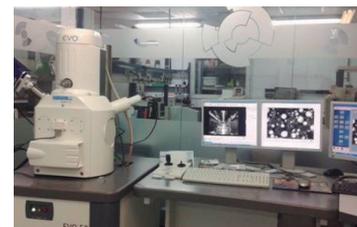


Nuevas mezclas con base en polipropileno de baja viscosidad en fundido obtenidas mediante la adición de ciclobutilentereftalato



New blends based on polypropylene with low melt viscosity obtained with the addition of cyclic butyleneterephthalate

Victoria Astigarraga-Ruiz-de-Velasco¹, Koldo Gondra-Zubieta² y Angel Valea-Pérez¹

¹ Escuela de Ingeniería de Bilbao. EHU/UPV. Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Paseo Rafael Moreno "Pitxitxi", 3 - 48013 Bilbao (Vizcaya).

² Centro Tecnológico GAIKER-IK4. Área de Plásticos y Composites. Parque Tecnológico Edificio 202. 48170 Zamudio, Vizcaya (España).

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/8576> | Recibido: 08/09/2017 • Evaluando: 11/09/2017 • Aceptado: 20/11/2017

ABSTRACT

In this work, polymeric blends based on polypropylene (PP) combined with cyclic butylene terephthalate (CBT) and maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-AM) have been prepared and studied for applications in thermoplastic composites and as multimaterial composites for automotive industry. The principal aim has been to reduce the melt viscosity of thermoplastic matrixes to values similar to thermosetting ones in order to be able to use more economic equipment for the thermoplastic composites development. For that purpose, different polymeric blends of CBT/PP have been prepared, and the effect of the addition of a PP-g-AM compatibilizer in the fibrillar morphology and in the rheological behavior of the compounds has been analyzed. For compatibilized blends, apart from a substantial reduction of the size of CBT, a thixotropic behavior has been observed, with a marked reduction of the viscosity at the beginning of the shear test followed by a slight restoration at the conclusion of the shear stress. Stationary values as low as 20000 mPa.s have been registered which corresponds with a reduction greater than 90% from PP viscosity.

Keywords: Polymer blending, thermoplastic composites, compatibilizer, fibrillar morphology, viscosity, thixotropic.

valores tan bajos como 20000 mPa.s, correspondientes a una reducción mayor al 90% respecto a la viscosidad del PP.

Palabras clave: Mezclado de polímeros, composites termoplásticos, compatibilizante, morfología fibrilar, viscosidad, tixotropía.

1. INTRODUCCIÓN

En el sector de automoción, los composites poliméricos termoplásticos de polipropileno (PP) se encuentran entre los materiales mejor posicionados para cumplir con las exigencias que se les imponen a los productos en términos de reducción de peso, propiedades físicas y mecánicas, flexibilidad en el diseño, productividad y reciclabilidad. Las ventajas que aportarían este tipo de composites, en comparación con los composites termoestables ya asentados en el mercado, son las siguientes:

- Tiempos de ciclo cortos.
- Reciclables.
- Menores emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y olores.
- Posibilidad de unión mediante termofusión y sobremoldeo.
- Mejor control del proceso.
- Mejor resistencia al impacto.
- Conformación por estampación mediante calentamiento.

RESUMEN

En este trabajo se realiza el desarrollo y estudio de mezclas poliméricas con base en polipropileno (PP), ciclobutilentereftalato oligomérico (CBT) y polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM), orientados a su aplicación en piezas de composite termoplásticos y componentes multimaterial para el sector de la automoción. El principal objetivo del estudio ha consistido en reducir la viscosidad en estado fundido de matrices termoplásticas hasta valores similares a las formulaciones que se emplean con matrices termoestables, todo ello con el fin de posibilitar la utilización de equipamiento más económico para el desarrollo de materiales composites termoplásticos. Para ello, se han preparado diferentes mezclas CBT/PP y se ha analizado el efecto de la adición de un compatibilizante como PP-g-AM en la morfología fibrilar obtenida y en el comportamiento reológico de las mezclas. Para las matrices con compatibilizante se han observado, además de una reducción sustancial en el tamaño de los dominios de CBT, un comportamiento tixotrópico que proporciona una reducción de viscosidad muy acusada a lo largo del ensayo, seguido de una ligera restauración de ésta con la cesión del esfuerzo de cizalla, llegándose a alcanzar



Fig. 1: Pieza de automóvil de composite termoplástico correspondiente a un asiento de polipropileno reforzado con fibra de vidrio

Concretamente, los materiales correspondientes de PP reforzados con fibra de vidrio han sido desarrollados por Bond laminates/Lanxes. En la actualidad estos materiales se encuentran en fase de homologación e introducción en el sector automoción (<http://www.bond-laminates.com/>). Bond laminates fabrica estos composites termoplásticos con prensas de doble cinta que requieren de

una elevada inversión económica (860.000-3.000.000€) y siendo en parte responsable del elevado precio del producto final (7-9 €/kg). A pesar este alto coste, las ventajas anteriormente citadas sitúan a estos materiales compuestos en una posición muy ventajosa sobre los composites fabricados con matrices termoestables.

