



Mejora de fenómenos de interacción en la entrecara fibra-matriz con agentes de acoplamiento.

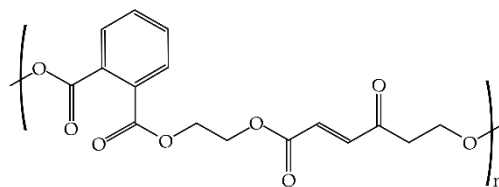
Apellido, nombre	Balart Gimeno, Rafael Antonio (rbalart@mcm.upv.es) Moreno García, Virginia (vmorgar1@upvnet.upv.es) Gómez Caturla, Jaume (jaugoca@epsa.upv.es) Tejada Oliveros, Ramón (rateol@epsa.upv.es) Ivorra Martínez, Juan (juaivmar@epsa.upv.es)
Departamento	Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales (DIMM)
Centro	Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) Universitat Politècnica de València (UPV)

1 Resumen de las ideas clave

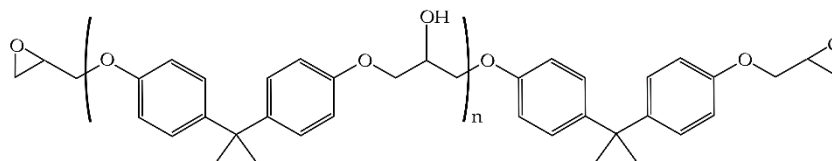
En este artículo abordamos un tema de gran relevancia en el ámbito de los **materiales compuestos**. En particular, se incide en la necesidad de los **agentes de acoplamiento** para mejorar los fenómenos de **interacción** en la entrecara **fibra-matriz** y conseguir un efecto **sinérgico** en la combinación de estos materiales. Se muestran los diferentes **tipos** de agentes de acoplamiento, así como los **mecanismos** de actuación de uno de los grupos más relevantes, los **silanos**, dada la amplia utilización de compuestos con fibras **silíceas**, como la de **vidrio** (GF) o la de **basalto** (BF).

2 Introducción

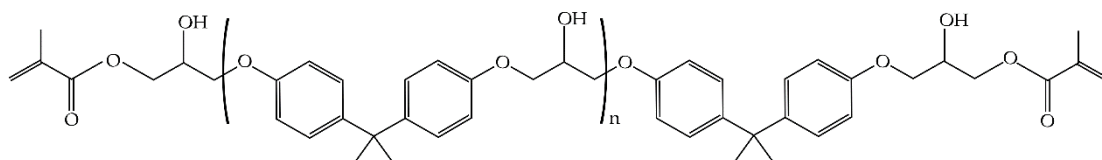
Los **materiales compuestos de matriz polimérica** están constituidos, generalmente por la combinación de una matriz polimérica en la que se encuentran embebidas las **fibras de refuerzo** ^[1]. La **matriz** polimérica suele ser una resina **termoestable** ya que este tipo de materiales facilitan el **procesado** de piezas con geometrías complejas. Además, la matriz una vez entrecruzada, es la responsable de **proteger** a las fibras de agentes externos, **soportar** esfuerzos de **compresión**, **transmitir** esfuerzos a las fibras mediante **cortadura**, **evitar** la propagación de **grietas**, entre otras ^[2]. Entre las matrices termoestables más frecuentes, encontramos las **resinas epoxi** (EP), las de **poliéster insaturado** (UP), las de **viniléster** (VE), las **fenólicas** (PF), etc. (**Figura 1**).



resina de poliéster insaturado (UP)



resina epoxi (EP) derivada de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBPA)



resina de vinil éster (VE) derivada de DGEBPA)

Figura 1. Representación de la estructura química de resinas termoestables ampliamente utilizadas en la fabricación de materiales compuestos.

En relación con las **fibras de refuerzo**, estas son las que aportan unas **propiedades mecánicas** excepcionales, que, junto con su bajo peso, convierten a los compuestos en materiales para aplicaciones de **alto contenido tecnológico**. Entre las fibras más frecuentes, es posible mencionar la **fibra de carbono** (CF), que es, con diferencia, la fibra con **mayor rigidez**; la fibra de **aramida** (AF), que presenta excepcional resistencia a los **impactos** y, finalmente, la fibra de **vidrio** (GF), que es la más empleada por su excepcional **relación** entre **propiedades y coste**. La **Tabla 1** muestra, de forma comparativa, algunas propiedades de estas fibras junto con el valor de los módulos específicos que representan la relación entre el módulo elástico de la fibra y su densidad (E/ρ) [3].

