizar este experimento es estudiar la posibilidad de llevar a cabo el proceso de silanización de fibras de vidrio a distinto pH sin la necesidad de usar disoluciones amortiguadoras, que podrían tener influencia en el proceso de silanización al aportar especies iónicas ajenas al medio.

El estudio se basará en dos cuestiones fundamentales: i) cálculo de la constante de basicidad del APTES mediante medidas de pH de disoluciones a distinta concentración, y ii) estudio de la curva de valoración de una disolución silanizadora estándar (APTES/agua al 2% en peso) con ácido acético.

AIII.3. PARTE EXPERIMENTAL:

3.1. Materiales

pH-metro: Schott CG 842

Electrodo: Schott Blueline 18pH

3.2. Cálculo de la constante de basicidad del APTES

Se realiza una calibración del electrodo medidor de pH con dos disoluciones patrón. El método de calibración exige tomar los valores de diferencia de potencial en dos disoluciones reguladoras de pH distinto, que puede ser 4.00, 7.00 o 10.00. Se realizaron tres calibraciones distintas con objeto de seleccionar aquella que mejor resultados ofrezca para nuestras medidas, tomando el par 4.00/7.00 en la primera calibración, el par 4.00/10.00 en la segunda y el par 7.00/10.00 en la tercera. Para evaluar la calidad de cada una de las calibraciones, después de cada

calibración se tomaron los valores de pH de las disoluciones reguladoras estándar de las que disponemos.

Una vez elegido el método de calibración, se preparan cinco disoluciones de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $8 \cdot 10^{-2}$ mol/l, 0.3 mol/l y 1.00 mol/l por dilución de las respectivas cantidades de APTES en agua desionizada, medidas con una balanza analítica con un error en la pesada de ± 0.0001 g, calculándose la concentración final de cada una de las disoluciones mediante la ecuación AIII.9.

Ecuación AIII.9.

$$[APTES] = \frac{g_{APTES} \cdot 1000}{g_{agua} \cdot MW_{APTES}}$$

El pH de cada una de ellas será medido tres veces, de manera que el pH lo obtendremos de una media de los tres valores. La medida debe realizarse inmediatamente después de su preparación, para evitar un posible cambio en el pH de la disolución por efecto de la hidrólisis de los grupos etoxi del silano.

AIII.4. RESULTADOS.

4.1. Calibración del electrodo.

La calidad de la calibración del pH-metro viene dada por el valor de la pendiente de la recta potencial (mV) frente a pH y por la asimetría de la medida respecto a dicha recta. A continuación se detallan los valores de la pendiente y la asimetría para cada una de las calibraciones realizadas, así como los valores de pH observados en las disoluciones estándar de pH 4.00, 7.00 y 10.00 para cada calibración:

Tabla AIII.1.: Valores obtenidos en la calibración del pH-metro.

	Pendiente	Asimetría	pH=4.00	pH=7.00	pH=10.00
4.00/7.00	57.3	-10	4.065	7.081	9.715
4.00/10.00	53.2	+8	3.986	7.172	10.019
7.00/10.00	52.3	-	-	-	-

En la tercera calibración el valor de la pendiente estaba fuera del rango permitido por el aparato, dando lugar a un error de calibración que

imposibilita la medida. El rango en el cual tenemos una calibración aceptable es 50/60 para la pendiente, siendo más precisa cuanto más parecido a 60 sea el valor de la pendiente, y $-30/+30$ para la asimetría.

Según los valores obtenidos, la mejor calibración sería la realizada con los patrones de pH 4.00 y 7.00. Sin embargo, podemos observar que la medida del pH de la disolución estándar de pH 10.00 es anormalmente bajo.

La calibración con las disoluciones de pH 4.00 y 10.00 tiene un valor de pendiente demasiado bajo, aunque la asimetría de la calibración es parecida al anterior caso. Al tomar como referencia los puntos de pH 4.00 y 10.00, el valor de pH medido en estas disoluciones se ajusta al real, siendo ligeramente distinto para la disolución de pH 7.00.

El pH de una disolución de APTES está en torno a 11, dependiendo de la concentración de la disolución. Para una mejor precisión en la medida, el electrodo se calibrará tomando las disoluciones de pH 4.00 y 10.00 como patrones.

4.2. Cálculo de la constante de basicidad del APTES

Los resultados obtenidos de la medición del pH de las distintas disoluciones de APTES se resumen en la tabla AIII.2.

Tabla AIII.2.: Valores de pH obtenidos.

	Masa APTES (g)	Masa H ₂ O (g)	Concentración (mol/l)	pH (± 0.01)
Dis. 1	0.0274	19.8804	0.006	10.80
Dis. 2	0.0841	19.9861	0.019	10.90
Dis. 3	0.1829	10.0306	0.084	10.97
Dis. 4	0.6633	10.7702	0.296	11.25
Dis. 5	2.0956	12.7008	0.893	11.51

Con esos valores se representa el pH frente al logaritmo de la concentración. De esa representación podremos obtener el valor de la constante a través de la ordenada en el origen según la ecuación AIII.4. Según se puede apreciar en la figura AIII.2, el pH de las disoluciones de menor concentración es aparentemente mayor de lo debido. Ese efecto puede ser debido a una disminución de la basicidad de las aminas por formación de enlaces de hidrógeno con los propios oxígenos del APTES.

