

Título de la Tesis: “Compatibilización química de interfases polímero-vidrio”

Doctorado en Química

Autor: Etcheverry, Mariana

Directores: Dra. Silvia E. Barbosa - Dra. María Luján Ferreira

## Resumen

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

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

Título de la Tesis: “Compatibilización química de interfases polímero-vidrio”

Doctorado en Química

Autor: Etcheverry, Mariana

Directores: Dra. Silvia E. Barbosa - Dra. María Luján Ferreira

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

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

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

Título de la Tesis: “Compatibilización química de interfases polímero-vidrio”

Doctorado en Química

Autor: Etcheverry, Mariana

Directores: Dra. Silvia E. Barbosa - Dra. María Luján Ferreira

### Abstract

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

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

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

Título de la Tesis: “Compatibilización química de interfases polímero-vidrio”

Doctorado en Química

Autor: Etcheverry, Mariana

Directores: Dra. Silvia E. Barbosa - Dra. María Luján Ferreira

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

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