

I. OBJETIVOS

I. OBJETIVOS

Los principales objetivos de esta tesis son:

1. **Proporcionar una herramienta experimental que permita “ver” las características energéticas superficiales de dos materiales que han de entrar en contacto para formar un material compuesto, aunque se desconozca la identidad de los grupos funcionales que constituyen la superficie de los mismos.**
2. **Calcular la hipotética interacción en la interfase.**
3. **Ser capaces de optimizar las características de un material compuesto en fase de desarrollo.**

Materiales compuestos: Situación actual

La mayor parte de los materiales avanzados actuales están constituidos por una mezcla de componentes que les proporcionan sus características físico-químicas y su aplicabilidad. La utilidad de estos materiales compuestos (composites), va ganando terreno en el mundo industrial y en nuestra vida cotidiana.

El mercado mundial de Materiales Compuestos creció un 5,7% desde 1994 hasta el año 2000. Este mismo año se produjeron a escala mundial, siete millones de toneladas, de las cuales más del 95% correspondían a compuestos de gran difusión. Fue en el año 2007 cuando esta producción alcanzó alrededor de los 10 millones de toneladas.

Uno de los sectores en los que, sin duda, la llegada de los composites ha supuesto mejoras y avances innegables es el de la **industria automovilística**. Los materiales compuestos tienen el potencial de reducir costes y peso de las estructuras del automóvil con el beneficio añadido de ser capaces de disipar grandes cantidades de la energía de impacto en choques continuos.¹ El sector del automóvil y de los vehículos industriales consume en Europa más de la tercera parte de la producción en volumen de materiales compuestos y una cuarta parte a nivel mundial. Los fabricantes tienen importantes limitaciones en los costes.

Las piezas en compuestos poliméricos avanzados se diseñan y fabrican de forma totalmente diferente al acero, además de ser más ligeras, rígidas y robustas permiten el trenzado interior de fibras, formando una matriz-soporte plástica que distribuye uniformemente la tensión. Las fibras pueden ser seleccionadas y orientadas para conseguir las propiedades mecánicas requeridas. Con la fibra de

¹ G. C.Jacob, J. M. Starbuck, J. F. Fellers, S. Simunovic. *Polymer Composites*, 26, 3, 293-305 (2005)

carbono es posible conseguir una robustez similar a la del acero, pero con la cuarta parte del peso de éste. Para otros muchos usos fibras como la de vidrio o la poliaramida, son igual de buenas o mejores y actualmente incluso entre un 50 y un 85 % más baratas. La disminución de peso total en un vehículo permite un ahorro considerable de carburante.

En Fórmula 1, banco de pruebas de desarrollos avanzados, reducir el peso al mínimo es vital, por eso la introducción de materiales compuestos de fibra de carbono en 1980 por John Barnard - Director Técnico de McLaren- fue algo revolucionario. Hasta entonces estos materiales se habían utilizado de manera casi exclusiva en la industria aeroespacial. Sin embargo, en tan solo 4 años su uso en toda la Fórmula 1 fue generalizado gracias al aumento de rigidez que proporcionaban al chasis y su reducción en el peso total.

El sector **aeronáutico y espacial** constituye una importante parte del mercado de los materiales compuestos. La utilización de composites de alto rendimiento² hace que los costes sean altos, sin embargo los requerimientos exigentes del sector los justifican. Los composites se han impuesto, en este sector, en la fabricación de piezas de estructura primaria, gracias a sus prestaciones de ligereza y flexibilidad de forma en elementos de fuselaje y alas (largueros, larguerillos, cajón central, paneles), superficies móviles de mando, empenajes verticales y horizontales, puertas de acceso, etc. Prueba de ello son los 450 Kg menos de peso en un Airbus que equivale a seis pasajeros adicionales o la disminución de 100 Kg en la estructura de un cohete permitiéndole alargar su radio de acción en 100 km.

Por otro lado, la alta resistencia a la corrosión de los materiales compuestos reduce los gastos de mantenimiento. La revisión de las palas de material compuesto de un helicóptero presentan un intervalo de revisión de meses frente a las horas que presentan las de tipo metálico.

La gran variedad de propiedades de estos materiales, han hecho de ellos un elemento imprescindible en el equipamiento de **todo tipo de deportes acuáticos, terrestres y de distintas actividades aéreas**. Los esquís están elaborados con materiales compuestos laminados, especialmente reforzados para eliminar las vibraciones a altas velocidades. Este mismo tipo de tecnología avanzada es la que se aplica en la fabricación de tablas de surf, palos de hockey, veleros, canoas y otros equipos.

En la **construcción náutica de recreo**, los composites resultan ser elementos difícilmente sustituibles. Su resistencia a la corrosión³ permite reducir la frecuencia de mantenimiento y el cambio de los carenados aumentando así la vida útil de las embarcaciones.⁴ Para ello, se utilizan esencialmente composites de bajo coste a base de resina poliéster reforzada con fibras de vidrio.