El PP presenta una buena combinación de propiedades mecánicas con bajo peso, sin embargo, su principal inconveniente para poder ser utilizado en el proceso de fabricación de composites, es su elevada viscosidad en estado fundido (≈ 240.000 mPa.s) que dificulta, entre otras cosas, la correcta impregnación de las cargas [1-4] y que hace necesario el uso de equipamiento de muy elevado precio para conseguir composites de buena calidad. Por ello, el presente trabajo se ha centrado en el desarrollo de nuevas mezclas con base en PP, que junto con la adición de un oligómero de muy baja viscosidad como es el ciclobutilentereftalato CBT (17 mPa.s a 190 °C) permita obtener nuevas matrices termoplásticas con viscosidades reducidas.

Por otro lado, uno de los campos con más desarrollo de la última década es el mezclado de polímeros, pues ofrece la posibilidad de obtener materiales con una buena combinación de propiedades físicas y procesabilidad de una manera más sencilla y menos costosa que sintetizar nuevas estructuras macromoleculares [5]. Sin embargo, una de las desventajas de las mezclas de polímeros es la inmiscibilidad de la mayoría de los sistemas debido a la baja interacción existente entre fases, causante de sistemas multifásicos con dominios irregulares e inestables con una alta tensión interfacial y una mala adhesión entre fases, que pueden dar lugar a unas propiedades mecánicas limitadas para ciertas aplicaciones [6-8].

La conversión de una mezcla inmiscible aparentemente inútil en un producto con propiedades deseadas requiere de modificaciones en la interfase. Una de las opciones consiste en hacer uso de un tercer componente denominado compatibilizante, el cual migra a la interfase, reduce su tensión interfacial e incrementa la estabilidad termodinámica de las mezclas [6-12]. El polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-AM) obtenido mediante una reacción de tipo injerto, es muy utilizado debido a la alta reactividad de su grupo anhídrido y a su buena combinación de bajo precio y procesabilidad [11]. Es utilizado como compatibilizante en mezclas inmiscibles de polímeros [7, 8, 14, 15], pero también como promotor de adhesión en sustratos de distinta naturaleza en composites con distintos tipos de refuerzos [1,16-22] o sistemas polímero-metal [23,24].

Por tanto, con una compatibilidad mejorada se pueden conseguir mejoras en propiedades como la viscosidad, resistencia a impacto, resistencia a rotura, corte o adhesión entre otras [5].

Designación mezcla	CBT (%wt.)	PP-g-AM (%wt.)	PP (%wt.)
CBT/PP 20/80	20	0	80
CBT/PP 30/70	30	0	70
PP-g-MA/PP 10/90	0	10	90
PP-g-MA/PP 20/80	0	20	80
PP-g-MA/PP 30/70	0	30	70
CBT/PP-g-MA/PP 20/10/70	20	10	70
CBT/PP-g-MA/PP 20/20/60	20	20	60
CBT/PP-g-MA/PP 20/30/50	20	30	50
CBT/PP-g-MA/PP 30/10/60	30	10	60
CBT/PP-g-MA/PP 30/20/50	30	20	50
CBT/PP-g-MA/PP 30/30/40	30	30	40

Tabla 1: Mezclas desarrolladas en el microcompounder

Por otro lado, el CBT es un oligómero cíclico de la familia de los poliésteres procedente de la despolimerización del polibutilentereftalato (PBT) que es capaz de volver a polimerizar mediante una reacción de apertura de anillo (ROP) con un catalizador adecuado, para la formación de un polímero termoplástico químicamente idéntico al PBT [25-27]. Pero el CBT oligomérico al poseer la importante característica de tener una viscosidad casi tan baja como el agua en estado fundido, ha sido utilizado también como aditivo de modificación de viscosidad (sin el empleo de catalizador) en mezclas de policarbonato con nanotubos de carbono y grafito expandido [32] y nanotubos de carbono funcionalizados (PC/MWCNT-COOH) [33], de la misma forma que se va a proceder en este trabajo de investigación.

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo y caracterización morfológica y reológica de mezclas poliméricas termoplásticas de baja viscosidad en fundido con base en PP, mediante la adición de CBT en estado oligomérico y de PP-g-AM utilizado como compatibilizante.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. MATERIALES

El polipropileno utilizado es el homopolímero Moplen HP500V suministrado por Lyondellbasell (MFI=120 g/10min a 230 °C/2,16 kg y $\rho=0,91$ g/cm³).

El polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-MA) de nombre comercial Fusabond® P353 ha sido suministrado por Dupont (MFI=470 g/10min a 190 °C/2,16 kg y $\rho=0,904$ g/cm³).

La resina CBT con referencia comercial CBT 500 ($M_w=220n$, $n=2-7$) ha sido suministrada en forma granular por Cyclics Corporation.

2.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Se han desarrollado diferentes composiciones de mezclas con base en PP, CBT y PP-g-AM tal y como expone la Tabla 1. Se han preparado en el equipo de mezclado Twin Screw compounder DSM Xplore de 15 cm³ de capacidad y giro de los husillos de manera corrotante durante 5min, a 180 °C y 100 rpm (Fig. 3). El hilo obtenido del equipo de 3 mm de diámetro se ha enfriado en agua y granceado para facilitar su manipulación.