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas de algunas fibras de refuerzo empleadas en materiales compuestos.

Fibra	Tipo	Módulo (GPa)	Densidad (g/cm ³)	Módulo específico (GPa cm ³ /g)
GF-E	Vidrio	75	2,58	29,1
GF-S	Vidrio	90	2,46	36,6
BF	Basalto	89	2,70	32,9
Kevlar 29	Aramida	65	1,44	45,1
Kevlar 49	Aramida	125	1,44	86,8
CF-HM	Carbono	390	1,87	208,6
CF-HR	Carbono	230	1,76	130,7
Acero	Acero	210	7,80	26,9

Para que la **combinación** de una **matriz** polimérica termoestable y una **fibra** de refuerzo alcance un efecto **sinérgico**, es necesario que se produzca una **buena interacción en la entrecara** de ambos componentes. En ausencia de esta interacción, cuando el material compuesto se somete a un esfuerzo de tracción, la fibra (material más rígido), tiene una elongación muy inferior a la de la matriz termoestable (mucho menos rígida). Para que te hagas una idea, puedes tomar como parámetro representativo de la rigidez el módulo elástico (E). Para un acero al carbono, el módulo es de 210 GPa. Pues bien, teniendo en cuenta que el acero es un material ampliamente empleado en ingeniería, algunas fibras de carbono llegan a ofrecer un módulo elástico de hasta 390 GPa, mientras que las resinas termoestables, presentan un módulo notablemente inferior (entre 5 – 15 GPa). En ausencia de interacción, esta diferencia de rigidez entre fibra y matriz conduce a que cada material se deforme de manera independiente y, como podrás intuir, la matriz se elonga más que la fibra de refuerzo, provocando el **fallo** del compuesto. Por ello, se requiere que fibra y matriz tengan una excelente adhesión para que trabajen conjuntamente cuando el compuesto se somete a un estado tensional. La adhesión evita que la matriz se alargue de forma diferente a la fibra y, en consecuencia, se obtienen unas condiciones de **isodeformación** que garantizan la **sinergia** en la combinación de estos dos componentes de los materiales compuestos.

Considerando que gran parte de los compuestos de uso común están formados por matrices de poliéster insaturado (UP), o viniléster (VE), con fibras de vidrio (GF) o basalto (BF), es evidente que no hay afinidad química entre ambos componentes, ya que la matriz termoestable es de tipo **orgánico**, y la fibra de vidrio o basalto es de tipo



inorgánico. En este caso, a pesar de la buena adhesión que pueden proporcionar las resinas termoestables, se requiere el empleo de **agentes de acoplamiento**, que se encargan de establecer un **punto de unión** entre ambos componentes, contribuyendo, de esta manera, a mejorar la **interacción** en la entrecara fibra-matriz, y conseguir la **sinergia** entre estos componentes.

2 Objetivos

El objetivo de este artículo docente es que seas capaz de **identificar** la **necesidad** de empleo de **agentes de acoplamiento** en determinados sistemas compuestos fibra-matriz, así como seleccionar el **tipo** de agente de acoplamiento más **adecuado** para conseguir un efecto **sinérgico** en el material compuesto. Además, con la lectura de este artículo, serás capaz de **identificar** cada una de las **etapas** que intervienen en el proceso de **acoplamiento** fibra-matriz, y así, poder **diseñar** los **tratamientos** previos para obtener materiales compuestos de **altas prestaciones**.

3 Desarrollo

3.1 Agentes de acoplamiento en materiales compuestos

Los agentes de acoplamiento son **compuestos** químicos que permiten mejorar los **fenómenos de interacción** entre la **fibra** de refuerzo y la **matriz** polimérica en un material compuesto. A nivel químico, los agentes de acoplamiento constan de una base inorgánica con funcionalidad dual:

- Por un lado, presentan un grupo afín con la resina termoestable (grupo oxirano, carbono insaturado, grupo amino, grupo anhídrido, etc.).
- Por otro lado, presentan un grupo con gran afinidad con la fase inorgánica, habitualmente, la fibra de refuerzo.