² W. Buchgraber . *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34, 4, 317-321 (2003)

³ D. Heinz, B. Richter, S. Weber. *Materials and Corrosion*, 51, 6, 407-412 (2000)

⁴ U. Sorathia, G. Long, T. Gracik, M. Blum, J. Ness. *Fire and Materials*, 25, 6, 215-222 (2002)

La industria del ocio y los deportes absorbe el 11% del mercado mundial de los composites.

Aunque en el **sector de la construcción** la expansión de los materiales compuestos no ha sido tan extensa ni rápida como en otros (salvo en el caso de los materiales compuestos tipo hormigón armado) su uso en este campo⁵ es ideal por su estabilidad dimensional, alta durabilidad, ligereza, resistencia al impacto, flexibilidad de las formas, resistencia a las variaciones climáticas, aislamiento térmico y fónico y la resistencia al fuego.⁶

Recientemente se ha investigado la aplicación de los materiales poliméricos en la formación de tejidos, medicina regenerativa, implantes, etc.⁷ La **ingeniería biomédica** es una extensión de la ingeniería química hacia los biomateriales siendo la ingeniería tisular una de sus principales ramas. Ésta requiere una combinación equilibrada entre crecimiento de cultivos celulares con biomateriales que los soporten y moléculas bioactivas que los eleven y los dirijan. Uno de los grandes éxitos de la ingeniería tisular es la sustitución o reparación de un órgano o tejido dañado.⁸ Este tipo de material compuesto permite mejorar y, en ocasiones, prolongar la vida con la utilización de corazones artificiales, tubos de aorta, etc. Desde hace casi 50 años los materiales compuestos se utilizan como material reconstructivo dental y se ha incrementado su uso gracias al aumento en las reconstrucciones estéticas. En estos casos tanto los antiestéticos empastes con amalgama metálica^{9 10} como los ortopédicos^{11 12} son sustituidos por material compuesto.

Importancia de la interfase

Para que los materiales compuestos sean los adecuados en todas las aplicaciones debe prestarse especial atención a **la interfase¹³ entre la matriz y la fibra**, ésta es sin duda la zona más importante y vulnerable del material compuesto. Es la zona de contacto entre materias de distinta naturaleza, por ello hay abundante bibliografía de distintos tratamientos superficiales que en cada caso tienen como objeto hacer que esta zona crítica entre materiales diferentes tenga las características adecuadas. La buena interacción entre ambos componentes del composite viene dada por la eficacia de los procesos de transferencia. Esta adhesión es el resultado de muchos fenómenos (comportamiento mecánico y adsorción físico química principalmente) y depende de los grupos libres de la superficie de las fibras y de la composición química de las resinas.

⁵ T. Keller. *Progress in Structural Engineering and Materials*, 3, 2, 132-140 (2001)

⁶ R. E. Lyon, P. N. Balaguru, A. Foden, U. Sorathia, J. Davidovits, M. Davidovics. *Fire and Materials*, 21, 2, 67-73 (1998)

⁷ Joseph Jagur-Grodzinski. *Polymers for Advanced Technologies*, 17,6, 395-418 (2006)

⁸ M. N. Rahaman 1, J. J. Mao. *Biotechnology and Bioengineering*, 91, 3, 261-284 (2005)

⁹ A. U. Daniels, K. P. Andriano, W. P. Smutz, M. K. O. Chang, J.Heller. *Journal of Applied Biomaterials*, 5, 1, 51-64 (2004)

¹⁰ P. S Stein, J. Sullivan, J.E.Haubenreich, P. B. Osborne. *J Long Term Off Med Implants*, 15, 6, 641-654 (2005)

¹¹ T. N. Gerhart, W. C. Hayes, S. H. Stern. *Journal of Orthopaedic Research*, 4, 1, 76-85 (2005)

¹² S.S. Homaeigohar, M. A. Shokrgozar, J. Javadpour, A. Khavandi, A.Y. Sadi. *J Biomed Mater Res A*, 78, 1, 129-138 (2006)

¹³ F. Yang, R. Pitchumani. *Polymer Composites*, 26, 2, 193-208. (2005)

Los refuerzos deben de estar unidos a la matriz de forma que su resistencia y rigidez sea transmitida al material compuesto. La interfase es importante independientemente del tipo de refuerzo (fibra continua, fibra corta, whiskers o partículas) y de la matriz (epoxi, fenólica, furánica, cianoéster..) aunque el papel que desempeña difiere según el tipo de refuerzo, y las características óptimas de ésta son específicas para cada combinación.

Las cargas inorgánicas minerales u orgánicas son de uso común para reforzar polímeros termoplásticos y la modificación superficial de éstas es objeto de numerosos estudios.^{14 15 16 17 18} Lo mismo ocurre con las fibras utilizadas como refuerzo en materiales compuestos:^{19 20 21 22 23 24} fibras de carbono, vidrio, polaramida y boro son las más utilizadas. En general en todos aquellos materiales constituidos por más de una fase, el estudio de la interfase cobra una importancia primordial. Vemos ejemplos de ello en mezclas ternarias de polímeros, materiales de función gradiente, materiales cerámicos multifásicos, etc...^{25 26 27 28 29 30 31 32 33}

Una técnica ideal para el estudio y control de dicha interfase es la Cromatografía de Gases Inversa (IGC). La IGC es una de las pocas técnicas de estudio de superficies que aporta datos de la "actividad superficial" de un sólido aunque con ella no se "identifiquen" átomos concretos o grupos funcionales.^{34 35 36 37 38 39 40} Determina la afinidad de la superficie de estudio con los diferentes grupos funcionales del entorno.