2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para el estudio de la morfología de las mezclas se ha empleado un microscopio electrónico de barrido (SEM) ZEISS (modelo EVO 50) trabajando en alto vacío con una tensión de 20 kV y una distancia de 8,5 mm (Fig. 2). Las imágenes de SEM se han tomado con el detector de electrones retrodispersados (BSD). Para hacer las



Fig. 2: Microscopio electrónico de barrido SEM

muestras conductoras, se han recubierto con oro y paladio (80/20) con el equipo de sputtering Leica EM SCD 005.

2.4. MEDIDAS DE VISCOSIDAD

La medida de viscosidad de las matrices se ha realizado en un reómetro Anton Paar MCR 501 con una configuración placa-placa, una geometría de probeta tipo disco de 25 mm de diámetro y un gap de 0,2mm. Todas las medidas han sido realizadas a partir de 0,15 g de muestras, a 200 °C y una velocidad de cizalla constante de 10 s⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. MORFOLOGÍA DE LAS MEZCLAS

La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de las mezclas preparadas en el equipo de la Fig. 3, permite observar la distribución del CBT en la matriz termoplástica en base PP y analizar la influencia que ejerce el agente compatibilizante PP-g-AM.

Las micrografías a (100x) de las matrices sin compatibilizar CBT/PP, correspondientes a un 20%wt. (porcentaje en peso) CBT y 30%wt. CBT (Fig. 4a y Fig. 4d) muestran morfologías heterogéneas propias de sistemas inmiscibles donde regiones de aspecto más blanquecino que corresponden a los dominios de CBT (debido a que contiene átomos de mayor peso atómico), se reparten de manera aleatoria a lo largo de la matriz. Mientras la composición del 20%wt. CBT presenta una morfología continua-dispersa, donde el CBT se distribuye en finas regiones en forma de fibra a lo largo de la matriz de PP, el 30%wt. CBT, ya vislumbra la región de inversión de fase, con una morfología co-continua, donde grandes dominios de CBT conviven con grandes dominios de PP (Fig. 4d).

El incremento de la concentración de CBT del 20 al 30%wt., aumenta la probabilidad de colisión de las partículas de CBT y por consiguiente el efecto de coalescencia o interconexión entre ellas. Este efecto se encuentra muy favorecido por la baja viscosidad del CBT que puede moverse muy fácilmente por la matriz y también por la alta tensión interfacial de las fases que provoca que los componentes tiendan aglomerarse y formen estructuras más compactas [34]. En el desarrollo de estas matrices, un oligómero con una viscosidad tan baja como el agua, se mezcla con un termoplástico de elevada viscosidad en fundido como es el PP, exis-

tiendo una gran diferencia de viscosidades entre ambas fases. La inversión de fases se encuentra muy influenciada por esta relación de viscosidad entre componentes [35] y es la responsable de que en este caso concreto se produzca en concentraciones 30/70 y no con concentraciones simétricas 50/50.

Las teorías de Taylor (Ecuación 1) y Grace (Ecuación 2) indican que esta misma diferencia de viscosidad entre fases es la responsable de las morfologías particulares observadas en mezclas inmiscibles, como las de este trabajo.

Taylor determinó que cuando una gota Newtoniana con viscosidad μ_d , se dispersa en una matriz Newtoniana con viscosidad μ_m , existen dos factores opuestos que controlan su formación: los esfuerzos viscosos o hidrodinámicos que tienden a elongar las gotas y los esfuerzos interfaciales que tienden a mantener las gotas en forma esférica manteniendo su menor energía. La relación de fuerzas resultante de este balance de esfuerzos, se conoce como el número de capilaridad (C_a), el cual es un número adimensional [34].

$$C_a = \frac{\mu_m \dot{\gamma} R}{\gamma} \quad (1)$$

Según la Ecuación 1, la deformación de la fase dispersa se encuentra favorecida cuando se cumplen ciertas condiciones, entre ellas, la alta velocidad de cizalladura ($\dot{\gamma}$), la alta viscosidad de la matriz (μ_m), un tamaño de gota grande (R) y una baja tensión