Debido a eso hemos despreciado los dos primeros puntos para hacer el ajuste lineal.

La constante de basicidad del APTES en disolución acuosa obtenida por éste método es de $1.16 \cdot 10^{-9}$ mol/l. El error en el cálculo de la constante viene dado por el error en la medición del pH y no por el error del ajuste.

El valor de pK_a de otras aminas alifáticas, según podemos encontrar en la bibliografía, es de 10.66 para la metilamina y de 10.56 para la propilamina. El valor calculado de pK_a para el APTES es de 9.06, es decir, un orden de magnitud más bajo que las correspondientes aminas alifáticas, lo que representa una mayor basicidad con respecto a las aminas alifáticas. Sin embargo, ese aparente aumento de la basicidad podría explicarse en función de posibles interferencias de los grupos etoxi hidrolizables presentes en la molécula de APTES, ya que el proceso de hidrólisis no se ha tenido en cuenta a la hora de proponer el modelo teórico.

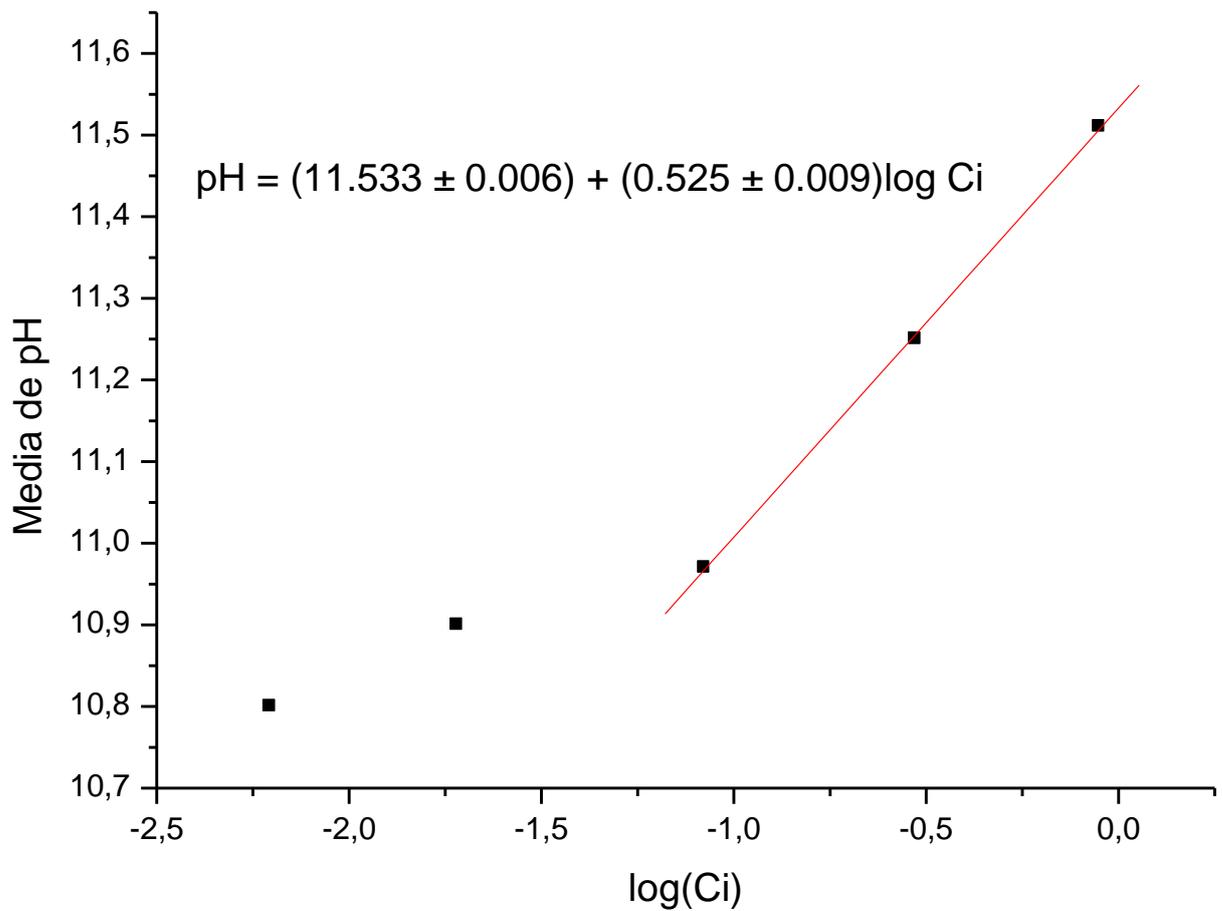


Figura AIII.2.: Representación del pH obtenido en función del logaritmo de la concentración.