¹⁴ A.Guillet. *Macromolecular Symposia*. 194, 1, 63-74 (2003)

¹⁵ M-P.Comard, R.Calvet, S.Del-Confetto, J.A.Dodds, H. Balard. *Macromolecular Symposia*. 169, 1, 19-34 (2001)

¹⁶ A.Voelkel, T. Grzeskowiak. *Macromolecular Symposia*, 169, 1, 35-44 (2001)

¹⁷ G.Garnier, W.G.Glasser. *Polymer Engineering*, 36, 6, 885-894 (2004)

¹⁸ G.J.Price, D.M.Ansari. *Polymer International*, 53,4,430-438 (2004)

¹⁹ L.M.Matuana, R.T.Woodhams, J.J.Balatinecz, C.B.Park. *Polymer Composites*, 19, 4, 446-455 (2004)

²⁰ H.Salehi-Mobaredeh, A.Ait-Kadi, J.Brisson. *Polymer Engineering & Science*, 36, 6, 778-785 (2004)

²¹ W.Yan, KeQing Han, L.Quin, M.Yu. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 6, 3959-3965 (2004)

²² A.C.Coupas, H.Gauthier, R.Gauthier. *Polymer Composites*, 19,3, 280-286 (2004)

²³ V.S.Mironov. et al, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 11, 2040-2048 (2002)

²⁴ J.O.Iroh, G.A.Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 10, 1761-1769 (1998)

²⁵ H.B.Wagner, D.G.Grenley. *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 3, 813-822 (2003)

²⁶ I.Fisher, A. Siegmann, M.Narkis. *Polymer Composites*, 23, 1, 31-48 (2004)

²⁷ M.C.van der Leeden, G.Frens. *Advanced Engineering Materials*, 4, 5, 280-289 (2002)

²⁸ E.T.Kang et al, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36, 17, 3107-3114 (2000)

²⁹ Ruijian Xu, H.P.Schreiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 8, 1597-1604 (1998)

³⁰ G.Y.Yang et al, *Physica Status Solidi (a)*, 185, 2, 441-452 (2001)

³¹ Gy.Marosi et al., *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 10-12, 1103-1111 (2003)

³² J-H.Kim, H.Paulino, *Internacional Jornal for Numerical Methods in Engineering*, 58, 10, 1457-1497 (2003)

³³ L.H.Phung et al, *Macromolecular Symposia*, 210, 1, 349-358. (2004)

³⁴ C.M. Dorris, D.G. Gray, *J. Colloid Interface Sci.*,77, 353 (1980)

³⁵ F.M.Fowkes, *J.Phys.Chem.*,66,382 (1982)

³⁶ S. Katz, D.G. Gray, *J. Colloid Interface Sci.* 82, 318 (1981)

³⁷ Lloyd D.R., Ward T.C., Schreiber H.P., and Pizana C.C. *Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers and other Materials*, ACS Symposium Series 391, Washington, DC (1989).

³⁸ C. Saint Flour, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci.*,91,69 (1983)

³⁹ J. Shultz, L. Laville, C. Martin, *J. Adhesion*, 23, 1, 45-60 (1987)

⁴⁰ M.C. Gutiérrez, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo, *J.Chromatography A*, 845, 53 (1999)

Son muchas las ventajas que presenta la IGC, quizás la más ventajosa es la **rapidez** en la obtención de los datos. Además, el método es extraordinariamente **versátil** a la hora de observar el efecto de la temperatura en las propiedades de la superficie. Y lo más importante, el **montaje experimental es extraordinariamente sencillo** y muy barato.

En la presente Memoria, se pretende demostrar las posibilidades que ofrece la técnica de IGC en el estudio de las propiedades superficiales de distintas matrices orgánicas.

En este trabajo:

1. Se propone un nuevo método de cálculo de la actividad superficial del material de estudio, en base a la introducción de las interacciones de Debye, ignoradas hasta ahora en los trabajos de IGC que aparecen en la bibliografía.
2. Se realiza una estimación del área de todos los patrones con la ayuda de los radios atómicos y la longitud de los enlaces de las moléculas diatómicas encontrados en la bibliografía.
3. Se propone el uso de la serie de los n-alcoholes como patrones polares, porque las ventajas aportadas en cuanto a la fiabilidad de las medidas y al cálculo de la interacción del dipolo OH serán determinantes en el estudio de la posible formación de los enlaces de hidrógeno en los materiales de estudio.
4. Se realizará un “mapeo” de superficie de las distintas matrices orgánicas con la posibilidad de realizar la elección de la matriz más adecuada para la formación de un material compuesto.