Los agentes de acoplamiento se clasifican en función de la base inorgánica, pudiendo encontrar los siguientes:

- Titanatos.
- Aluminatos.
- Zirconatos.
- Bimetálicos.
- Fosfatos.
- Boratos.
- Silanos.

Si bien los **titanatos** y **zirconatos** se han empleado ampliamente en promover la adhesión en polímeros con **cargas inorgánicas**, su empleo se centra en el campo de los **composites** para el **sector dental**. En relación con los compuestos con fibra de refuerzo, los silanos son, con diferencia, los más empleados. Como ya hemos indicado previamente, gran parte de los materiales compuestos de uso común están formados por una matriz termoestable (epoxi, poliéster insaturado, viniléster, etc.) y refuerzo de fibra silíceo (vidrio o basalto). Por ello, los silanos, con base de silicio, aportan una doble funcionalidad capaz de establecer un "**punto químico**" entre la matriz termoestable y la fibra de refuerzo. En la **Figura 2** se muestra, de forma esquemática, la estructura de

un agente de acoplamiento de tipo silano (izquierda) y su correspondiente estructura química (derecha).

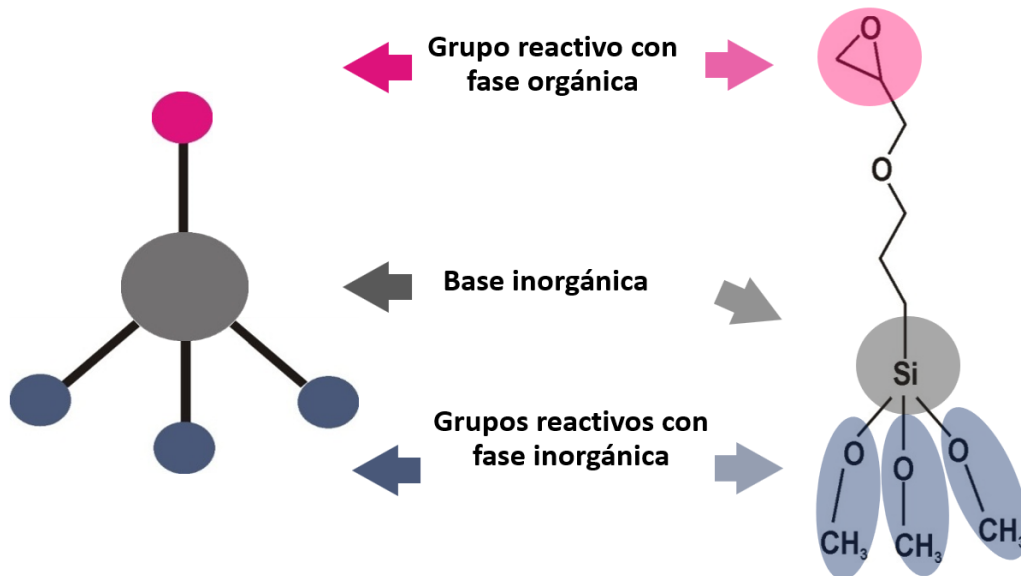


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de un silano (izquierda), y estructura química de un glicidil silano [(3-glicidioxipropil) trimetoxisilano] (derecha), con identificación de la función de cada parte de la estructura química.

La **base inorgánica** (color gris) del agente de acoplamiento indica la familia a la que pertenece. En este caso, al ser de **silicio**, podemos asegurar que se trata de un agente de acoplamiento de tipo **silano**. Además de esta base inorgánica, puedes observar que el silano presenta una **funcionalidad dual**. Por un lado, presenta un grupo funcional (color rosado), de tipo **oxirano**, que puede reaccionar con la resina termoestable (en este caso, podría reaccionar de forma adecuada con una resina de tipo epoxi). Por otro lado, el silano ofrece una serie de grupos (generalmente **alcóxidos**), que presentan gran afinidad por la fase inorgánica.

En función de los grupos alcóxido, los silanos se clasifican en (ver Figura 3):

- Monoalcóxidos (1 grupo alcóxido hidrolizable).
- Dialcóxido (2 grupos alcóxido hidrolizables).
- Trialcóxidos (3 grupos alcóxido hidrolizables).
- Tetraalcóxidos (4 grupos alcóxido hidrolizables).