Fig. 3: Equipo de mezclado Twin Screw compounder DSM Xplore

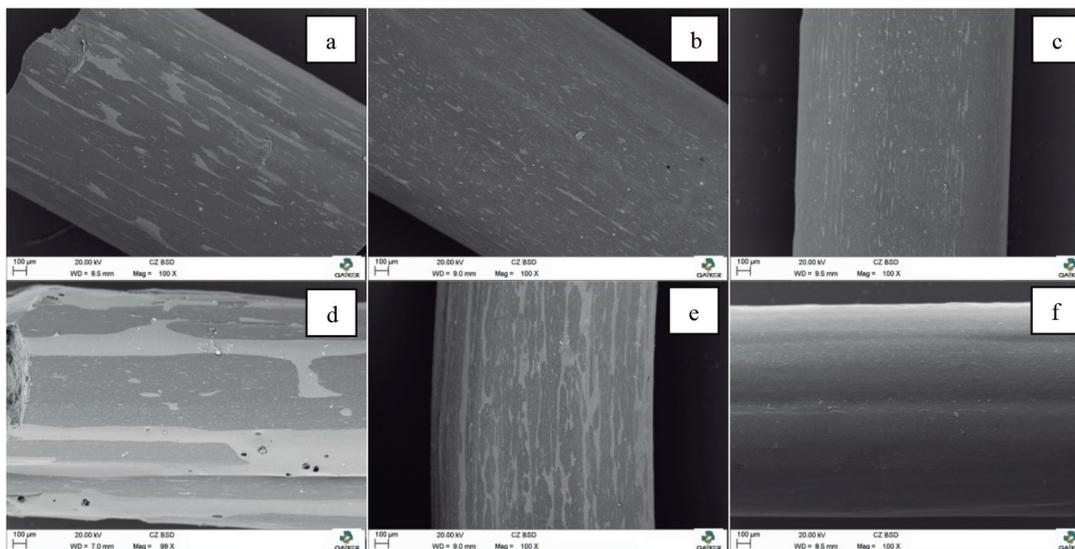


Fig. 4: Micrografías longitudinales a 100x de: a) CBT/PP 20/80, b) CBT/PP-g-MA/PP 20/10/70, c) CBT/PP-g-MA/PP 20/30/50, d) CBT/PP 30/70, e) CBT/PP-g-MA/PP 30/10/60, f) CBT/PP-g-MA/PP 30/30/40

interfacial (γ). En este caso, se cumplen todos los requisitos para que el CBT se deforme durante el proceso de obtención del hilo y se obtenga una morfología fibrilar como la observada en las micrografías de la Fig. 4.

Por su parte Grace [36], realizó estudios posteriores indicando que la relación de viscosidades (p), también podrían indicar la facilidad con lo que la fase dispersa puede ser deformada y viene dada por la ecuación 2.

$$p = \frac{\mu_d}{\mu_m} \quad (2)$$

Si una gota de baja viscosidad (μ_d) se encuentra en una matriz con alta viscosidad (μ_m), es decir, si $p \ll 1$, ésta se extenderá fácilmente en un filamento largo que eventualmente sufrirá un proceso de ruptura, siempre que se exceda una tensión crítica promoviendo los procesos de deformación de las gotas como ocurre en este caso.

Para entender la deformación de una gota polimérica suspendida en otro polímero, ambos en estado fundido, es necesario recurrir a las teorías anteriormente descritas que se encuentran basadas en la microreología de emulsiones diluidas de fluidos Newtonianos. Sin embargo, los polímeros son líquidos viscoelásticos bajo condiciones normales de procesamiento, y por tanto los tamaños de las gotas podrían diferir de los definidos en los sistemas newtonianos, debido a la influencia de la elasticidad de los componentes.

Continuando con la Fig. 4 a 100 aumentos, se observa que al añadir agente compatibilizante como el PP-g-AM, existe una clara disminución del tamaño de la fase dispersa CBT (Fig. 4b-Fig. 4c para el 20%wt. CBT y Fig. 4e-Fig. 4f para 30%wt. CBT) y su efecto es más visible a mayor cantidad de PP-g-AM. La adición del compatibilizante hace que la tensión interfacial entre los dos componentes polímero/oligómero disminuya, lo cual se consigue maximizando el área de contacto entre fases y es la razón por la que la fase dispersa, en este caso el CBT tienda a disminuir su tamaño.

Esta disminución del tamaño del CBT, también es visible a una magnificación de 3000x en la Fig. 5, donde se puede observar como con la adición de PP-g-AM en la mezcla, el número de agregados de CBT de pequeño tamaño se hacen mucho más numerosos. Gracias al PP-g-AM, los dominios del prepolímero de CBT se hacen más pequeños quedando distribuido a lo largo de la matriz en tamaños que van desde el micrómetro hasta las 10 μm .

3.2. MEDIDAS DE VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS PREPARADAS

Los resultados de viscosidad obtenidos tras la caracterización en el reómetro de Anton Paar permiten realizar un estudio comparativo de la influencia que las distintas adiciones de CBT y PP-g-AM ejercen sobre la viscosidad del PP dentro de las matrices binarias y posteriormente conocer el comportamiento reológico de las matrices compatibilizadas.

La Fig. 6 expone la variación de viscosidad a lo largo del tiempo para el PP, CBT y las distintas matrices binarias a una temperatura de ensayo de 200 °C, cuando es sometido el sistema a una velocidad de cizalla constante de 10 s^{-1} . El CBT al tener una viscosidad tan baja (17 mPa.s a 190 °C) [28], se encuentra representado sobre el eje x.

Se observan reducciones acusadas de hasta un 50% con la adición de un 30%wt. de CBT, y superiores a un 40% para un contenido del 30%wt. PP-g-AM. La reducción debida a la adición de CBT es consecuencia de su propia naturaleza oligomérica que le confiere una muy baja viscosidad en fundido. El PP-g-AM, por otra parte, tiene un peso molecular menor que el PP debido a la escisión que sufren sus cadenas durante el proceso de injerto del anhídrido maleico y además, un mayor volumen libre debido a los grupos polares injertados en la cadena, que son responsables de su menor viscosidad.

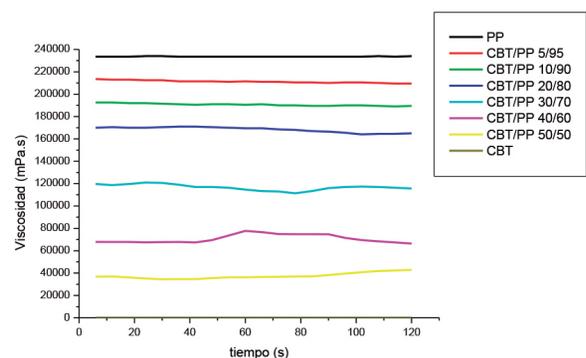


Fig. 6: Viscosidad (mPa.s) de las materias primas (PP, PP-g-AM, CBT) y de las matrices binarias (CBT/PP, PP-g-AM/PP) en función del tiempo (s)

A pesar de tener el PBT comercial una viscosidad en fundido 5.000 veces superior al CBT oligomérico, su valor es sustancialmente menor al del PP (100.000 Pa.s de diferencia a unas condiciones de ensayo de 100 s^{-1} y 275 °C) [38] y por tanto, también es capaz de reducir la viscosidad del PP cuando se llevan a cabo mezclas PP+PBT tal y como indica la bibliografía [37].

Se ha analizado la viscosidad de las matrices compatibilizadas en un ciclo más largo de 360 s, tras observar una reducción abrupta de viscosidad a lo largo del ensayo fuertemente influenciada por el contenido en CBT y PP-g-AM. Se han representado en la Fig. 7 esta variación de viscosidad durante 3 ciclos distintos: 120 s cada ciclo con paradas de 2s hasta un total de 360 s.

Una característica relevante a puntualizar y observada en todos los casos, es la recuperación parcial de la viscosidad al cesar el esfuerzo en los 2 s de parada entre ciclos. La reducción de la viscosidad y su consecutiva recuperación, responde a un comportamiento tixotrópico de las mezclas compatibilizadas donde la caída de viscosidad puede producirse por la orientación que sufren las moléculas al aplicar la cizalla y su recuperación al volverse a crear los enmarañamientos durante el tiempo de cese del esfuerzo, es

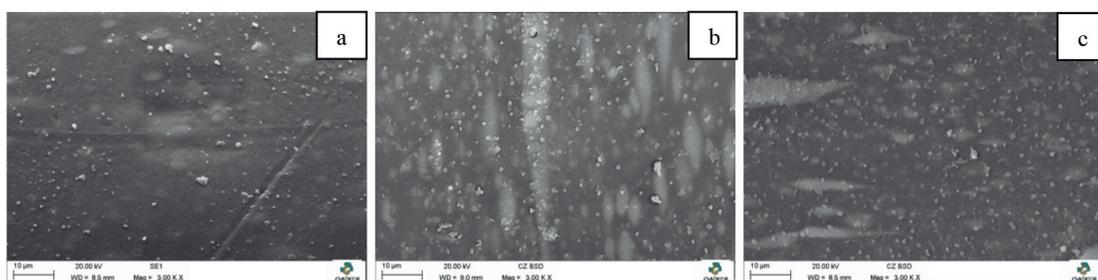


Fig. 5: Micrografías longitudinales a 3000x de: a) CBT/PP 30/70, b) CBT/PP-g-MA/PP 30/10/60 y c) CBT/PP-g-MA/PP 30/30/40

decir, lo que podría traducirse como transición desorden (mayor viscosidad) / orden (menor viscosidad).

De las Fig. 7 se extrae que el incremento en la adición del PP-g-AM y CBT tiene comportamientos contrapuestos. Se observa que a medida que aumenta el contenido en compatibilizante, el descenso de la viscosidad es menos acusado. Esto es debido a que cuanto más cantidad exista en la mezcla, la matriz se encuentra más compatibilizada y existen mayor número de interacciones entre cadenas y por ello, se requiere de más tiempo de cizalla para conseguir orientar sus moléculas. Por otra parte, al aumentar el contenido de CBT, se observa una reducción mucho más acusada de la viscosidad. Este movimiento de las cadenas y por consiguiente, su desenmarañamiento y posterior alineación, se encuentra favorecido por la menor viscosidad del sistema.

Por tanto, la acción de la cizalla y la combinación de ambos componentes (CBT y PP-g-AM), permite alcanzar viscosidades tan bajas como 20.000 mPa.s., un valor muy deseado para las matrices termoplásticas, cuyo principal inconveniente, para competir con las matrices termoestables, reside en la alta viscosidad que muestran en estado fundido. Conseguir matrices termoplásticas de baja viscosidad en fundido es un reto por parte de la investigación, debido a que permitiría el uso de estas matrices termoplásticas para fabricación de composites, pero con la ventaja de poder ser reciclables.