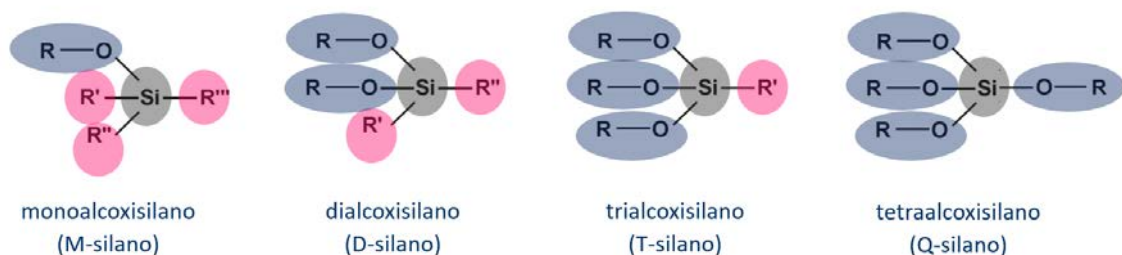


Figura 3. Representación esquemática de la estructura de silanos, en función del número de grupos alcóxido hidrolizables.

3.2 Mecanismo de acoplamiento de alcoxisilanos.

Ahora que ya conoces la estructura química de un alcoxisilano, y qué función desempeña cada una de las partes de la estructura química, ya podemos dar un paso más y profundizar en el **mecanismo** de **acoplamiento**. Para ello, vamos a describir, en primer lugar, las **fases** del proceso de acoplamiento y, a continuación, vamos a profundizar en la **finalidad** de cada etapa y cómo se desarrolla. De forma general, las etapas de acoplamiento con un alcoxisilano son:

1. **Hidrólisis** de los grupos alcóxido.
2. **Impregnación** del sustrato inorgánico (fibra).
3. **Secado**/anclaje del silano en el sustrato inorgánico.
4. **Reacción** del silano con la resina termoestable o fase orgánica.

Veamos con detalle cada una de estas fases, ya que te ayudará a entender cómo se establece el "**punte químico**" entre la fibra de refuerzo y la matriz termoestable.

FASE 1. Hidrólisis de los grupos alcóxido.

Esta es la primera fase para una correcta aplicación del tratamiento de la fibra de refuerzo o sustrato inorgánico con los agentes de acoplamiento. En este ejemplo vamos a emplear un **glicidil silano** (Figura 4, izquierda), con **3 grupos metoxi** ($\text{CH}_3\text{-O-}$) y un grupo funcional de tipo **oxirano**. Evidentemente, como habrás podido identificar, se trata de una estructura de **trialcoxisilano**. Los grupos metoxi ($\text{CH}_3\text{-O-}$), son fácilmente hidrolizables en agua, es decir, se pueden romper para formar el correspondiente alcohol. Así pues, cuando se vierte el silano en una disolución de agua (o agua/etanol), generalmente con una concentración del 1-3% de silano, se produce la reacción de hidrólisis de los grupos alcoxi, que da lugar a la formación de 3 moléculas de alcohol. Según el grupo alcoxi, se formará un alcohol u otro. Así, en este ejemplo, como se parte de 3 grupos metoxi ($\text{CH}_3\text{-O-}$), la hidrólisis da lugar a la formación de 3 moléculas de metanol (CH_3OH), y se forman **3 grupos hidroxilo** o **silanol** (elipses de color azul), que presentan mucha afinidad con la superficie de las fibras de vidrio. Si en vez de tener un trimetoxisilano, la estructura del silano fuese de tipo trietoxisilano ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$), ¿**qué alcohol** se formaría tras la hidrólisis? Supongo que habrás acertado, ya que la hidrólisis daría lugar a la formación del correspondiente alcohol que, en este caso, sería **etanol** ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

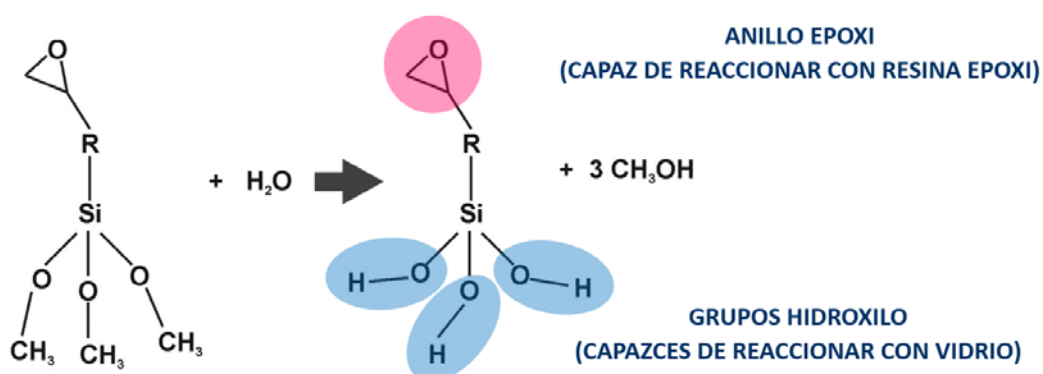


Figura 4. Representación esquemática del proceso de hidrólisis de los grupos alcóxido en un silano. En este ejemplo, los grupos metoxi se hidrolizan y forman el correspondiente alcohol (en este caso, metanol).

FASE 2. Impregnación del sustrato inorgánico (fibra).

Con el silano hidrolizado, ya se puede llevar a cabo la segunda fase del proceso. Recuerda que el silano está disuelto en la disolución acuosa (o agua/etanol), pero ha experimentado una reacción de hidrólisis. Ya se puede proceder con la **impregnación del sustrato inorgánico** (o fibra de vidrio), para continuar con el proceso. Este proceso se puede llevar a cabo de muchas maneras: pulverizando la disolución con el silano hidrolizado sobre la superficie de la fibra de vidrio, mediante inmersión de la fibra de vidrio en la disolución que contiene el silano hidrolizado, etc. Lo importante de esta fase es que la disolución con el **silano hidrolizado** entre en **contacto** con la **superficie** de la **fase inorgánica**, en este caso, la superficie de la **fibra de vidrio**.

Cuando se produce el contacto del silano hidrolizado con la superficie de la fibra de vidrio, se establecen **interacciones** por **puentes de hidrógeno** entre los grupos hidroxilo en el **silano hidrolizado**, y los grupos hidroxilo en la **superficie** de la **fibra de vidrio** (basada en una estructura de silicato) (círculo de color rosado en **Figura 5**). Estos puentes de hidrógeno, también se pueden producir entre las diversas moléculas de silano hidrolizado (círculo de color azul). En cualquier caso, en esta etapa de impregnación, las interacciones entre el silano y la superficie de la fibra de vidrio son de **baja intensidad**, ya que se trata de enlaces débiles por puentes de hidrógeno (enlaces secundarios), cuya intensidad o fortaleza de enlace es notablemente inferior a los enlaces de tipo covalente o primario, pero es una etapa muy importante para conseguir el anclaje químico con enlaces primarios.

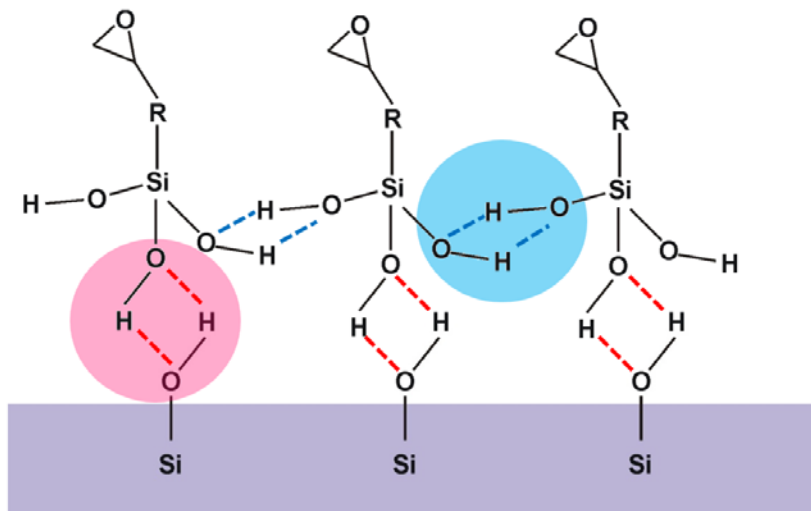


Figura 5. Representación esquemática del proceso impregnación del sustrato inorgánico con el silano hidrolizado, y establecimiento de interacciones por puentes de hidrógeno.

FASE 3. Secado/anclaje del silano en el sustrato inorgánico.