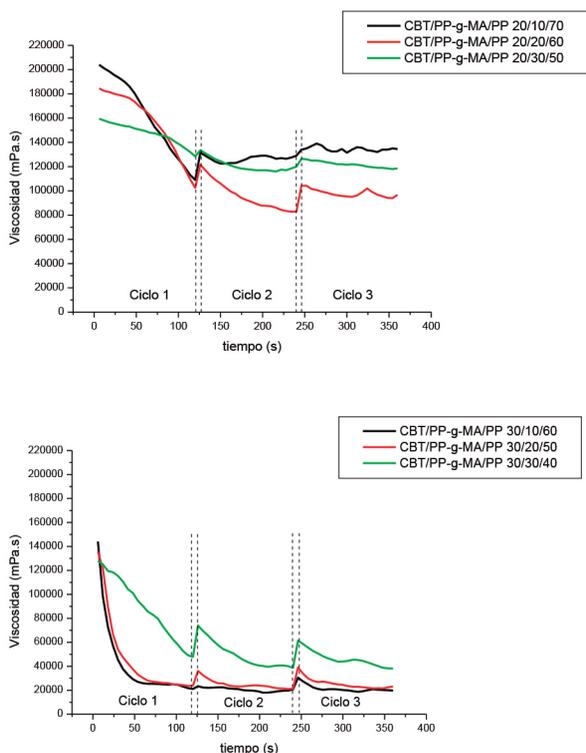


Fig. 7: Variación de la viscosidad con el tiempo para las matrices CBT/PP-g-AM/PP con un 20%wt. CBT (a) y 30%wt. CBT (b) con cesión del esfuerzo de cizalla durante 2 s cada 120 s de ensayo

Tal y como muestra la Fig. 8, el mayor porcentaje adicionado de ambos polímeros no se traduce en la mayor reducción de viscosidad puesto que existe un descenso y un consiguiente aumento del valor estacionario. Esto indicaría que la viscosidad se encuentra influenciada por dos efectos contrapuestos. En primer lugar tanto el CBT como el PP-g-AM reducen la viscosidad del PP tal y como se ha analizado para las matrices binarias. Sin embargo, en las matrices compatibilizadas, el PP-g-AM hace disminuir el tamaño de los dominios de CBT tal y como se pudo observar en

el análisis de SEM, lo que genera un aumento de la viscosidad del conjunto. Por ello, cuando el contenido de CBT y PP-g-AM se hace más importante en la mezcla, la viscosidad estacionaria se ve incrementada, porque el efecto de la disminución de los dominios de CBT también incrementa. Las matrices desarrolladas en el equipo de mezclado y posteriormente analizadas al SEM fueron enfriadas al agua desde fundido con el fin de congelar su estructura y poder relacionar éstas con el comportamiento reológico observado.

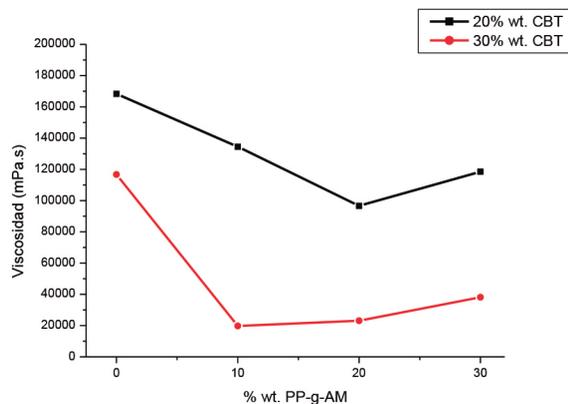


Fig. 8: Valores de viscosidad estacionaria

Los resultados experimentales indicarían que para pequeñas dosis del PP-g-AM dominaría el primer efecto de reducción de viscosidad como consecuencia del aumento del volumen libre, mientras que a partir de cierta cantidad, que depende del contenido en CBT, domina el efecto de la reducción de tamaño de partícula. Cuanto mayor en el contenido en CBT, antes es patente el efecto producido por la reducción del tamaño de partícula y el punto donde la viscosidad estacionaria comienza a incrementarse se produce para más bajos porcentajes de PP-g-AM en la matriz.

4. CONCLUSIONES

- Las matrices preparadas CBT/PP constituyen matrices inmiscibles de morfología fibrilar consecuencia de la gran diferencia de viscosidades entre los componentes, donde se observa la inversión de fases dispersa-continua entre las composiciones con un 20 y un 30%wt. de CBT. Se ha observado una clara compatibilización de la mezcla con la adición de PP-g-AM, con una importante reducción de los dominios de CBT, tanto más evidente a mayor contenido de compatibilizante.
- Las mezclas binarias CBT/PP han permitido una reducción de casi un 50% de viscosidad respecto al PP con una adición del 30%wt. de CBT en la matriz.
- Con la adición de compatibilizante se ha observado un comportamiento tixotrópico en las matrices CBT/PP-g-AM/PP, con una reducción de viscosidad muy acusada al comienzo del ensayo, con valores estacionarios que han alcanzado viscosidades tan bajas como 20.000 mPa.s, correspondientes a una reducción mayor al 90% respecto al PP, existiendo una ligera restauración de la viscosidad con la cesión del esfuerzo como consecuencia de la re-formación de los enmarañamientos rotos por la cizalla.
- Con una viscosidad tan reducida se podría hacer uso de un equipamiento más sencillo para el desarrollo de composites termoplásticos, tales como las encoladoras o equipos de laminación (por ejemplo el laminador industrial Reliant Powerbond o la encoladora para colas termofusibles EN-H-

2-1400 de Barberan). Con un coste de equipamiento entre 7-10 veces menor a las prensas ya utilizadas, el desarrollo de composites termoplásticos utilizando matrices como las desarrolladas llevarían consigo un importante ahorro de hasta un 30%, objetivo muy deseado dentro de un sector tan exigente y eficiente como el de la automoción.