La fase de **secado** desempeña un papel decisivo en el **anclaje** del agente de acoplamiento. Una vez el sustrato inorgánico o fibra de vidrio se ha impregnado con la disolución que contiene el silano hidrolizado, se procede a la etapa de **secado**. Esta etapa se puede llevar a cabo **separando** el **sustrato inorgánico** de la **disolución** que contiene el silano. Una vez separado, se puede proceder con el secado mediante la combinación de ciclos de **temperatura/tiempo**. El secado cumple con una doble función.

1. **Evaporación** del disolvente (agua o agua/etanol) empleado para hidrolizar el silano, así como las **moléculas** de **alcohol** que se han formado durante la fase 1 o de hidrólisis del alcoxisilano.
2. **Condensación** de las interacciones por puentes de hidrógeno para formar moléculas de agua y conseguir un **anclaje químico** con enlaces **covalentes** del silano sobre la superficie del substrato inorgánico o fibra de vidrio. Esta situación se aprecia claramente en la **Figura 6** donde los círculos de color rosado y azul de la **Figura 5**, correspondientes a las interacciones por puentes de hidrógeno, son capaces de condensar por secado con la combinación de temperatura/tiempo, para formar moléculas de agua y anclar químicamente el silano a la superficie de la fibra de vidrio. Al mismo tiempo, se forma una estructura de **silano polimerizado o siloxano** (a través de la condensación de grupos silanol de diferentes moléculas de silano hidrolizado) sobre las superficie de la fibra de vidrio que aporta rugosidad.

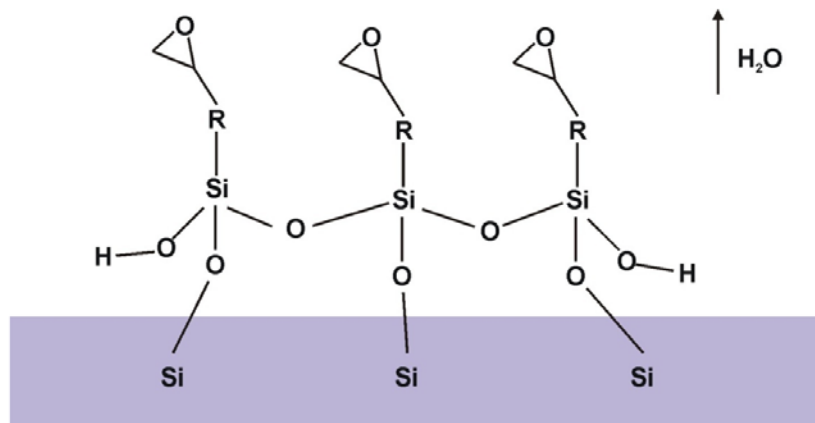


Figura 6. Representación esquemática del proceso de secado y anclaje del silano en el substrato orgánico, con condensación o formación de moléculas de agua.

FASE 4. Reacción del silano con la resina termoestable o fase orgánica.

Una vez anclado el agente de acoplamiento en la superficie de la fibra de vidrio, ya se puede llevar a cabo la fabricación del compuesto con la resina termoestable. Esta situación se aprecia en la **Figura 7**. En la zona izquierda de la **Figura 7**, se distingue la superficie de la fibra (color violeta) con el silano anclado mediante enlaces covalentes.

Es importante destacar que el silano, después de todas estas etapas previas, mantiene la funcionalidad epoxi de la que disponía inicialmente (recuerda que el ejemplo que estamos empleando es el de un glicidil silano). Además, se muestran los dos componentes de la resina termoestable; en este caso, se trata de una resina de tipo epoxi (color verde) y un agente endurecedor de tipo diamina (color amarillo).

El grupo **amina** presenta una excepcional **afinidad** para reaccionar con los grupos **epoxi** u oxirano. Durante el proceso de entrecruzamiento de la resina termoestable, los grupos amina reaccionan tanto con los grupos epoxi de la propia resina termoestable, como con los grupos epoxi del silano anclado a la superficie de la fibra de vidrio. De esta manera, se consigue el anclaje químico del agente de acoplamiento a la resina termoestable, actuando como "**puente químico**" entre la resina termoestable entrecruzada (componente **orgánico** del compuesto) y la superficie de la fibra de vidrio (componente **inorgánico** del compuesto).