- Además de como aditivo modificador de la viscosidad de la matriz, el CBT también podría incorporarse junto con un catalizador. De esta forma los primeros estadios de impregnación del refuerzo durante la fabricación del composite se realizaría con el CBT en forma oligomérica y llevándose a cabo la transformación a PBT al final de la etapa de consolidación y permitiendo obtener una matriz 100% termoplástica con probablemente mejores prestaciones mecánicas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Nygård, P., Gustafson, C. G. "Interface and impregnation relevant tests for continuous glass fibre-polypropylene composites". *Composites: Part A*, 2003, vol. 34, p. 995-1006. (DOI: 10.1016/S1359-835X(03)00124-6)
- [2] Mayer, C., Wang, X., Neitzel, M. "Macro- and micro- impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites". *Composites Part A*, 1998, vol. 29, p. 783-79. (DOI: 10.1016/S1359-835X(98)00056-6)
- [3] Rijswijk, K., Bersee, H.E.N. "Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites - An overview". *Composites: Part A*, 2007, vol. 38, p. 666-681. (DOI: 10.1016/j.compositesa.2006.05.007)
- [4] Balaji Thattai parthasarathy, K., Pillay, S., Ning, H. et al. "Process simulation, design and manufacturing of a long fiber thermoplastic composite for mass transit application". *Composites: Part A*, 2008, vol. 39, p. 1512-1521. (DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.05.017)
- [5] Sadiku-Agboola, O., Rotimi, E., Toareed, A. et al. "Rheological properties of polymers: structure and morphology of molten polymer blends". *Mater. Sci. Appl.*, Enero 2011, vol. 2, p. 20-41. (DOI: 10.4236/msa.2011.21005)
- [6] Madbouly, S.A., Otaigbe, J.U., Ougizawa, T. "Morphology and properties of novel blends prepared from simultaneous in situ polymerization and compatibilization of macrocyclic carbonates and maleated poly (propylene)". *Macromol. Chem. Phys.*, Julio 2006, vol. 207, p. 1233-1243. (DOI: 10.1002/macp.200600177)
- [7] Valea, A., Mondragón, P., Salas, F. et al. "Influencia de la formulación sobre la conducta mecánica y térmica de una aleación poliamida/polipropileno". *Anales de Mecánica de la Fractura*, 2006, vol. 23, p. 503-508.
- [8] Valea, A., Juanes, F.J., Miguez, J.C., et al. "Aleaciones de polipropileno (PP) y polietilentereftalato (PET) reciclados y estudio de sus propiedades". *Anales de Mecánica de la Fractura*, 2008, vol. 25, nº2, p. 748-752.
- [9] Canto, L.B. "On the coarsening of the phase morphology of PP/EVA blends during compounding in a twin screw extruder". *Polym. Test.*, 2014, vol. 34, p. 175-182. (DOI: 10.1016/j.polymertesting.2014.01.012)
- [10] DeLeo, C.L., Velankar, S.S. "Morphology and rheology of compatibilized polymer blends: Diblock compatibilizers vs crosslinked reactive compatibilizers". *Journal of Rheology*, 2008, vol. 52, p. 1385-1404. (DOI: 10.1122/1.2995857)
- [11] Harrats, C., Thomas, S., Groeninckx, G. *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interface*, 1ª edición, Nápoles: Ediciones CRC Press, 2006. 456 p. ISBN: 9780849337345.
- [12] Araki, T., Tran-Cong, Q., Shibayama, M. *Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials*, 1ª edición, Kyoto: Ediciones CRC Press, 1998. 480p. ISBN: 9 9780824701420.
- [13] Mishra, J. K., Hwang, K.J., Ha, C.S. "Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer". *Polymer*, 2005, vol. 46, p. 1995-2002. (DOI: 10.1016/j.polymer.2004.12.044).
- [14] Seno, J., Sabu, T., Jyotishkumar, P. et al. "Dynamic mechanical properties of immiscible polymer systems with and without compatibilizer". *Polym. Test.*, 2015, vol. 44, p. 168-176. (DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.04.008).
- [15] Salas, P.F., Mondragón, I., González, M.L. et al. "Influencia del compatibilizante sobre las propiedades mecánicas en aleaciones de PA/PP". *Anales de mecánica de la Fractura*, 2005, vol. 22, p. 459-463.
- [16] Gao, H., Xie, Y., Oua, R., Wang, Q. "Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites". *Composites: Part A*, 2012, vol.43, p. 150-157. (DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.10.001)
- [17] Dayma, N., Satapathy, B. K., "Morphological interpretations and micromechanical properties of polyamide-6/polypropylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites". *Mater. Design.*, 2010, vol. 31, p. 4693-4703. (DOI: 10.1016/j.matdes.2010.05.024)
- [18] Ezat, G. S., Kelly, A. L., Mitchell, S. C. et al. "Effect of maleic anhydride grafted polypropylene compatibilizer on the morphology and properties of polypropylene/multiwalled carbon nanotube composite". *Polym. Composite*, 2012, vol. 33, p. 1376-1386. (DOI: 10.1002/pc.22264)
- [19] Hong, C.K., Kim, M.-J., Oh, S.H. et al. "Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites". *Eng. Chem.*, 2008, vol. 14, p. 236-242. (DOI: 10.1016/j.jiec.2007.11.001)
- [20] Asgari, M., Masoomi, M., "Thermal and impact study of PP/PET fibre composites compatibilized with Glycidyl Methacrylate and Maleic anhydride". *Composites: Part B*, 2012, vol. 43, p. 1164-1170. (DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.11.035)
- [21] Vilimová, P., Tokarský, J., Peikertová, P. et al. "Influence of thermal and UV treatment on the polypropylene/graphite Composite". *Polym. Test.*, 2016, vol. 52, p. 46-53. (DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.03.025)
- [22] Ezat, G.S., Kelly, A.L., Mitchell, S.C. et al. "Effect of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene Compatibilizer on the Morphology and Properties of Polypropylene/Multiwalled Carbon Nanotube Composite". *Polym. Composite*, 2012, p. 1377-1386. (DOI: 10.1002/pc.22264)
- [23] Chen, M., Li, H., Zhang, X. "Improvement of shear strength of aluminium-polypropylene lap joints by grafting maleic anhydride onto polypropylene". *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2007, vol. 27, p. 175-187. (DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2006.01.008)
- [24] Liang, C.-S., Lv, Z.-F., Bo, Y. et al. "Effect of modified polypropylene on the interfacial bonding of polymer-aluminum laminated films". *Mater. Design*, 2015, vol. 81, p. 141-148. (DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.021)
- [25] Abt, T., Sanchez-Soto, M.A. "Review of the recent advances in cyclic butylene terephthalate technology and its composites". *Crit. Rev. Solid. State*, 2016, vol. 42, p. 1-45. (DOI: 10.1080/10408436.2016.1160820)
- [26] Baets, J., Devaux, J., Verpoest, I. "Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites". *Adv. Polym. Tech.*, 2010, vol. 29, p. 70-79. (DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.08.004)
- [27] Yu, T., Wu, C.M., Chang, C.Y. et al. "Effects of crystalline morphologies on the mechanical properties of carbon fiber reinforcing polymerized cyclic butylene terephthalate composites". *Express. Polym. Lett.*, 2012, vol. 6, p. 318-328. (DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.35)
- [28] Tripathy, A.R., MacKnight, W.J., Kukureka, S.N. "In-Situ Copolymerization of Cyclic Poly(butylene terephthalate) Oligomers and ε-Caprolactone". *Macromoleculares*, 2004, vol. 37, p. 6793-6800. (DOI: 10.1021/ma0400517)
- [29] Chen, H., Huang, C., Yu, W. et al. "Effect of thermally reduced graphite oxide (TrGO) on the polymerization kinetics of poly(butylene terephthalate) (pCBT)/TrGO nanocomposites prepared by in situ ring-opening polymerization of cyclic butylene terephthalate". *Polymer*, 2013, vol. 54, p. 1603-1622. (DOI: 10.1016/j.polymer.2013.01.036)
- [30] Wu, W., Xie, L., Jiang, B. et al. "Simultaneous binding and toughening concept for textile reinforced pCBT composites: Manufacturing and flexural properties". *Compos. Struct.*, 2013, vol. 105, p. 279-287. (DOI: 10.1016/j.compstruct.2013.05.035)
- [31] Agirregomezkorta, A., Martínez, A.B., Sanchez-Soto, M. "Impact behaviour of carbon fibre reinforced epoxy and non-isothermal cyclic butylene terephthalate composites manufactured by vacuum infusion". *Composites: Part B*, 2012, vol. 43, p.2249-2256. (DOI:10.1016/j.compositesb.2012.01.091)
- [32] Kim, H. S., Kim, J. H. et al. " Synergistic enhancement of thermal conductivity in composites filled with expanded graphite and multi-walled carbon nanotube fillers via melt-compounding based on polymerizable low-viscosity oligomer matrix". *Alloys. Compd.*, 2017, vol. 690, p. 274-280. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.141)
- [33] Tzounis, L., Gärtner, T., Liebscher, M. "Influence of a cyclic butylene terephthalate oligomer on the processability and thermoelectric properties of polycarbonate/MWCNT nanocomposites". *Polymer*, 2014, vol. 55, p. 5381-5388. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.08.048)
- [34] Everaert, V., Aerts, L., Groeninckx, G. "Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition". *Polymer*, 1999, vol. 40, p. 6627-6644. (DOI: https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00048-8)
- [35] Tol, R.T., Groeninckx, G., Vinckier, I. et al. "Phase morphology and stability of co-continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 blends: effect of rheology and reactive compatibilization". *Polymer*, 2004, vol. 45, p. 2587-2601. (DOI: 10.1016/j.polymer.2003.12.072)
- [36] Grace, H.P., "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems". *Chem. Eng. Commun.*, 1982, vol. 14, p. 225-277.
- [37] Neira, S., Germán, L., Gondra, K., Pardo, G., et al. "Lightcarboncars: Estudio reológico del reciclado de pCBT/CF obtenido mediante RTM". *Congreso Comatcomp'09*, 2009, p-319-322.
- [38] Marcinčin, A., Hricová, M., Körmendyová, E., et al. "Polypropylene/(Polyethylene Terephthalate/Polybutylene Terephthalate) Blend Fibres: Phase Structure and Mechanical Properties", *Fiber and Textile*, 2006, vol.14, p. 92-97.