En la zona derecha de la **Figura 7** se muestra claramente este efecto de acoplamiento. La base inorgánica del agente de acoplamiento es el silicio (franja de color gris). Como se puede apreciar, esta base inorgánica de silicio está anclada químicamente sobre la superficie de la fibra de vidrio (franja de color azul), y con la resina termoestable de tipo epoxi (franja de color rosado), ofreciendo un puente de acoplamiento entre dos fases, a priori, poco afines.

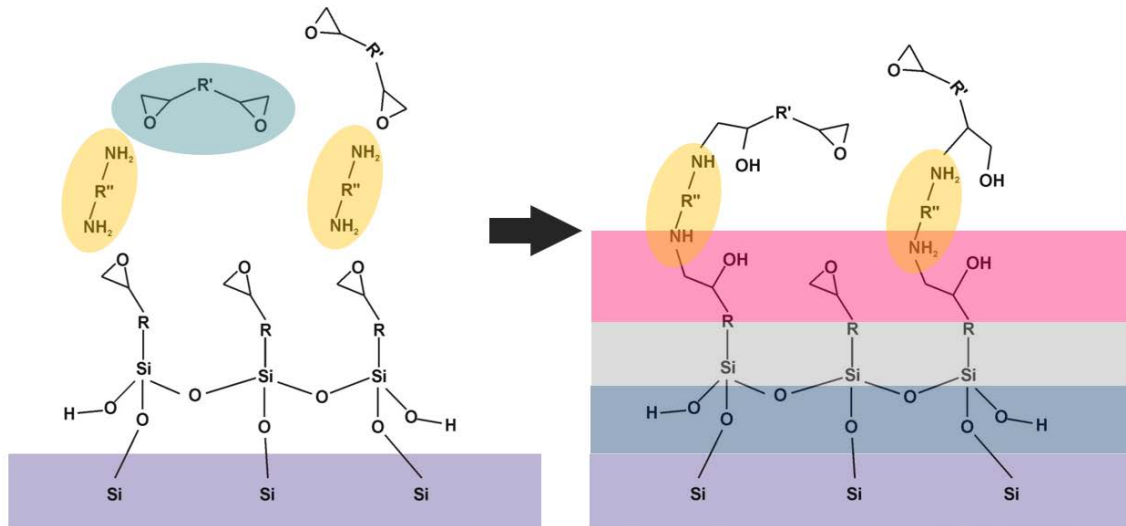


Figura 7. Representación esquemática del proceso de reacción química de una resina epoxi con un sustrato de fibra de vidrio en el que previamente se ha anclado el agente de acoplamiento de tipo silano.

3.3. Fundamentos de la selección de agentes de acoplamiento.

Como podrás imaginar hay **infinidad** de estructuras químicas de **silanos**. Lo que sí que es tremendamente importante es la elección del silano más adecuado para conseguir un buen efecto de acoplamiento. Al igual que previamente hemos realizado una clasificación de silanos en función del número de grupos alcóxido, también es posible **clasificar** los silanos en función del **grupo reactivo** con la fase o compuesto orgánico. Así, podemos encontrar

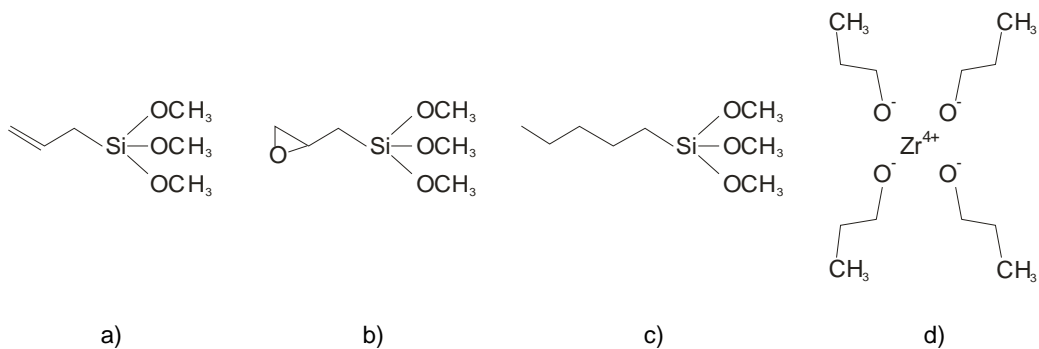
- Silanos con funcionalidad de **acrilato** o **metacrilato**.
- Silanos con funcionalidad **aldehído**.
- Silanos con funcionalidad **epoxi**.
- Silanos con funcionalidad **amina**.
- Silanos con funcionalidad **anhídrido**.
- Silanos con funcionalidad **éster**.
- Silanos con funcionalidad **hidroxilo**.
- Silanos con funcionalidad **halógeno**.
- Silanos con funcionalidad **mercaptano**.
- Silanos con funcionalidad **vinílica**.
- Silanos con funcionalidad **isocianato**.

Además, dentro de cada uno de estos grupos, es posible encontrar **decenas** de silanos con estructuras químicas diferentes que aportan propiedades distintas. Un aspecto crítico para seleccionar un buen agente de acoplamiento es tener en cuenta la naturaleza de la resina termoestable que forma el material compuesto. Si se trata de una resina epoxi, se puede seleccionar un silano con funcionalidad epoxi, amina, anhídrido o mercaptano, ya que estos pueden reaccionar tanto con la resina epoxi como con el endurecedor. Sin embargo, para una resina de poliéster insaturado, estos silanos no serían apropiados, ya que no forman parte de las reacciones de entrecruzamiento en resinas de este tipo. Para este tipo de resinas, es más apropiado seleccionar un vinil silano, que dispone de alguna insaturación que permite entrecruzar con la resina de poliéster o con el estireno empleado como diluyente reactivo. Para una resina de tipo acrílico, el silano más apropiado sería el que aporta una funcionalidad de acrilato o metacrilato.

Ahora que ya has asimilado diversos conceptos relacionados con el proceso de acoplamiento fibra-matriz, ¿serías capaz **seleccionar** el tipo de agente de acoplamiento más adecuado para mejorar la interacción de una resina de **poliéster insaturado** (UP) con la fibra de **vidrio**? Dispones de diversas opciones, ¿cuál crees que sería la correcta? Te recomendamos que mires bien la estructura de la resina de poliéster insaturado, así como las estructuras de los diferentes agentes de acoplamiento.

- Vinil trimetoxi silano.
- Glicidil trimetoxi silano.
- Propil trimetoxi silano.
- Propil zirconato.

Estructura química de los agentes de acoplamiento



Si has asimilado bien los conceptos que hemos trabajado en este artículo, habrás seleccionado la opción **a) vinil trimetoxi silano**, ya que, al poseer dobles enlaces en el silano, este puede participar en las reacciones de entrecruzamiento de la resina de poliéster insaturado con estireno, que básicamente implican la reacción de insaturaciones para formar entrecruzamientos.

4. Conclusiones

Los **agentes de acoplamiento** desempeñan un papel decisivo en la sinergia que se alcanza en las propiedades de los materiales compuestos. Entre los compuestos más empleados a nivel industrial, destacan los de matriz polimérica orgánica (poliéster insaturado, epoxi, viniléster, etc.), con fibra de vidrio, de naturaleza inorgánica. Esta **diferencia** entre la naturaleza de los componentes provoca una **baja interacción** en la **entrecara fibra-matriz**, impidiendo una buena **transferencia** de esfuerzos desde la matriz a las fibras de refuerzo. Los agentes de acoplamiento permiten establecer unos **puentes de unión química** entre la matriz orgánica y la fibra inorgánica, permitiendo intensificar la **interacción** entre estos componentes.

Existe una amplia variedad de agentes de acoplamiento que incluyen **silanos** (Si), **titanatos** (Ti), **zirconatos** (Zr), **aluminatos** (Al), etc. No obstante, los más empleados en el campo de los materiales compuestos son los **silanos**, ya que gran parte de los compuestos con refuerzo llevan **fibra de vidrio** y los silanos se adaptan muy bien para el acoplamiento de fibra de vidrio (basada en silicatos) con diversas matrices termoestables.

Finalmente, es importante destacar que la **selección** de un silano es una tarea relativamente **compleja** que implica conocer la **química** de la resina termoestable empleada en la fabricación del material compuesto. Con esta base, es posible seleccionar un grupo de silanos apropiados que aporten buenas propiedades de acoplamiento.

5. Referencias

- [1] Hull D., "Materiales compuestos", EDITORIAL REVERTÉ (1987).
- [2] Tuttle, M.E., "Structural analysis of polymeric composite materials", CRC Press (2012).
- [3] Miravete, A.; Larrode, E.; Castejón, L., "Materiales compuestos I y II", Antonio Miravete (2011).